



**HAL**  
open science

# Evolution de molécules organiques en conditions martiennes simulées : expériences en laboratoire et en orbite basse terrestre sur la Station Spatiale Internationale

Laura Rouquette

► **To cite this version:**

Laura Rouquette. Evolution de molécules organiques en conditions martiennes simulées : expériences en laboratoire et en orbite basse terrestre sur la Station Spatiale Internationale. Ingénierie de l'environnement. Université Paris-Est, 2018. Français. NNT : 2018PESC1096 . tel-02083961

**HAL Id: tel-02083961**

**<https://theses.hal.science/tel-02083961v1>**

Submitted on 29 Mar 2019

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

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

Thèse de doctorat de l'Université Paris Est (UPE)

Ecole doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement (SIE)

# Évolution de molécules organiques en conditions martiennes simulées

*Expériences en laboratoire et en orbite basse terrestre sur la Station Spatiale Internationale*

Présentée par : **Laura ROUQUETTE**

Sciences de l'Univers et Environnement

*Spécialité Astronomie, Astrophysique*

Sous la direction de : Pr. Hervé Cottin et Dr. Fabien Stalport

Soutenue le 19 novembre 2018

Composition du jury :

Sylvain BERNARD	Chargé de Recherche	Rapporteur
Grégoire DANGER	Maître de Conférences	Rapporteur
Antonella BARUCCI	Astronome	Examinatrice
Frances WESTALL	Directrice de Recherche	Présidente
Hervé COTTIN	Professeur	Directeur de thèse
Fabien STALPORT	Maître de Conférences	Co-directeur de thèse







## Remerciements

En classe de 5<sup>ème</sup>, comme tous mes camarades, j'ai eu droit au classique rendez-vous d'orientation avec une conseillère. Elle m'a demandé ce que je voulais faire plus tard. Je lui ai répondu « astrophysicienne » et comme beaucoup d'adultes avant elle, et encore d'autres après elle, elle s'est un peu moquée de mon ambition. Elle m'a néanmoins expliqué que je devais passer mon brevet des collèges, faire un bac S, une licence, un master, puis un doctorat. La route a été longue depuis ce rendez-vous d'orientation de 5<sup>ème</sup> au collège Jolimont de Toulouse, et la liste des personnes à remercier pour ce grade de « docteur », obtenu quatorze ans plus tard, l'est également. Je vais donc essayer de n'oublier personne, mais probablement en vain.

Tout d'abord, merci à mes parents d'avoir été là, du début à la fin. De m'avoir appris que beaucoup de choses étaient possibles avec du travail, de ne pas avoir fait taire mes ambitions, de m'avoir valorisée tout au long de ma vie. De toujours m'avoir laissée m'exprimer et parler en mon nom. Aucune famille n'est parfaite mais ce que vous m'avez donné est précieux. Vous m'avez apporté une base solide sur laquelle me reposer dans les plus grands moments de doutes.

Parce qu'on les oublie bien souvent, et qu'ils sont si importants, si déterminants pour les enfants, merci aux profs m'ont fait aimer l'école, le lycée, la fac, les sciences. Ceux qui n'étaient pas trop blasés et toujours prêts à aider chaque enfant ou adolescent. Mme Bouteloup du CM1, Mr Piques mon prof de maths du collège, et Mme Benazeth, ma prof d'SVT de terminale. J'ai souvent pensé à eux depuis et les ai pris comme modèles quand j'ai eu la chance d'enseigner à mon tour.

Pour revenir aux acteurs du présent : Hervé, Fabien, je n'aurais jamais pu faire ce doctorat sans vous ! Merci de m'avoir donné ma chance il y a plus de trois ans maintenant et de m'avoir soutenue depuis. Fabien, merci d'avoir toujours été présent, le chemin n'a pas été linéaire mais j'en ai appris d'autant plus. J'ai souvent douté, mais je n'ai aucun regret et vous m'avez tous les deux permis de beaucoup évoluer.

Le travail c'est important, mais les personnes avec qui on travaille le sont au moins autant. Merci à Murielle, qui m'a accueillie lors de mes premiers pas dans le laboratoire et qui a quitté le LISA presque en même temps que moi. Tu as toujours fait preuve de bienveillance et de gentillesse depuis le premier jour de mon stage de master 1 jusqu'à ma soutenance de thèse, et même après. Et puis je tiens à remercier toutes les personnes du DT sans qui j'aurais passé des nuits blanches à essayer de comprendre d'où vient telle fuite, comment réparer tel instrument, m'en sortir avec tel problème informatique... mais surtout, qui m'ont aidé à développer au mieux MOMIE et les procédures associées à mon travail. Merci donc à Edouard, Pascal, Katia Grira, Richard, Adriana et Mathieu pour vos conseils et vos idées.

Merci aux membres du GPCOS, Marie-Claire, Antoine, Nico, Olivia, Yves, François et Robert pour votre accueil et les séances de mots croisés, je peux maintenant briller en société en trouvant des mots de grilles force 4 (enfin... parfois !). Merci également pour votre bonne humeur. Merci à François qui, depuis mon premier jour en thèse, m'a demandé où j'en étais de l'écriture du manuscrit et à qui j'ai enfin pu répondre « je l'ai fini » en octobre 2018.

Et puis il y a les post-doctorants, doctorants et stagiaires du labo, que j'ai vu passer, être diplômés, avec qui j'ai pu créer des liens (c'est dans la galère qu'on se soude le plus, non ?) ; Jérôme, Anaïs, Tristan, Robin, Naïla, Clément, avec qui on a partagé des piques-niques, des goûters improvisés, et beaucoup de fous rires. Heureusement que ces moments ont existé ; les parties de jungle speed, les paris sportifs, les références Star Wars... Merci à vous tous ! Et puis merci à la best des best des collègues, Katia, pour les partages de thés, l'aide mutuelle sur nos travaux (bien qu'ils soient relativement éloignés), les sessions commérages (peut-on parler de sessions à ce stade-là ?), le soutien sans faille et le partage de bureau sur ces derniers jours dans les murs du LISA. Bon courage pour la suite de ta thèse, je ne serai plus là mais Whatsapp si !

Enfin, merci à celui qui me supporte au quotidien (Dieu sait que c'est difficile) et surtout qui m'a supportée pendant la rédaction du manuscrit. Mel, je pense que si tu as réussi à ne pas perdre patience pendant ces quelques mois de rédaction, tu es blindé pour la suite. Merci d'avoir vérifié mille fois ma mise en page, remis mes figures quand je devais rendre un chapitre mais que toutes les figures se décalaient (on en parle de word ou pas ?), vérifié mes fautes d'orthographe (bon, tu n'en voyais aucune mais l'intention était là), et géré les moments de stress intense où je criais sur tout le monde (pardon) ! Merci mille fois d'être là dans chaque étape, t'es le meilleur.

Finalement, merci à tous ceux qui étaient présents le jour J – Le 19 novembre 2018 - qui m'ont écoutée ou envoyé un petit mot de soutien.

# Sommaire

<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>7</b>
<b>TABLE DES FIGURES</b> .....	<b>13</b>
<b>LISTE ALPHABETIQUE DES ABREVIATIONS</b> .....	<b>25</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>29</b>
<b>CHAPITRE 1 : CONTEXTE : A LA RECHERCHE DE MOLECULES ORGANIQUES SUR LA PLANETE MARS</b> .....	<b>31</b>
I.  LES MOLECULES ORGANIQUES : DEFINITION ET INTERET SCIENTIFIQUE .....	35
II. LES APPORTS DE MOLECULES ORGANIQUES SUR MARS .....	38
1. <i>Apports exogènes</i> .....	38
a.  Apports météoritiques .....	38
b.  Apports cométaires .....	40
c.  IDPs et apports micrométéoritiques.....	42
d.  Flux exogène total actuel et passé.....	42
2. <i>Apports endogènes</i> .....	44
a.  Synthèses atmosphériques.....	44
b.  Synthèses hydrothermales .....	45
c.  Synthèse par impact à haute vitesse .....	46
3. <i>Apports par synthèse biologique</i> .....	47
a.  L'Histoire de la Terre .....	47
L'Hadéen .....	47
L'Archéen (-3,85 Ga à -2,5 Ga).....	51
b.  Mars, planète anciennement habitable .....	52
Le Pré-Noachien (-4,6 à -4,1 Ga).....	53
Le Noachien (-4,1 à -3,7 Ga) .....	55
L'Hespérien (-3,7 Ga à -3 Ga).....	63
L'Amazonien (-3 Ga à aujourd'hui) .....	64
c.  Bilan comparatif .....	65
d.  Quelles traces de vie rechercher sur Mars ?.....	66
III. L'EXPLORATION DE MARS : DETECTIONS DE MOLECULES ORGANIQUES.....	67
1. <i>Avant Curiosity (1976 - 2012)</i> .....	67
2. <i>Curiosity (2012 - aujourd'hui)</i> .....	68
IV. LES PUIITS DE MOLECULES ORGANIQUES SUR MARS .....	71
1. <i>Conditions environnementales générales</i> .....	71
a.  Composition atmosphérique .....	71

b.	Pression atmosphérique .....	72
c.	Température.....	73
d.	L'eau .....	73
2.	<i>Les puits de molécules organiques</i> .....	74
a.	Rayonnement ultra-violet.....	74
b.	Rayonnement cosmique et vent solaire .....	76
c.	Perchlorates.....	77
d.	Minéraux riches en fer.....	78
e.	Le peroxyde d'hydrogène H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	79
f.	Le radical hydroxyle et ses voies de production .....	79
V.	BILAN ET CONTEXTE SCIENTIFIQUE DE LA THESE .....	80

## CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES : COMPOSES CIBLES ET DISPOSITIFS DE SIMULATION DE L'ENVIRONNEMENT

### MARTIEN .....83

I.	ETUDES PRECEDENTES : ETAT DES LIEUX.....	87
1.	<i>Evolution de molécules organiques dans les conditions d'exposition UV de la surface de Mars</i> .....	87
2.	<i>Evolution de molécules organiques en présence minéraux</i> .....	93
3.	<i>Evolution de molécules organiques en présence de perchlorates</i> .....	96
4.	<i>Bilan et limites des expériences de simulation</i> .....	98
II.	CHOIX DES MOLECULES ORGANIQUES ET CIBLES MINERALES .....	103
1.	<i>Composés organiques étudiés</i> .....	103
a.	Glycine .....	103
b.	Adénine .....	104
c.	Chrysène.....	105
d.	Uracile .....	106
2.	<i>Cibles minérales</i> .....	107
a.	Nontronite .....	107
b.	Perchlorates.....	109
III.	L'EXPERIENCE DE LABORATOIRE MOMIE .....	109
1.	<i>Description de l'expérience</i> .....	110
a.	Boite à gant .....	111
b.	Le réacteur.....	111
c.	Source d'irradiation .....	113
d.	Mesure du flux UV de la lampe .....	114
e.	Température et pression .....	118
f.	Analyse et suivi de l'échantillon .....	118
Principe de la spectroscopie IR.....	118	
Application dans l'expérience MOMIE .....	119	
g.	Analyse par spectroscopie UV .....	121
2.	<i>Déroulé type de l'expérience</i> .....	122
IV.	L'EXPERIENCE EN ORBITE BASSE TERRESTRE PSS.....	125

1.	<i>Environnement de l'orbite basse terrestre</i>	125
a.	Flux photonique	125
b.	Flux de particules énergétiques	126
2.	<i>Description instrumentale</i>	127
a.	Plateforme expérimentale	127
b.	Supports des échantillons	128
3.	<i>Suivi des échantillons</i>	131
a.	Echantillons exposés et témoins	131
b.	Analyses par spectroscopie IR	132
c.	Analyses par spectroscopie UV	133
d.	Analyses par GC-MS	133
e.	Calcul du flux de photon reçu	134
V.	OUTILS ET METHODES ANALYTIQUES COMPLEMENTAIRES	135
1.	<i>Préparation des échantillons</i>	135
a.	Supports d'échantillons	135
b.	Préparation des dépôts organiques par sublimation	136
c.	Préparation des dépôts minéraux en solution	138
d.	Bilan : les différents échantillons	140
2.	<i>Mesure des épaisseurs des échantillons</i>	141
a.	Microscopie interférométrique	142
b.	Calculs à partir de droites d'étalonnage	143
	Courbe d'étalonnage de la glycine	144
	Courbe d'étalonnage de l'adénine	145
	Courbe d'étalonnage de l'uracile	145
	Courbe d'étalonnage du chrysène	146
3.	<i>Identification de produits formés par spectrométrie de masse</i>	146
a.	Principe de la chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC)	146
b.	Principe de la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS)	147
c.	Procédure expérimentale	148

**CHAPITRE 3 : IMPACT DE L'ENVIRONNEMENT RADIATIF ULTRA-VIOLET MARTIEN SUR L'EVOLUTION DES MOLECULES ORGANIQUES .....151**

I.	EVOLUTION DE L'URACILE EN CONDITIONS MARTIENNES SIMULEES	155
1.	<i>Epaisseur des échantillons</i>	155
2.	<i>Transmission UV</i>	156
3.	<i>Evolution qualitative</i>	158
4.	<i>Evolution quantitative</i>	164
a.	Diminution du nombre de molécules d'uracile	164
	Cinétique de réaction	164
	Temps de demi-vie de l'uracile	166
	Rendement quantique	169

b.	Formation de nouveaux composés.....	170
5.	<i>Identification des produits d'évolution de l'uracile</i> .....	173
a.	Echantillons références .....	174
b.	Echantillons d'uracile.....	175
	Effet de la procédure de dépôt sur la nature de l'échantillon.....	175
	Effet de l'exposition aux photons UV sur la nature de l'échantillon .....	179
c.	Structures moléculaires des produits identifiés .....	184
	Masse expérimentale et masse théorique .....	184
	Structures moléculaires et polarité .....	184
6.	<i>Bilan</i> .....	185
II.	EVOLUTION DE L'ADENINE EN CONDITIONS MARTIENNES SIMULEES .....	186
1.	<i>Epaisseur des échantillons</i> .....	187
2.	<i>Transmission UV</i> .....	188
3.	<i>Evolution qualitative</i> .....	190
4.	<i>Evolution quantitative</i> .....	192
a.	Cinétique de dégradation .....	192
	Absorbance relative des échantillons.....	192
	Détermination des temps de demi vie dans l'expérience .....	193
	Extrapolation à Mars .....	196
b.	Rendement quantique de photodissociation .....	197
III.	EVOLUTION DU CHRYSENE EN CONDITIONS MARTIENNES SIMULEES .....	200
1.	<i>Epaisseur des échantillons</i> .....	201
2.	<i>Transmission UV</i> .....	202
3.	<i>Evolution qualitative</i> .....	204
4.	<i>Evolution quantitative</i> .....	206
a.	Cinétique de dégradation .....	206
	Absorbance relative des échantillons.....	206
	Détermination des temps de demi-vie dans l'expérience .....	206
	Extrapolation à Mars .....	208
b.	Rendement quantique de photodissociation .....	209
<b>CHAPITRE 4 : EVOLUTION DE MOLECULES ORGANIQUES DANS DES CONDITIONS RADIATIVES MARTIENNES SIMULEES EN PRESENCE DE MINERAUX .....</b>		<b>213</b>
I.	STABILITE DES MINERAUX DURANT LES EXPERIENCES .....	217
1.	<i>Stabilité de la nontronite dans l'expérience EXPOSE R2</i> .....	217
2.	<i>Stabilité des perchlorates dans l'expérience MOMIE</i> .....	218
II.	EVOLUTION DE L'ADENINE EN CONDITIONS RADIATIVES UV MARTIENNES ET EN PRESENCE D'UNE PHASE MINERALE .....	220
1.	<i>Epaisseur des échantillons</i> .....	221
2.	<i>Transmission UV</i> .....	222
a.	Phase minérale .....	222

b.	Echantillon organique.....	222
3.	<i>Evolution qualitative</i> .....	223
4.	<i>Evolution quantitative</i> .....	226
a.	Cinétique de dégradation .....	226
	Absorbance relative des échantillons.....	226
	Détermination des temps de demi vie dans l'expérience .....	227
	Extrapolation à Mars .....	229
b.	Rendement quantique de photodissociation .....	230
III.	EVOLUTION DE LA GLYCINE EN CONDITIONS RADIATIVES UV MARTIENNES ET EN PRESENCE D'UNE PHASE MINERALE.....	232
1.	<i>Epaisseur des échantillons</i> .....	232
2.	<i>Transmission UV</i> .....	234
a.	Phase minérale .....	234
b.	Echantillon organique.....	235
3.	<i>Evolution qualitative</i> .....	236
4.	<i>Evolution quantitative</i> .....	238
a.	Cinétique de réaction .....	238
	Absorbance relative des échantillons.....	238
	Détermination des temps de demi vie dans l'expérience .....	239
	Extrapolation à Mars .....	241
b.	Rendement quantique de photodissociation .....	242
IV.	EVOLUTION DE L'URACILE EN CONDITIONS RADIATIVES UV MARTIENNES SIMULEES ET EN PRESENCE DE PERCHLORATES .....	244
1.	<i>Epaisseur des échantillons</i> .....	244
2.	<i>Transmission UV</i> .....	245
	Phase minérale .....	245
	Echantillon.....	246
3.	<i>Evolution qualitative</i> .....	246
4.	<i>Evolution quantitative</i> .....	249
	Cinétique de réaction .....	249
	Rendement quantique .....	252
5.	<i>Identification de produits d'évolution</i> .....	254

**CHAPITRE 5 : ESTIMATIONS DES APPORTS ET DES PERTES DE MOLECULES ORGANIQUES EXPOSEES AUX CONDITIONS RADIATIVES UV MARTIENNES DE SURFACE .....259**

I.	TEMPS DE DEMI-VIE .....	262
II.	RENDEMENTS QUANTIQUES DE PHOTODISSOCIATION .....	263
III.	CAPACITE DE PRESERVATION DES MOLECULES ORGANIQUES EN SURFACE DIRECTE DE MARS .....	265
1.	<i>Estimation des apports</i> .....	265
2.	<i>Estimation des pertes</i> .....	266
3.	<i>Bilan</i> .....	268
IV.	CAPACITE DE PRESERVATION DES MOLECULES ORGANIQUES EN PRESENCE D'UNE PHASE MINERALE.....	269

<b>CHAPITRE 6 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>271</b>
I.    PRESERVATION DE MOLECULES ORGANIQUES EN CONDITIONS RADIATIVES UV MARTIENNES SIMULEES : BILAN QUALITATIF .....	274
II.   PRESERVATION DE MOLECULES ORGANIQUES EN CONDITIONS RADIATIVES UV MARTIENNES SIMULEES : ROLE DES MINERAUX.....	276
III.  PERSPECTIVES .....	276
<b>ANNEXE 1 : LISTE ALPHABETIQUE DES MOLECULES ORGANIQUES CITEES ET LEURS FORMULES CHIMIQUES.....</b>	<b>280</b>
<b>ANNEXE 2 : LISTE ALPHABETIQUE DES PHASES MINERALES CITEES ET LEURS FORMULES CHIMIQUES.....</b>	<b>282</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>284</b>
<b>RESUME.....</b>	<b>306</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>306</b>

# Table des Figures

<b>Figure 1.</b> Structures de quelques molécules organiques. a. Molécules organiques ayant des voies de production abiotiques connues. En rouge, des molécules qui ont été détectées dans les météorites. En bleu, des molécules détectées dans le milieu interstellaire. b. Molécules organiques n'ayant pas de voies de production abiotique connue (en vert). Ces molécules sont produites par voie biotique et sont donc spécifiques au vivant.....	35
<b>Figure 2.</b> Exemple d'énantiomère L et D : l'alanine, un acide aminé. Ces molécules sont l'image l'une de l'autre dans un miroir et présentent des propriétés optiques différentes.....	37
<b>Figure 3.</b> Les chondrites carbonées sont riches en molécules organiques. <b>a.</b> Table extraite de Cottin, Kotler et al. (2017) qui montre les composés organiques solubles dans les chondrites carbonées ainsi que leurs concentrations. Les concentrations en acides aminés sont extraites de l'étude de plusieurs chondrites carbonées, alors que les autres concentrations sont issues de l'étude de la météorite de Murchison, à l'exception des hydrocarbures aromatiques et des fullerènes. <b>b.</b> Photographie d'un fragment de la météorite de Murchison, dont quelques extraits ont été mis en solution dans un tube pour en extraire les composés solubles, dont font notamment parti les acides aminés. Crédits : Argonne National Laboratory (ANL).....	40
<b>Figure 4.</b> Photographies de la comète 67P/Chourioumov-Guérassimenko prises par la sonde Rosetta de l'ESA. <b>a.</b> Photographie prise le 22 novembre 2014 à 30 km du noyau, qui montre les jets de gaz et de poussière dans la partie éclairée de la comète. <b>b.</b> Photographie prise le 7 juillet 2016 à 154 km de la comète. La luminosité de ces images est augmentée afin que l'on puisse distinguer la surface et l'atmosphère illuminées. Crédits : ESA.....	41
<b>Figure 5.</b> Chronologies et dates clé de l'Histoire de la Terre et de Mars.....	49
<b>Figure 6.</b> Photographies de stromatolites, structures minérales fabriquées par des cyanobactéries. a. Stromatolites fossiles âgés de 2,7 milliards d'années (Brocks, Logan et al. 1999). Cette vue en coupe permet d'apercevoir les lamines (couches superposées) Crédits : Kevin Leptot, Laboratoire d'Océanologie et Géosciences (LOG). b. Stromatolites actuels en Australie.....	51
<b>Figure 7.</b> Cartes topographiques de Mars obtenues lors de la mission Mars Global Surveyor (MGS) par son orbiteur via son instrument MOLA. Les couleurs indiquent l'altitude, de bleu foncé pour une faible altitude, à rouge puis blanc pour une haute altitude. En haut, les cartes sont en vue polaire (pôle sud à gauche, pôle nord à droite). En bas, la carte montre clairement un hémisphère nord peu cratérisé et de faible altitude, ainsi qu'un hémisphère sud très cratérisé et de haute altitude. On distingue également en blanc les hauts volcans du dôme Tharsis. Crédits : NASA.....	54

**Figure 8.** Cartes comparées de la Terre, en haut, et de Mars, et de leurs terrains les plus anciens. **a.** Carte de la Terre. La Terre ne présente que peu de terrains datant de plus de 2,5 Ga, car sa surface est renouvelée par la tectonique des plaques. Ces terrains Archéens sont représentés en jaune sur la carte. Parmi eux, seules quelques roches âgées de plus 3,5 Ga ont été retrouvées. Carte adaptée de Bleeker (2003). **b.** Carte de Mars extraite de Solomon, Aharonson et al. (2005). 40% de la surface martienne date du Noachien et est donc d'âge supérieur à 3,7 Ga. Les anciens sols martiens sont bien conservés, ils sont représentés en marron sur la carte. Les parties blanches sont des éjectas qui ont recouvert la surface suite à des impacts. .... 57

**Figure 9.** Photographies de la surface de Mars prises par Viking Orbiter 1 et 2 (1976). **a.** Tiu Vallis à gauche et Hydaspis Chaos, un terrain chaotique, à droite de l'image. On peut voir un lit de rivière à gauche, qui vient de Tiu Vallis, avec des lignes qui suivent la trajectoire du lit. On distingue une île qui semble comme contournée par les courants. **b.** Lunea Palus et ses îles modelées par ce qui semble avoir été de forts courants sur Mars. **c.** Parana Valles, réseau de vallées asséchées sur Mars. **d.** Lits de courants torrentiels asséchés à Hellas, sur Mars. Crédits : NASA. .... 58

**Figure 10.** Carte recomposée du pôle nord de Mars établie à partir de 11 observations d'octobre 2004 par OMEGA (Mars Express, ESA), extraite de Langevin, Poulet et al. (2005). L'échelle de gris correspond à l'albédo (noir : 10%, gris clair : 35%), le blanc correspond aux zones présentant les bandes d'absorption de la glace d'eau. L'échelle de couleur se trouve sur des zones présentant une bande d'absorption à 1,027 µm, caractéristique des sulfates (violet : 6% de l'intensité de bande maximale, rouge : >25%). .... 59

**Figure 11.** Photographies comparant des galets sur Mars (à gauche, prise par MastCam, MSL) et sur Terre, dans le désert d'Atacama au Chili (à droite), extraites de Williams, Grotzinger et al. (2013). .... 60

**Figure 12.** Photographie colorée du cratère Jerezo, Isidis Planitia, Mars. On peut voir le lit de rivière asséché à gauche qui se jette dans le cratère via un delta dont la structure est encore visible. Le cratère abritait un lac, dans lequel se sont formés des phyllosilicates, ici visible en vert dans le cratère. Cette image a été prise par l'orbiteur de la NASA MRO (Mars Reconnaissance Orbiter) et son instrument spectro-imageur CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars). .... 61

**Figure 13.** *a. Carte de l'hémisphère nord de Mars montrant des portions des lignes de rivages hypothétiques : Arabia (A) et Deuteronilus (D). Les couleurs représentent l'altitude relative des terrains, en bleu les plus bas et en rouge les plus hauts. (Perron, Mitrovica et al. 2007). b. Vue d'artiste centrée sur l'équateur de ce à quoi pourrait avoir ressemblé Mars primitive, avec un océan d'eau liquide sur les basses terres du nord. .... 61*

**Figure 14.** Photographie de la surface de Mars qui montre des ravines (ou gullies en anglais) sur le mur d'un cratère. Cette photo a été prise par la caméra HiRISE de la sonde Mars Reconnaissance Orbiter (MRO) de la NASA. Crédits : NASA. .... 64

**Figure 15.** Structure de la molécule d'hopane, dont sont dérivés les hopanoïdes. Les hopanoïdes jouent un rôle dans la rigidité de la paroi bactérienne et peuvent être conservés dans les roches pendant des milliards d'années. .... 66

<b>Figure 16.</b> Le cratère de Gale et Aeolis Mons, en son centre. Le cratère fait environ 150 km de diamètre, et Aeolis Mons 5000 m de haut par rapport au fond du cratère. Cette photo a été prise par l'orbiteur Mars Global Surveyor (MGS). Crédits : NASA.....	69
<b>Figure 17.</b> Exemple de composés soufrés détectés par SAM sur Mars (en haut) comparés avec ces composés connus analysés en laboratoire dans des conditions similaires (en bas), permettant ainsi l'identification des molécules organiques présentes. <b>A et B.</b> Sommes de deux chromatogrammes de deux échantillons analysés par SAM : Cumberland7 et Mojave. <b>C.</b> Chromatogramme obtenu en laboratoire dans des conditions similaires à l'analyse in situ. Extrait de Eigenbrode, Summons et al. (2018).....	70
<b>Figure 18.</b> Variations de la pression atmosphérique de surface sur Mars, mesurée par les atterrisseurs Viking 1 et 2. La différence de pression entre les deux atterrisseurs est attribuée à une différence d'altitude de 1,2 km. Figure adaptée de Haberle (2017). .....	72
<b>Figure 19.</b> Diagramme de phase de l'eau. Sur Mars, les conditions dans lesquelles l'eau peut être liquide sont rare. ....	74
<b>Figure 20.</b> Flux ultra-violet reçu en surface et au sommet de l'atmosphère de Mars, modélisé selon (Patel, Zarnecki et al. 2002) à l'équateur, à midi durant l'été de l'hémisphère nord. Dans ce cas, peu de poussière étaient présentes dans l'atmosphère ( $\tau = 0,1$ ). ....	75
<b>Figure 21.</b> Structure chimique des perchlorates de calcium et de magnésium tels qu'ils sont présents sur Mars. Ce sont des sels qui, en solution, forment les ions $\text{ClO}_4^-$ et $\text{Ca}^{2+}$ ou $\text{Mg}^{2+}$ .....	77
<b>Figure 22.</b> Comparaison entre le spectre calibré de la lampe UV à Xénon utilisée dans l'expérience de Stoker and Bullock (1997) et le flux UV modélisé sur Mars à cette époque par Kuhn and Atreya (1979). ....	88
<b>Figure 23.</b> Comparaison entre <b>a.</b> la simulation de Patel, Zarnecki et al. (2002) pour l'irradiance de surface martienne à midi et à l'équateur durant l'été de l'hémisphère nord et <b>b.</b> l'irradiance spectrale calibrée de la lampe à deutérium utilisée lors de l'expérience de Ten Kate, Garry et al. (2005).....	89
<b>Figure 24.</b> Spectre de la lampe à arc de Xénon utilisée dans MOMIE par Stalport, Coll et al. (2009) (ligne noire pleine) comparée au spectre simulé en surface de Mars à l'équateur à midi pendant l'été de l'hémisphère nord par Patel, Zarnecki et al. (2002) (ligne en pointillée). Extrait et adapté de Stalport, Coll et al. (2009).....	91
<b>Figure 25.</b> Evolution de l'acide mellitique dans les conditions radiatives et oxydatives de la surface de Mars, d'après Benner, Devine et al. (2000), Stalport, Coll et al. (2009) et Poch, Kaci et al. (2014). Extrait et adapté de Poch, Kaci et al. (2014). ....	92
<b>Figure 26.</b> Rendements quantiques de photolyse entre 200 et 250 nm pour la glycine, l'urée, l'adénine avec et sans nontronite, dans les conditions radiatives martiennes. Extrait de Poch, Jaber et al. (2015). ....	96
<b>Figure 27.</b> Structure moléculaire de la glycine. ....	103
<b>Figure 28.</b> Structure moléculaire de l'adénine.....	104

<b>Figure 29.</b> Structure moléculaire du chrysène. ....	105
<b>Figure 30.</b> Structure moléculaire de l'uracile (à gauche) et de la pyrimidine (à droite).....	106
<b>Figure 31.</b> Structure en feuillets des smectites, d'après Lavikainen (2016) .....	107
<b>Figure 32. a.</b> aspect de la nontronite, un phyllosilicate de la famille des smectites. <b>b.</b> détections de smectite sur Mars, principalement sur les terrains Noachien (en marron). Les différents groupes de détection dépendent de la richesse en fer de la smectite, avec le groupe 1 (rouge) ayant la plus grande contenance en fer ( $FeO/MgO > 30\%$ ) et le groupe 4 la plus petite ( $FeO/MgO < 2\%$ ). Extrait de Michalski, Cuadros et al. (2015).....	108
<b>Figure 33.</b> Photographie de l'expérience MOMIE et de ses différents éléments : une lampe UV, un cryothermostat, un système de pompage, un réacteur contenant l'échantillon et un spectromètre IR. Crédits : Naïla Chaouche.....	110
<b>Figure 34.</b> Schéma de l'expérience de laboratoire MOMIE.....	111
<b>Figure 35.</b> Schéma du réacteur de l'expérience MOMIE, contenant les échantillons étudiés en conditions martiennes. ....	112
<b>Figure 36.</b> Comparaison de spectre de transmission du $MgF_2$ (en haut) et du $SrF_2$ (en bas). Les fenêtres que nous avons utilisées font 2 mm d'épaisseur.....	113
<b>Figure 37.</b> Schéma de l'expérience MOMIE lors d'une mesure de l'irradiance spectrale de la lampe UV de l'expérience.....	115
<b>Figure 38.</b> Photographie du radiospectromètre utilisé pour mesurer l'irradiance spectrale de la lampe UV de l'expérience MOMIE. Il est composé d'une sphère optique disposée à la place de l'échantillon (ici à gauche sur la photo), relié via des câbles optiques au radiospectromètre (ici à droite).....	115
<b>Figure 39.</b> Comparaison de l'irradiance spectrale mesurée dans MOMIE, en 2013 et 2018 (traits pleins) et simulée à la surface de Mars dans deux cas (traits pointillés) : tout d'abord à l'équateur, dans un cas de faible poussières et pas d'ozone dans l'atmosphère (Patel, Zarnecki et al. 2002) et dans l'autre à 60°N, avec un fort taux de poussière et la présence d'ozone dans l'atmosphère (Cockell, Catling et al. 2000). ....	117
<b>Figure 40.</b> Structure d'un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). La source IR émet des photons dans une large gamme. Le séparateur sépare le faisceau : idéalement 50% va vers un miroir fixe et 50% vers un miroir mobile. Les deux faisceaux sont renvoyés par les miroirs et une partie va traverser l'échantillon. La mobilité du miroir permet l'envoi vers le détecteur de photons de longueurs d'onde différentes selon sa position. La position du miroir induit un retard sur le faisceau qui provient du miroir mobile. Le détecteur enregistre un interférogramme, depuis lequel un spectre en transmittance est calculé par transformée de Fourier. ....	119
<b>Figure 41.</b> Schéma du principe d'absorption des photons par la matière.....	120
<b>Figure 42.</b> Spectre de transmission d'un échantillon de glycine épais d'environ 300 nm déposé par sublimation, dans la gamme 200 à 400 nm. La résolution est de 5 nm. ....	122

**Figure 43.** Les deux modes de l'expérience MOMIE, se déroulant à pression et température moyenne de la surface de Mars. **a.** Mode irradiation : l'échantillon se trouvant dans le réacteur est soumis aux conditions radiatives martiennes. **b.** Mode analyse : l'échantillon se trouvant dans le réacteur est analysé dans le but de suivre son évolution après différents temps d'irradiation.....124

**Figure 44.** Irradiance solaire moyenne reçue sur l'ISS, calculée sur 11 dates durant l'exposition des échantillons sur la plateforme EXPOSE R. Les dates ont été choisies de manière arbitraire : 01/12/2014, 01/01/2015, 01/02/2015, 15/04/2015, 21/06/2015, 07/08/2015, 13/09/2015, 30/10/2015, 10/12/2015, 27/01/2016. Source : LISIRD du LASP, Colorado, USA. ....126

**Figure 45.** Schéma et photographie de la plateforme EXPOSE R (480 × 520 × 327.5 mm), de ses trois plateaux composés chacun de quatre compartiments.....127

**Figure 46.** Photographies de la plateforme EXPOSE R sur la Station Spatiale Internationale. A gauche, on devine la plateforme sur l'ISS. A droite, on peut voir les trois plateaux et leurs trois compartiments chacun de la plateforme EXPOSE R. La plateforme est partiellement exposée au Soleil en bas. ....128

**Figure 47.** Spectre de transmission de fenêtres en KBr utilisées dans l'expérience PSS.....129

**Figure 48.** Les supports d'échantillon utilisés pour les échantillons d'intérêt martien lors de la mission EXPOSE R2, pour l'expérience PSS. **a.** Schéma des cellules fermées contenant les échantillons : deux parties mâle et femelle en acier inoxydable se vissent l'une à l'autre. Des fenêtres en fluorure de magnésium bordent la cellule et permettent le passage des photons UV et IR intéressants pour l'expérience. Un filtre en KBr permet de simuler l'absorption de la fine atmosphère martienne. **b.** Photographie des parties mâle et femelle constituant la cellule. Crédits : Air liquide and Hervé Cottin. ....130

**Figure 49.** Schéma en coupe d'un des douze compartiments disposés sur un des trois plateaux de la plateforme EXPOSE R (à gauche) et composition en couche d'un compartiment avec les différentes cellules intégrées (à droite) : en gris les cellules ouvertes, en violet les cellules fermées appelées RUAG et en jaune les cellules fermées fabriquées par le CNES, utilisées dans cette expérience (d'après Cottin, Kotler et al. (2017))......130

**Figure 50.** Présentation des différentes conditions auxquelles ont été soumis les échantillons de l'expérience PSS. A. Des échantillons sont exposés en orbite basse terrestre, certains sous les photons du Soleil, d'autres protégés des radiations électromagnétiques. B. Des échantillons sont soumis à des conditions similaires à ceux exposés en orbite basse terrestre et simulées en laboratoire avec une lampe UV. C. Des échantillons sont conservés dans le noir et à basse température. Crédits : Cottin, Kotler et al. (2017). ....132

**Figure 51.** Les quatre types de supports utilisés dans les expériences EXPOSE R2 (à gauche) et MOMIE (à droite). Ils sont composés de KBr, de MgF<sub>2</sub> et de SrF<sub>2</sub>.....136

**Figure 52.** Matériels et méthodes des dépôts des phases organiques sur les supports pour la préparation des échantillons. **a.** Photographie du réacteur de sublimation utilisé pour les dépôts. **b.** Photographie

d'une fenêtre optique utilisée comme support pour les échantillons MOMIE. **c.** Schéma du réacteur de sublimation : les molécules organiques sont placées en phase solide dans un creuset chauffé (130°C pour la glycine par exemple) sous faible pression. Les molécules organiques se subliment et se recondensent sur les parties froides du réacteur dont les fenêtres optiques placées au-dessus du creuset. Cette procédure permet la réalisation d'un dépôt solide fin (quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres) et homogène.....137

**Figure 53.** Dépôt de phase minérale en solution sur une fenêtre optique pour la réalisation des échantillons.....138

**Figure 54.** Comparaison des échantillons de Poch, Jaber et al. (2015) (à gauche) et de ceux réalisés pour la mission EXPOSE R2 (à droite).....139

**Figure 55.** Photographies des échantillons organiques purs, de perchlorates et mixtes (dépôt organique en contact avec un dépôt de perchlorates). Crédits : Naila Chaouche.....139

**Figure 56. a.** Vue 3D d'un échantillon avec, au centre, un sillon tracé dans le film organique afin de mesurer la hauteur du dépôt à partir du bas du sillon. **b.** Vue 2D d'un échantillon du dépôt organique et du sillon. La hauteur mesurée ici entre la base et le haut du dépôt est d'environ 260 nm. ....142

**Figure 57.** Illustration des différences d'épaisseur dans un dépôt de molécules organiques (ici, de l'uracile). Les mesures obtenues sous la forme de profil 2D montrent qu'un échantillon qui faisait 550 nm en son centre (différence entre le sommet du dépôt et le bas du sillon que l'on creuse dans le dépôt), n'en fait que 120 à sa périphérie.....143

**Figure 58.** Courbe d'étalonnage de la glycine établie par O. Poch. Les courbes en pointillés représentent les valeurs maximales et minimales prenant en compte les barres d'erreur.....144

**Figure 59.** Courbes d'étalonnage de l'adénine établie par O. Poch et Saïagh, Cloix et al. (2014). Les courbes en pointillés représentent les valeurs maximales et minimales prenant en compte les barres d'erreur. ....145

**Figure 60.** Courbes d'étalonnage de l'uracile établie par Saïagh, Cottin et al. (2015). Les courbes en pointillés représentent les valeurs maximales et minimales prenant en compte les barres d'erreur ....145

**Figure 61.** Courbe d'étalonnage du chrysène établie par O. Poch durant ses travaux de thèse. Les courbes en pointillés représentent les valeurs maximales et minimales prenant en compte les barres d'erreur. ....146

**Figure 62.** Principe simplifié de la technique de chromatographie en phase liquide. ....147

**Figure 63.** Principe simplifié de la spectrométrie de masse. ....148

**Figure 64.** Spectres IR des quatre échantillons d'uracile étudiés dans l'expérience MOMIE (gamme 4000-1800  $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ ). La mesure de l'aire de l'amas de bandes présenté ici permet de déduire l'épaisseur du film d'uracile de l'échantillon. ....155

**Figure 65.** Spectres UV en transmission (%) de quatre échantillons d'uracile d'épaisseurs variées (environ 300, 480, 520 et 740 nm), dans la gamme 200-400 nm (résolution 1 nm). On peut voir que

globalement, les échantillons absorbent un maximum de photons entre 200 et 290 nm. Erreur instrumentale : 2%.....	158
<b>Figure 66.</b> Spectre de référence de la molécule d'uracile (4000-1000 $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4 $\text{cm}^{-1}$ ) et bandes d'absorption associées (Susi and Ard 1971, Leś, Adamowicz et al. 1992, Florián and Hroudá 1993, Saiagh 2014).....	159
<b>Figure 67.</b> Spectres IR (4000-1000 $\text{cm}^{-1}$ ) de l'échantillon d'uracile Ura1 (épaisseur $800 \pm 400$ nm) à différent temps d'exposition aux conditions radiatives martiennes (0, 15 et 1260 minutes). Résolution : 4 $\text{cm}^{-1}$ .....	160
<b>Figure 68.</b> Différences entre les spectres IR (entre 4000 et 1000 $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4 $\text{cm}^{-1}$ ) de l'échantillon d'uracile Ura1 à 0 et à 15 minutes. Les bandes ayant des valeurs supérieures à 0 sont les bandes qui ont augmenté au cours des 15 minutes d'exposition. Les bandes ayant des valeurs négatives ont diminué. Les tableaux montrent ces bandes ainsi que leurs attributions (Derrick, Stulik et al. 1999).....	161
<b>Figure 69.</b> Différences entre les spectres IR (entre 4000 et 1000 $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4 $\text{cm}^{-1}$ ) à 15 et 1260 minutes avec le spectre de référence (0 min). Les bandes ayant des valeurs supérieures à 0 sont les bandes qui ont augmenté au cours des 15 et 1260 minutes d'exposition. Les bandes ayant des valeurs négatives ont diminué. Les tableaux montrent ces bandes ainsi que leurs attributions.....	163
<b>Figure 70.</b> Evolution de l'absorbance de la bande m (entre 1260 et 1190 $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4 $\text{cm}^{-1}$ ) au début de l'expérience (0 min), à 15 minutes d'expérience, puis à 1260 minutes d'expérience.....	165
<b>Figure 71.</b> Suivi de l'absorbance du cycle de l'uracile sur les 300 premières minutes de l'expérience. Les lignes pointillées désignent les tendances observées. La tendance 1 correspond à celle des 45 premières minutes d'expérience, alors que la tendance 2 correspond à celle de la deuxième partie de l'expérience, après plus de 45 minutes.....	166
<b>Figure 72.</b> Suivi de l'absorbance du cycle de l'uracile sur les 70 premières minutes de l'expérience. Les lignes pointillées désignent les tendances observées. La tendance 1 (ordre 0 et 1) correspond à celle des 45 premières minutes d'expérience, alors que la tendance 2 correspond à celle de la deuxième partie de l'expérience, après plus de 45 minutes.....	168
<b>Figure 73.</b> Evolution de l'absorbance de la bande 10 (entre 1315 et 1275 $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4 $\text{cm}^{-1}$ ) au début de l'expérience (0 min), à 15 minutes d'expérience, puis à 1260 minutes d'expérience.....	171
<b>Figure 74.</b> Suivi de l'absorbance de la bande entre 1315 et 1275 $\text{cm}^{-1}$ , qui correspond à l'élongation de liaisons C-O simples. Ces liaisons ne sont pas présentes dans la molécule d'uracile et sont attribuées à de nouvelles molécules qui se forment dans l'échantillon. Les barres d'erreur correspondent à la variation inter-échantillons.....	171
<b>Figure 75.</b> Proposition de voies chimiques d'évolution de l'uracile et de ses photoproduits dans l'expérience MOMIE, en conditions radiatives UV martiennes simulées, en accord avec les observations faites en spectroscopie IR. La bande à 1240 $\text{cm}^{-1}$ , spécifique au cycle de l'uracile, diminue continuellement durant toute l'expérience, car l'uracile se dégrade et/ou évolue. La bande à 1290 $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à une	

liaison simple C-O portée par des photoproduits d'évolution de l'uracile, augmente jusqu'à 60 minutes puis diminue. Les photoproduits semblent donc se former puis être dégradés.....	172
<b>Figure 76.</b> Spectres de masse réalisés en déposant une goutte d'eau sur les supports vierges des échantillons, qui sont des fenêtres optiques en SrF <sub>2</sub> et en MgF <sub>2</sub> .....	176
<b>Figure 77.</b> Spectre de masse de l'uracile en poudre (Sigma >99%). Le tableau montre les pics les plus intenses.....	177
<b>Figure 78.</b> Spectres de masse de deux échantillons d'uracile déposés sur une fenêtre optique. Le tableau reprend les pics détectés dans le spectre de masse de l'uracile en poudre (Sigma >99%). .....	178
<b>Figure 79.</b> Spectres de masse d'échantillons d'uracile déposés. En haut (rouge), un échantillon non exposé, et en bas (bleu), un échantillon exposé à des conditions radiatives martiennes simulées dans l'expérience MOMIE. ....	180
<b>Figure 80.</b> En haut : structure moléculaire de la pyrimidine (à gauche) et d'un dimère de pyrimidine formé par ouverture de la double liaison C=C (Setlow and Carrier 1966). La masse molaire du dimère est le double de celle de la pyrimidine. En bas : structure moléculaire de la thymine et de son dimère (Wulff and Fraenkel 1961). ....	181
<b>Figure 81.</b> Chromatogrammes de deux échantillons d'uracile : déposés (en haut) et déposés et exposés aux photons UV (200-400 nm) (en bas). Les pics numérotés de 1 à 5 correspondent chacun à une molécule avec un temps de rétention spécifique.....	183
<b>Figure 82.</b> Structures moléculaires proposées pour les dimères formés par exposition de l'uracile à des conditions radiatives martiennes simulées. <b>a.</b> Tableau présentant les masses théoriques des photoproduits de l'uracile. <b>b.</b> Structures proposées de dimères de masse 225,0620 g.mol <sup>-1</sup> . <b>c.</b> Structures proposées de dimères de masse 207,0513 g.mol <sup>-1</sup> .....	185
<b>Figure 83.</b> Spectres IR des quatre échantillons d'adénine étudiés dans l'expérience PSS (3500-2000 cm <sup>-1</sup> , résolution 4 cm <sup>-1</sup> ). La mesure de l'aire de l'amas de bandes présentée ici permet de déduire l'épaisseur du film d'adénine de l'échantillon. ....	187
<b>Figure 84.</b> Spectre de transmission UV (200-400 nm, résolution 1 nm) des échantillons contrôles d'adénine FDC envoyés sur la plateforme EXPOSE R sur l'ISS, avant et après la mission.....	189
<b>Figure 85.</b> Spectre de transmission UV (200-400 nm, résolution 1 nm) des échantillons d'adénine FUV exposés aux photons UV du Soleil sur la plateforme EXPOSE R sur l'ISS aux photons UV du Soleil. ....	189
<b>Figure 86.</b> Spectres en absorbance dans la gamme IR 4000-1000 cm <sup>-1</sup> (résolution 4 cm <sup>-1</sup> ) des quatre échantillons d'adénine envoyés sur la plateforme EXPOSE R sur l'ISS. Deux n'ont pas été pas été exposés aux photons UV du Soleil (Vol contrôles), et deux l'ont été (Vol exposés).....	191
<b>Figure 87.</b> Cinétique de dégradation de l'adénine dans des conditions radiatives martiennes simulées en orbite basse terrestre. Les analyses avant et après mission permettent de définir deux points de mesure, et les tendances suivant une cinétique d'ordre 0 et 1 sont présentées en pointillés.....	194

<b>Figure 88.</b> Comparaison des rendements quantiques de photodissociation de l'adénine calculés d'après des données en orbite basse obtenues lors de la mission PSS (en bleu) et d'après des données de laboratoire obtenues lors des travaux de thèse d'Olivier Poch (en vert). .....	200
<b>Figure 89.</b> Spectres IR des quatre échantillons de chrysène étudiés dans l'expérience PSS (gamme 1410-1455 $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4 $\text{cm}^{-1}$ ). La mesure de l'aire de l'amas de bandes présenté ici permet de déduire l'épaisseur du film de chrysène de l'échantillon.....	201
<b>Figure 90.</b> Spectre de transmission UV (200-400 nm) des échantillons contrôles de chrysène envoyés sur la plateforme EXPOSE R sur l'ISS, avant et après la mission. ....	203
<b>Figure 91.</b> Spectre de transmission UV (200-400 nm) des échantillons de chrysène exposés aux photons UV du Soleil sur la plateforme EXPOSE R sur l'ISS aux photons UV du Soleil. ....	203
<b>Figure 92.</b> Spectres en absorbance dans la gamme IR 1500-600 $\text{cm}^{-1}$ des quatre échantillons de chrysène envoyés sur la plateforme EXPOSE R sur l'ISS. Deux n'ont pas été pas été exposés aux photons UV du Soleil (Vol contrôles), et deux l'ont été (Vol exposés). .....	205
<b>Figure 93.</b> Cinétique de dégradation de l'échantillon FUV1 de chrysène dans des conditions radiatives martiennes simulées en orbite basse terrestre. Les analyses avant et après mission permettent de définir deux points de mesure, et les tendances suivant une cinétique d'ordre 0 et 1 sont présentées en pointillés. ....	207
<b>Figure 94.</b> Comparaison des rendements quantiques de photodissociation du chrysène calculée d'après des données en orbite basse obtenues lors de la mission PSS (en bleu) et d'après des données de laboratoire obtenues lors des travaux de thèse d'Olivier Poch (en vert). ....	210
<b>Figure 95.</b> Diffractogramme de la phase minérale utilisée dans les échantillons de la mission EXPOSE R2 comparé au diffractogramme X de nontronite de référence. ....	217
<b>Figure 96.</b> Décomposition de l'ion perchlorate et libération d'un radical oxygène. ....	218
<b>Figure 97.</b> Spectres IR (4000-1000 $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4 $\text{cm}^{-1}$ ) d'un dépôt de perchlorates de calcium à différents temps d'exposition aux photons UV de l'expérience MOMIE. Bandes identifiées : $\nu$ O-H ( $\text{H}_2\text{O}$ ) à 3500 $\text{cm}^{-1}$ , $\delta$ O-H ( $\text{H}_2\text{O}$ ) à 1635 $\text{cm}^{-1}$ et $\nu$ Cl=O ( $\text{ClO}_4^-$ ) à 1095 $\text{cm}^{-1}$ (Kopitzky, Grothe et al. 2002, Chen, Zhang et al. 2004). $\nu$ : stretching, $\delta$ : bending. ....	219
<b>Figure 98.</b> Absorbance relative de la bande à 1095 $\text{cm}^{-1}$ , associée à l'élongation de la liaison C=O des ions perchlorates, en fonction du temps d'exposition des perchlorates de calcium à un flux de photons UV représentatif des conditions martiennes de surface. ....	220
<b>Figure 99.</b> Spectres IR des quatre échantillons d'adénine étudiés en présence de nontronite dans l'expérience PSS (gamme 3500-2000 $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4 $\text{cm}^{-1}$ ). La mesure de l'aire de l'amas de bandes présenté ici permet de déduire l'épaisseur du film d'adénine de l'échantillon.....	221
<b>Figure 100.</b> Transmission entre 200 et 250 nm de la phase minérale des échantillons d'adénine exposés FUV1 et FUV2. Ces analyses permettent de calculer la part du flux de photons qui atteint l'échantillon qui va effectivement atteindre le film d'adénine.....	223

<b>Figure 101.</b> Spectres IR entre 4000 et 1000 $\text{cm}^{-1}$ des quatre échantillons d'adénine étudiés : deux échantillons contrôle et deux échantillons exposés au flux de photons UV du Soleil.....	225
<b>Figure 102.</b> Cinétique de dégradation de l'adénine en présence de minéraux (échantillon FUV1) dans des conditions radiatives martiennes simulées en orbite basse terrestre. Les analyses avant et après mission permettent de définir deux points de mesure, et les tendances suivant une cinétique d'ordre 0 et 1 sont présentées en pointillés.....	228
<b>Figure 103.</b> Schéma d'un échantillon mixte (organique et minéral). La phase minérale est devant la phase organique. La phase minérale filtre une partie des photons UV qui atteignent la phase organique.....	230
<b>Figure 104.</b> Rendements quantiques de photodissociation expérimentaux calculés pour l'adénine pure et en présence d'une phase minérale amorphe et riche en fer lors de la mission EXPOSE R2. ....	231
<b>Figure 105.</b> Spectres IR entre 3600 et 1700 $\text{cm}^{-1}$ des quatre échantillons de glycine étudiés avant la mission.....	233
<b>Figure 106.</b> Transmission entre 200 et 250 nm de la phase minérale des échantillons de glycine exposés FUV1 et FUV2. Ces analyses permettent de calculer la part du flux de photons qui atteint l'échantillon qui va effectivement atteindre le film d'adénine.....	235
<b>Figure 107.</b> Spectres IR entre 4000 et 1000 $\text{cm}^{-1}$ des quatre échantillons étudiés avant et après la mission. ....	237
<b>Figure 108.</b> Cinétique de dégradation de la glycine en présence de minéraux (échantillon FUV1) dans des conditions radiatives martiennes simulées en orbite basse terrestre. Les analyses avant et après mission permettent de définir deux points de mesure, et les tendances suivant une cinétique d'ordre 0 et 1 sont présentées en pointillés.....	240
<b>Figure 109.</b> Rendements quantiques de photodissociation expérimentaux calculés pour la glycine pure (Poch, Kaci et al. 2014) et en présence d'une phase minérale amorphe et riche en fer lors de la mission EXPOSE R2.....	243
<b>Figure 110.</b> Spectre IR d'un échantillon d'uracile fabriqué dans les mêmes conditions que l'échantillon étudié, utilisé pour calculer l'épaisseur du film d'uracile de l'échantillon. Les courbes en pointillé présentent les spectres maximum et minimum pour cet échantillon. ....	244
<b>Figure 111.</b> Transmission (200-400 nm, résolution 3 nm) d'un dépôt de perchlorates de calcium. ....	246
<b>Figure 112.</b> Bandes d'absorbance IR étudiée afin de suivre la diminution du nombre de molécules d'uracile dans l'échantillon (bande à 1240 $\text{cm}^{-1}$ , stretching du cycle de l'uracile) et la formation de nouveaux composés (bande à 1290 $\text{cm}^{-1}$ , stretching de la liaison C-O simple).....	247
<b>Figure 113.</b> Proposition de voies chimiques d'évolution de l'uracile et de ses photoproduits dans l'expérience MOMIE, en conditions radiatives UV martiennes simulées, en accord avec les observations faites en spectroscopie IR. La bande à 1240 $\text{cm}^{-1}$ , spécifique au cycle de l'uracile, diminue continuellement durant les 90 minutes jusqu'à disparaître, alors que l'uracile se dégrade. La bande à 1290 $\text{cm}^{-1}$ , attribuée	

à une liaison simple C-O spécifique à des dimères d'uracile proposés comme photoproduits, augmente jusqu'à 12 minutes puis diminue. Les photoproduits semblent donc se former puis être dégradés.....	248
<b>Figure 114.</b> Cinétique de réaction de l'uracile dans des conditions radiatives martiennes simulées seul (établie sur quatre échantillon) ou en présence de perchlorates de calcium (établi sur un échantillon). .....	249
<b>Figure 115.</b> Cinétique de réaction de deux échantillons d'uracile de même épaisseur, pur ou en présence de perchlorates.....	250
<b>Figure 116.</b> Absorbance relative de la bande à 1290 cm <sup>-1</sup> correspondant à l'élongation de liaison C-O simple, absente dans la molécule d'uracile, présente dans la structure des photoproduits de l'uracile. Les barres d'erreur instrumentales ne sont pas visibles sur la figure, elles sont de 1%.....	251
<b>Figure 117.</b> Rendements quantiques de photodissociation expérimentaux de l'uracile seul et en présence de perchlorates étudiés dans l'expérience MOMIE. ....	253
<b>Figure 118.</b> Spectres de masse d'un échantillon d'uracile exposé plus de 40 jours aux conditions radiatives martiennes de surface (en haut) et d'un échantillon soumis aux mêmes conditions quelques minutes, en présence de perchlorates (en bas). ....	255
<b>Figure 119.</b> Chromatogramme d'un échantillon d'uracile exposé aux conditions martiennes de surface en présence de perchlorates de calcium (en haut) et d'uracile pur exposé aux mêmes conditions (en bas). .....	256
<b>Figure 120.</b> Schémas d'un échantillon de film organique optiquement fin (en haut) qui reçoit un flux de photons uniforme et constant arrivant à sa surface, et d'un échantillon de film organique optiquement épais (en bas), qui reçoit un flux de photons décroissant avec la profondeur de l'échantillon. De plus, quand l'échantillon optiquement épais évolue, il peut voir son épaisseur diminuer ou augmenter, ou même changer de nature moléculaire, ce qui va modifier ses propriétés d'absorption et de transmission, et ainsi modifier au cours de l'expérience le flux de photons reçu par les différentes couches de molécules. .....	263
<b>Figure 121.</b> Rendements quantiques de photodissociation expérimentaux (gamme 200-290 pour l'uracile et 200-290 pour l'adénine et le chrysène) de l'adénine, du chrysène et de l'uracile. ....	264
<b>Figure 122.</b> Flux de photons à la surface de Mars à deux localités pendant l'été de l'hémisphère nord: à l'équateur et proche du pôle sud, à midi, avec un faible taux de poussière dans l'atmosphère. Les données sont adaptées des résultats de Patel, Zarnecki et al. (2002) .....	266
<b>Figure 123.</b> Variation journalière du flux de photons à 70°S et à l'équateur, adapté des données de Patel, Zarnecki et al. (2002).....	267
<b>Figure 124.</b> Voies photochimiques suivies par les molécules organiques à la surface et proche surface de Mars, sous un flux de photons UV représentatif de celui de la surface martienne. ....	274
<b>Figure 125.</b> Evolution des molécules apportées à la surface de Mars vers les composés organiques détectées. ....	275



# Liste alphabétique des abréviations

ADN : Acide Désoxyribo-Nucléique

AIB : Acide Indole Butyrique

AMP : Adénosine Mono-Phosphate

ARN : Acide Ribo-Nucléique

ATP : Adénosine Tri-Phosphate

CAI : Calcium-Aluminium rich Inclusion

CNES : Centre National d'Etudes Spatiales

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

COSAC : COmetary Sampling and Composition experiment

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

CRISM : Compact Reconnaissance Imaging Spectrometers for Mars

DLR : Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt

DLR5 : Echantillons DLR 5°C

DLRDC : Echantillons DLR Dark Control

DLRUV : Echantillons DLR UV exposed

ESA : European Space Agency

ESI : ElectroSpray Ionisation

FIA : Flow Injection Analysis

FDC : Echantillons Flight Dark Control

FUV : Echantillons Flight UV exposed

GCR : Galactic Cosmic Rays

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HiRISE : High Resolution Imaging Science Experiment

HPLC : High Performance Liquid Chromatography

HRMS : High Resolution Mass Spectrometer

IDP : Interplanetary Dust Particles

IR : InfraRouge

IRTF : Infra-Rouge à Transformée de Fourier

ISS : International Space Station

LHB : Late Heavy Bombardment

LISA : Laboratoire Inter-Universaire des Systèmes Atmosphériques

LR : Labeled Released

MER : Mars Exploration Rover

MGS : Mars Global Surveyor

MOLA : Mars Orbiter Laser Altimeter

MOMIE : Mars Organic Matter Irradiation and Evolution

MRO : Mars Reconnaissance Orbiter

MS : Mass Spectrometry

MSL : Mars Science Laboratory

NASA : National Aeronautics and Space Administration

OMEGA : Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité

PROCESS : PREbiotic Organic ChEmistry on the Space Station

PSS : Photochemistry on the Space Station

REMS : Rover Environmental Monitoring Station

SAM : Sample Analysis at Mars

SEP : Solar Energetic Particles

SPE : Solar Particles Events

STIM : Société de Tôlerie Industrielle et Mécanique

TEGA : Thermal and Evolved Gas Analyser

TOF : Time Of Flight

UCAMM : Ultra-Carbonaceous Antarctic MicroMétéorites

UMP : Uridine Mono-Phosphate

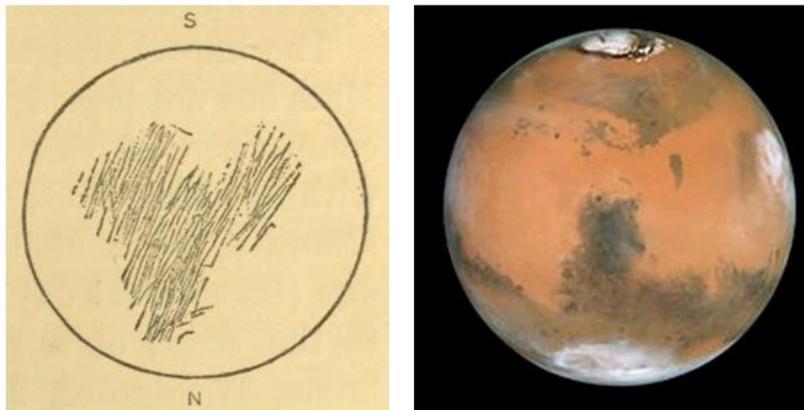
UV : Ultra-Violet

VIRTIS : Visible Infra-Red Thermal Imaging Spectrometer



# Introduction

En cette année 2018, Mars est au plus près de la Terre : on peut facilement voir ce point orangé chaque nuit. Toutefois, une tempête globale empêche d'observer les plus grandes structures de sa surface. Mais c'est dès l'Antiquité, en Egypte, en Chine, en Grèce, à Babylone, en Inde et dans le monde Arabe, que sont reportées les plus anciennes observations de Mars par l'Homme. C'est Galilée, en septembre 1610, qui détaille cette planète pour la première fois au télescope. Les retranscriptions des premières observations rapportent une planète orangée. Des régions foncées sont dessinées en 1659 par Huygens, elles sont connues aujourd'hui sous le nom de *Syrtis Major Planum*. Mars se présente plus claire aux pôles ; Cassini mentionne pour la première fois la calotte polaire sud en 1666.



*A gauche*, dessin de Mars par Huygens, montrant la tache sombre de *Syrtis Major Planum* (1659). *A droite*, photographie contemporaine de Mars par le télescope spatial Hubble ; *Syrtis Major Planum* et les calottes polaires sont visibles.

En 1686, l'astronome Fontenelle publie les *Entretiens sur la pluralité des mondes*. Cet ouvrage vulgarise les connaissances de Descartes et de Copernic, notamment l'héliocentrisme, mais surtout, il présente la Terre comme un monde parmi d'autres, et les étoiles comme autant de Soleil éclairant des mondes. L'idée que la vie existe ailleurs dans l'Univers est loin d'être récente. D'ailleurs, en 1877, Schiaparelli déclare qu'il observe des canaux artificiels à la surface de Mars, qu'il nomme *canali* et qui seraient construits par des êtres intelligents. L'idée que Mars est habitée fait son chemin, et le mythe persiste jusqu'aux premières images de Mariner 4, en 1965, qui montre une planète désertique.

Sur Mars, il n'y a pas de canaux, pas de martiens, mais des lits de rivières asséchés, indices d'écoulements d'eau liquide. Plus tard, à l'ère de l'exploration spatiale, la découverte de dépôts sédimentaires et de minéraux hydratés confirme que Mars présentait des lacs et des cours d'eau alimentés par un cycle de l'eau durable à sa surface et était, selon nos critères terrestres, habitable. La notion d'habitabilité, abordée pour la première fois par Flammarion dans la *Pluralité des mondes habités* en 1862, est définie par la capacité d'un corps à développer la vie, et est construite par analogie avec les formes de vie connues, c'est-à-dire la vie terrestre. La vie a-t-elle émergé sur Mars ?

Afin de pouvoir peut-être un jour répondre à cette question, l'exploration de la planète Mars s'axe, entre autres, autour de la recherche de traces potentielles de vie à sa surface. La recherche de molécules organiques, qui constituent le vivant terrestre, est notamment l'un des objectifs de la mission actuelle *MSL* (NASA) et de la mission future *ExoMars 2020* (ESA). Dans le cadre de mon travail de thèse, j'ai étudié l'évolution de ces molécules organiques dans les conditions environnementales actuelles de la planète Mars, afin d'apporter ma contribution pour aider les missions martiennes et d'aider à l'interprétation des analyses menées *in situ*.

Le premier chapitre de cette thèse est dédié à la description du contexte scientifique dans lequel se placent mes travaux : quels sont les apports de molécules organiques sur Mars ? Quelles détections ont été faites *in situ* ? Quels sont les puits de matière organique ?

Dans le deuxième chapitre, je présenterai les dispositifs expérimentaux qui m'ont permis de mener cette étude. En effet, j'ai travaillé sur une expérience en laboratoire et une expérience en orbite basse terrestre, menée sur la Station Spatiale Internationale, qui permettent de reproduire certaines des conditions environnementales de la surface de Mars.

Les résultats obtenus quant à l'évolution de molécules organiques en conditions radiatives UV martiennes simulées sont présentés dans le chapitre 3. Puis, les résultats concernant l'effet de phases minérales sur l'évolution de molécules organiques en conditions radiatives UV martiennes simulées sont présentés dans le chapitre 4. Finalement, un bilan et une mise en perspectives de ces résultats sont proposés dans le chapitre 5.

Enfin, le sixième et dernier chapitre dressera un bilan global des travaux réalisés.

# Chapitre 1 : Contexte : à la recherche de molécules organiques sur la planète Mars

<b>I.</b>	<b>LES MOLECULES ORGANIQUES : DEFINITION ET INTERET SCIENTIFIQUE .....</b>	<b>35</b>
<b>II.</b>	<b>LES APPORTS DE MOLECULES ORGANIQUES SUR MARS .....</b>	<b>38</b>
1.	APPORTS EXOGENES .....	38
a.	<i>Apports météoritiques.....</i>	<i>38</i>
b.	<i>Apports cométaires .....</i>	<i>40</i>
c.	<i>IDPs et apports micrométéoritiques.....</i>	<i>42</i>
d.	<i>Flux exogène total actuel et passé .....</i>	<i>42</i>
2.	APPORTS ENDOGENES.....	44
a.	<i>Synthèses atmosphériques .....</i>	<i>44</i>
b.	<i>Synthèses hydrothermales .....</i>	<i>45</i>
c.	<i>Synthèse par impact à haute vitesse .....</i>	<i>46</i>
3.	APPORTS PAR SYNTHÈSE BIOLOGIQUE.....	47
a.	<i>L'Histoire de la Terre .....</i>	<i>47</i>
	L'Hadéen .....	47
	L'Archéen (-3,85 Ga à -2,5 Ga) .....	51
b.	<i>Mars, planète anciennement habitable .....</i>	<i>52</i>
	Le Pré-Noachien (-4,6 à -4,1 Ga) .....	53
	Le Noachien (-4,1 à -3,7 Ga) .....	55
	L'Hespérien (-3,7 Ga à -3 Ga) .....	63
	L'Amazonien (-3 Ga à aujourd'hui).....	64
c.	<i>Bilan comparatif.....</i>	<i>65</i>
d.	<i>Quelles traces de vie rechercher sur Mars ?.....</i>	<i>66</i>
<b>III.</b>	<b>L'EXPLORATION DE MARS : DETECTIONS DE MOLECULES ORGANIQUES .....</b>	<b>67</b>
1.	AVANT CURIOSITY (1976 - 2012).....	67
2.	CURIOSITY (2012 - AUJOURD'HUI).....	68
<b>IV.</b>	<b>LES PUIXS DE MOLECULES ORGANIQUES SUR MARS .....</b>	<b>71</b>
1.	CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES GENERALES.....	71
a.	<i>Composition atmosphérique .....</i>	<i>71</i>
b.	<i>Pression atmosphérique .....</i>	<i>72</i>

c.	<i>Température</i> .....	73
d.	<i>L'eau</i> .....	73
2.	LES PUIITS DE MOLECULES ORGANIQUES .....	74
a.	<i>Rayonnement ultra-violet</i> .....	74
b.	<i>Rayonnement cosmique et vent solaire</i> .....	76
c.	<i>Perchlorates</i> .....	77
d.	<i>Minéraux riches en fer</i> .....	78
e.	<i>Le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	79
f.	<i>Le radical hydroxyle et ses voies de production</i> .....	79
<b>V.</b>	<b>BILAN ET CONTEXTE SCIENTIFIQUE DE LA THESE</b> .....	<b>80</b>

*Dumbledore to Harry*

*« Words are, in my not-so-humble opinion, our most inexhaustible source of magic. »*

*J. K. Rowling, Harry Potter and the Deathly Hallows*

Le premier chapitre de ce manuscrit sera dédié à la description du contexte scientifique dans lequel se placent les travaux que j'ai réalisés durant ma thèse. Pendant trois ans, j'ai étudié la stabilité et l'évolution des molécules organiques dans un environnement simulant certains paramètres de la surface de la planète Mars.

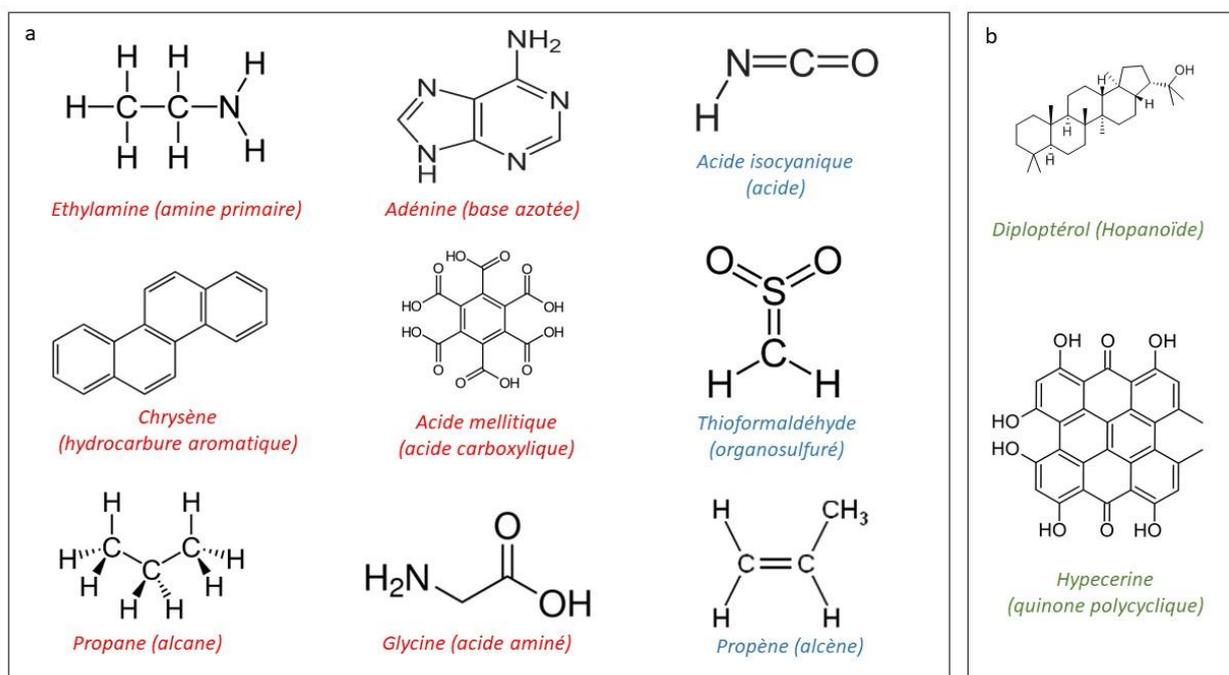
Mars est la planète tellurique la plus éloignée du Soleil. Son orbite se trouve entre celle de la Terre et la ceinture d'astéroïdes. C'est une planète qui semble, aux premiers abords, désertique, et qui est aujourd'hui géologiquement peu active. Pourtant, elle provoque un grand intérêt scientifique, et de nombreuses missions spatiales ont été dirigées vers la planète rouge. L'une des motivations pour l'exploration de Mars est la recherche de molécules organiques dans son environnement. Certaines de ces molécules étant les briques élémentaires du vivant sur Terre, elles pourraient être de potentielles traces d'une vie passée. La matière organique est cependant également produite par des processus indépendants du vivant.

Ce chapitre s'attellera à présenter ce que sont les molécules organiques ainsi que leur intérêt scientifique, notamment dans le contexte martien. Puis, je présenterai les différentes voies d'apport de molécules organiques sur Mars, avant de décrire les détections *in situ*. Finalement, je présenterai les facteurs environnementaux qui sont susceptibles d'influencer la stabilité des molécules en surface de Mars.

# I. Les molécules organiques : définition et intérêt scientifique

Les molécules organiques ont un squelette composé d'atomes de carbone, associés à d'autres éléments comme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le phosphore ou encore le soufre. L'une des caractéristiques du vivant, bien qu'elle ne lui soit pas propre, est qu'il est essentiellement constitué de molécules organiques (Vollhardt and Schore 2014). Elles sont indispensables à son fonctionnement car elles sont les acteurs de la biochimie<sup>1</sup>, la chimie du vivant.

Ces molécules organiques, essentielles à la vie, existent également sans lien avec celle-ci : ce sont des molécules d'origine abiotique<sup>2</sup>. En effet, les détections multiples de molécules organiques témoignent de leur ubiquité dans le système solaire et dans l'Univers (Belloche, Garrod et al. 2014, Belloche 2017). Ces molécules d'origine abiotique ont probablement eu un rôle précurseur dans le passage du non-vivant au vivant, et serait donc un des ingrédients essentiels à l'émergence de la vie (Ehrenfreund and Charnley 2000).



**Figure 1.** Structures de quelques molécules organiques. a. Molécules organiques ayant des voies de production abiotiques connues. En rouge, des molécules qui ont été détectées dans les météorites. En bleu, des molécules détectées dans le milieu interstellaire. b. Molécules organiques n'ayant pas de voies de production abiotique connue (en vert). Ces molécules sont produites par voie biotique et sont donc spécifiques au vivant.

<sup>1</sup> La biochimie est l'étude de la composition et les réactions chimiques de la matière vivante et des substances qui en proviennent (définition issue de l'encyclopédie médicale vulgaris-medical.com)

<sup>2</sup> Les molécules organiques d'origine abiotique sont des molécules carbonées qui ne sont pas produites par le vivant

Les molécules organiques sont constituées de carbone qui présente des propriétés permettant une chimie complexe et la formation de molécules diverses et stables. Une des propriétés du carbone est d'être tétravalent, c'est-à-dire qu'il forme naturellement quatre liaisons covalentes simples. Cela signifie que les atomes de carbones associés entre eux peuvent former des chaînes ramifiées complexes. De plus, le carbone permet des liaisons d'énergies équivalentes entre l'azote ( $305 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), l'oxygène ( $358 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), ou un autre carbone ( $346 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) (Lippert 1960). De cette manière, il se ne lie pas préférentiellement à l'un de ces autres atomes, mais de manière quasiment équivalente aux trois. De ces facilités de liaisons découle l'existence d'une diversité naturelle chez les composés carbonés (Vollhardt and Schore 2014). Finalement, le carbone est abondant dans l'Univers : c'est le quatrième élément le plus abondant après l'hydrogène, l'hélium et l'oxygène. De ce fait, la plupart des molécules détectées dans le milieu interstellaire sont des molécules carbonées, (Sagan 1972, Kwok 2015) comme celles présentées en bleu dans la **Figure 1**. D'après le site web de l'Université de Cologne (<https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>), plus de 180 molécules ont été détectées dans le milieu interstellaire, la plupart de type organique, et dont un tiers serait relativement complexes (au moins six atomes).

La tétravalence du carbone permet l'existence, pour de nombreuses molécules, de deux formes non superposables, images l'une de l'autre dans un miroir, appelées des énantiomères. Les molécules qui ne sont pas superposables à leur image dans le miroir sont dites chirales (Vollhardt and Schore 2014). Dès qu'un carbone est lié à quatre chaînes différentes (il est alors dit asymétrique), la molécule peut présenter deux configurations : une forme dite « L » (lévogyre) et une forme dite « D » (dextrogyre), différenciables non seulement par leur géométrie 3D mais aussi par leur action sur la lumière polarisée<sup>3</sup>. Les configurations L dévient la lumière polarisée vers la gauche, et les configurations D vers la droite, tout en ayant une amplitude de déviation (appelée le pouvoir rotatoire) identique. La **Figure 2** montre la L-alanine et la D-alanine, images l'une de l'autre dans le miroir.

En biochimie, une seule des formes d'énantiomères pour les sucres et les acides aminés existe. L'ensemble des sucres produits et utilisés par le vivant sont de la forme D et l'ensemble des acides aminés sont de la forme L (Blackmond 2011). Lorsqu'un seul des énantiomères est présent, on parle d'homochiralité. Les processus de reconnaissance moléculaire<sup>4</sup> et de réplifications<sup>5</sup> ne peuvent avoir lieu sans homochiralité, la rendant indispensable au vivant (Blackmond 2011). Cela permet la structuration de l'ADN et des protéines, indispensables aux organismes (Carroll 2009). Les processus abiotiques, eux, produisent en théorie 50% de l'énantiomère D et 50% de l'énantiomère L : ce sont des mélanges racémiques. En laboratoire, les synthèse de molécules chirales engendre la production de mélanges

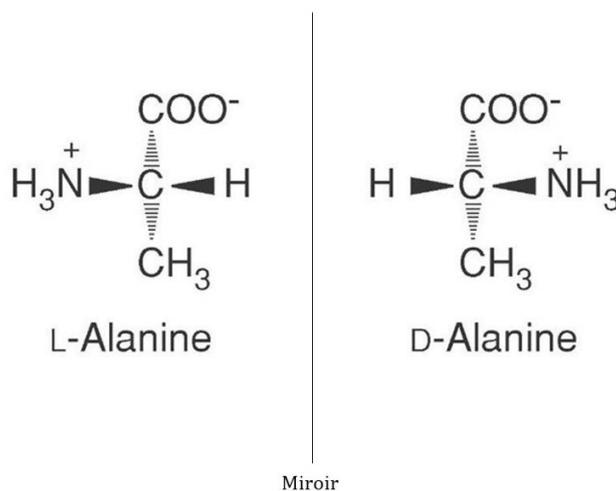
---

<sup>3</sup> La lumière polarisée est composée d'un flux de photons ayant une orientation privilégiée

<sup>4</sup> Formation d'un complexe moléculaire à partir de deux molécules, le récepteur, qui présente une cavité qui peut accueillir par interactions chimiques une molécule complémentaire, le substrat.

<sup>5</sup> Mécanisme de production de nouvelles molécules nucléiques (ADN ou ARN).

racémiques (Blackmond 2011). Dans les météorites par exemple, les acides aminés sont trouvés dans leurs deux formes, L et D. Des excès énantiomériques ont été mesurés dans les météorites, par exemple de  $18.5 \pm 2.6\%$  en faveur de la configuration L dans la météorite de Murchison (Engel and Macko 1997, Glavin and Dworkin 2009), et des processus tels que la polymérisation semble engendrer ce type d'excès (Gargaud 2003), mais un seul processus connu à ce jour produit des mélanges homochiraux : c'est le vivant.



**Figure 2.** Exemple d'énantiomère L et D : l'alanine, un acide aminé. Ces molécules sont l'image l'une de l'autre dans un miroir et présentent des propriétés optiques différentes.

Pour les raisons évoquées précédemment, la recherche et l'étude de molécules carbonées, ou même d'excès énantiomériques de certaines d'entre elles, sont parmi les priorités de la recherche en exobiologie. Etudier leur répartition, leur évolution et leur diversité dans les environnements extra-terrestres permet de mieux comprendre comment elles ont évolué sur Terre pour conduire à l'apparition du vivant, et à partir de quelle source de molécules organiques la vie a pu émerger. D'autre part, en étant capable de définir leur origine (biotique ou abiotique), par exemple en s'intéressant à leur chiralité, les détecter dans des environnements extra-terrestres en ferait des indices, voire des preuves, de la présence de vie actuelle ou passée. Par exemple, des excès énantiomériques importants ou même une homochiralité pourrait être un indice fort en faveur d'une origine biotique des molécules organiques.

Pour résumer, les molécules organiques présentent un double intérêt exobiologique. D'une part, elles sont très probablement des éléments précurseurs de la vie et indispensables à son émergence. D'autre part elles sont d'éventuels indices de vie, actuelle ou passée. Plus généralement, leurs intérêts exobiologique et astrochimique en font des cibles privilégiées des missions spatiales.

## II. Les apports de molécules organiques sur Mars

Les molécules organiques ont été, dans le passé, et sont encore, apportées sur Mars via diverses sources. Nous définirons deux types de sources : des sources dites exogènes, provenant de l'extérieur du corps planétaire : les météorites, les comètes et les micrométéorites, et des sources dites endogènes, intrinsèques à Mars, produites dans son environnement.

### 1. Apports exogènes

#### a. Apports météoritiques

Les météorites sont des roches qui proviennent de l'espace interplanétaire et qui impactent un corps sans perdre toute leur masse en traversant l'atmosphère, et se retrouvent donc à sa surface (Gounelle 2017). Préalablement, ces roches ont pu être éjectées dans le milieu interplanétaire depuis leur corps d'origine par impact. La majorité des météorites sont des fragments d'astéroïdes, des corps rocheux non différenciés, mais certaines pourraient provenir de comètes (également des corps indifférenciés), ou d'autres corps, satellites ou planètes proches, comme la Lune ou Mars. Les météorites non différenciées sont appelées les chondrites et représentent plus de 90% des chutes de météorites sur Terre. Les chondrites sont des témoins des débuts du système solaire, car ce sont des corps très peu altérés, formés avant l'accrétion des planètes (Sears 2004).

La météorite d'Orgueil s'est écrasée sur Terre le 14 mai 1864 à Orgueil, dans le Tarn-et-Garonne. Elle fait alors près de 15 kg (Gounelle, Pavel et al. 2006). La météorite d'Orgueil fait partie d'une catégorie de chondrite appelée les chondrites carbonées, dont la composition élémentaire, très proche de celle du Soleil, témoigne de leur caractère primitif, plus que toute autre chondrite. Ces météorites contiennent des inclusions réfractaires riches en calcium et aluminium (ou CAI pour Ca-Al-rich Inclusion), qui sont les premiers matériaux à s'être condensés après la formation du système solaire, et permettent d'estimer l'âge de celui-ci. Ce sont donc les plus anciens témoins de sa formation, dont l'âge estimé par Amelin, Krot et al. (2002) est de  $4,5672 \pm 0,0006$  Ga alors que Bouvier and Wadhwa (2010) leur donne un âge plus élevé, de  $4,56822 \pm 0,00017$  Ga. Ces chondrites carbonées sont, comme leur nom l'indique, particulièrement riches en carbone. Des acides aminés, constituants des protéines dans le vivant, ont notamment été détectés dans la météorite d'Orgueil (Ehrenfreund, Glavin et al. 2001).

La météorite de Murchison est tombée en 1969, en Australie, c'est également une chondrite carbonée. Elle contient des acides aminés comme la glycine ou l'alanine (Kvenvolden, Lawless et al. 1970), mais aussi une grande diversité de composés organiques insolubles, comme l'ont montré Schmitt-

Kopplin, Gabelica et al. (2010). Plusieurs millions de molécules de différentes structures pourraient être présentes. Des bases azotées, composants de l'ADN et de l'ARN dans le vivant, ont également été trouvées dans la météorite du Murchison, comme par exemple l'uracile, présent dans l'ARN (Martins, Botta et al. 2009).

Ces deux exemples de météorites montrent que le milieu interplanétaire est riche en molécules organiques. Les chondrites carbonées représentent 4,6% des météorites qui tombent sur Terre (Bischoff and Geiger 1995) et la majorité de la matière organique qu'on peut y trouver est insoluble dans les solvants classiques ; elle serait sous forme de nombreux cycles carbonés liés par des liaisons esters et éthers (Derenne and Robert 2010). La partie soluble de la matière organique des chondrites carbonées est composée d'acides aminés (dont beaucoup n'existent pas dans le vivant), avec une abondance totale pouvant atteindre 10 ppm soit plus de 0,1% de la partie soluble des météorites (Cronin, Pizzarello et al. 1993, Ehrenfreund, Glavin et al. 2001). Des acides carboxyliques ont également été détectés dans les météorites, avec des taux d'extraction 10 à 100 fois supérieurs que ceux d'acides aminés ayant le même nombre de carbones (Botta and Bada 2002), et des concentrations supérieures à 300 ppm (Botta and Bada 2002). De plus, des hydrocarbures aliphatiques (d'une concentration supérieure à 35 ppm) et aromatiques (3319 ppm selon Naraoka, Shimoyama et al. (1988) dans la chondrite carbonée Yamato-791198) ont été analysés, notamment des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) comme le naphthalène ou le fluoranthène (Hahn, Zenobi et al. 1988). La météorite de Murchison a permis de mettre en lumière la présence de bases azotées purines et pyrimidines dans les météorites, qui existent dans des concentrations allant jusqu'à 1,3 ppm dans les météorites d'Orgueil et de Murray, ainsi que d'autres composés azotés hétérocycliques (Stoks and Schwartz 1979, Stoks and Schwartz 1982). Des alcools (11 ppm), des aldéhydes et des cétones (27 ppm) sont également présents (Botta and Bada 2002). Ces abondances sont résumées dans la **Figure 3a** et la **Figure 3b** montre un morceau de la météorite de Murchison ainsi qu'une partie solubilisée de celle-ci.

Les météorites, en particulier les chondrites carbonées, sont des objets extra-planétaires issus de corps indifférenciés qui tombent sur la surface d'une planète comme la Terre et Mars. Ces petits corps sont abondants depuis le début de l'histoire du système solaire et leur richesse en matériaux organiques en font des sources certaines de molécules organiques pour la planète Mars.

Compounds	Abundance (ppm)
a	
Carboxylic acids (monocarboxylic)	332
Sulphonic acids	67
Amino acids	60
Dicarboximides	> 50
Dicarboxylic acids	> 30
Urea	25
Polyols	24
Ammonia	19
Ketones	17
Hydrocarbons (aromatic)	15–28
Hydroxycarboxylic acids	15
Hydrocarbons (aliphatic)	12–35
Alcohols	11
Aldehydes	11
Amines	8
Pyridine carboxylic acid	> 7
Phosphonic acid	1.5
Purines	1.2
Diamino acids	0.4
Benzothiophenes	0.3
Pyrimidines	0.06
Basic N-heterocycles	0.05–0.5



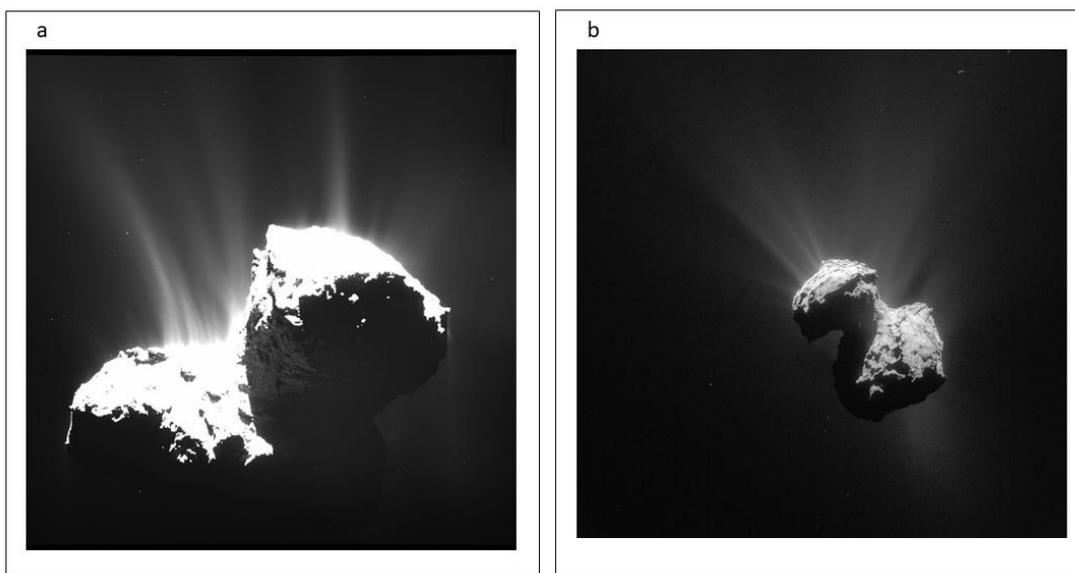
**Figure 3.** Les chondrites carbonées sont riches en molécules organiques. **a.** Table extraite de Cottin, Kotler et al. (2017) qui montre les composés organiques solubles dans les chondrites carbonées ainsi que leurs concentrations. Les concentrations en acides aminés sont extraites de l'étude de plusieurs chondrites carbonées, alors que les autres concentrations sont issues de l'étude de la météorite de Murchison, à l'exception des hydrocarbures aromatiques et des fullerènes. **b.** Photographie d'un fragment de la météorite de Murchison, dont quelques extraits ont été mis en solution dans un tube pour en extraire les composés solubles, dont font notamment parti les acides aminés. Crédits : Argonne National Laboratory (ANL).

## b. Apports cométaires

Les comètes et astéroïdes sont issus de la condensation des grains de poussières et des gaz du disque protoplanétaire, lui-même issu de l'effondrement gravitationnel de la nébuleuse proto-solaire. Les comètes et astéroïdes pourraient avoir hérité des composés organiques présents dans le nuage moléculaire dense initial (Cottin, Gazeau et al. 1999, Bockelée-Morvan and Biver 2017). La plupart des molécules détectées dans le milieu interstellaire sont des molécules carbonées : plus de 150 ont été détectées (Herbst and Dishoeck 2009, Smith 2011). Les comètes et astéroïdes sont donc supposément riches en composés organiques, bien qu'ils aient pu être soumis à une évolution depuis leur accrétion depuis le disque protoplanétaire.

Les comètes sont des corps essentiellement formés de roches et de glace. Lorsqu'elles se rapprochent du Soleil, ces glaces se subliment et libèrent des gaz et des grains de poussière qui forment une atmosphère : la coma. En 1985, l'Agence Spatiale Européenne (ESA) a lancé la sonde Giotto, destinée à survoler la comète de Halley et d'en étudier ses caractéristiques principales. Les premières analyses

des poussières de l'atmosphère de Halley suggèrent la présence de composés organiques (Kissel, Brownlee et al. 1986). Entre 2014 et 2016, la sonde *Rosetta* de l'ESA a permis l'observation de la comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko (**Figure 4**) et l'analyse des gaz et particules qu'elle a rejetés à son approche du Soleil. L'analyse spectrale de la surface par l'instrument VIRTIS montre la présence de composés organiques à la surface du noyau (Capaccioni, Coradini et al. 2015). L'expérience COSAC présente sur l'atterrisseur *Philae*, lancé depuis la sonde *Rosetta*, a permis la mise en évidence de 16 molécules organiques (Goesmann, Rosenbauer et al. 2015). Fray, Bardyn et al. (2016) ont montré que la comète 67P contient des macromolécules organiques solides dans les poussières cométaires, similaires à la matière organique insoluble des chondrites carbonées. Finalement, la glycine, le plus simple des acides aminés, qui avait été présumée présente dans la comète Wild 2 par la mission Stardust (Elsila, Glavin et al. 2009), a été détectée de manière certaine sous sa forme gazeuse dans l'atmosphère de la comète 67P (Altwegg, Balsiger et al. 2016).



**Figure 4.** Photographies de la comète 67P/Chourioumov-Guérassimenko prises par la sonde *Rosetta* de l'ESA. **a.** Photographie prise le 22 novembre 2014 à 30 km du noyau, qui montre les jets de gaz et de poussière dans la partie éclairée de la comète. **b.** Photographie prise le 7 juillet 2016 à 154 km de la comète. La luminosité de ces images est augmentée afin que l'on puisse distinguer la surface et l'atmosphère illuminées. Crédits : ESA.

Les comètes ont montré une grande richesse en composés organiques. Leur impact possible avec les corps planétaires tels que Mars en fait des sources exogènes de molécules organiques.

### **c. IDPs et apports micrométéoritiques**

L'essentiel de la matière extra-terrestre qui parvient à la surface des planètes telluriques est sous la forme de micrométéorites, des météorites dont la taille est de l'ordre de la dizaine de microns jusqu'à 1 millimètre. Il arriverait chaque année 20 000 à 40 000 tonnes de micrométéorites sur Terre. Ces micrométéorites sont issues de la traversée de l'atmosphère de particules de poussières interplanétaires ou IDPs (pour Interplanetary Dust Particles). Les IDPs peuvent être directement collectées à 20 km d'altitude par des avions de la NASA depuis les années 70 (Brownlee 1985).

Certaines micrométéorites, appelées micrométéorites antarctiques ultracarbonées (ou UCAMMs pour Ultra-Carbonaceous Antarctic MicroMeteorites), présentent des teneurs en carbone entre 48 et 85% en masse (Duprat, Dobrică et al. 2010, Dartois, Engrand et al. 2013). Ces micrométéorites riches en carbone présentent un excès en deutérium, témoignant d'une chimie à basse température (Duprat, Dobrică et al. 2010), et une abondance en azote (par rapport au carbone) compatible avec la formation de composés organiques par irradiation de glaces (Dartois, Engrand et al. 2013). Ces analyses élémentaires et isotopiques laissent penser que ces micrométéorites ont une origine cométaire. Leur histoire semble néanmoins plus complexe que cela, puisque certaines analyses montrent également des fractions pauvres en azote associées à des minéraux formés à haute température (Engrand, Benzerara et al. 2015).

Les micrométéorites sont une source majeure de molécules carbonées pour un environnement tel que Mars : elles peuvent être riches en carbone et elles sont abondantes, représentant la majorité du matériel extra-terrestre arrivant sur Terre. De plus, elles sédimentent lentement dans l'atmosphère, préservant leur composition, contrairement aux violents impacts de météorites ou de comètes qui peuvent dégrader leur contenu organique.

### **d. Flux exogène total actuel et passé**

Sur Terre, les météorites s'accumulent dans les zones arides chaudes comme les déserts, où elles sont faiblement altérées, et en Antarctique, un désert froid (Bland and Smith 2000). Dans ces régions désertiques, ce sont la faible disponibilité en eau liquide et les faibles températures qui limitent les processus d'altération. Sur Terre, les météorites peuvent être conservées jusqu'à 3 millions d'années après leur atterrissage (Scherer, Schultz et al. 1997, Welten, Alderliesten et al. 1997).

La planète Mars présente des conditions similaires à celles de l'Antarctique puisque peu d'eau liquide est disponible, et que la température moyenne de la surface est d'environ -55°C. De par la position de Mars dans le système solaire, proche de la ceinture d'astéroïdes, il est possible que le taux d'impacts

ait été supérieur à celui de la Terre (Shoemaker 1977). Mars semble donc être un environnement propice à l'accumulation des météorites. De plus, elle présente une atmosphère suffisamment dense pour ralentir la chute de météorites (Bland and Smith 2000), et *Spirit* et *Opportunity* (de la mission Mars Exploration Rovers de la NASA), ainsi que *Curiosity* (mission Mars Science Laboratory de la NASA) ont découvert des météorites ferreuses *in situ* (Schröder, Rodionov et al. 2008, Fleischer, Brückner et al. 2010, Ashley, Golombek et al. 2011, J. R. Johnson 2014).

Bland and Smith (2000) ont estimé, en prenant en compte le faible taux d'altération, un nombre de météorites de taille supérieure à 10 grammes accumulées entre  $5 \times 10^2$  et  $5 \times 10^5$  météorites par  $\text{km}^2$ . Il ne serait que de 2 à 3 météorites par  $\text{km}^2$  sur Terre, dans un désert (Bland, Smith et al. 1996). Une étude récente par Schröder, Bland et al. (2016) a montré que le taux d'altération actuel sur Mars serait de 10 à 10000 fois inférieur à celui qui existe en Antarctique.

Sur Terre, le taux d'accumulation de météorites qui atteint la surface est de  $3,2 \times 10^6$  kg/an (Anders and Grevesse 1989). Flynn (1996) a calculé qu'il serait presque 3 fois supérieur sur Mars, amenant à une densité de surface 12 fois supérieure à celle de la Terre (compte tenu de la plus petite taille de Mars). Nous avons vu que les micrométéorites étaient susceptibles d'être très riches en carbone. Pour deux IDPs de même taille et de même vitesse, celle qui entrera dans l'atmosphère terrestre aura une fraction plus grande fondue par l'entrée atmosphérique, alors qu'une plus grande portion de celle qui impactera Mars sera conservée. Autrement dit, les IDPs qui atteignent Mars sont potentiellement plus grandes que celles qui atteignent la Terre, et contiennent donc une plus grande quantité de matière carbonée.

Le taux d'accumulation de météorites arrivant sur Mars et contenant du carbone non altéré (ayant subi des températures inférieures à 900 K) est estimé à  $2,4 \times 10^6$  kg/an (Flynn 1996). Mais c'est une limite inférieure, car il ne prend en compte que la température de surface lors de l'entrée atmosphérique pour l'ensemble de la météorite, excluant les objets de taille supérieure à 1240  $\mu\text{m}$  qui, bien qu'ils soient très altérés en surface par l'entrée atmosphérique, peuvent conserver une température relativement basse en leur cœur. Si l'on considère que 10% de la masse de ces micrométéorites est carbonée (nous avons vu que pour certaines, cela peut atteindre 85%, bien que pour les plus ordinaires, nous sommes plutôt autour de quelques pourcents), alors la limite inférieure de la masse de matière organique qui s'accumule actuellement sur Mars est de  $2,4 \times 10^5$  kg/an. Si l'on considère un flux constant au cours de son Histoire, alors  $10^{15}$  kg de carbone se sont accumulés sur Mars, l'équivalent de la biomasse terrestre actuelle. Nous savons cependant que le flux météoritique n'a pas été constant au cours de l'Histoire, il a été bien supérieur au flux actuel, et Stöffler, Ryder et al. (2006) ont estimé qu'il a même pu être plus de 300 fois supérieur au taux actuel il y a 4 Ga.

Pour conclure au sujet des apports exogènes de matière organique à la surface de Mars, notons que (1) la matière organique est présente dans le milieu interplanétaire via les petits corps qui s'y trouvent, notamment les comètes, les chondrites carbonées et les IDPs, (2) le flux continu de ces petits corps vers Mars en font une source très importante de matière carbonée et (3) l'absence d'eau liquide et les faibles températures devraient permettre la conservation au long terme de ces météorites qui devraient cependant subir une érosion, susceptibles de rendre plus accessible la matière carbonée dans le milieu martien, à la surface ou dans le sol.

## **2. Apports endogènes**

Il est possible que des molécules organiques aient été synthétisées *in situ* et aient contribué aux apports totaux de matière organique sur Mars : ce sont des sources endogènes de matière organique. Il existe des indices en faveur de ces sources potentielles, cependant elles ne sont pas observées aujourd'hui. Les conditions pour que de tels processus existent ont été réunies par le passé, et certains indices portent à croire que la probabilité de l'existence de tels processus est élevée. Contrairement aux sources exogènes, ces sources endogènes ne peuvent être qualifiées d'avérées, mais seront présentées comme des apports potentiels de molécules organiques qui ont pu enrichir les stocks avérés apportés par les sources exogènes.

### **a. Synthèses atmosphériques**

Les atmosphères sont des lieux de productions de molécules organiques. Miller (1953) a réalisé une expérience dans laquelle un mélange gazeux de méthane ( $\text{CH}_4$ ), d'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ), de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) et d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) est soumis à des décharges électriques pendant plusieurs jours. Les décharges électriques simulent des éclairs qui se produisent dans l'atmosphère terrestre, et l'atmosphère reproduite correspond à ce qu'ils imaginaient, aux vues des connaissances et hypothèses de l'époque, être l'atmosphère terrestre primitive, de nature réductrice. L'analyse des produits de cette expérience montrent la synthèse d'acides aminés, notamment la glycine et l'alanine (Miller 1953).

L'atmosphère des planètes telluriques s'est formée par dégazage du manteau (principalement  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , des composés oxydés) et par les apports exogènes. Chyba and Sagan (1992) ont montré que les synthèses organiques, si elles sont efficaces dans les atmosphères réduites, elles le sont environ 100 fois moins dans des atmosphères oxydées, en prenant pour source d'énergie les éclairs ou les ultra-violetts du Soleil. Cependant, de récentes détections de méthane sur Mars ont été faites, et les hypothèses quant à l'origine de ce méthane incluent la possibilité de réservoirs formés dans le passé de la planète, époque où il aurait été plus abondant (Formisano, Atreya et al. 2004, Mumma, Villanueva et al. 2009, Webster,

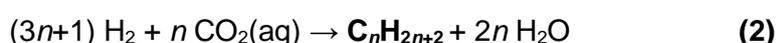
Mahaffy et al. 2015, Webster, Mahaffy et al. 2018). De plus, Trainer, A. et al. (2006) ont montré que des molécules organiques peuvent être synthétisée dans une atmosphère de CO<sub>2</sub> contenant de faible quantités de méthane. Si l'atmosphère primitive de Mars a été riche en méthane, alors il est possible qu'une synthèse atmosphérique efficace ait eu lieu. Récemment, une étude a même montré la formation de molécules organiques telles que C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> et HCN dans une atmosphère de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, simulant les conditions de la Terre primitive (Fleury, Carrasco et al. 2017).

La composition actuelle de l'atmosphère martienne peu dense (6 mbar environ), principalement constituée de CO<sub>2</sub> (95,7%), de N<sub>2</sub> (1,9%) et d'argon (1,9%) n'est pas favorable à la synthèse organique.

## b. Synthèses hydrothermales

L'hydrothermalisme est la circulation d'eau à haute température (plusieurs centaines de degrés Celcius) dans le sous-sol, proche d'une source de chaleur tel que du magma, altérant les roches et transportant dans sa circulation des éléments dissous.

Sur Terre, la circulation d'eau dans les fissures des dorsales océaniques engendre son chauffage par proximité avec le manteau terrestre. Les sources hydrothermales sont les voies de sorties de ces circulations d'eau chaude dans le manteau. L'eau liquide engendre l'altération des péridotites, qui sont les roches majoritaires dans le manteau et sont composés principalement d'olivine et de pyroxène. L'olivine est présente sous deux phases : la fayalite, pôle ferreux, et la forstérite, pôle magnésien. L'altération de la fayalite et de la forstérite va produire de la magnétite, de la serpentine et du dihydrogène (H<sub>2</sub>), par réduction de l'eau (**équation 1**, d'après Poch (2013)) Bach, Paulick et al. (2006), Konn, Charlou et al. (2009) (Charlou, Donval et al. 2002, Kelley, Karson et al. 2005). Ce dihydrogène disponible va pouvoir réagir avec le CO<sub>2</sub> présent dans le milieu pour former du méthane (CH<sub>4</sub>) via une réaction d'oxydo-réduction, ainsi que des hydrocarbures et des acides gras via des réactions dites de Fisher-Tropsch (**équation 2**, d'après Poch (2013), Bach, Paulick et al. (2006), Konn, Charlou et al. (2009)) (Sherwood Lollar, Frapre et al. 1993, Charlou, Donval et al. 2002, Sherwood Lollar, Westgate et al. 2002, McCollom and Seewald 2006). Les minéraux et composés organiques formés peuvent être transportés par les eaux chaudes jusqu'aux sources hydrothermales.



Sur Mars, aux vues des étendus de roches volcaniques sur les terrains anciens, de la richesse supposée en volatiles (dont l'eau) au début de son Histoire et des grandes quantités de chaleurs qui ont été rejetées, l'existence d'hydrothermalisme, au moins dans le passé, est plus que probable (Schulze-Makuch, Dohm et al. 2007). Cet hydrothermalisme serait principalement relié aux régions volcaniques et aux impacts météoritiques (Marzo, Davila et al. 2010, Osinski, Tornabene et al. 2013). Des dépôts de serpentine ont été identifiés sur des terrains Noachiens (datant de plus de 3,7 Ga), indiquant que les réactions de serpentinisation ont pu avoir lieu à cette époque, et sont des indices en faveur de l'existence de processus hydrothermaux (Ehlmann, Mustard et al. 2010, Amador, Bandfield et al. 2018).

Les synthèses organiques hydrothermales ont donc été possibles dans le passé sur Mars, sans qu'une évaluation précise de leur ampleur, et sont à considérer comme sources potentielles de molécules organiques.

### **c. Synthèse par impact à haute vitesse**

Lors d'impacts à haute vitesse, engendrés par de gros corps, la matière organique contenue dans ces objets extra-planétaires se décompose. Cependant, ces impacts provoquent des réactions chimiques entre le matériel météoritique, l'atmosphère et la surface (Furukawa, Nakazawa et al. 2015). La formation de composés volatiles réduits à partir de carbone solide a été simulée dans des conditions post-impact sur la Terre primitive (Schaefer and Fegley 2010, Kurosawa, Sugita et al. 2013, Furukawa, Samejima et al. 2014). Des expériences de laboratoire ont montré la production de glycine et d'acides carboxyliques lors d'impacts à partir du carbone solide de météorites (Furukawa, Sekine et al. 2008). Des acides aminés ont été proposés comme produits d'impact par des comètes ayant des glaces de méthanol, d'ammoniac et de CO<sub>2</sub> (Goldman, Reed et al. 2010, Martins, Price et al. 2013). Il y a déjà presque 30 ans, Chyba and Sagan (1992) avaient déjà suggéré que les impacts météoritiques étaient des processus de synthèses organiques potentielles.

Finalement, Furukawa, Nakazawa et al. (2015) ont montré que des réactions induites par un impact en présence de minéraux météoritiques, d'eau, d'azote, et de bicarbonates permettaient la synthèse de bases azotées (uracile et cytosine), d'acides aminés (glycine, alanine, sérine par exemple), ainsi que des amines. Dans cette expérience, les auteurs ont émis l'hypothèse que du bicarbonate était probablement disponible sur la Terre primitive, formé par dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau liquide.

Nous avons vu que de nombreux impacts ont eu lieu sur Terre et sur Mars, que de l'eau était disponible par le passé ainsi que du CO<sub>2</sub>. Il est possible que les impacts à haute vitesse, nombreux au début du système solaire, aient contribué à enrichir le stock de molécules organiques sur Mars.

### 3. Apports par synthèse biologique

Mars a connu un début d'histoire qui laisse envisager la possibilité d'une habitabilité suffisante à l'émergence de formes de vie similaires à la vie terrestre, à sa surface, il y a plus de 3 milliards d'années. Ces organismes vivants supposés auraient pu laisser des traces, notamment sous la forme de molécules organiques. Afin de présenter les éléments en faveur de cette hypothèse, je présenterai une chronologie rapide des débuts de l'Histoire de la Terre qui ont permis l'émergence de la vie telle que nous la connaissons. Puis, je présenterai l'Histoire de Mars, notamment son passé habitable. La recherche de molécules organiques à la surface de Mars étant majoritairement motivée par la recherche de traces de vie passée, il me semble essentiel de présenter tous les éléments entourant cette possibilité de synthèse de molécules organiques biologiques.

#### a. L'Histoire de la Terre

L'Histoire de la Terre est divisée en quatre grandes périodes, ou éons : l'Hadéen (-4,6 à -3,85 Ga), l'Archéen (-3,85 Ga à -2,5 Ga), le Protérozoïque (-2,5 Ga à -541 Ma) et le Phanérozoïque (-541 Ma à aujourd'hui) (**Figure 5**). Il est difficile de dire si la vie existait dès l'Hadéen. Cette période qui s'étend de la formation de la Terre jusqu'à il y a 3,85 Ga tient son nom de *Hadès*, le Dieu grec des enfers. Il est cependant certain qu'elle existait à l'Archéen, mot provenant du grec « *Arkhē* », qui signifie « origine ». Je présenterai les environnements de ces deux périodes ainsi que les dates clés du développement de la vie.

##### *L'Hadéen*

Le refroidissement de l'océan magmatique en surface de la Terre, dû aux fortes températures qui régnaient au début de son Histoire, a permis la formation d'une surface solide. Nous savons que la croûte terrestre s'est formée il y a au moins 4,4 Ga. Des zircons, minéraux de formule brute  $ZrSiO_4$ , datés de 4,4 Ga ont permis d'arriver à cette conclusion (Cavosie, Valley et al. 2007). Ces minéraux très résistants ont, en se formant, englobé et protégé d'autres minéraux caractéristiques des granitoïdes, qui sont des roches qui constituent la croûte continentale terrestre. A la même période, l'eau contenue dans l'atmosphère a pu se condenser et former des étendues d'eau liquide en surface. En effet, l'analyse du fractionnement

isotopique<sup>6</sup> de l'oxygène dans le zircon ainsi que celle de la température de cristallisation relativement basse de ceux-ci correspondent à des magmas ayant réagi avec de l'eau liquide, impliquant que celle-ci ait dû être disponible en grande quantité il y a 4,4 Ga sur Terre (Wilde, Valley et al. 2001, Cavosie, Valley et al. 2007, Valley, Cavosie et al. 2014).

Deux évènements catastrophiques ont eu lieu durant l'Hadéen : (1) la formation de la Lune, satellite naturel de la Terre et (2) le grand bombardement tardif.

(1) La formation de la Lune a eu lieu il y a 4,47 Ga, par impact avec un corps hypothétique nommé Théia (Jacobson, Morbidelli et al. 2014). L'angle d'impact de ce corps d'environ 6500 km de diamètre aurait permis l'éjection d'une partie de Théia et d'une partie de roches terrestres, qui se seraient accrétées et aurait formé la Lune. C'est la composition chimique et isotopique très proche entre la Terre et la Lune qui ont permis l'émission de cette hypothèse, depuis appuyée par de nombreux arguments. Cet impact géant aurait fondu et remodeler la Terre, et donc retardé son refroidissement.

---

<sup>6</sup> Le fractionnement isotopique est le comportement des isotopes d'un même élément atomique lorsque celui-ci subit des réactions chimiques ou des changements de phase. La composition isotopique d'un matériau peut varier selon les processus qu'il a subi et donc renseigner sur son histoire.

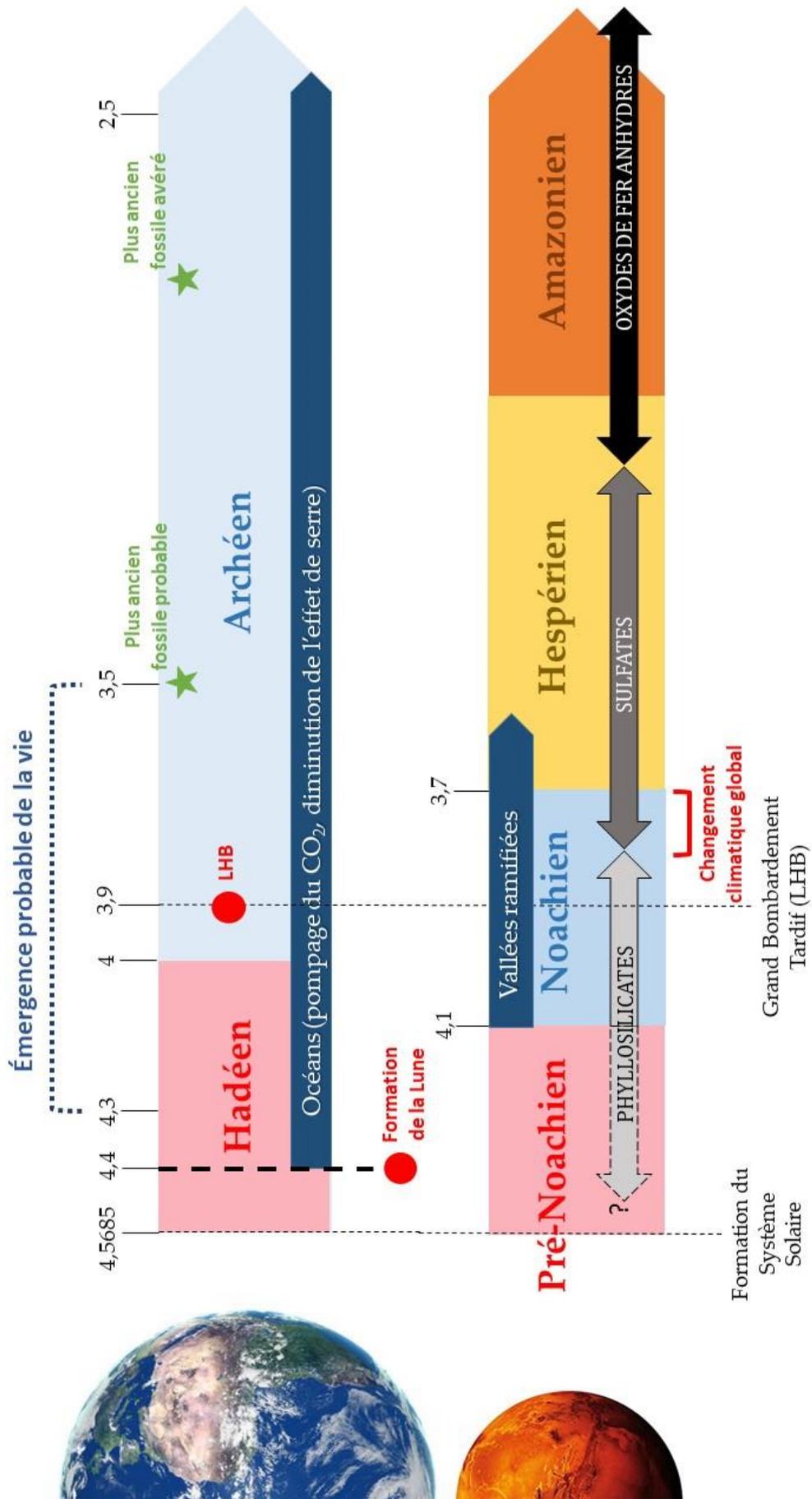


Figure 5. Chronologies et dates clé de l'Histoire de la Terre et de Mars.

(2) Le deuxième évènement est le bombardement tardif intense, ou couramment nommé LHB pour Late Heavy Bombardment en anglais, qui a eu lieu il y a 3,95 Ga. Il se caractérise par environ 100 millions d'années pendant lesquelles le flux météoritique a été particulièrement intense, dû des instabilités des orbites des planètes géantes qui ont perturbé la trajectoire de petits corps dans le système solaire (Levison, Dones et al. 2001, Gomes, Levison et al. 2005). Ces petits corps ont alors en partie été éjectés vers le système solaire interne et ont pu rentrer en collision avec la Terre, provoquant un bombardement sur celle-ci et sur les corps qui l'entourent. C'est le comptage et la datation des cratères de la Lune, préservés de par la très faible érosion de la surface, qui ont permis de mettre en lumière cet évènement (Norman, Duncan et al. 2006). Des impacts nombreux, par des corps de tailles variées (certains cratères d'impact pourraient faire 5000 kilomètres de diamètre), ont pu évaporer entièrement ou partiellement les océans, activer un volcanisme intense et détruire une partie ou la totalité de la croûte terrestre.

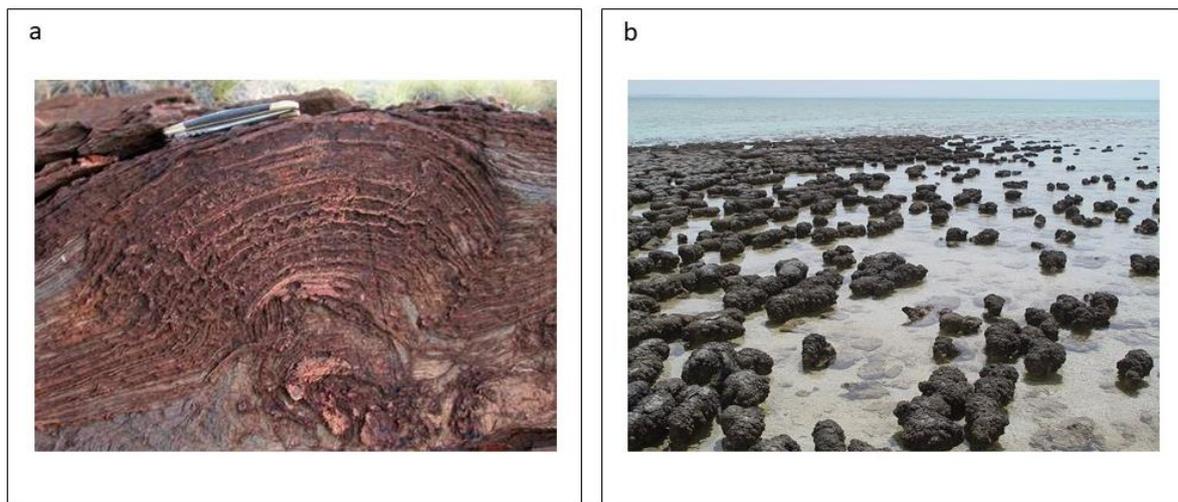
- **La vie a-t-elle pu apparaître à l'Hadéen ?**

La formation de la Lune, il y a 4,47 Ga, semble un obstacle à ce que la vie terrestre ait une origine antérieure à cette date. Cependant, dès 4,4 Ga, la Terre possède une croûte et des océans en surface. L'atmosphère, riche en H<sub>2</sub>O, qui est un gaz à fort effet de serre, a pu partiellement se condenser pour former une hydrosphère liquide. Le CO<sub>2</sub>, composant principal de l'atmosphère, a pu être piégé sous forme de carbonate dans les océans, ce qui aurait permis un ralentissement de l'effet de serre et donc un refroidissement de la température de surface. Peu après -4,4 Ga, les conditions nécessaires à l'émergence de la vie pourraient donc avoir été réunies (Gargaud, Martin et al. 2009).

Si la vie est apparue avant le LHB, alors celui-ci a pu avoir un fort impact sur son maintien. Il est possible que le LHB n'ait pas éliminé toute forme de vie (par exemple en sous-sol, ou au fond des océans) (Abramov and Mojzsis 2009 ; Ryder, 2002). Finalement, des études phylogénétiques se basant sur la théorie de l'existence d'une horloge moléculaire (i. e. la vitesse des mutations génétiques est constante à l'échelle des temps géologiques) établissent l'origine des procaryotes à plus de 4 milliards d'années, appuyant une naissance rapide du vivant (Hedges 2002).

### L'Archéen (-3,85 Ga à -2,5 Ga)

Si les seuls matériaux provenant de l'Hadéen sont les zircons, de nombreux terrains datent de l'Archéen, comme les gneiss<sup>7</sup> d'Amitsôq au Groenland ( $3,822 \pm 0,005$  Ga). A cette époque, la pression atmosphérique était probablement inférieure à la pression actuelle (Som, Catling et al. 2012, Som, Buick et al. 2016). La luminosité du Soleil était de seulement 77% de l'actuelle (O. Gough 1981). Concernant la température de surface, de nombreuses études suggèrent des températures élevées à cette époque, allant de 40 à 80°C (Paul Knauth and R. Lowe 2003, Robert and Chaussidon 2006) alors que d'autres suggèrent un climat plutôt tempéré avec des températures de 15 à 30°C (Kasting, Howard et al. 2006). Ces températures relativement élevées semblent en contradiction avec les estimations de la luminosité du Soleil et de la pression atmosphérique. Une pression partielle élevée de gaz à effet de serre, comme le CO<sub>2</sub> ou le méthane, permettrait d'expliquer ce paradoxe (Charnay, Forget et al. 2013). C'est donc dans de telles conditions que la vie semble être apparue, mais quand ? Peut-t-on dater l'origine de la vie ? Si aucune date précise ne peut être donnée, nous pouvons estimer la date d'apparition de la vie en considérant les conditions environnementales connues et en se référant aux plus anciens fossiles.



**Figure 6.** Photographies de stromatolites, structures minérales fabriquées par des cyanobactéries. a. Stromatolites fossiles âgés de 2,7 milliards d'années (Brocks, Logan et al. 1999). Cette vue en coupe permet d'apercevoir les lamines (couches superposées) Crédits : Kevin Lepot, Laboratoire d'Océanologie et Géosciences (LOG). b. Stromatolites actuels en Australie.

Les fossiles les plus anciens qui ont été découverts sont des structures macroscopiques formées par des microorganismes photosynthétiques, des cyanobactéries. Ces structures sont appelées des

<sup>7</sup> Le gneiss est une roche métamorphique contenant du quartz, du mica, des feldspaths plagioclases et parfois du feldspath alcalin.

stromatolithes, elles ont été découvertes à Fortescue, au nord-ouest de l'Australie et elles sont datées de -2,7 milliards d'années (Brocks, Logan et al. 1999). Des structures similaires contemporaines sont retrouvées dans plusieurs endroits du monde, comme sur la baie Shark sur le littoral ouest australien, et sont attribuées à des cyanobactéries, ainsi les structures fossiles, par comparaison avec ces structures actuelles auraient pu être formées par des organismes similaires selon les mêmes processus de formation (selon le principe d'actualisme<sup>8</sup>). Elles sont constituées de couches d'épaisseurs millimétriques (les lamines) superposées qui se forment dans des milieux aquatiques peu profonds. La **Figure 6** montre ces structures fossiles et actuelles. La production par des voies biotiques de ces fossiles datant d'il y a 2,7 milliards d'années est avérée, de par leur morphologie ressemblante aux formes actuelles mais également de par leur étendue sur le lieu de découverte si grande qu'il est difficile d'imaginer un processus abiotique permettant leur formation.

Il existe cependant des fossiles potentiels plus anciens qui ont été découverts mais dont l'origine biotique reste controversée (Schopf and Packer 1987, Schopf 1993, Brasier, Green et al. 2002). Il est assez difficile d'identifier avec certitude un fossile très ancien et microscopique, qui peut être très ressemblant à un artefact abiotique. Ces fossiles potentiels, plus ou moins probables, datent de -3,8 à -3,4 milliards d'années. Par exemple ceux découverts par Allwood, Walter et al. (2006), des fossiles potentiels datant de -3,5 milliards d'années, découverts dans le craton de Pilbara dans l'ouest de l'Australie, présentent plusieurs critères en faveur d'une origine biologique : des traces de ce qui semble être des stromatolithes fossiles, des fossiles de microorganismes, de la matière organique mais aussi des marqueurs isotopiques correspondant à ceux d'être vivants. Il est donc assez probable qu'ils correspondent effectivement à une trace de vie (Schopf, Kudryavtsev et al. 2007). De même, des signatures microbiennes fossiles probables ont été mises à jour en Afrique du Sud, suggérant l'existence d'une communauté microbienne mêlant des organismes photosynthétiques et chimiotrophes, dès -3,3 Ga (Westall, Campbell et al. 2015), et même de biofilms datant de -3,47 Ga (Hickman-Lewis, Cavalazzi et al. 2018).

Finalement, les registres fossiles et les datations des plus anciens minéraux terrestres ainsi que l'étude des processus de différenciation des corps permettent d'estimer que la vie est apparue entre -4,4 et -2,7 milliards d'années (à partir de l'existence d'une croûte et d'océans terrestres, jusqu'au plus ancien fossile avéré retrouvé). Il est fort probable qu'elle soit apparue entre -4,3 et -3,5 milliards d'années (**Figure 5**) (Gargaud, Martin et al. 2009).

## **b. Mars, planète anciennement habitable**

---

<sup>8</sup> L'actualisme est une théorie admettant que les phénomènes géologiques passés ont les mêmes causes et les mêmes effets que les phénomènes géologiques actuels

Comme celle de la Terre, l'Histoire de Mars est divisée en éons : le Noachien, L'Hespérien et l'Amazonien, nommés d'après les appellations de régions caractéristiques de ces époques (Hartmann and Neukum 2001) (**Figure 5**). Ces époques sont déterminées sur la base du comptage du nombre de cratères des terrains, considérant que les terrains les plus anciens sont à la fois les plus cratérisés et présentent des cratères aux diamètres les plus grands. Les limites de ces périodes présentent des incertitudes, relativement faibles pour la limite Noachien-Hespérien, mais probablement plus importante pour la limite Hespérien-Amazonien, dont l'estimation repose sur le comptage de plus petits cratères d'impact, et est donc sujette à de nombreux biais (Quantin, Allemand et al. 2004, McEwen, Preblich et al. 2005).

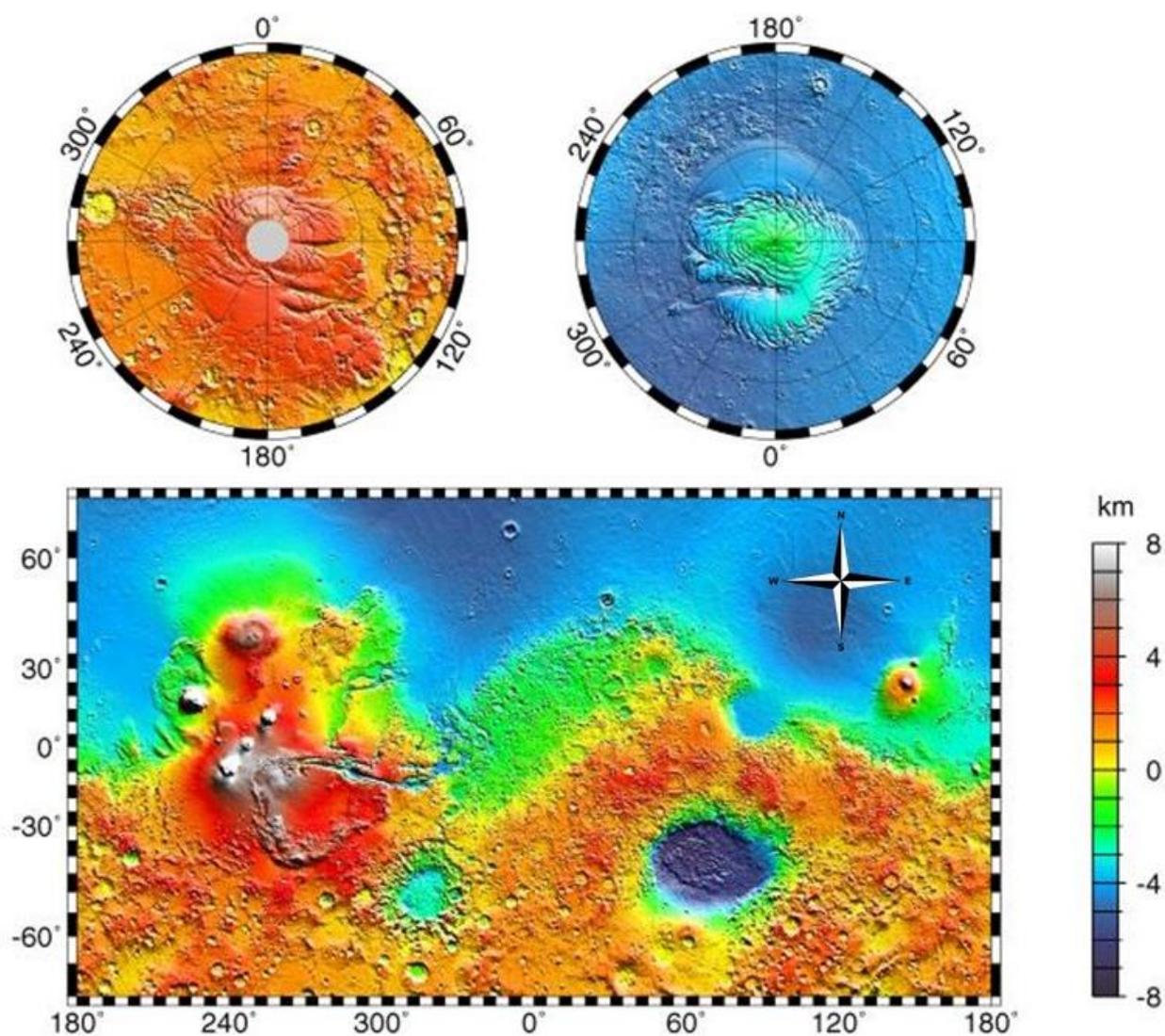
Une autre proposition de stratigraphie a été faite, reposant cette fois sur la minéralogie des terrains considérés (Bibring, Langevin et al. 2006). Elle divise l'Histoire de Mars en trois époques : le Phyllosien, le Theiikien, et le Sidérikien, basés sur les noms grecs des phyllosilicates, des sulfates et des oxydes de fer, qui sont respectivement les roches altérées retrouvées majoritairement à chacune de ces époques. Ces noms permettent de représenter les différents types d'altération majoritaires qui se sont succédé sur Mars. Au Phyllosien, une altération aqueuse à pH neutre aurait formé des phyllosilicates. Puis une altération aqueuse à pH acide en présence de soufre atmosphérique, libéré par volcanisme, aurait formé des sulfates au Theiikien. Finalement, au Sidérikien, une altération lente par des oxydants, sous faible pression atmosphérique, aurait permis la formation d'oxydes de fer anhydre.

J'utiliserai les appellations traditionnelles établies par Hartmann and Neukum (2001) dans la suite du manuscrit, telles qu'elles sont présentées dans la **Figure 5**.

#### *Le Pré-Noachien (-4,6 à -4,1 Ga)*

Le Pré-Noachien est l'époque la plus reculée de l'Histoire de Mars, pendant laquelle la planète s'est accrétée à partir de planétésimaux du disque protoplanétaire, puis s'est très rapidement différenciée (Borg, Nyquist et al. 2003). Une météorite d'origine martienne, ALH84001, a été découverte en 1984 en Antarctique. Sa partie silicatée date de -4,5 Ga (Nyquist, Bogard et al. 2001), et montre qu'à cette époque, une croûte solide était présente sur Mars, probablement issue du refroidissement d'un océan magmatique (Solomon, Aharonson et al. 2005). Il reste très peu de terrains datant de cette époque car ils ont été fortement modifiés par le Grand Bombardement Tardif (~ -3,9 Ga) et recouverts de roches volcaniques. Nous savons cependant, par certaines anomalies magnétiques détectées, qu'à cette époque, Mars avait un champ magnétique (Acuna, Connerney et al. 2001).

Les connaissances sur cette différenciation rapide de Mars ainsi que les estimations de l'épaisseur de sa croûte (3 à 92 km selon les régions, avec une moyenne de 50 km, d'après Zuber, Solomon et al. (2000)) permettent de contraindre les modélisations des flux de chaleur sur Mars (et donc de son refroidissement) au cours du temps. Selon Hauck and Phillips (2002), ce flux de chaleur aurait été maximum au Pré-Noachien, trois à sept fois la valeur actuelle, et aurait diminué de façon quasi-linéaire jusqu'à aujourd'hui. Cela signifie que l'activité volcanique était probablement intense à cette période, bien qu'aucun terrain ne puisse en attester.



**Figure 7.** Cartes topographiques de Mars obtenues lors de la mission Mars Global Surveyor (MGS) par son orbiteur via son instrument MOLA. Les couleurs indiquent l'altitude, de bleu foncé pour une faible altitude, à rouge puis blanc pour une haute altitude. En haut, les cartes sont en vue polaire (pôle sud à gauche, pôle nord à droite). En bas, la carte montre clairement un hémisphère nord peu cratérisé et de faible altitude, ainsi qu'un hémisphère sud très cratérisé et de haute altitude. On distingue également en blanc les hauts volcans du dôme Tharsis. Crédits : NASA.

Les connaissances de l'évolution du flux météoritique et de la taille des impacteurs<sup>9</sup> au cours de l'Histoire de la planète indiquent que le bombardement météoritique a été intense au Pré-Noachien, et que de nombreux impacteurs étaient probablement très gros (>500 m de diamètre). Une étude de Segura, Toon et al. (2002) a montré que de tels impacts ont pu provoquer une hausse importante de la température de surface. En ajoutant cette donnée à l'estimation du flux de chaleur, il est possible que Mars au Pré-Noachien ait été relativement chaude.

Mars présente une dichotomie de surface entre les hémisphères nord et le sud en ce qui concerne la cratérisation, l'élévation et l'épaisseur de la croûte. La dichotomie en densité de cratère est liée à l'âge des terrains. Quant à l'élévation, la différence entre les deux hémisphères est de 5,5 km en moyenne (Aharonson, Zuber et al. 2001), avec un hémisphère nord peu cratérisé plus bas en altitude que l'hémisphère sud, très cratérisé (**Figure 7**). Au nord, la croûte a une épaisseur moyenne de 30 km, pour un hémisphère sud dont la croûte fait en moyenne 60 km (Neumann, Zuber et al. 2004). Cette dichotomie encore très visible aujourd'hui est apparue au Pré-Noachien, comme indiqué par l'âge des terrains qui s'y superposent et qui sont donc datés postérieurement à celle-ci. Sa formation pourrait être due à un ou plusieurs impacts géants (Wilhelms and Squyres 1984, Andrews-Hanna, Zuber et al. 2008, Marinova, Aharonson et al. 2008, Nimmo, Hart et al. 2008) ou bien d'origine interne, liée à la convection du manteau (Wise, P. Golombek et al. 1979, Zhong and Zuber 2001).

Pour résumer, il est difficile d'établir un portrait de Mars au Pré-Noachien. Cependant, en comparant à l'Histoire de la Terre, il est possible que Mars ait refroidit sur les mêmes échelles de temps que notre planète, voire plus vite de par sa plus petite taille. Si l'impact qui a formé la Lune a probablement ralenti le refroidissement de la Terre, Mars a pu également connaître de tels impacts ; ceux qui pourrait expliquer sa dichotomie de surface. Les histoires très primitives des deux planètes sont donc très semblables, et bien qu'aucune preuve n'en atteste, rien ne va à l'encontre de la présence d'eau liquide à la surface de Mars dès le Pré-Noachien.

#### *Le Noachien (-4,1 à -3,7 Ga)*

Le Noachien commencerait donc il y a 4,1 Ga et se termine il y a 3,7 Ga. Son nom provient d'une région de Mars datée de cette période : *Noachis Terra*. Il existe sur Mars de nombreux autres terrains datés de cette époque lointaine, car contrairement à la Terre, elle ne semble pas présenter de tectonique des plaques, processus qui, sur Terre, renouvelle continuellement la surface. En effet, environ 40% de la surface martienne date du Noachien (Tanaka, Isbell et al. 1988) (**Figure 8**). C'est principalement dans

---

<sup>9</sup> Objet entrant en collision avec un plus gros corps, une planète ou une comète par exemple.

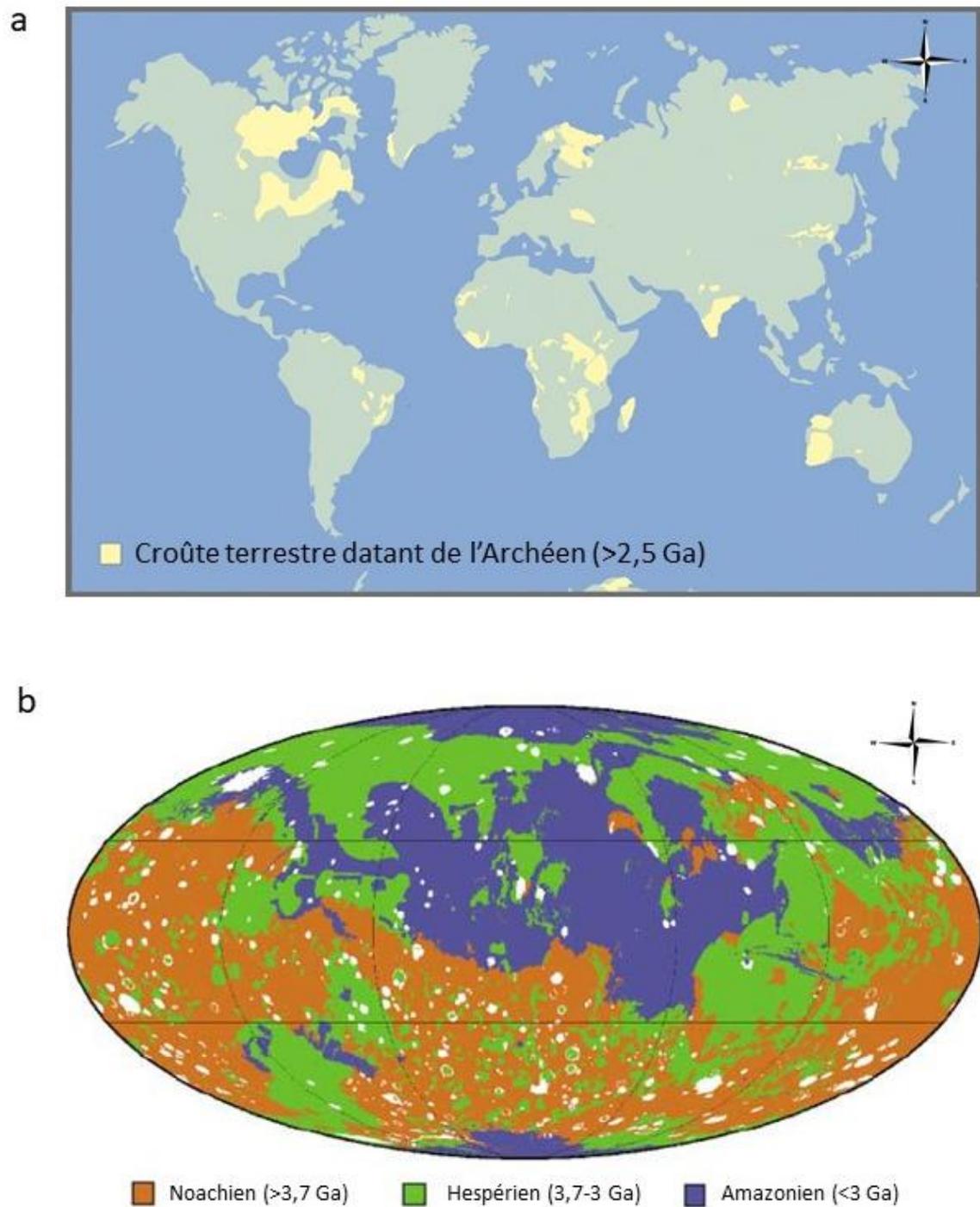
l'hémisphère sud de la planète que se retrouvent les plus anciens terrains, très cratérisés, présentant des cratères anciens, émoussés, érodés, et partiellement remplis de sédiments (**Figure 7** et **Figure 8**).

- **De l'eau liquide en surface : des preuves morphologiques et minéralogiques**

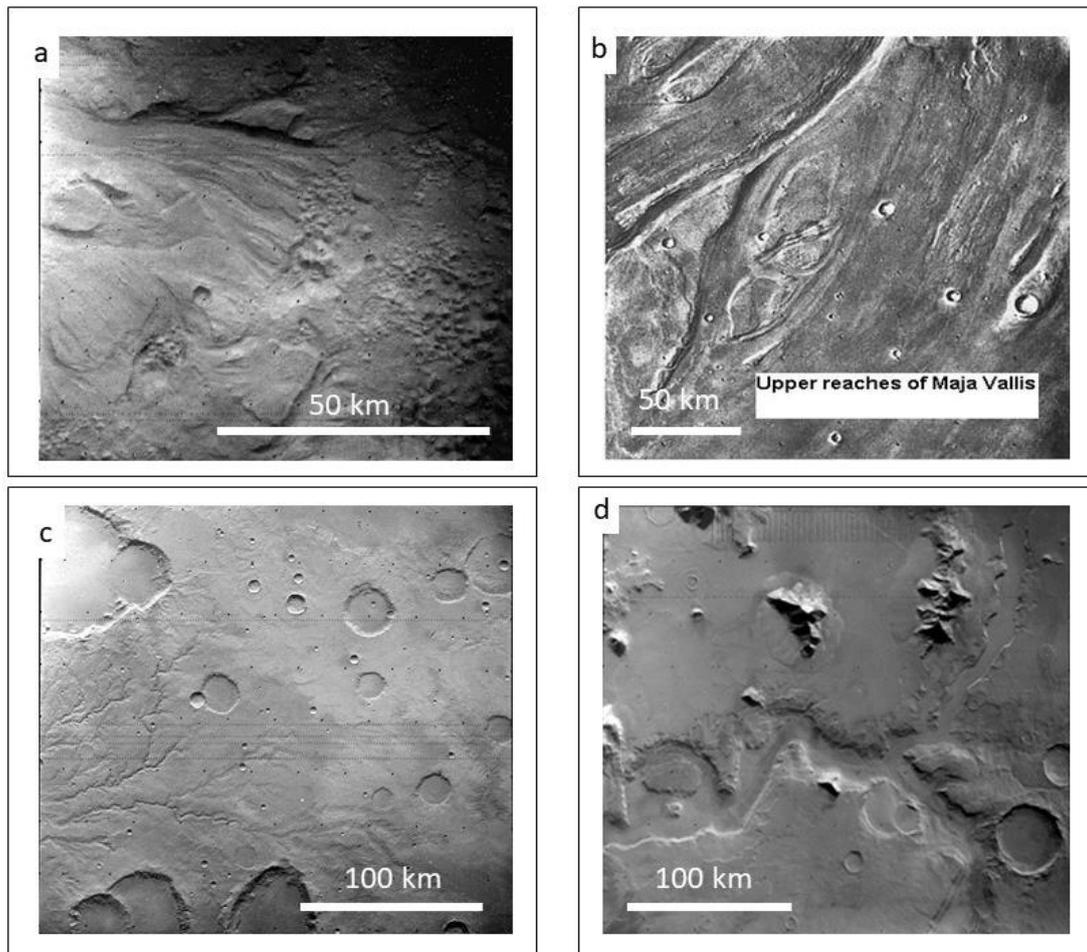
C'est sur ces terrains datant du Noachien que l'on retrouve des indices attestant de la présence d'eau liquide à cette époque : des sédiments au fond des cratères qui témoignent de la présence passée de lacs, des deltas, ou encore des anciens lits de rivières asséchés. La majorité des réseaux de vallées observés sur Mars datent du Noachien (Fassett and Head 2008).

La sonde Mariner 9 (NASA) a atteint Mars le 14 novembre 1971 et a été le premier satellite artificiel en orbite autour d'une autre planète que la nôtre. Les images prises par Mariner 9 laissent suggérer des traces d'anciens lits de rivières. Ce sont les deux sondes *Viking* en 1976, composées chacune d'un orbiteur et d'un atterrisseur, qui ont mis à jour de nombreuses structures en faveur de la présence passée d'eau liquide sur Mars. Les orbiteurs ont pris de nombreuses images de la surface, comme celles présentées en **Figure 9**. Ces structures ne permettent pas de conclure quant à la stabilité des écoulements, qui peuvent être aussi bien catastrophiques, transitoires ou pérennes. C'est l'étude de la minéralogie qui a confirmé l'existence d'eau liquide pérenne sur Mars à cette époque.

En effet, si les minéraux en surface de Mars sont principalement caractéristiques de la composition des basaltes, une roche primaire, non altérée, d'origine volcanique (Soderblom and Bell III 2008), d'autres minéraux, témoins d'altération aqueuse ont aussi été détectés. Ces minéraux sont formés par interaction de la roche primaire avec l'eau. Certains l'incorporent dans leur structure, ils sont appelés les minéraux hydratés (Meunier 2000). D'autres sont anhydres mais ont tout de même besoin d'eau pour être formés. Ces minéraux, nécessitant la présence d'eau pour être formés et appelés minéraux aqueux sont des témoins des conditions physico-chimiques du moment de leur formation. Leur formation dépend de la pression, de la température, des concentrations des espèces chimiques impliquées et d'autres paramètres comme le pH (Meunier 2000). La détection de certains minéraux est donc un précieux indice pour mieux cerner les conditions passées de Mars.



**Figure 8.** Cartes comparées de la Terre, en haut, et de Mars, et de leurs terrains les plus anciens. **a.** Carte de la Terre. La Terre ne présente que peu de terrains datant de plus de 2,5 Ga, car sa surface est renouvelée par la tectonique des plaques. Ces terrains Archéens sont représentés en jaune sur la carte. Parmi eux, seules quelques roches âgées de plus 3,5 Ga ont été retrouvées. Carte adaptée de Bleeker (2003). **b.** Carte de Mars extraite de Solomon, Aharonson et al. (2005). 40% de la surface martienne date du Noachien et est donc d'âge supérieur à 3,7 Ga. Les anciens sols martiens sont bien conservés, ils sont représentés en marron sur la carte. Les parties blanches sont des éjectas qui ont recouvert la surface suite à des impacts.

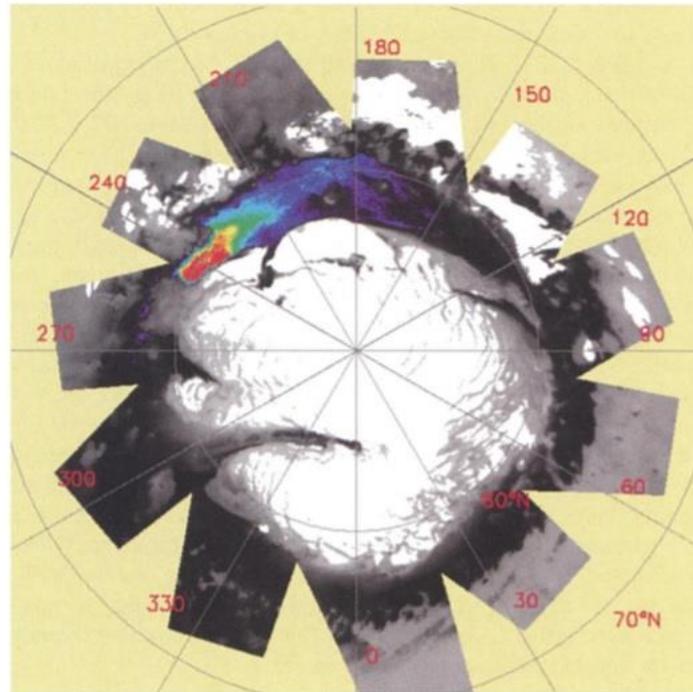


**Figure 9.** Photographies de la surface de Mars prises par Viking Orbiter 1 et 2 (1976). **a.** Tiu Vallis à gauche et Hydaspis Chaos, un terrain chaotique, à droite de l'image. On peut voir un lit de rivière à gauche, qui vient de Tiu Vallis, avec des lignes qui suivent la trajectoire du lit. On distingue une île qui semble comme contournée par les courants. **b.** Lunea Palus et ses îles modelées par ce qui semble avoir été de forts courants sur Mars. **c.** Parana Valles, réseau de vallées asséchées sur Mars. **d.** Lits de courants torrentiels asséchés à Hellas, sur Mars. Crédits : NASA.

*Opportunity*, un rover de la mission Mars Exploration Rover (MER) de la NASA, a analysé des sulfates à *Terra Meridiani*, terrain datant du Noachien (Squyres, Arvidson et al. 2004). Le 30 décembre 2003, la sonde Mars Express de l'Agence Spatiale Européenne (ESA) est entrée dans son orbite de travail autour de Mars. Elle est équipée d'un spectromètre, OMEGA, qui permettra la détection de minéraux hydratés à la surface de Mars. Il a détecté des sulfates à *Valles Marineris*, *Margaritifer Sinus*, et *Terra Meridiani*, ainsi qu'autour du cercle polaire nord (**Figure 10**) (Gendrin, Mangold et al. 2005, Langevin, Poulet et al. 2005). Ces minéraux se forment dans des eaux plutôt acides (Guan, Ma et al. 2011).

Des analyses *in situ* ont déjà suggéré la présence de phyllosilicates sur Mars, comme les analyses élémentaires de *Viking* (Priestley Toulmin III, Baird et al. 1977), la présence de smectite dans les météorites martiennes (Bridges, Catling et al. 2001) et certaines analyses infrarouges de surface (Wyatt

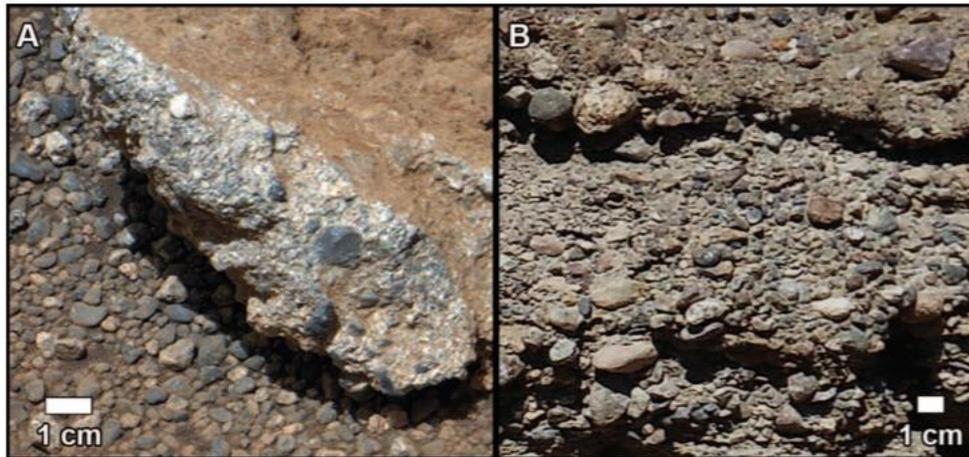
and McSween Jr 2002). Le spectro-imageur OMEGA a également détecté des phyllosilicates sur des terrains Noachiens, preuve d'une longue interaction entre la roche primaire basaltique et de l'eau liquide (Poulet, Bibring et al. 2005).



**Figure 10.** Carte recomposée du pôle nord de Mars établie à partir de 11 observations d'octobre 2004 par OMEGA (Mars Express, ESA), extraite de Langevin, Poulet et al. (2005). L'échelle de gris correspond à l'albédo (noir : 10%, gris clair : 35%), le blanc correspond aux zones présentant les bandes d'absorption de la glace d'eau. L'échelle de couleur se trouve sur des zones présentant une bande d'absorption à  $1,027 \mu\text{m}$ , caractéristique des sulfates (violet : 6% de l'intensité de bande maximale, rouge : >25%).

Ces terrains ne sont pas de la même époque que ceux présentant des sulfates, les deux types semblent correspondre à des environnements qui se sont succédé dans le temps. Au début du Noachien, de l'eau stable en surface, maintenue par un cycle de l'eau continu aurait permis l'altération aqueuse au long terme de la roche basaltique primaire en phyllosilicates. Puis l'eau serait devenue plus acide, peut-être par une intensification de l'activité volcanique à la fin de la période, et les précipitations et étendues d'eau liquide ont pu devenir plus épisodiques (Bibring, Langevin et al. 2006). Des sulfates se seraient alors formés, plutôt que des phyllosilicates. Ces premiers n'ont pas nécessairement besoin de la présence d'eau liquide pérenne pour se former, et peuvent se produire dans des conditions d'eau liquide ponctuellement présente puis évaporée.

De plus, la découverte de conglomérats de galets lisses et arrondis et de grains de sable dans le cratère de Gale, similaires aux structures rocheuses de certains cours d'eau sur Terre, montre qu'une érosion longue par un écoulement maintenu s'est produite (**Figure 11**). Cela implique la persistance de cours d'eau sur la planète (Williams, Grotzinger et al. 2013).

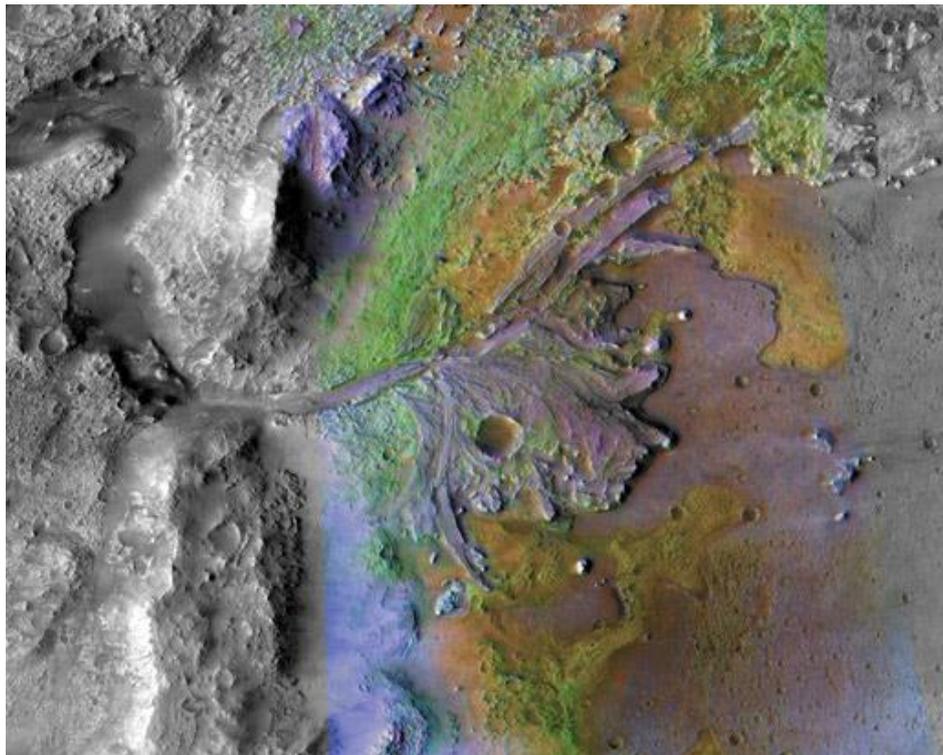


**Figure 11.** Photographies comparant des galets sur Mars (à gauche, prise par MastCam, MSL) et sur Terre, dans le désert d'Atacama au Chili (à droite), extraites de Williams, Grotzinger et al. (2013).

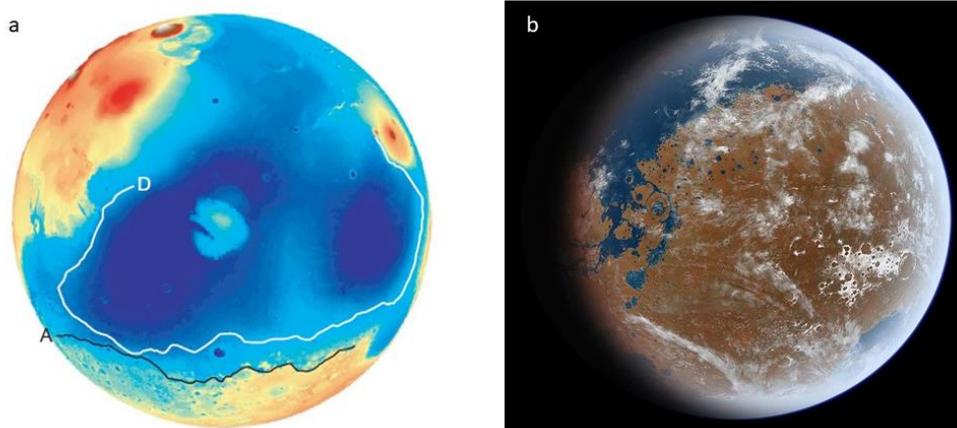
Au Noachien, Mars présentait donc un cycle de l'eau et des étendues liquide pérennes en surface, avant un changement climatique d'ampleur. Des précipitations alimentaient des réseaux de rivières se jetant dans les cratères d'impacts et formant des lacs. L'association de preuves morphologiques et minéralogiques a permis d'établir ce constat avec certitude. La **Figure 12** montre l'image du delta asséché qui alimentait le lac présent dans le cratère *Jerezo*, à l'ouest *Isidis Planitia*. A gauche de l'image, l'ancien lit de rivière, puis le delta par lequel celle-ci se jetait dans l'ancien lac qui occupait le cratère sont visibles. Les minéraux marqués en vert sont de type phyllosilicates, témoins de l'ancien lac dans lequel ils se sont formés.

L'étude des réservoir actuels d'eau et de leurs anomalies isotopiques positives en D/H<sup>10</sup> montrent que Mars a perdu énormément d'eau au cours des temps géologiques, une quantité qui pourrait correspondre à de grands volumes d'eau liquide présents sur Mars primitive (Villanueva, Mumma et al. 2015). Des études suggèrent même qu'un océan global aurait pu exister sur les terrains de basses altitudes de l'hémisphère nord (Luo, Cang et al. 2017, Citron, Manga et al. 2018), et des lignes de rivages, associées à des structures observées sur Mars aujourd'hui, ont été proposées. La **Figure 13** présente les lignes de rivages proposées pour l'océan primitif hypothétique de Mars (Perron, Mitrovica et al. 2007) et une vue d'artiste de ce à quoi aurait pu ressembler Mars. L'étude de Villanueva, Mumma et al. (2015) a même estimé que le volume d'eau de cet océan serait de l'ordre de celui de l'océan arctique terrestre, soit environ 20 millions de km<sup>3</sup>.

<sup>10</sup> Le fractionnement isotopique de l'hydrogène et de son isotope le deutérium D/H est un indicateur de pertes de volatiles atmosphériques. Cela s'explique par le comportement des différents isotopes lors des changements de phases de composés qu'ils constituent.



**Figure 12.** Photographie colorée du cratère Jerezo, Isidis Planitia, Mars. On peut voir le lit de rivière asséché à gauche qui se jette dans le cratère via un delta dont la structure est encore visible. Le cratère abritait un lac, dans lequel se sont formés des phyllosilicates, ici visible en vert dans le cratère. Cette image a été prise par l'orbiteur de la NASA MRO (Mars Reconnaissance Orbiter) et son instrument spectro-imageur CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars).



**Figure 13.** a. Carte de l'hémisphère nord de Mars montrant des portions des lignes de rivages hypothétiques : Arabia (A) et Deuteronilus (D). Les couleurs représentent l'altitude relative des terrains, en bleu les plus bas et en rouge les plus hauts. (Perron, Mitrovica et al. 2007). b. Vue d'artiste centrée sur l'équateur de ce à quoi pourrait avoir ressemblé Mars primitive, avec un océan d'eau liquide sur les basses terres du nord.

- **Un climat chaud et une atmosphère dense ?**

Les nombreuses preuves d'eau liquide en surface martienne durant le Noachien suggèrent que le climat était plus chaud qu'actuellement, suffisamment pour maintenir l'eau à l'état liquide. En considérant la distance de Mars au Soleil, il est difficile de modéliser une atmosphère de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O assez dense pour permettre un effet de serre important et des conditions tempérées. La présence de gaz à fort effet de serre tel que le méthane pourrait expliquer ces hautes températures permettant de l'eau liquide en surface. L'effet du volcanisme et/ou de gros impacts météoritiques pourraient permettre un réchauffement de la surface et des rejets de vapeur d'eau dans l'atmosphère, qui aurait pu ensuite précipiter pour former les vallées. Cependant, le délai temporel entre l'âge des plus gros impacts et la formation des réseaux de vallée ainsi que la faible quantité d'impacts comparée à celle nécessaire pour former tous les réseaux observés rend cette hypothèse peu crédible.

Une étude de 2014 a estimé que la pression atmosphérique globale devait être, à la fin du Noachien ou au début de l'Hespérien, d'environ  $0,9 \pm 0,1$  bar, soit l'équivalent de la pression atmosphérique terrestre actuelle (Kite, Williams et al. 2014). Pour cela, ces auteurs ont étudié la distribution des plus petits cratères d'impact, sachant qu'une atmosphère plus fine permettra à des plus petits objets d'atteindre sa surface. De plus, Jakosky, Slipski et al. (2017) ont montré qu'une énorme part de l'atmosphère passée de Mars a été perdue pour atteindre la très faible pression actuelle (environ 0,006 bar).

Vers la fin du Noachien ou le début de l'Hespérien, le champ magnétique de Mars décroît progressivement, par refroidissement et solidification de son noyau liquide (Solomon, Aharonson et al. 2005). Les particules énergétiques du vent solaire, jusqu'ici détournées par le champs magnétique martien, ont pu alors commencer à fortement éroder l'atmosphère (Barabash, Fedorov et al. 2007), entraînant un changement climatique global (**Figure 5**).

Pour conclure, les nombreuses preuves de la présence d'eau liquide, qui plus est pérenne, en surface de Mars, montre qu'à cette époque le climat martien était tempéré et permettait l'existence d'environnement propices au développement de la vie. Cependant, les mécanismes de maintien de ce climat tempéré au cours du Noachien restent encore incertains. Une atmosphère dense et un champ magnétique protégeait plus efficacement qu'aujourd'hui la surface des radiations ultra-violettes les plus énergétiques et des particules chargées du vent solaire et du rayonnement cosmique.

### *L'Hespérien (-3,7 Ga à -3 Ga)*

Cette période est nommée d'après *Hesperia Planum*, dont les terrains datent de cette époque. A l'Hespérien, le climat de Mars a subi de fortes modifications.

L'activité volcanique s'est accentuée, et le taux de formation de réseaux de vallées a fortement diminué bien que l'on en retrouve encore, en particulier sur les volcans. Ces réseaux seraient plus dus à une fonte de neige locale par géothermie et non pas à un cycle global (Fassett and Head 2008). Des structures géologiques caractéristiques d'inondations soudaines sont aussi observées : des vallées de débâcle formées par l'évacuation de grandes quantités d'eau qui ont creusé des lits très longs, de centaines de kilomètres, larges de plus d'un kilomètre et caractérisées par une faible sinuosité (Turbet, Forget et al. 2017). D'après ces descriptions et par analogie terrestre, ces flux d'eau auraient été catastrophiques et non pas continus au cours des millions d'années. La plupart des vallées de débâcle semblent se terminer sur les plaines basses de l'hémisphère Nord, laissant supposer qu'un océan ait pu exister à cet endroit à l'Hespérien (Carr and Head 2002, Di Achille and Hynes 2010). Des structures ont été proposées comme lignes de rivages de cet océan hypothétique (Perron, Mitrovica et al. 2007), elles pourraient résulter de la déformation des lignes de rivages d'un océan plus ancien, ayant existé au Noachien (Citron, Manga et al. 2018).

A l'Hespérien, la formation de phyllosilicates cesse, et les sulfates s'accumulent. Le début de cette période est donc dans le prolongement de la fin du Noachien : le cycle de l'eau stable qui s'était mis en place cesse pour laisser place à des écoulements discontinus et massifs. Le soufre pourrait provenir de rejets volcaniques (Bibring, Langevin et al. 2006, Gaillard and Scaillet 2009, Morris, Vaniman et al. 2016).

La forte activité volcanique entraîne la formation du dôme de Tharsis à partir de la fin du Noachien et au début de cette époque. L'énorme stress sur la croûte provoqué par l'extension de ce dôme provoque des fractures d'extension et des rides de compression. C'est également à l'Hespérien que se forment les canyons, comme *Valles Marinaris*.

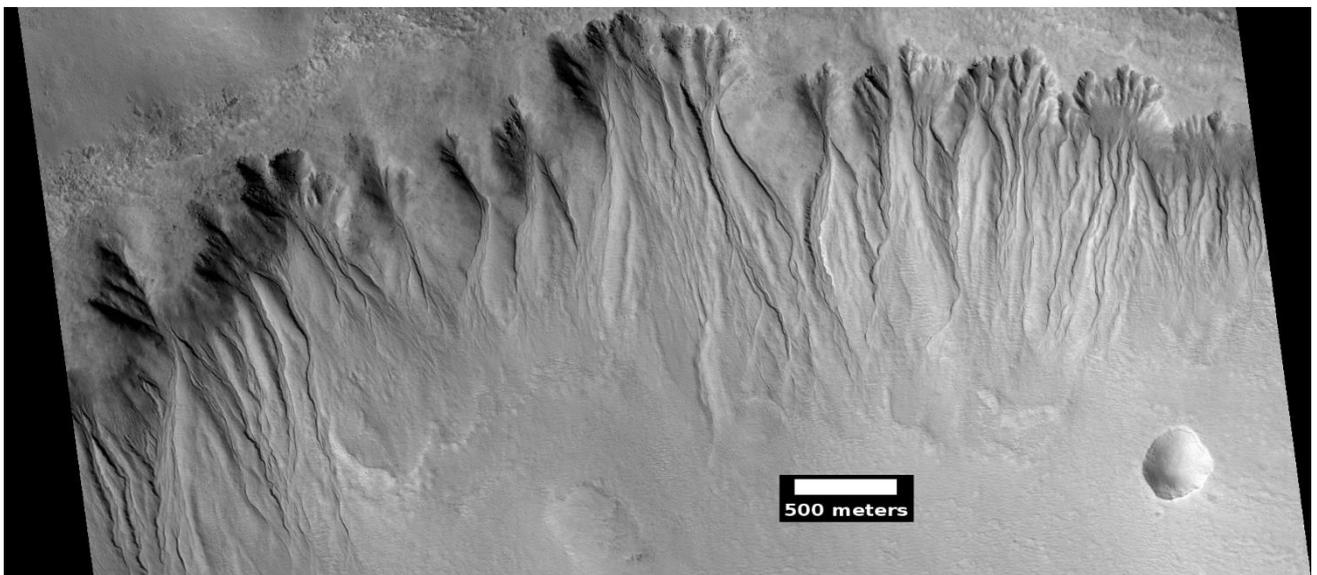
L'Hespérien est caractérisé par un climat plus froid, avec des calottes polaires plus étendues, la présence de glacier jusqu'aux tropiques (Head, Marchant et al. 2004) et moins d'eau liquide disponible avec un possible gel des lacs (Cabrol, Grin et al. 1999). Des inondations massives ont lieu et creusent des lits de rivière larges sur des centaines de kilomètres : des vallées de débâcle. Le volcanisme intense rejette du soufre dans l'atmosphère et entraîne la formation de sulfate dans l'eau liquide, après son évaporation. Le taux d'érosion diminue fortement, et l'altération aqueuse reste très limitée par rapport au Noachien, comme le montre l'abondance d'olivine, un minéral très facilement altérable en présence d'eau liquide (Koeppen and Hamilton 2008). Cela montre que Mars s'est fortement refroidie à cette période, développant une cryosphère, c'est-à-dire un volume important d'eau solide. L'atmosphère martienne

décline, par échappement atmosphérique ou se condense sous forme de glaces d'eau et de CO<sub>2</sub> (Lammer, Chassefière et al. 2013).

### *L'Amazonien (-3 Ga à aujourd'hui)*

L'Amazonien représente deux tiers de l'Histoire de Mars, de -3 Ga à aujourd'hui. Cette période est longue mais pauvre en événements tels que le volcanisme ou les impacts météoritiques. Le taux d'érosion y est faible, continuellement avec la fin de l'Hespérien (Barabash, Fedorov et al. 2007). Le taux d'éruption volcanique chute et est 10 fois inférieur à celui de l'Hespérien (Greeley and Schneid 1991).

De petits écoulements d'eau liquide ont encore lieu, même récemment, bien que très épisodiques. Ils forment des ravines (ou gullies en anglais) (Malin and Edgett 2000, Jouannic, Gargani et al. 2012, Pilorget and Forget 2015, Pasquon, Gargani et al. 2016). Ces écoulements se retrouvent le long des pentes, sur les murs des cratères par exemple, comme ceux de la **Figure 14**. Une étude très récente a également mis en lumière l'existence probable d'une étendue d'eau liquide souterraine détectée par analyse radar sous un glacier (Orosei, Lauro et al. 2018).



**Figure 14.** Photographie de la surface de Mars qui montre des ravines (ou gullies en anglais) sur le mur d'un cratère. Cette photo a été prise par la caméra HiRISE de la sonde Mars Reconnaissance Orbiter (MRO) de la NASA. Crédits : NASA.

La glace et ses formations se sont fortement accumulées durant l'Amazonien, en particulier aux pôles. En dessous de 60° de latitude, la glace constitue quelques pourcents de la surface, elle s'accumule sur certaines zones comme les volcans. Au-dessus de 60° de latitude, et en particulier aux pôles, la glace

peut parfois constituer de 50% à 100% de la surface. La glace est également présente sous le sol (Feldman, Prettyman et al. 2004, Smith, Tamppari et al. 2009, Mouginot, Pommerol et al. 2012). Des glaciers ont existé à des latitudes assez basses, comme sur les flancs d'*Olympus Mons* (Kadish, Head et al. 2008, Kadish, Head et al. 2014, Brough, Hubbard et al. 2016).

Mars est donc aujourd'hui peu active, elle présente une importante cryosphère et son atmosphère s'est progressivement érodée pour atteindre une valeur moyenne actuelle d'environ 6 mbar. S'il existe encore des écoulements sporadiques d'eau liquide, Mars reste une planète globalement désertique. Les conditions environnementales actuelles de la surface de Mars seront détaillées dans la partie **IV** de ce chapitre.

### c. Bilan comparatif

La **Figure 5** présente les chronologies comparées de la Terre et de Mars, du début de leur Histoire jusqu'à il y a 2,5 milliards d'années.

L'Hadéen pour la Terre, et le Pré-Noachien pour Mars, sont des périodes dont il ne nous reste rien, ou presque. Nous savons que dès cette époque, une croûte s'est solidifiée en surface de la Terre. C'est probablement le cas également pour Mars, qui est plus petite que la Terre et a donc pu se refroidir un peu plus vite, et être habitable plus tôt. Sur Terre, de l'eau liquide était présente dès -4,4 Ga. Sur Mars, ce sont les terrains du Noachien, de -4,1 à 3,7 milliards d'années, qui montrent des preuves d'écoulements d'eau liquide, et rien ne va à l'encontre de sa présence au Pré-Noachien. La Terre et Mars présentaient donc des étendues d'eau liquide stables à la même époque, en attestent les zircons terrestres et les phyllosilicates martiens.

Les plus anciennes traces probables de vie terrestre datent d'il y a 3,5 Ga. Ce sont des fossiles de microorganismes photosynthétiques et chimiotrophes (Walsh 1992, Allwood, Walter et al. 2006, Westall, Foucher et al. 2011, Westall 2016, Hickman-Lewis, Cavalazzi et al. 2018), des formes déjà complexes d'organismes. Cela laisse entendre qu'il a fallu une longue période d'évolution pour que ces organismes voient le jour, peut-être des centaines de millions d'années (Westall 2016). La vie est donc probablement apparue bien avant, sans que ce délai d'évolution qui a mené aux organismes photosynthétiques et chimiotrophes puisse être précisément estimé. Très tôt après la stabilisation de la croûte terrestre et des océans d'eau liquide, la vie est apparue, probablement entre -4,3 et -3,5 Ga. A l'époque où la vie apparaissait sur Terre, et même bien avant, Mars présentait toutes les conditions considérées comme favorables à son émergence (**Figure 5**). Si la vie est apparue sur Mars, elle a pu laisser des traces de son activité notamment sous la forme de molécules organiques ; ce qui motive leur recherche sur Mars.

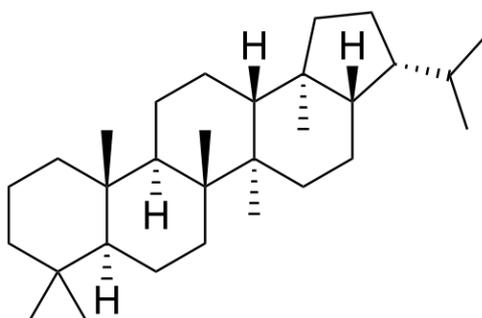
#### d. Quelles traces de vie rechercher sur Mars ?

Parmi les multiples traces possibles que la vie peut laisser : fossiles, ossements, biominéralisations<sup>11</sup>, morphologies biologiques, molécules organiques et excès énantiomériques, lesquelles sont à cibler et privilégier dans le cadre de la recherche de traces de vie passées sur Mars ?

Si la vie a émergé sur Mars, le temps d'évolution très court qu'elle a eu, avec un changement climatique global à la fin du Noachien et pendant l'Hespérien, ne lui a probablement pas permis de développer des structures persistantes tels que les ossements ou des structures complexes telles que les coquilles. La vie martienne aurait disparu à ses prémices, à ce qui pourrait être comparé à une vie bactérienne, « primitive » et microscopique.

Partant de ce fait, parmi les indices d'une vie passée les plus pertinents à rechercher sur Mars, les molécules organiques représentent une approche intéressante. Rechercher des biosignatures<sup>12</sup> comme des molécules organiques qui ne se forment que par des voies biotiques et de larges excès énantiomériques parmi elles serait pertinent dans un second temps.

Sur Terre, des sédiments anciens peuvent présenter des enrichissements en molécules organiques, témoins d'une biosphère passée (Hayes, Takigiku et al. 1987) et les fossiles peuvent conserver des molécules organiques anciennes, jusqu'à 350 millions d'années (O'Malley, Ausich et al. 2014). Certaines molécules peuvent même perdurer des milliards d'années. Les hopanoïdes sont des molécules organiques pentacycliques présentes dans la paroi d'espèces bactériennes, dérivés de l'hopane (**Figure 15**). Elles sont considérées comme des biosignatures (aucune voie de formation abiotique naturelle n'est connue) et ont été retrouvées dans des roches datant de 2,7 Ga sur Terre, témoignant de la possibilité d'une longue préservation pour certaines molécules organiques (Brocks, Logan et al. 1999, Goryl, Marynowski et al. 2018).



**Figure 15.** Structure de la molécule d'hopane, dont sont dérivés les hopanoïdes. Les hopanoïdes jouent un rôle dans la rigidité de la paroi bactérienne et peuvent être conservés dans les roches pendant des milliards d'années.

<sup>11</sup> Minéraux produits par des êtres vivants de manière induite ou contrôlée

<sup>12</sup> Preuves de vie, traces de vie attestées

### III. L'exploration de Mars : détections de molécules organiques

Il existe de nombreuses sources de molécules organiques sur Mars. Ces sources sont, pour certaines, avérées. Les molécules organiques sont donc continuellement apportées sur Mars, au moins via le flux météoritique. Il devrait donc être possible les détecter grâce aux missions *in situ*.

#### 1. Avant *Curiosity* (1976 - 2012)

La mission *Viking* a permis l'envoi vers Mars de deux sondes, chacune composée d'un orbiteur et d'un atterrisseur. Elles atteignent l'orbite de Mars en 1976. Les orbiteurs sont destinés à la réalisation d'une cartographie complète de la planète alors que les atterrisseurs, premières sondes à réussir un atterrissage sur le sol martien, comportent des expériences biologiques destinées à la détection de vie microbienne. *Viking 1* atterri à l'ouest de *Chryse Planitia*, alors que *Viking 2* atterri à *Utopia Planitia*, à plus de 6500 kilomètres de là.

L'une de ces expériences biologiques appelée Labeled Released (LR) a montré en première observation des résultats qui étaient compatibles avec une activité biologique microbienne (Levin and Straat 1976, Levin and Straat 1976). Elle comportait une chambre de culture bactérienne avec des molécules organiques marquées au  $^{14}\text{C}$  en solution. Un échantillon de sol martien était alors introduit dans la chambre, et le taux de  $^{14}\text{C}$  dans l'atmosphère de la chambre était mesuré. Les bactéries hétérotrophes utilisent en effet les molécules organiques pour leurs métabolismes, dont le  $\text{CO}_2$  est un des déchets. La libération de  $\text{CO}_2$  marqué au  $^{14}\text{C}$ , produit de la consommation de matière organique (par catalyse), permettait, selon le concept de l'expérience, de prouver la consommation de matière organique par des organismes présents dans le sol martien.

Les résultats d'une seconde expérience biologique, équipée d'un appareil de pyrolyse associé à un chromatographe en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (Py-CPG-SM), ont montré l'absence de molécules organiques dans le sol martien (à l'échelle de la partie par milliard ou ppb) (Biemann, Oro et al. 1976, Biemann, Oro et al. 1977). Ces résultats, en totale contradiction avec ceux de l'expérience LR qui suggèrent l'existence d'une activité bactérienne, ont permis la formulation d'autres interprétations des résultats du LR. Aujourd'hui, l'hypothèse la plus probable est que la matière organique de la chambre microbienne de l'expérience LR est en effet dégradée, non pas par des bactéries, mais simplement par des oxydants présents dans le sol. Cette hypothèse a été appuyée par des expériences menées dans le désert d'Atacama (Chili), dont la composition chimique du sol se rapproche du sol martien. Ces expériences ont montré que la matière organique est dégradée via des voies abiotiques dans ce type de sol (Navarro-González, Rainey et al. 2003).

En 2004, Mars Express (ESA) détecte du méthane sur Mars, à une concentration d'environ 10 ppbv (Formisano, Atreya et al. 2004). En 2008, l'atterrisseur *Phoenix* se pose sur Mars dans le nord de la planète, à une latitude de 68°N. L'instrument TEGA (Thermal and Evolved Gas Analyzer) avait la possibilité de détecter des molécules organiques même si ce n'était pas sa fonction première : il consiste en un four qui chauffe les échantillons de sol ou de glace prélevées *in situ*, et en un spectromètre de masse qui analyse les gaz libérés, incluant d'éventuelles molécules organiques. Il n'a permis la détection d'aucune molécule organique (Boynton, Ming et al. 2009, Ming, Lauer et al. 2009), bien qu'une augmentation de la quantité de CO<sub>2</sub> ait été attribuée à la possible dégradation dans le four de molécules organiques (Cannon, Sutter et al. 2012). Le chauffage des échantillons dans le four en présence d'agents oxydants du sol martien, possiblement des perchlorates, entrainerait la dégradation de molécules organiques (Hecht, Kounaves et al. 2009).

## 2. *Curiosity* (2012 - aujourd'hui)

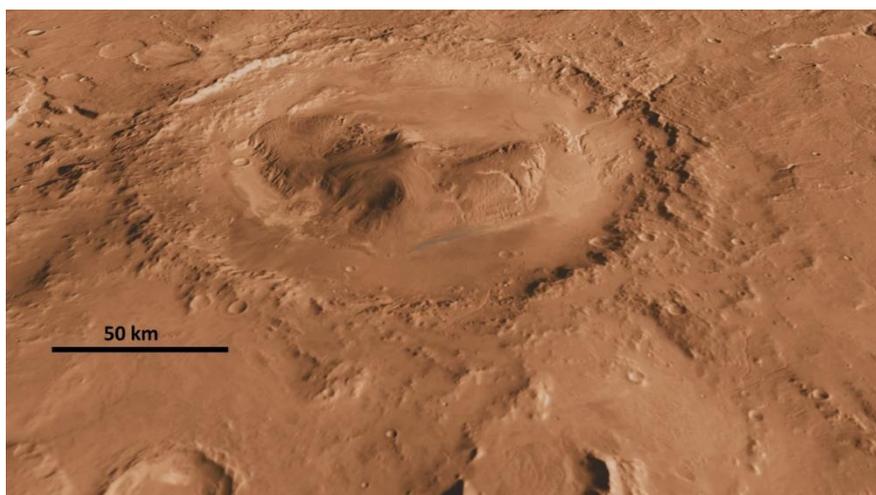
Le cratère de Gale est un cratère d'impact de 154 km de diamètre formé au Noachien. Il se trouve dans la région d'*Aeolis Mensae*. Au centre du cratère, le *Mont Sharp*, ou *Aeolis Mons* s'élève à plus de 5000 mètres au-dessus du fond du cratère et présente des strates qui permettraient l'accès à des sédiments très anciens (**Figure 16**). Le cratère serait un ancien lac asséché ; des phyllosilicates et des sulfates y ont été détectés (Ming, Archer et al. 2014) et des deltas et cônes alluviaux le bordent. Certains échantillons de sol prélevé contenaient jusqu'à 20% en masse de smectite (Ming, Archer et al. 2014), qui est un phyllosilicate, et montre que ce sol s'est probablement formé dans un ancien lac. Le site a été interprété comme un ancien environnement fluvio-lacustre (Grotzinger, Sumner et al. 2014). Il a été choisi comme lieu d'atterrissage du rover *Curiosity* de la mission Mars Science Laboratory (MSL) de la NASA. Ce choix s'explique par son environnement passé habitable<sup>13</sup>, et surtout pour la préservation de strates anciennes et de minéraux susceptibles de protéger dans leurs feuillets des molécules organiques apportées sur Mars par voie biotique ou abiotique.

*Curiosity* a atterri en 2012 et a permis les premières détections de molécules organiques sur Mars (en excluant le méthane) (Freissinet, Glavin et al. 2015, Eigenbrode, Summons et al. 2018). Les premières détections ont été faites à Yellowknife bay, une dépression à l'intérieur du cratère, par l'instrument SAM (Sample Analysis at Mars) qui est équipé d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG) couplé à un spectromètre de masse et un spectromètre à absorption laser. Des échantillons des premiers centimètres de la surface de Mars ont été analysés (Mahaffy, Webster et al. 2012). Freissinet, Glavin et al. (2015)

---

<sup>13</sup> Par la présence d'étendues d'eau liquides pérennes

rappellent l'identification de composés chlorés tels que le chlorobenzène (de 150 à 370 ppbw) et des alcanes dichlorés (de taille C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> dans des concentration allant jusqu'à 70 ppbw). Ces composés sont les produits d'une réaction entre des composés oxychlorés et des molécules organiques aromatiques et alcanes, tous indigènes à Mars. Cette réaction peut avoir lieu lors de l'analyse (lors de la phase de pyrolyse dans le four) mais peut également se dérouler sur Mars, catalysée par d'autres paramètres que la chaleur (voir **chapitre 2.1.3**).

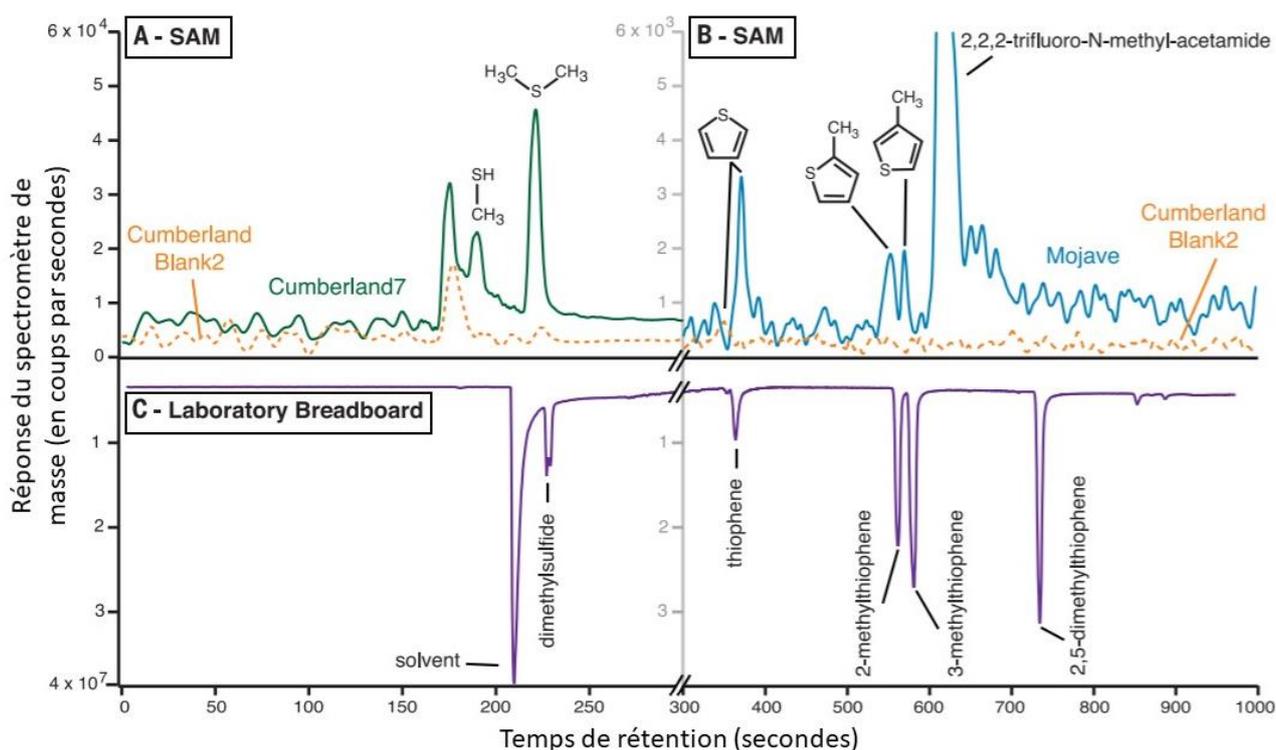


**Figure 16.** Le cratère de Gale et Aeolis Mons, en son centre. Le cratère fait environ 150 km de diamètre, et Aeolis Mons 5000 m de haut par rapport au fond du cratère. Cette photo a été prise par l'orbiteur Mars Global Surveyor (MGS). Crédits : NASA.

Des détections publiées récemment ont été faites à la base de *Aeolis Mons*, dans une couche sédimentaire appelée la formation de Murray. Elle se compose de minéraux basaltiques, mélangés à des phyllosilicates, des sulfates et des oxydes de fer, supposés avoir été déposés dans l'ancien lac qui occupait le cratère (Rampe, Ming et al. 2017). SAM a cette fois détecté des composés soufrés : des thiophènes (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S), du 2- et 3-méthylthiophène (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>S), du méthane-thiol (CH<sub>4</sub>S), du diméthylsulfide (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S), et du benzothiophène (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>S), comme le montrent les résultats présentés en **Figure 17** (Eigenbrode, Summons et al. 2018). Eigenbrode, Summons et al. (2018) notent également qu'au moins 50 nanomoles de carbone organique reste réfractaire à l'analyse (ne se volatilise pas et n'est donc pas analysé dans le spectromètre de masse), et doit probablement se présenter sous la forme de macromolécules soufrées. Ces molécules organiques soufrées proviendraient de la réaction entre des molécules organiques martiennes et du soufre présent dans leur milieu, sous forme de HS<sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>S, ce qui a probablement aidé la préservation des molécules organiques (Sinninghe Damsté, Kohnen et al. 1998, McNamara, Orr et al. 2006), comme l'expliquent Eigenbrode, Summons et al. (2018). Du soufre a pu être apporté dans le lac par des voies hydrothermales, comme le suggère l'étude du fractionnement isotopique du soufre issues d'analyses *in situ* (Franz, McAdam et al. 2017).

Si *Curiosity* et son instrument SAM ont permis la détection de molécules organiques sur Mars, déterminer leur origine (exogène ou endogène, abiotique ou biotique) n'est pas possible à ce stade. En effet, la faible quantité et diversité de matière organique détectée et l'altération qu'elle a subie, malgré la sulfurisation<sup>14</sup>, par les processus de diagénèse et par l'environnement martien, ne permettent pas d'émettre d'hypothèse appuyée quant à son origine.

Les détections de molécules organiques à la surface de Mars sont peu nombreuses. En comparant les composés détectés et les composés apportés par les sources exogènes, il est évident que les molécules détectées présentent une très faible diversité et semblent altérées par l'environnement martien (seules quelques espèces sont présentes, et les composés sont chlorés ou soufrés). Afin de mieux comprendre l'impact de l'environnement martien sur la préservation des molécules organiques, la partie suivante de ce chapitre détaillera les différents paramètres physico-chimiques de la surface de Mars, dont certains sont d'intérêt majeur, car susceptible d'entraver la préservation de molécules organiques sur de longues périodes géologiques.



**Figure 17.** Exemple de composés soufrés détectés par SAM sur Mars (en haut) comparés avec ces composés connus analysés en laboratoire dans des conditions similaires (en bas), permettant ainsi l'identification des molécules organiques présentes. **A et B.** Sommes de deux chromatogrammes de deux échantillons analysés par SAM : Cumberland7 et Mojave. **C.** Chromatogramme obtenu en laboratoire dans des conditions similaires à l'analyse in situ. Extrait de Eigenbrode, Summons et al. (2018)

<sup>14</sup> Ajout(s) de soufre. syn : sulfuration.

## IV. Les puits de molécules organiques sur Mars

L'ensemble des détections de molécules organiques faites à la surface de Mars ne sont pas en adéquation avec les apports exogènes minimum estimés : un manque de diversité est à noter et une altération de ces molécules par l'environnement martien semble se produire. En effet, les composés organiques sont chlorés ou soufrés, et seules quelques espèces sont présentes. Une des hypothèses qui permet d'expliquer ces résultats est que l'environnement martien n'est pas propice à la préservation des espèces organiques. Nous allons voir les différents paramètres physico-chimiques de Mars : nous commencerons par une description des paramètres généraux puis nous nous intéresserons aux conditions susceptibles d'affecter la préservation de la matière organique.

### 1. Conditions environnementales générales

#### a. Composition atmosphérique

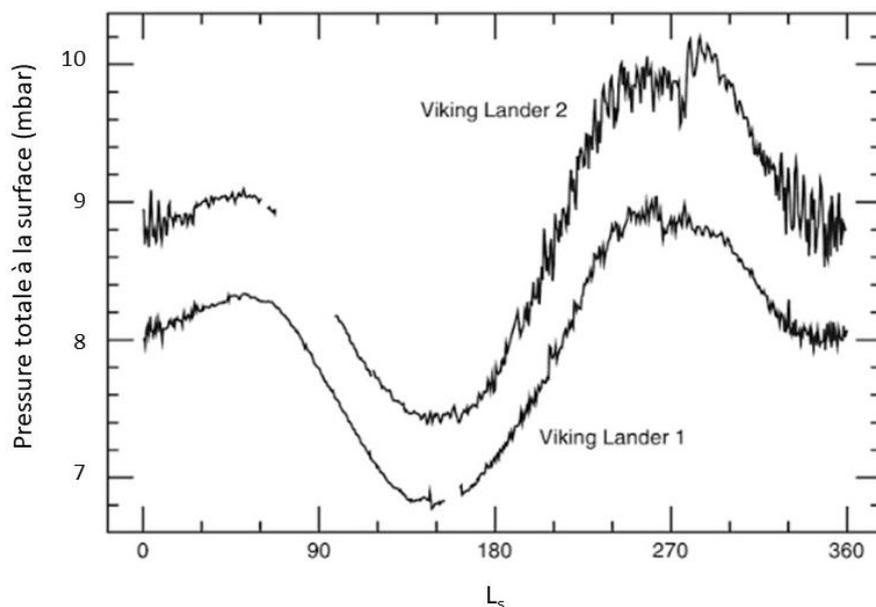
Gaz	Abondance	Référence	Variation saisonnière
CO <sub>2</sub>	0,9532	(Owen 1977)	x
N <sub>2</sub>	0,027	(Owen 1977)	
	0,019	(Mahaffy, R. Webster et al. 2013)	
Ar	0,016	(Owen 1977)	
	0,019	(Mahaffy, R. Webster et al. 2013)	
O <sub>2</sub>	0,0014	(Hartogh 2010)	
CO	800 ppm	(Smith, Wolff et al. 2008)	
H <sub>2</sub> O	15-1500 ppm	(Smith 2004)	x
H <sub>2</sub>	15 ppm	(Krasnopolsky and D. Feldman 2001)	
Ne	2,5 ppm	(Owen 1977)	
Kr	0,3 ppm	(Owen 1977)	
Xe	0,08 ppm	(Lowenstam and Goldberg 1974)	
O <sub>3</sub>	10 – 350 ppb	(Perrier, Bertaux et al. 2006)	x
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10-40 ppb	(Encrenaz, Bézard et al. 2004)	
CH <sub>4</sub>	0-40 ppb	(Mumma, Villanueva et al. 2009)	
	0,7-7 ppb	(Webster, Mahaffy et al. 2015)	x
	0,24 – 0,65 ppb	(Webster, Mahaffy et al. 2018)	

**Tableau 1.** Composition de l'atmosphère de Mars, adapté de Haberle (2017). L'eau, l'ozone et le méthane présentent des variations saisonnières.

La grande majorité de l'atmosphère martienne est composée de  $\text{CO}_2$  (Owen 1977), de 2 à 3% de  $\text{N}_2$  et de 1 à 2% d'argon (Lowenstam and Goldberg 1974, Mahaffy, R. Webster et al. 2013), ainsi que d'autres gaz sous forme de traces qui sont présentés dans le **Tableau 1**, adapté de Haberle (2017). Certaines espèces présentent des variations saisonnières comme la vapeur d'eau et le méthane. La quantité d'eau présente sous forme de vapeur est maximale en été, et se condense, principalement aux pôles, l'hiver (Trokhimovskiy, Fedorova et al. 2015). Le méthane, quant à lui, semble varier de par l'existence de réservoirs de gaz en sous-sol (Webster, Mahaffy et al. 2018).

## b. Pression atmosphérique

Si Mars a eu un jour une atmosphère relativement dense, de plusieurs centaines de bar, elle s'est échappée et s'échappe encore aujourd'hui sous l'effet du vent solaire (Jakosky, Slipski et al. 2017). De nos jours, la pression totale moyenne est de quelques mbar avec des variations de 30% au fil des saisons, quand le  $\text{CO}_2$  se condense dans les calottes polaires comme on peut le voir sur la **Figure 18**, adaptée des données *Viking* par Haberle (2017). En moyenne sur l'année et sur toutes les latitudes et altitude, la pression de surface est de 6,1 mbar (Haberle 2017).



**Figure 18.** Variations de la pression atmosphérique de surface sur Mars, mesurée par les atterrisseurs Viking 1 et 2. La différence de pression entre les deux atterrisseurs est attribuée à une différence d'altitude de 1,2 km. Figure adaptée de Haberle (2017).

### c. Température

La température moyenne à la surface de Mars, telle qu'elle a été mesurée par Mars Global Surveyor (MGS) et Mars Exploration Rover (MER) est de 215,7 K soit -57,5°C (Smith 2004, Kleinböhl, Schofield et al. 2009). Des modélisations permettent d'établir que la température minimale, au pôle, durant la nuit polaire, en conditions de très faible pression atmosphérique par condensation du CO<sub>2</sub> atmosphérique sur les calottes, serait de 138 K (-135°C). La température maximale serait atteinte plutôt au périhélie, à l'équateur, et en conditions de tempête de poussière globale. Elle serait de 275 K (2°C) selon ces modélisations (Forget, Hourdin et al. 1999).

Au cours d'une même journée, la température peut varier d'une amplitude allant jusqu'à 100 K en un même endroit, dans certaines régions à faible inerties thermiques. Les minimales sont atteintes tôt dans la matinée, vers 3 ou 5h, et les maximales à midi ou peu après, selon l'inertie thermique de la surface (Haberle 2017).

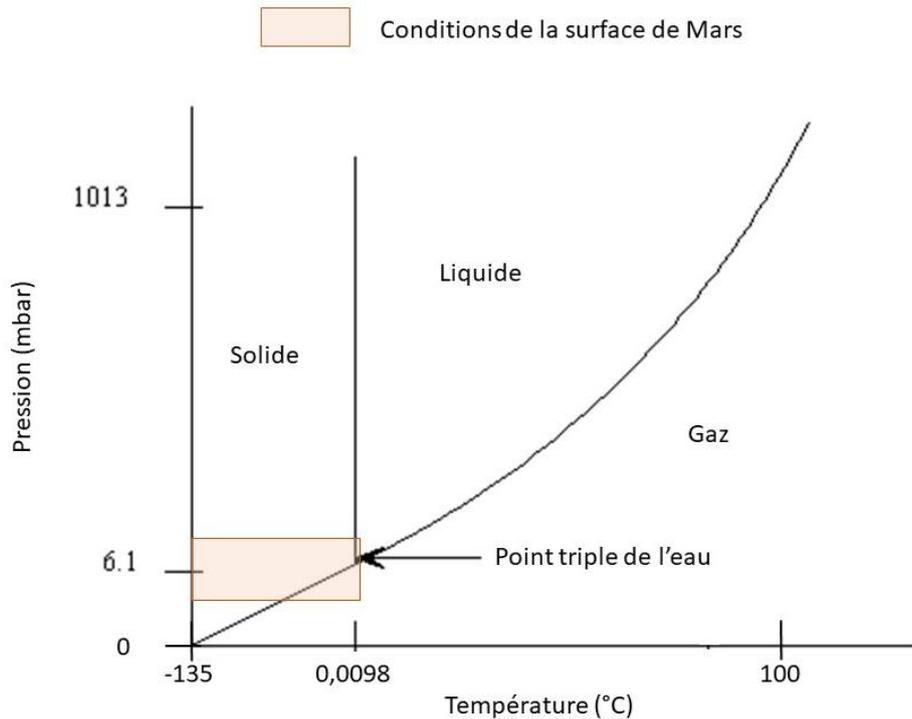
Les températures élevées accélèrent les réactions chimiques. Le climat plutôt froid de Mars n'est donc pas propice à l'évolution des molécules organiques : il devrait plutôt ralentir leur cinétique.

### d. L'eau

Dans l'Univers, l'eau existe sous trois phases : solide (la glace), liquide et gazeuse (vapeur d'eau). Les transitions entre ces trois phases dépendent des conditions de températures et de pression, comme présentées dans le diagramme de phase de l'eau (**Figure 19**).

Sur Mars, nous avons vu que les températures varient entre -135 et 2°C, et la pression est autour de quelques millibars, en moyenne à 6,1 mbar en surface. Dans ces conditions, nous pouvons voir sur la **Figure 19** que c'est principalement sous forme solide et gazeuse que l'eau se trouvera. Cependant, dans ses conditions de plus haute pression et de plus haute température, la surface de Mars se trouve proche du point triple de l'eau, ce qui permettrait dans des conditions rares et probablement non stables, que l'eau y soit liquide. Elle a également été détectée en profondeur, sous un glacier (Orosei, Lauro et al. 2018). De plus, la présence de sel pourrait permettre à l'eau de passer à l'état liquide même à relativement basse température. Les perchlorates notamment, absorbent la vapeur d'eau et peuvent ainsi engendrer de solutions aqueuses en surface (phénomène de déliquescence) (Martín-Torres, Zorzano et al. 2015, Primm, Gough et al. 2017).

L'eau liquide est un milieu qui pourrait favoriser les réactions chimiques impliquant les molécules organiques, mais elle est peu présente sur Mars.



**Figure 19.** Diagramme de phase de l'eau. Sur Mars, les conditions dans lesquelles l'eau peut être liquide sont rares.

## 2. Les puits de molécules organiques

Sur Mars, certaines conditions, seules ou en synergie, sont susceptibles d'affecter la préservation des molécules organiques. Ces conditions sont les radiations ultra-violettes (UV), le rayonnement de particules énergétiques issus du vent solaire et du milieu interstellaire, ainsi que des agents oxydants intrinsèques à la planète Mars.

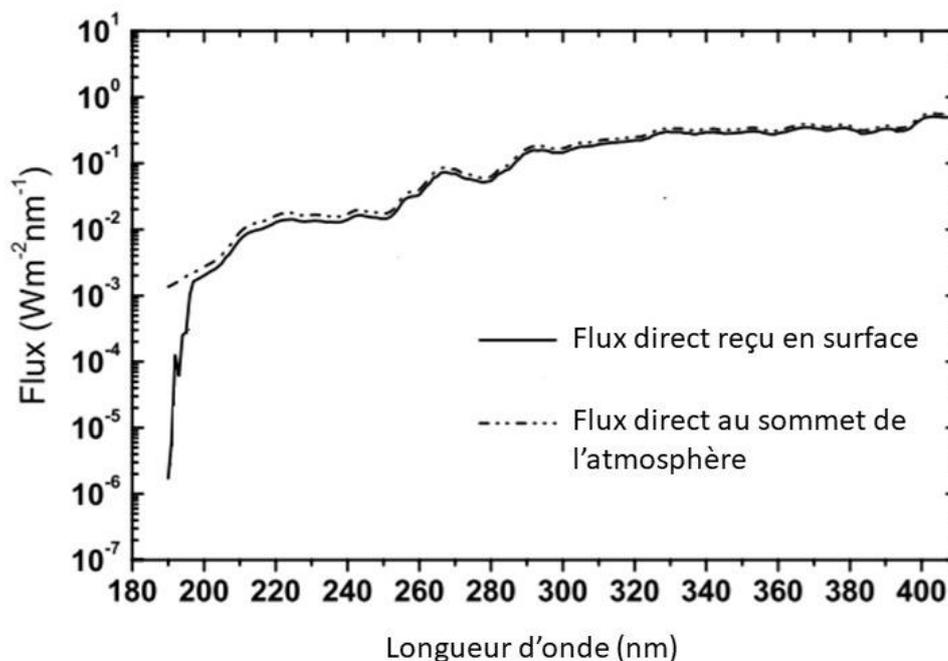
### a. Rayonnement ultra-violet

Les photons UV, de relativement hautes énergies, sont susceptibles d'être absorbés par les molécules organiques. Ces photons absorbés apportent de l'énergie et font passer la molécule de son état fondamental à son état excité : c'est le passage des électrons les plus externes vers des orbitales moléculaires de niveaux d'énergie supérieurs. Ce passage en état d'excitation est la première étape incontournable des processus de photochimie. Suite à cette absorption, plusieurs événements sont susceptibles de se produire :

- La fluorescence : la molécule émet un photon d'énergie inférieure ou égale, le ou les électron(s) retournent sur une orbitale moléculaire d'énergie inférieure (possiblement l'état fondamental).
- La dissociation ou photolyse : l'énergie est évacuée par la dissociation de la molécule en deux fragments.
- L'ionisation : un électron est perdu par la molécule.
- La réaction photocatalysée : la molécule peut réagir avec des molécules voisines.
- La conversion intersystème : les électrons de la molécule se réarrangent sur des niveaux d'énergie différents.

Dans notre cas, les phénomènes qui peuvent être intéressants à évaluer sont la photolyse et les réactions photocatalysées. En effet, ce sont les processus qui peuvent engendrer la disparition ou l'évolution d'une molécule organique apportée sur Mars par le flux exogène, et ainsi compromettre sa détection. En photochimie, le rendement quantique  $\phi$  est une donnée importante : elle renseigne sur la proportion de molécules d'une espèce donnée évoluant vers l'un des processus, pour un photon d'une longueur d'onde  $\lambda$  absorbé.

Sur Mars, les radiations UV sont absorbées en dessous de 190 nm par l'atmosphère (Cockell, Catling et al. 2000, Patel, Zarnecki et al. 2002). La **Figure 20** montre que l'atmosphère de CO<sub>2</sub> (>95%) ne filtre quasiment pas les photons UV de longueur d'onde comprises entre 200 et 400 nm. Les photons UV pénètrent jusqu'à 0,5 à 1 mm dans le sol martien, selon la nature des sols (Schuerger, Golden et al. 2012).



**Figure 20.** Flux ultra-violet reçu en surface et au sommet de l'atmosphère de Mars, modélisé selon (Patel, Zarnecki et al. 2002) à l'équateur, à midi durant l'été de l'hémisphère nord. Dans ce cas, peu de poussière étaient présentes dans l'atmosphère ( $\tau = 0,1$ ).

## b. Rayonnement cosmique et vent solaire

Le champ magnétique de Mars s'est arrêté assez tôt dans son Histoire, laissant la surface de la planète soumise à un flux de particules énergétiques émises depuis le Soleil (le vent solaire ou SEP pour Solar Energetic Particles) et le milieu interstellaire (les rayonnements cosmiques ou GCR pour Galactic Cosmic Ray) (Ehresmann, Zeitlin et al. 2017).

Les GCR sont composées d'environ 98% de noyaux d'atomes et de 2% d'électrons. Les noyaux d'atomes sont à 87% des noyaux d'hydrogène (des protons), 12% d'hélium et 1% de noyaux plus lourds. Chacune de ces particules porte une énergie de l'ordre de la centaine ou quelques centaines de millions d'eV (MeV) (Ehresmann, Zeitlin et al. 2017). Pour comparaison, un photon UV de longueur d'onde de 200 nm porte une énergie de seulement 6,20 eV. Ces particules entrent en collision avec les molécules de l'atmosphère ou du régolithe<sup>15</sup> de Mars, et produisent ainsi des particules secondaires (rayons gamma, électrons, rayons X...) qui elles-mêmes peuvent interagir avec l'atmosphère ou la surface. Les densités de l'atmosphère et du régolithe sont donc des facteurs importants pour déterminer le flux de particules énergétiques qui atteignent la surface et la sous-surface : dans les hauts plateaux le flux sera plus important que sur les bas terrains, et les variations saisonnières de pression entraîneront également des variations du flux global de GCR.

Ces particules peuvent pénétrer le sol martien jusqu'à quelques mètres, peu importe la composition du sol (Pavlov, Vasilyev et al. 2012). A partir de 5 m, les doses reçues sont considérablement réduites (Dartnell, Desorgher et al. 2007). La pénétration des particules émises par le Soleil (SEP) est moins importante que celle des particules provenant du milieu interstellaire : les SEP sont efficaces principalement dans les 2 premiers centimètres de sol, alors que les GCR peuvent l'être jusqu'à 5m (Gerakines and Hudson 2013).

Des expériences d'irradiation de molécules organiques menée par Gerakines and Hudson (2013) ont permis de calculer que la glycine, un acide aminé, avait un temps de demi-vie<sup>16</sup> d'environ 240 millions d'années sur Mars en surface, et de 10 milliards d'années en profondeur (2,5 m), exposée au GCR uniquement. Ces résultats montrent que les GCR sont susceptibles de dégrader les molécules organiques en surface et dans le sol, bien que les vitesses de dégradations semblent relativement basses.

---

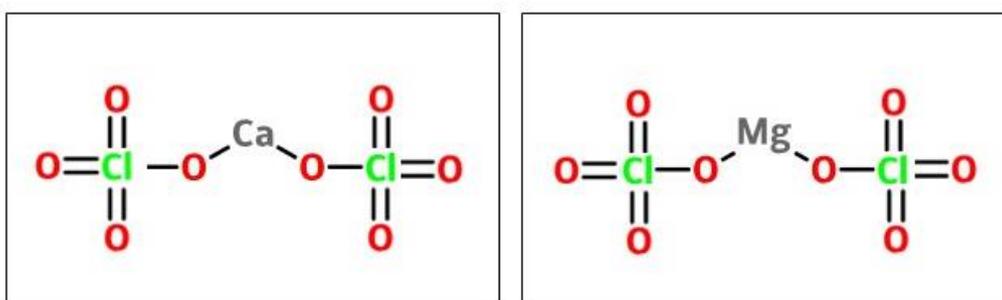
<sup>15</sup> Couche hétérogène de dépôts couvrant la roche solide de surface. Il inclut la poussière, le sable, et des morceaux de roches.

<sup>16</sup> Temps au bout duquel la moitié des molécules d'un échantillon sont dégradées

### c. Perchlorates

Les résultats des analyses d'échantillons de sol faites par *Viking*, *Phoenix* et *Curiosity* laissent penser que les molécules organiques évoluent lors de l'analyse. Certaines sont altérées, possiblement pendant l'analyse instrumentale ou directement à la surface de Mars.

Les analyses faites par *Phoenix* ont également permis de mettre en avant la présence de perchlorates à haute latitude dans toutes ses analyses du sol martien, entre 0,4 et 0,6% en masse (Hecht, Kounaves et al. 2009). *Curiosity* en a également détecté dans le cratère de Gale (région équatoriale) (Glavin, Freissinet et al. 2013). Ces détections dans des régions éloignées, ainsi que leur présence possible sur les sites d'atterrissage de *Viking* (Navarro-González, Vargas et al. 2010) laissent supposer une répartition globale sur la planète Mars de ces sels. Ils sont généralement associés aux ions  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  pour former des perchlorates de calcium (60%) de magnésium (40%) (Hecht, Kounaves et al. 2009, Kounaves, Chaniotakis et al. 2014). La **Figure 21** montre la structure de ces perchlorates sous leur forme anhydre. Ces sels sont très hygroscopiques et sont susceptibles de capter la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère martienne et de se présenter sous les formes  $Ca(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  et  $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (Martín-Torres, Zorzano et al. 2015, Primm, Gough et al. 2017). Les ions perchlorates ( $ClO_4^-$ ) existent sur Terre, notamment dans le désert d'Atacama (Chili), dans des concentrations cependant estimées à 20 fois moins élevées que sur Mars (Parker 2009).



**Figure 21.** Structure chimique des perchlorates de calcium et de magnésium tels qu'ils sont présents sur Mars. Ce sont des sels qui, en solution, forment les ions  $ClO_4^-$  et  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ .

Les perchlorates sont donc probablement abondants sur Mars. Lorsqu'un échantillon de sol est analysé pour rechercher de la matière organique, celui-ci est chauffé. Ce chauffage entraîne la décomposition de l'ion perchlorate en chlore et oxygène, qui peuvent chlorer ou oxyder la matière

organique et ainsi produire du CO<sub>2</sub> et des molécules organiques chlorées (Lasne, Noblet et al. 2016), comme celles détectées par *Curiosity* (Freissinet, Glavin et al. 2015), qui ont donc pu se former lors de l'analyse à partir de perchlorates et de molécules organiques indigènes à Mars.

Sur Mars, les conditions de température ne semblent pas permettre la décomposition des perchlorates, ce qui les laisserait inactifs dans le sol martien (Quinn, F.H. Martucci et al. 2013). Cependant, nous avons vu que d'autres sources d'énergies existent comme les radiations UV, X, gamma et les GCR et SEP. Turner, Abplanalp et al. (2016) ont montré que les CGR entraînaient la décomposition des ions perchlorates en ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> et O•, des espèces réactives susceptibles de réagir avec des molécules organiques présentes. L'effet des photons UV entre 70 et 140 nm a été étudié sur les perchlorates d'ammonium, dans des conditions de hautes température (483 K soit 210°C). Cette étude montre que l'ion perchlorate peut engendrer, sous UV ou à haute température, la production de radicaux (Góbi, Zhao et al. 2018). Ces conditions sont cependant éloignées des conditions de Mars (avec des photons UV de longueur d'onde supérieure à 190 nm et des températures autour de -55°C).

#### **d. Minéraux riches en fer**

La couleur « rouille » de la surface de Mars est due à la présence de nombreuses espèces d'oxydes de fer. L'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), qui a été détectée sur Mars sous différentes formes (Christensen 2002 et 2004), ainsi que la goethite (FeOOH), et la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) sont susceptibles d'engendrer l'oxydation de molécules organiques présentes à leur surface. Les oxydes de fer peuvent également participer à l'oxydation des molécules organiques par de l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), présente sur Mars (Encrenaz, Greathouse et al. 2012)

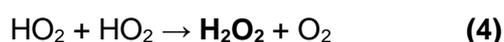
De plus, ces minéraux semblent accélérer la dégradation de molécules organiques en présence d'UV (Stalport, Guan et al. 2010). Shkrob and Chemerisov (2009) et Shkrob, Chemerisov et al. (2010) ont montré que des molécules organiques exposées à des photons de 355 nm n'étaient pas dégradées. Cependant, en présence d'oxydes de fer présents dans le sol martien tels que l'hématite, les molécules organiques (acides carboxyliques, acides aminés) sont rapidement dégradées. Dans ce cas, l'hématite joue le rôle de photocatalyseur.

Les phyllosilicates ont une structure en feuillets engendrant une importante surface sur laquelle peuvent s'absorber des ions comme Fe<sup>3+</sup>, en faisant des lieux propices aux réactions d'oxydo-réductions. Des expériences reproduisant les conditions d'analyses de l'instrument LR (Labeled Released) de *Viking*, ont montré que des phyllosilicates et des molécules organiques analysés entraînent une augmentation de CO<sub>2</sub>, qui est maximale en présence de nontronite et montmorillonite riche en fer, suggérant la

dégradation des molécules organiques dans l'instrument (Rishpon 1979). La nontronite,  $(\text{Na}_{0,3}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O})$  largement détectée sur Mars (Mustard, Murchie et al. 2008) est un phyllosilicate de la famille des smectites, un minéral hydraté. Son effet sur la préservation des molécules organiques en conditions radiatives martiennes (190-400 nm) a été étudié par Poch, Jaber et al. (2015), qui ont montré que les sols de nontronite étaient plutôt propices à la préservation de l'adénine, de la glycine et de l'urée, et donc potentiellement des molécules organiques en général, en faisant des sols à cibler dans la recherche de composés organiques sur Mars. Si les phyllosilicates riches en fer peuvent biaiser les analyses, il semble que leurs effets dans les conditions martiennes soient plutôt en faveur de la préservation des molécules organiques dans leurs feuillets.

#### e. Le peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2$

Le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est largement répandu à la surface de Mars, dans l'atmosphère et dans le sol (Encrenaz, Bézard et al. 2004, Encrenaz, Greathouse et al. 2012). Dans la haute atmosphère, où l'eau est photolysée par des photons énergétiques, des radicaux peroxydes  $\text{HO}_2$  sont produits par liaison des molécules de  $\text{O}_2$  avec les atomes d'hydrogène libérés (**équation 3**) (Parkinson and Yoshino 2003, Encrenaz, Lellouch et al. 2004). En se recombinant, elles produisent du  $\text{H}_2\text{O}_2$  et du  $\text{O}_2$  (**équation 4**). Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit en haute atmosphère peut diffuser jusqu'à la surface, jusque dans le régolithe.

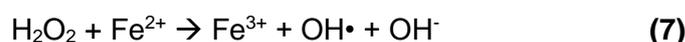
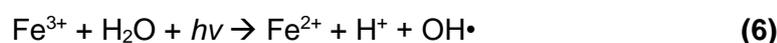


En surface, sous un rayonnement UV inférieur à 350 nm, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  se décompose pour former des radicaux hydroxyl  $\text{OH}\cdot$  (**equation 5**), un puissant oxydant (Sander, Golden et al. 2006).



#### f. Le radical hydroxyle et ses voies de production

Le radical hydroxyle peut également se former par interaction des ions fer III et des photons UV en présence d'eau (**équation 6**) (Walling 1975) ou dans le sol par interaction du peroxyde d'hydrogène et de l'ion fer III (**équation 7**) (Fenton 1884).



Nous avons vu qu'il existe de nombreux processus susceptibles de dégrader les molécules organiques en surface et dans le sol de Mars. Lasne, Noblet et al. (2016) ont défini plusieurs conditions d'oxydation à la surface de Mars, résumées et complétées dans le **Tableau 2** :

- Une couche de la surface jusqu'à 0,5 à 1 mm, très oxydée : les photons UV pénètrent dans cette couche et de nombreux radicaux peuvent s'y former, par interaction avec le fer du sol, les UV et le peroxyde d'hydrogène. Les perchlorates sont également présents et peuvent se décomposer sous action des photons UV. Les GCR pénètrent également dans cette couche.
- Une couche allant jusqu'à quelques centimètres à plusieurs centaines de mètres, moyennement oxydée, limitée par la diffusion du peroxyde d'hydrogène. L'interaction du peroxyde d'hydrogène avec les ions fer II peut produire des radicaux. Dans cette couche, les UV ne pénètrent pas mais les perchlorates sont présents, et les GCR pénètrent également jusqu'à 5 m.
- Une couche en dessous de la limite de diffusion du peroxyde d'hydrogène (quelques centimètres ou quelques centaines de mètres selon les modèles), non oxydée.

Couche	Profondeur dans le sol	Radiations	Oxydants
Atmosphère	0	UV GCR	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Couche hautement oxydée	De 0 à 0,5-1 mm	UV GCR	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Perchlorates Minéraux riches en fer
Couche moyennement oxydée	Jusqu'à quelques centimètres ou plusieurs centaines de mètres	GCR (jusqu'à quelques mètres)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Perchlorates Minéraux riches en fer
Couche non oxydée	A partir de quelques centimètres ou plusieurs centaines de mètres		

**Tableau 2.** Puits de molécules organiques dans les différentes couches de Mars : de l'atmosphère au sous-sol. Extrait et adapté de Lasne, Noblet et al. (2016).

## V. Bilan et contexte scientifique de la thèse

Au Noachien (il y a plus de 3,7 Ga), de l'eau liquide stable, alimentée par un cycle continu, existait en surface de Mars. Des lacs et des rivières étaient présents, dans lesquels la vie a peut-être pu apparaître et se développer.

Sur Terre, la vie est probablement apparue rapidement après que les conditions nécessaires soient réunies. Il a pu en être de même sur Mars, bien que le climat ait rapidement changé, laissant cette vie hypothétique à ses prémices. De nombreuses traces fossiles, témoins principalement d'une vie terrestre développée et pluricellulaire, ont été trouvées sur notre planète. La conservation rare des fossiles, d'autant plus qu'ils sont anciens et issus d'organismes primitifs, font de la recherche de traces de vie sur Mars un véritable challenge. Les traces d'une vie hypothétique, si ancienne et primitive, qui sont le plus susceptibles d'être trouvées à la surface de Mars sont des molécules organiques, et éventuellement, dans un second temps, des biosignatures et des excès énantiomériques.

La recherche de molécules organiques sur Mars a entraîné de nombreux questionnements quant à leurs apports et puits à la surface de la planète. En effet, elles sont apportées au moins par les météorites, les comètes et les micrométéorites, des sources dites « exogènes ». Dans le passé, des processus atmosphériques, hydrothermaux, et les nombreux impacts ont pu également produire des molécules organiques et enrichir le stock exogène. De plus, la vie telle que nous la connaissons est principalement constituée de molécules organiques. Si elle a existé sur Mars, ses apports doivent également être considérés.

Malgré des apports avérés et potentiels multiples, la détection de molécules carbonées par les missions *in situ* n'a pas été concluante. *Viking* et *Phoenix* ont mis en lumière la possibilité selon laquelle la méthode d'analyse instrumentale (pyrolyse) active des agents oxydants présents dans les échantillons de sol martien, entraînant la dégradation de molécules organiques indigènes à Mars, et les rendant indétectables. Il est également possible que des composés catalysent ce même type de réaction en surface. *Curiosity* a détecté dans le cratère de Gale, un ancien environnement fluvio-lacustre, des molécules organiques chlorées et soufrées, témoins de l'altération subies par celles-ci dans le sol martien.

Les molécules organiques détectées sur Mars ne sont pas représentatives de la nature et de la diversité des composés apportées par le flux exogène avéré, qui comporte des acides aminés, des bases azotées, et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Cela implique qu'elles subissent non seulement une évolution chimique (par le chlore et le soufre par exemple) mais également que certaines molécules apportées sont probablement dégradées (par photolyse ou par oxydation notamment). Il est également possible que dans les conditions martiennes, certaines molécules évoluent en de nouveaux composés, possiblement plus complexes et stables, expliquant la non-détection des composés initiaux.

L'étude des différents paramètres physico-chimiques de la planète Mars permet de mieux cerner quels processus peuvent entraîner ces évolutions. Les photons UV, les particules chargées du rayonnement cosmique et solaire (GCR et SEP), et les différents oxydants du sol martien sont autant de paramètres qui peuvent influencer la préservation des molécules organiques à la surface et dans le sol

martien. L'étude de l'évolution de molécules organiques apportées par le flux exogène dans des conditions martiennes est primordiale afin de (1) comprendre la faible diversité des composés détectés, (2) appréhender la contribution des différents paramètres dans l'évolution des molécules organiques sur Mars, (3) proposer des environnements susceptibles de préserver des composés organiques, dans lesquels les recherches devraient être prioritaires, et (4) identifier des composés stables ou métastables dans ces conditions ou des produits d'évolution de composés stables ou métastables, qui deviendront alors des cibles organiques à privilégier pour les missions *in situ* et apporteront des informations sur leur potentielle origine biologique.

Dans le cadre de ma thèse, j'ai étudié l'effet de trois paramètres environnementaux martiens sur l'évolution des molécules organiques : un acide aminé (la glycine), deux bases azotées (l'adénine et l'uracile) et un hydrocarbure aromatique polycyclique (le chrysène), tous apportés sur Mars au moins par voie exogène. Ces molécules ont été exposées à des conditions martiennes simulées en laboratoire ou en orbite basse terrestre sur la Station Spatiale Internationale. Les conditions que j'ai étudiées sont :

- Les photons ultra-violets (200-400 nm), pouvant engendrer des réactions photochimiques.
- Les minéraux riches en fer, susceptibles d'oxyder la matière organique.
- Les perchlorates, susceptibles d'oxyder et de chlorer la matière organique.

Le chapitre suivant décrira les matériels et les méthodes qui m'ont permis de mener mon projet de recherche. Il détaillera d'une part les molécules dont j'ai étudié l'évolution, et d'autre part les dispositifs expérimentaux qui m'ont permis de le faire.

# Chapitre 2 : Matériels et Méthodes : composés cibles et dispositifs de simulation de l'environnement martien

<b>I. ETUDES PRECEDENTES : ETAT DES LIEUX .....</b>	<b>87</b>
1. EVOLUTION DE MOLECULES ORGANIQUES DANS LES CONDITIONS D'EXPOSITION UV DE LA SURFACE DE MARS .....	87
2. EVOLUTION DE MOLECULES ORGANIQUES EN PRESENCE MINERAUX.....	93
3. EVOLUTION DE MOLECULES ORGANIQUES EN PRESENCE DE PERCHLORATES .....	96
4. BILAN ET LIMITES DES EXPERIENCES DE SIMULATION .....	98
<b>II. CHOIX DES MOLECULES ORGANIQUES ET CIBLES MINERALES .....</b>	<b>103</b>
1. COMPOSES ORGANIQUES ETUDIES .....	103
<i>a. Glycine</i> .....	103
<i>b. Adénine</i> .....	104
<i>c. Chrysène</i> .....	105
<i>d. Uracile</i> .....	106
2. CIBLES MINERALES .....	107
<i>a. Nontronite</i> .....	107
<i>b. Perchlorates</i> .....	109
<b>III. L'EXPERIENCE DE LABORATOIRE MOMIE .....</b>	<b>109</b>
1. DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE .....	110
<i>a. Boîte à gant</i> .....	111
<i>b. Le réacteur</i> .....	111
<i>c. Source d'irradiation</i> .....	113
Mesure du flux UV de la lampe .....	114
<i>d. Température et pression</i> .....	118
<i>e. Analyse et suivi de l'échantillon</i> .....	118
Principe de la spectroscopie IR.....	118
Application dans l'expérience MOMIE .....	119
<i>f. Analyse par spectroscopie UV</i> .....	121
2. DEROULE TYPE DE L'EXPERIENCE .....	122
<b>IV. L'EXPERIENCE EN ORBITE BASSE TERRESTRE PSS .....</b>	<b>125</b>

1.	ENVIRONNEMENT DE L'ORBITE BASSE TERRESTRE .....	125
a.	<i>Flux photonique</i> .....	125
b.	<i>Flux de particules énergétiques</i> .....	126
2.	DESCRIPTION INSTRUMENTALE .....	127
a.	<i>Plateforme expérimentale</i> .....	127
b.	<i>Supports des échantillons</i> .....	128
3.	SUIVI DES ECHANTILLONS.....	131
a.	<i>Echantillons exposés et témoins</i> .....	131
b.	<i>Analyses par spectroscopie IR</i> .....	132
c.	<i>Analyses par spectroscopie UV</i> .....	133
d.	<i>Analyses par GC-MS</i> .....	133
e.	<i>Calcul du flux de photon reçu</i> .....	134
<b>V.</b>	<b>OUTILS ET METHODES ANALYTIQUES COMPLEMENTAIRES .....</b>	<b>135</b>
1.	PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	135
a.	<i>Supports d'échantillons</i> .....	135
b.	<i>Préparation des dépôts organiques par sublimation</i> .....	136
c.	<i>Préparation des dépôts minéraux en solution</i> .....	138
d.	<i>Bilan : les différents échantillons</i> .....	140
2.	MESURE DES EPAISSEURS DES ECHANTILLONS .....	141
a.	<i>Microscopie interférométrique</i> .....	142
b.	<i>Calculs à partir de droites d'étalonnage</i> .....	143
	<i>Courbe d'étalonnage de la glycine</i> .....	144
	<i>Courbe d'étalonnage de l'adénine</i> .....	145
	<i>Courbe d'étalonnage de l'uracile</i> .....	145
	<i>Courbe d'étalonnage du chrysène</i> .....	146
3.	IDENTIFICATION DE PRODUITS FORMES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE.....	146
a.	<i>Principe de la chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC)</i> .....	146
b.	<i>Principe de la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS)</i> .....	147
c.	<i>Procédure expérimentale</i> .....	148

*Ginny*

*« The thing about growing up with Fred and George is that you sort of start thinking anything's possible if you've got enough nerve »*

*J. K. Rowling, Harry Potter and the Order of the Phoenix*

Sur Mars, différents paramètres de l'environnement de surface et du sol peuvent affecter l'évolution de la matière organique, et biaiser les détections *in situ*, comme nous l'avons largement discuté au chapitre 1. Mon travail de thèse a porté sur l'étude, via des expériences de simulation en laboratoire et en orbite basse terrestre, de l'effet de différents puits potentiels de matière organique existant sur Mars (les photons UV, les minéraux riches en fer et les perchlorates).

La première partie de ce chapitre permettra d'effectuer un état des lieux des projets et études réalisés, dans lesquels se place mon travail de thèse. Puis, je présenterai les deux expériences de simulation martienne sur lesquelles j'ai travaillé : MOMIE, une expérience de laboratoire, et EXPOSE R2, une expérience menée sur la Station Spatiale Internationale (ISS) en orbite basse terrestre. Finalement, des procédures et analyses complémentaires aux expériences ont été menées afin de compléter mon étude. Je les présenterai dans une dernière partie du chapitre.

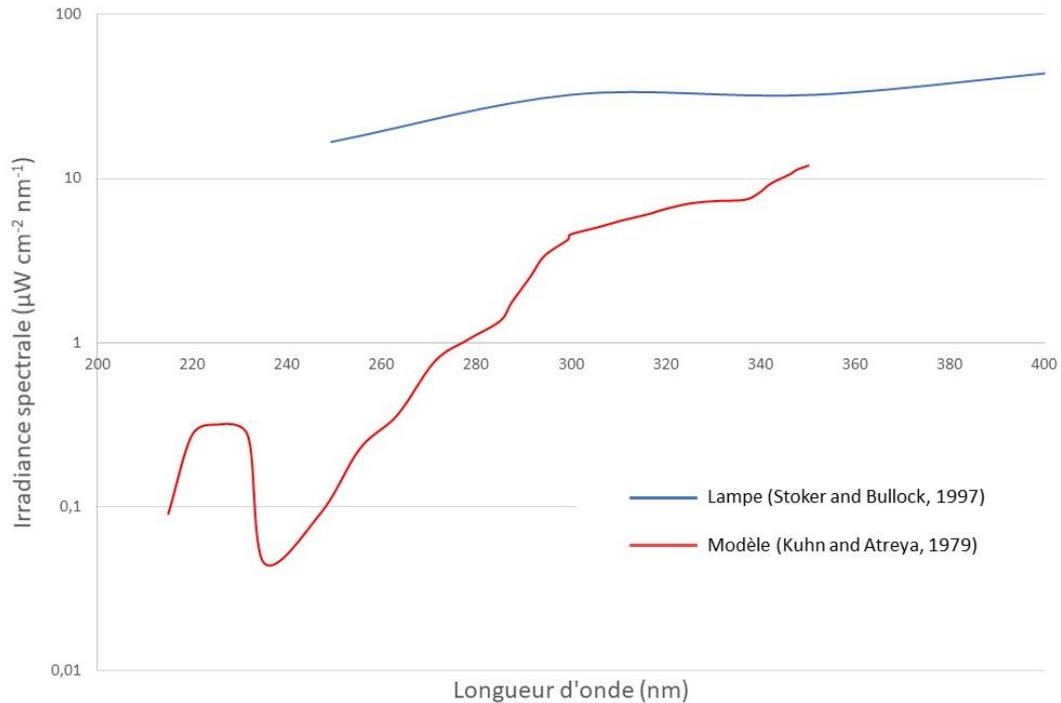
## I. Etudes précédentes : état des lieux

Parmi les paramètres susceptibles d'affecter l'évolution de molécules organiques sur Mars, le flux de photons UV arrivant en surface est plutôt bien caractérisé, via différentes simulations et mesures (Cockell, Catling et al. 2000, Patel, Zarnecki et al. 2002, Gómez-Elvira, Armiens et al. 2012, Gomez-Elvira, Armiens et al. 2013). Son effet sur l'évolution de la matière organique a également été largement étudié via des expériences en laboratoire et en orbite basse terrestre, que je présenterai dans un premier temps. Nous ferons également un état des lieux des expériences qui ont permis l'étude des minéraux riches en fer et des perchlorates, dans un second temps.

### 1. Evolution de molécules organiques dans les conditions d'exposition UV de la surface de Mars

Les premières expériences de simulation de la surface de Mars utilisaient une lampe à mercure pour reproduire les conditions radiatives : une lampe qui produit des UV autour de 254 nm principalement. Oro and Holzer (1979) ont exposé de la glycine, de l'adénine, du naphthalène et un extrait de la météorite de Murchison au rayonnement UV d'une lampe à mercure, en présence de quantités variables de dioxygène et à des températures allant de -10 à 25°C. Les auteurs considèrent alors qu'il y a des quantités relativement importantes d'oxygène sur Mars, et concluent donc que toutes ces molécules organiques se dégraderaient à la surface de Mars. Nous savons aujourd'hui que le dioxygène est minoritaire sur Mars (environ 0,13%) et que les photons UV arrivant en surface présentent une gamme de longueur d'onde allant de 190 à 400 nm. L'environnement radiatif et la composition atmosphérique simulés sont donc peu représentatifs des conditions réelles. Le taux de dégradation des molécules augmentait avec la quantité d'oxygène présent, et en l'absence d'oxygène, l'adénine et la glycine semblaient plus stables que le naphthalène et le carbone de l'extrait de Murchison sur la durée de l'expérience (100 à 400 heures).

L'utilisation d'une lampe à arc de Xénon, par Stoker and Bullock (1997), a permis de reproduire de manière plus précise le spectre reçu à la surface de Mars. Les auteurs présentent un spectre de leur lampe qui fournit des photons entre 250 et 400 nm, qui est une simulation plus correcte par rapport aux estimations du flux reçu de l'époque, établies par Kuhn and Atreya (1979) (**Figure 22**).



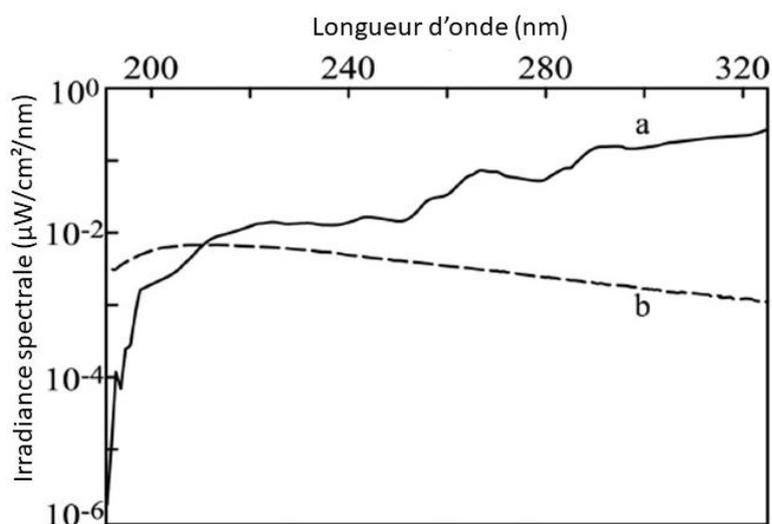
**Figure 22.** Comparaison entre le spectre calibré de la lampe UV à Xénon utilisée dans l'expérience de Stoker and Bullock (1997) et le flux UV modélisé sur Mars à cette époque par Kuhn and Atreya (1979).

L'atmosphère simulée dans cette expérience était très proche de la composition atmosphérique martienne puisqu'elle était composée à 95,59% de CO<sub>2</sub>, 4,21% d'argon, 0,11% de O<sub>2</sub> et 0,09% de CO, pour une pression totale de 100 mbar. De la glycine a été exposée à ces conditions, et dégradée à une vitesse bien plus grande que ses apports exogènes estimés. Pour cela, les auteurs ont repris les estimations du flux météoritiques de Flynn and McKay (1990) et estimé que 1% de la composition des gros fragments météoritiques et 10% des petits étaient de la matière organique. Ils ont comparé ces flux exogènes aux taux de dégradation, et ces derniers sont de 16 à 55 fois supérieurs. Les auteurs ont conclu que l'absence de détection de matière organique de *Viking* (**voir chapitre 1. III. 1.**) (Biemann, Oro et al. 1976, Biemann, Oro et al. 1977) pouvait être expliquée sans impliquer la présence d'oxydants dans le sol : ainsi aucune molécule ne subsisterait en surface de Mars, sous le rayonnement UV.

Stoker and Bullock (1997) ajoutent que la quantité de composés organiques présents dans le sol martien peut être inférieure aux limites de détection de l'instrument de *Viking*. En effet, le prototype resté au sol de *Viking* avait échoué à détecter des molécules organiques dans un sol prélevé en Antarctique contenant pourtant des microorganismes (Levin and Straat 1981). Les auteurs proposent alors la recherche de molécules organiques en profondeur, où elles sont protégées des photons UV (Stoker and Bullock 1997).

Dans la lancée de ces expériences, Yen, Kim et al. (2000) montrent la grande réactivité du sol martien en réalisant une expérience utilisant de la labradorite, un analogue de sol martien<sup>17</sup> irradiée par une lampe UV à mercure (émission autour de 254 nm) sous une atmosphère représentative de celle de Mars. Aucune molécule organique n'est présente dans l'échantillon, mais cette simple expérience montre la formation de radicaux  $O_2\bullet^-$  (ou ion superoxyde), espèce très réactive susceptible d'oxyder les molécules organiques. L'ion superoxyde peut également réagir avec la vapeur d'eau ou avec du peroxyde d'hydrogène (Encrenaz, Bézard et al. 2004) pour former le radical hydroxyle ( $OH\bullet$ ) (Yen, Kim et al. 2000).

Par la suite, Ten Kate, Garry et al. (2005) ont exposé des acides aminés (la glycine et la D-alanine) sous la forme de films solides fins sur et dans un analogue de régolithe martien (reproduisant les propriétés physique du régolites uniquement, c'est-à-dire l'absorption des photons UV). Lors des expériences, menées à une pression de  $4 \times 10^{-6}$  mbar et à température ambiante, une lampe à deutérium était utilisée, fournissant des photons UV entre 190 et 325 nm. Cette lampe permet une représentation relativement correcte de la modélisation réalisée par Patel, Zarnecki et al. (2002), avec cependant des différences importantes aux longueurs d'onde énergétiques (190-200 nm notamment, qui sont surreprésentées) et aux longueurs d'onde de faibles énergies (qui sont dans l'expérience sous représentées par rapport à la réalité), ce qui engendre la nécessité d'une extrapolation des données obtenues en laboratoire à des valeurs *in situ* (**Figure 23**). Le flux total d'énergie dans la gamme d'absorbance maximale des molécules organiques (entre 190 et 325 nm) dans l'expérience représente seulement 4% de celui reçu à la surface de Mars.



**Figure 23.** Comparaison entre **a.** la simulation de Patel, Zarnecki et al. (2002) pour l'irradiance de surface martienne à midi et à l'équateur durant l'été de l'hémisphère nord et **b.** l'irradiance spectrale calibrée de la lampe à deutérium utilisée lors de l'expérience de Ten Kate, Garry et al. (2005).

<sup>17</sup> Un analogue de sol est un sol terrestre simulant les propriétés physiques, chimiques et/ou minéralogiques du sol martien.

Les résultats ont montré que les échantillons des deux molécules étaient dégradés en quelques heures en surface du régolithe, mais pouvaient présenter des temps de demi-vie allant jusqu'à 10 millions d'années dans le régolithe. Cette dernière valeur a été calculée en considérant une atténuation du flux de photons reçu par les molécules organiques de  $10^9$ , correspondant au taux de dilution des organiques dans le régolithe. En se basant sur les molécules organiques étudiées, il apparaît en première observation que des molécules susceptibles d'être dégradées totalement en surface peuvent être préservées en profondeur, sur de longues périodes.

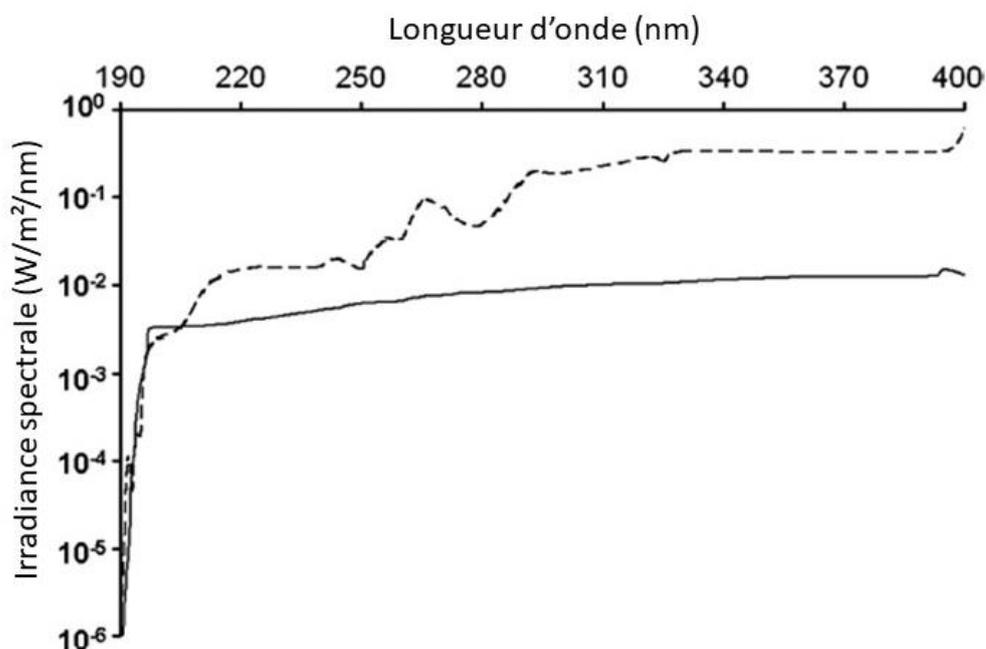
Afin de mieux cerner les paramètres influant ou non la dégradation de la matière organique, Ten Kate, Garry et al. (2006) ont également réalisé des expériences permettant de déterminer l'impact d'une atmosphère et d'une température représentatives de la surface de Mars. Pour cela, la glycine a été irradiée avec la même lampe (**Figure 23**) sous une atmosphère de  $\text{CO}_2$  (7 mbar), ainsi qu'à température ambiante et à  $-63^\circ\text{C}$ . Cette étude a permis de montrer qu'une atmosphère de  $\text{CO}_2$ , bien que plus représentative, n'a pas d'impact sur la cinétique de dégradation de la glycine. Les températures élevées, cependant, engendrent des dégradations 7 fois plus rapides. Cette étude montre donc qu'une atmosphère neutre peut être utilisée en laboratoire plutôt qu'une atmosphère de  $\text{CO}_2$ , et qu'une expérience dans des températures proches des températures de surface est bien plus pertinente quant à la détermination quantitative des temps de demi-vie des molécules organiques.

A partir de 2005, le dispositif MOMIE (pour Mars Organic Matter Irradiation and Evolution) est mis en place au LISA. Il permet l'exposition de molécules organiques aux conditions radiatives martiennes de surface, à basse température ( $-55^\circ\text{C}$ ). C'est une lampe à arc de xénon qui est utilisée dans l'expérience (**Figure 24**).

Stalport, Coll et al. (2009) ont étudié l'évolution de plusieurs acides carboxyliques (acétate d'ammonium, acide benzoïque, acide oxalique, acide phtalique, acide trimésique et acide mellitique). A l'exception de l'acide mellitique, les molécules étudiées se dégradent selon des temps de demi vie compris entre 0,8 heure (acide benzoïque) et 1192 heures (acide phtalique) dans les conditions martiennes. L'acide mellitique produit un résidu brun, produit photorésistant interprété comme étant du trianhydride d'acide mellitique, de l'acide mellitique déshydraté. Cette étude montre que des composés organiques peuvent résister aux conditions radiatives de la surface de Mars, puisque au moins l'acide mellitique semble produire un composé photostable. Une étude de Archer, Imanaka et al. (2009) a depuis montré la photorésistance et la production de trianhydride par l'acide mellitique sous irradiation UV.

Hintze, Buhler et al. (2010) ont utilisé une lampe à xénon (200-280 nm) pour irradier du phenanthrène, de l'octadecane, de l'acide octadécanoïque, du décanophenone et de l'acide benzoïque dans des conditions de température, de pression et de composition atmosphérique martienne ( $-10^\circ\text{C}$  – 6,9 mbar - 95,3% de  $\text{CO}_2$ , 2,7% de  $\text{N}_2$ , 1,7% de Ar, 0,2% de  $\text{O}_2$  et 0,03% de  $\text{H}_2\text{O}$ ). Des composés ont produit

des résidus photostables, comme le décanophénone ou l'acide benzoïque (Hintze, Buhler et al. 2010). Les nouvelles bandes d'absorbance IR détectées après exposition montrent l'addition de groupement hydroxyl (OH) et de groupements alcènes (C=C) sur les composés de base. Les résultats en spectrométrie de masse vont également dans le sens d'ajout d'oxygène sur la molécule de départ, et d'ajouts d'insaturations sur les carbones pour le décanophénone (Hintze, Buhler et al. 2010).

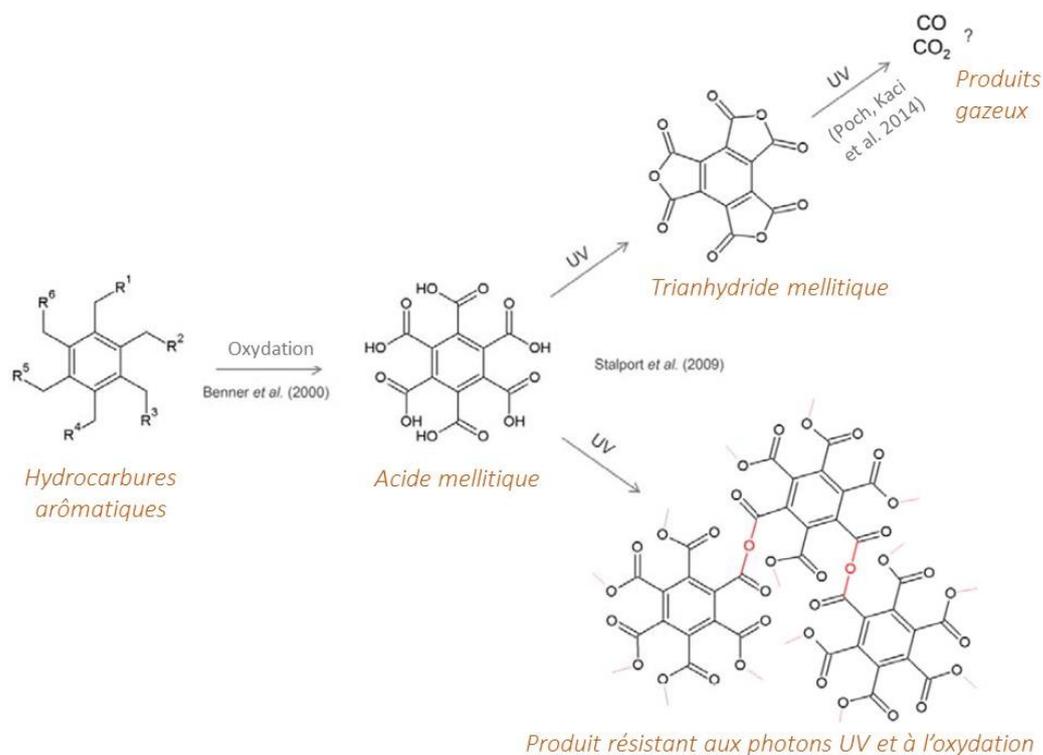


**Figure 24.** Spectre de la lampe à arc de Xénon utilisée dans MOMIE par Stalport, Coll et al. (2009) (ligne noire pleine) comparée au spectre simulé en surface de Mars à l'équateur à midi pendant l'été de l'hémisphère nord par Patel, Zarnecki et al. (2002) (ligne en pointillée). Extrait et adapté de Stalport, Coll et al. (2009).

L'expérience UVolution, menée en orbite basse terrestre à l'extérieur d'une capsule russe Foton, a permis la reproduction des conditions radiatives de Mars en orbite basse terrestre, et l'exposition d'acide  $\alpha$ -aminoisobutyrique (AIB), d'acide mellitique, d'acide phtalique et d'acide trimésique pendant 12 jours en septembre 2007 (Stalport, Guan et al. 2010). Des fenêtres en quartz permettaient de filtrer les radiations du Soleil en dessous de 200 nm, et les conditions de température et de pression n'étaient pas contrôlées (les échantillons étaient directement exposés aux conditions de l'espace). Lors de cette expérience, les molécules organiques se sont dégradées et aucun produit photostable n'a été formé. Concernant l'acide mellitique, qui avait montré la production d'un composé photostable (Stalport, Coll et al. 2009), les échantillons ont été détériorés et n'ont pas permis de confirmer la formation de ce composé lors de l'expérience UVolution (Stalport, Guan et al. 2010).

L'expérience PROCESS, également réalisée en orbite basse terrestre, à l'extérieur de la Station Spatiale Internationale (ISS) dans les conditions de température et pression de l'espace, a permis

d'étudier l'évolution de la glycine, de la sérine, de l'acide phtalique, et de l'acide mellitique, sous une fenêtre de quartz (absorption <200 nm). Les échantillons ont été exposés pendant un an et demi, de février 2008 à août 2009 (Cottin, Noblet et al. 2012, Noblet, Stalport et al. 2012). L'ensemble des échantillons solides a été totalement dégradé, rendant le calcul de leur évolution cinétique compliqué puisque seules des valeurs limites ont pu être extrapolées.



**Figure 25.** Evolution de l'acide mellitique dans les conditions radiatives et oxydatives de la surface de Mars, d'après Benner, Devine et al. (2000), Stalport, Coll et al. (2009) et Poch, Kaci et al. (2014). Extrait et adapté de Poch, Kaci et al. (2014).

Plus récemment, Poch, Kaci et al. (2014) ont publié une étude sur la glycine, l'urée, l'adénine, le chrysène, et le trianhydride mellitique (produit de l'exposition aux conditions martiennes de l'acide mellitique), testées dans le dispositif MOMIE. MOMIE, qui sera détaillé dans la partie III, permet une reproduction des conditions radiatives martiennes (200-400 nm) et des conditions de température et de pression atmosphérique de la surface (-55°C et 6 mbar). Dans ce cas, les molécules non aromatiques (glycine et urée) possèdent des temps de demi-vie inférieurs aux molécules aromatiques (adénine, chrysène et trianhydride mellitique), avec des temps inférieurs à 1000 heures pour les non-aromatiques et supérieurs pour les aromatiques. L'adénine et l'acide mellitique semblent produire de nouveaux composés : des dérivés aromatiques pour l'adénine, et des polymères d'anhydrides mellitiques pour l'acide mellitique, alors que l'anhydride mellitique, également produit par l'irradiation d'acide mellitique,

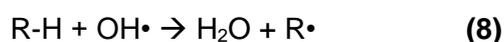
se dégrade et n'est donc pas photostable comme cela avait été suggéré par Stalport, Coll et al. (2009) (**Figure 25**). Dans le cas de l'adénine, un changement de couleur de l'échantillon (de blanc à jaunâtre) permet d'observer visuellement le changement de la nature de l'échantillon.

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le **Tableau 3**.

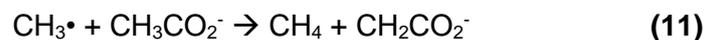
## 2. Evolution de molécules organiques en présence minéraux

L'étude des capacités de préservation des minéraux présents sur Mars est primordiale afin de mieux cibler les sols à échantillonner dans la recherche de molécules organiques et afin d'aider l'interprétation des résultats, car les molécules organiques peuvent être en interaction, ou liées chimiquement avec une phase minérale (Röling, Aerts et al. 2015). Nous avons vu dans le chapitre 1 que les minéraux riches en fer étaient susceptibles de dégrader directement ou indirectement les molécules organiques, par des réactions d'oxydation. Parmi ces minéraux, les différents oxydes de fer de la surface martiennes (formés, nous l'avons vu, durant l'Amazonien principalement), et les phyllosilicates (formés au Noachien), qui peuvent concentrer les ions métalliques dans leurs feuillets, ont été étudiés. De plus, sous l'effet des radiations UV, les minéraux, selon leur nature, peuvent influencer différemment l'évolution de la matière organique, en la protégeant (Poch, Jaber et al. 2015, Biondi, Howell et al. 2016, dos Santos, Patel et al. 2016) ou en catalysant la photolyse des molécules présentes ou la formation de nouveaux composés (Stalport, Guan et al. 2010, Shkrob, Marin et al. 2011).

Johnson and Pratt (2010) ont montré qu'en solution, la présence des ions fer II n'influçait pas la dégradation des molécules organiques. Cependant, catalysées par des photons UV, des radicaux OH• sont produits par des réactions appelées réactions de Fenton (voir **chapitre 1.IV.2.f**). Les radicaux produits peuvent oxyder la matière organique, comme indiqué dans les **équations 8 et 9**. De plus, ils ont montré que les métaux peuvent également catalyser les processus de racémisation des acides aminés, en déprotonant le carbone asymétrique (**équation 8**), formant une structure plane qui peut alors être reprotonée selon les deux conformations énantiomériques possibles. Les minéraux riches en fer peuvent ainsi jouer un rôle important dans la capacité du sol martien à ne pas préserver les excès énantiomériques (et donc d'éventuels indices de vie) dans les anciens milieux aqueux (Johnson and Pratt 2010).



Shkrob and Chemerisov (2009) et Shkrob, Chemerisov et al. (2010) ont étudié l'action de l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de la goethite (FeOOH) sous photons UV à 355 nm sur des acides carboxyliques, acides aminés et peptides. Ces molécules n'absorbent pas (ou peu) les photons à 355 nm, seuls les minéraux les absorbent. Les auteurs ont montré que des réactions de déprotonation (perte d'un proton H<sup>+</sup>, comme sur l'équation 8) et de décarboxylation (perte de CO<sub>2</sub> sur une fonction carboxyle, voir équation 10) avaient lieu, catalysées par les oxydes de fer. Ces réactions entraîneraient la production de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> (équation 11) et pourraient au moins partiellement expliquer les variations saisonnières de méthane sur Mars (Shkrob, Chemerisov et al. 2010). Les auteurs concluent que les molécules organiques testées étaient oxydées en ne laissant aucun produit résistant, rendant leur détection sur Mars improbable.



Poch, Jaber et al. (2015) ont montré que l'adénine et la glycine pouvaient être conservées par la présence de nontronite, un phyllosilicate abondant sur Mars (Mustard, Murchie et al. 2008). La structure en feuillet de la nontronite permet à ce minéral d'avoir une grande surface sur laquelle les molécules organiques peuvent être adsorbées (c'est-à-dire liées aux minéraux, par liaisons faibles ou covalentes, voir Rouquerol, Rouquerol et al. (1999) pour de plus amples descriptions). Dans leur expérience, réalisée avec l'expérience MOMIE, Poch, Jaber et al. (2015) ont irradié des molécules organiques mélangées à des grains de nontronite, avec une lampe à arc de xénon, dans des conditions de température et de pression représentatives des moyennes de la surface de Mars.

Ces expériences ont montré que la nontronite protégeait la glycine et l'adénine dans ces conditions, et que cette protection était de nature physique (absorption des photons par les minéraux) mais également liée à des interactions chimiques entre les molécules organiques et les minéraux (Poch, Jaber et al. 2015). Pour cela, les rendements quantiques de photolyse  $\phi$ , c'est-à-dire le nombre de molécules qui se dégradent par photon reçu, ont été calculées pour chaque molécule en l'absence et en présence de nontronite. La **Figure 26** montre clairement qu'en présence de nontronite, ces rendements sont diminués pour la glycine et l'adénine, bien que les barres d'erreur soient relativement larges.

L'effet des minéraux riches en fer sur la préservation des molécules organiques a également été testé en orbite basse terrestre. Lors de l'expérience UVolution, du JSC Mars-1 a été utilisé. En termes de minéralogie, de spectre de réflectance, de composition chimique, de tailles des grains, de densité, de porosité et de propriétés magnétique, le JSC Mars-1 est très proche du régolithe martien (Allen, Morris et

al. 1998). D'un point de vue minéralogie, il est constitué d'une partie cristalline avec des feldspaths et de la magnétite ainsi que de l'olivine et du pyroxène, et d'une partie amorphe. La présence de JSC Mars-1 a engendré une accélération de la dégradation des molécules organiques dans l'expérience UVolution (Stalport, Guan et al. 2010).

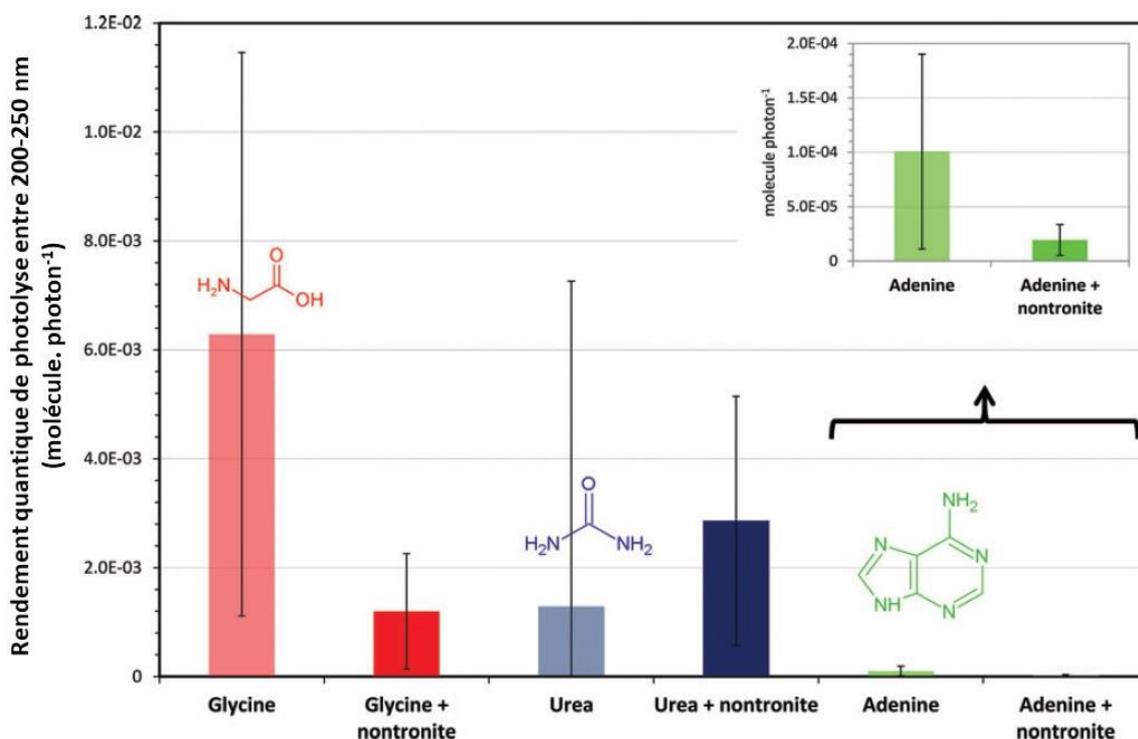
Les expériences de laboratoire et en orbite basse terrestre ont permis de mettre en avant deux faits quant aux capacités de préservation de composés organiques dans les sols martiens : (1) les oxydes de fer semblent accélérer la dégradation des molécules organiques (hématite, goethite, JSC Mars-1) et (2) les phyllosilicates (nontronite) pourraient préserver la matière organique par protection physique et chimique. Ces résultats sont d'une importance capitale dans la recherche de matière organique sur Mars puisque les échantillons prélevés *in situ* doivent cibler des sols susceptibles de préserver la matière organique. En plus des résultats de Poch, Jaber et al. (2015), il a déjà été montré que, sur Terre, les phyllosilicates étaient des milieux propices à la préservation de molécules organiques (Kennedy, Pevear et al. 2002, Ehlmann, Mustard et al. 2008).

De plus, les sols riches en sulfates formés principalement à la fin du Noachien et à l'Hespérien semblent d'intérêt majeur. Sur Terre, les sulfates préservent les molécules organiques sur de longues périodes (Aubrey, Cleaves et al. 2006). Sur Mars, des molécules organiques piégées dans des sulfates seraient protégées de l'effet des perchlorates, activé lors de la pyrolyse instrumentale qui permet l'extraction des molécules organiques (voir **chapitre 1.IV.2.c**). Les molécules organiques ne seraient pas dégradées dans les instruments de mesure *in situ*, si elles sont associées à des sulfates, et pourraient donc être détectées (François, Szopa et al. 2016).

Afin d'étudier leur évolution en conditions martiennes simulées, 25 acides aminés ont été étudiés en dopant des sols de natures différentes en molécules organiques. Les minéraux dopés sont l'augite, l'enstatite, la goethite, l'hématite, des sulfates (la jarosite et le gypse), la labradorite, des smectites (la montmorillonite, la nontronite et la saponite), la forstérite ainsi que de la lave basaltique (dos Santos, Patel et al. 2016). Les auteurs ont pu conclure que les roches contenant des smectites et des sulfates sont celles qui préservent le plus du stock d'acides aminés de départ, et sont donc les cibles à privilégier dans la recherche de molécules organiques sur Mars. L'augite, la lave basaltique, l'enstatite et l'hématite sont les minéraux préservant le moins d'acides aminés durant l'expérience (**Tableau 4**). De plus, ils notent que la dégradation des énantiomères D et L est similaire.

En mai 2018, Fornaro, Boosman et al. (2018) ont publié des résultats concernant l'évolution de nucléotides, l'AMP pour adénosine monophosphate, et l'UMP pour uridine monophosphate. Ces molécules sont des bases azotées (l'adénine et l'uracile) associées à un sucre et à un phosphate, proche des nucléotides de l'ADN (pour l'adénine) et l'ARN (pour les deux). Les auteurs ont étudié sept minéraux dopés en AMP et UMP et ont suivi l'évolution des molécules organiques dans ces différents analogues de

sol martien. Ils se sont intéressés à plusieurs minéraux ; la forstérite, la natrolite, la lizardite, la labradorite et l'antigorite, l'apatite et l'hématite, tous abondants sur Mars. Parmi ces minéraux, seuls l'apatite, la lizardite et l'antigorite n'accélèrent pas la dégradation des molécules organiques considérées. Les résultats sont résumés dans le **Tableau 4**. La variété de minéraux utilisée est pertinente afin d'aider dans le choix des futurs sites d'atterrissage des futures missions martiennes, mais également dans le choix des échantillons à prélever (Fornaro, Boosman et al. 2018).



**Figure 26.** Rendements quantiques de photolyse entre 200 et 250 nm pour la glycine, l'urée, l'adénine avec et sans nontronite, dans les conditions radiatives martiennes. Extrait de Poch, Jaber et al. (2015).

### 3. Evolution de molécules organiques en présence de perchlorates

Plusieurs études (Quinn, F.H. Martucci et al. 2013, Góbi, J Abplanalp et al. 2016, Turner, Abplanalp et al. 2016, Góbi, Zhao et al. 2018) attestent de l'importance de prendre en compte les perchlorates dans les tentatives d'estimation de la diversité et de la quantité de molécules susceptibles d'être présentes en surface ou sous surface de Mars.

Les perchlorates, à haute température (comme lors de la pyrolyse instrumentale qui permet l'analyse d'un échantillon de sol), se décomposent et provoquent l'oxydation et la chlorination des molécules organiques en présence (**équation 12 et 13**), ce qui semble expliquer les faibles quantités de détections faites *in situ* (Freissinet, Glavin et al. 2015, François, Szopa et al. 2016, Millan, Szopa et al. 2017).



Ces découvertes ouvrent la voie à la possibilité d'une action des perchlorates sur Mars, activée non pas par pyrolyse, mais par l'action des photons UV ou du rayonnement de particules chargées (GCR et SEP, rayons X secondaires), directement dans l'environnement martien.

Plusieurs études montrent que les perchlorates n'influencent pas la dégradation de molécules organiques à basse température, comme l'étude de Kolb (2009) qui a mis en solution des perchlorates avec 85 composés organiques différents, dont la glycine, l'alanine, ou l'uracile. Lors de cette expérience, les solutions ont été chauffées, afin de favoriser les réactions d'oxydation. La glycine, l'alanine et l'uracile montrent que leur dégradation n'a pas été totale, il restait respectivement 20%, 67% et 1% de l'échantillon de carbone initial. Les auteurs en ont conclu que dans des conditions plus favorables (températures basses et peu d'eau), ces molécules devraient être préservées. Les perchlorates ne semblent pas non plus affecter la survie de spores de colonies de bactéries, sous un flux UV représentatif de celui de la surface de Mars, à -10°C et sous une atmosphère de 6,9 mbar (Schuerger, Golden et al. 2012).

Cependant, d'autres travaux vont plutôt dans le sens d'une activation des perchlorates par les particules énergétiques reçues en surface de Mars (photons et GCR, ainsi que les émissions secondaires des GCR). Les GCR interagissent avec l'atmosphère ou le régolithe martiens pour former des particules secondaires énergétiques, notamment des rayons gamma ou X. Quinn, F.H. Martucci et al. (2013) ont exposé du perchlorate de calcium (de formule  $\text{Ca}_2(\text{ClO}_4)_2$ ) à des rayons gamma et ont montré que les perchlorates se décomposent en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{ClO}\cdot$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{ClO}_2$ .  $\text{ClO}\cdot$  et  $\text{O}_2$  sont des espèces réactives susceptibles d'oxyder la matière organique. Dans une étude similaire, Turner, Abplanalp et al. (2016) montrent la formation d'autres espèces réactives :  $\text{ClO}_3\cdot$  et  $\text{O}\cdot$ .

Góbi, J Abplanalp et al. (2016) ont exposée de la glycine à un flux d'électron, seule ou en présence de perchlorates de magnésium ( $\text{Mg}_2(\text{ClO}_4)_2$ ), et ont montré que le taux de dégradation de la glycine était deux fois plus important en présence de perchlorates. La dégradation est attribuée à la décarboxylation par les  $\text{O}\cdot$  très réactifs, produits par la décomposition des perchlorates sous le flux d'électrons. Les taux de productions de  $\text{CO}_2$  étaient inférieurs aux taux de dégradation de la glycine : cela montre que d'autres

processus que la dégradation engendre la disparition de la glycine, et les auteurs proposent des processus de polymérisation. La glycine formerait alors des oligomères de la forme  $(-HN-CH_2-CO-)_n$  (Góbi, J Abplanalp et al. 2016).

Finalement, la seule étude menée à ma connaissance sur l'effet du rayonnement UV sur les perchlorates a montré que des photons entre 70 et 140 nm pouvaient engendrer la production de nombreux radicaux à haute température (483 K), dans des conditions, donc, éloignées des conditions martiennes de surface. Parmi les possibles oxydants produits, on retrouve  $ClO_3$ ,  $O_2$  et  $O$  (Góbi, Zhao et al. 2018).

Les perchlorates, qui semblent avoir une importance majeure dans l'interprétation des analyses faites *in situ*, semblent également jouer un rôle majeur dans la chimie du sol martien, activés par les photons UV et les GCR qui arrivent en surface de Mars. Il est donc primordial de compléter les études précédentes et d'inclure les perchlorates dans les conditions environnementales auxquelles sont soumises les molécules organiques lors d'expériences de laboratoire et en orbite basse terrestre (Lasne, Noblet et al. 2016). De telles études permettraient une reproduction plus réaliste des conditions environnementales, et pourraient apporter des explications plus claires quant aux détections de composés organiques chlorés (Freissinet, Glavin et al. 2015).

#### 4. Bilan et limites des expériences de simulation

Le **Tableau 3** dresse le bilan des molécules organiques étudiées en conditions de radiations UV martiennes simulées. Ces diverses expériences de laboratoire montrent que la plupart des molécules se dégradent dans les conditions martiennes radiatives (plus intensément pour les composés non aromatiques), et que certaines molécules produisent de nouveaux composés, rarement identifiés et parfois photostables. Déterminer des composés ou des produits photorésistants est d'une pertinence incontestable dans la recherche de molécules organiques sur Mars, car les milieux les plus accessibles restent exposés aux UV (la surface et le proche sous-sol). Les molécules organiques photostables déterminées en laboratoire ou en orbite basse terrestre doivent donc être des cibles pour les missions *in situ*. De plus, ces expériences montrent que les radiations UV peuvent provoquer la dégradation directe des molécules organiques mais également participer à la dégradation indirecte des molécules organiques en catalysant la production de radicaux (Yen, Kim et al. 2000).

L'**annexe 1** détaille les formules chimiques des molécules organiques citées, et l'**annexe 2** les formules chimiques des phases minérales citées.

Cible organique	Cible minérale	Temps de demi-vie (h)	Rendement quantique de photodissociation (molécule.photon <sup>-1</sup> )	Produits	Références
Glycine	-	N. D.	N. D.	Acide glycolique, CO, CO <sub>2</sub>	Oro et Holzer (1979)
	-	N. D.	1,46 ± 1 10 <sup>-6</sup>	Méthane, éthane, éthylène	Stoker et Bullock (1997) et Stoker <i>et al.</i> (1989)
	-	17 - 27	N. D.	N. D.	ten Kate <i>et al.</i> (2005)
	-	~250	N. D.	N. D.	ten Kate <i>et al.</i> (2006)
	-	241 - 493	N. D.	N. D.	Stalport <i>et al.</i> (2008)
	-	N. D.	N. D.	Méthane	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
	-	50 - 52	N. D.	N. D.	Noblet <i>et al.</i> (2012)
	-	70 - 980	0,9 - 16,6 10 <sup>-3</sup>	H <sub>2</sub> O, amide?	Poch <i>et al.</i> (2015)
	Nontronite	N. D.	0,03 - 2,3 10 <sup>-3</sup>	H <sub>2</sub> O, amide?	Poch <i>et al.</i> (2014)
Alanine	-	2 - 4	N. D.	N. D.	ten Kate <i>et al.</i> (2005)
Sérine	-	63-85	N. D.	N. D.	Noblet <i>et al.</i> (2012)
Tryptophane	-	N. D.	N. D.	Résidu brun non identifié, CO <sub>2</sub> , CO, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O et autres	Archer (2010)
	SiO <sub>2</sub>			Résidu brun non identifié, H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , CHO et autres	Archer (2010)
Acide amino-isobutyrique (AIB)	-	44 - 1062	N. D.	N. D.	Stalport <i>et al.</i> (2010)
	-	N. D.	N. D.	Méthane	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
	JSC Mars-1	326 - 960	N. D.	N. D.	Stalport <i>et al.</i> (2010)
UMP	-	850 ± 19	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
	Forstérite	~ 3,6 10 <sup>5</sup>	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
	Natrolite	~ 2,4 10 <sup>5</sup>	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
	Antigorite	~ 2,4 10 <sup>5</sup>	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
	Lizardite	~ 1,2 10 <sup>6</sup>	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
	Labradorite	~ 1,44 10 <sup>5</sup>	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
	Apatite	~ 7,2 10 <sup>5</sup>	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
	Hématite	~ 4,8 10 <sup>5</sup>	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
Adénine	-	N. D.	N. D.	-	Oro et Holzer (1979)
	-	N. D.	N. D.	Méthane	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
	-	90 - 7860	1 ± 0,9 10 <sup>-4</sup>	NH <sub>2</sub> , R-CN/R-NC, -GC=C-C=N-	Poch <i>et al.</i> (2014)
	Nontronite	N. D.	2,0 ± 1,4 10 <sup>-5</sup>	NH <sub>2</sub> , R-CN/R-NC, -GC=C-C=N-	Poch <i>et al.</i> (2015)
ATP	-	~542	N. D.	Adénosine diphosphate	Schuerger <i>et al.</i> (2008)
	-	N. D.	N. D.	Méthane	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
AMP	-	648 ± 48	N. D.	N. D.	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
	Forstérite	~ 2,4 10 <sup>5</sup>	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
	Natrolite	~ 7,2 10 <sup>4</sup>	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
	Antigorite	~ 7,2 10 <sup>5</sup>	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
	Lizardite	~ 9,6 10 <sup>5</sup>	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
	Labradorite	~ 7,2 10 <sup>4</sup>	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
	Apatite	~ 4,8 10 <sup>6</sup>	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
	Hématite	~ 3,6 10 <sup>5</sup>	N. D.	N. D.	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
ADN	-	N. D.	N. D.	Méthane	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
Octadécane	-	N. D.	N. D.	Méthane	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
Acide octadécanoïque	-	N. D.	N. D.	Méthane	Schuerger <i>et al.</i> (2011)

Décanophénone	-	N. D.	N. D.	Résidu jaunâtre non identifié	Hintze <i>et al.</i> (2010)
Acide oxalique	-	N. D.	N. D.	Addition d'un ou deux O (-OH notamment), insaturations C=C?	Hintze <i>et al.</i> (2010)
Acide benzoïque	-	1,27 - 2,20	N. D.	N. D.	Stalport <i>et al.</i> (2009)
	-	0,67 - 0,88	N. D.	N. D.	Stalport <i>et al.</i> (2009)
	-	N. D.	N. D.	Addition d'un ou de deux O	Hintze <i>et al.</i> (2010)
	-	N. D.	N. D.	Méthane	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
Acide phtalique	SiO <sub>2</sub>	N. D.	N. D.	Résidu brun non identifié, H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , CHO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> et autres	Archer (2010)
	-	218 - 925	N. D.	N. D.	Stalport <i>et al.</i> (2009)
	-	N. D.	N. D.	Résidu brun non identifié, H <sub>2</sub> O, CO, C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	Archer (2010)
	-	N. D.	N. D.	Méthane	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
	-	144 - 152	N. D.	N. D.	Noblet <i>et al.</i> (2012)
Acide 3,5-dinitrobenzoïque	JSC Mars-1	442 - 570	N. D.	N. D.	Stalport <i>et al.</i> (2010)
Acide 1,2,4-benzène tricarboxylique	SiO <sub>2</sub>	N. D.	N. D.	Résidu brun non identifié, H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, NO et autres	Archer (2010)
Acide trimésique	-	N. D.	N. D.	Résidu brun non identifié, H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> et autres	Archer (2010)
Acide méllitique	-	122-317	N. D.	N. D.	Stalport <i>et al.</i> (2010)
	-	~40	N. D.	Résidu brun : trianhydride ou hétéropolymère photorésistant	Stalport <i>et al.</i> (2009)
	-	19-169	N. D.	Résidu brun : trianhydride ou hétéropolymère photorésistant, H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> et autres	Stalport <i>et al.</i> (2010)
	-	N. D.	N. D.	Résidu brun : trianhydride ou hétéropolymère photorésistant	Archer (2010)
	JSC Mars-1	N. D.	N. D.	Produit non identifié, non photostable?	Stalport <i>et al.</i> (2010)
	SiO <sub>2</sub>	N. D.	N. D.	Résidu brun : trianhydride ou hétéropolymère photorésistant, H <sub>2</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> et autres	Archer (2010)
Acétate d'ammonium	-	255 - 371	N. D.	N. D.	Stalport (2007)
Trianhydride mellitique	-	180 - 1380	4,7 ± 24 10 <sup>-5</sup>	CO, CO <sub>2</sub>	Poch <i>et al.</i> (2014)
Naphtalène	-	N. D.	N. D.	Résidu jaunâtre non identifié, n-butène, cyclohexane	Oro et Holzer (1979)
Phénanthrène	-	N. D.	N. D.	Résidu jaunâtre non identifié	Hintze <i>et al.</i> (2010)
Anthracène	-	~ 29	N. D.	N. D.	Dartnell <i>et al.</i> (2012)
Pérylène	-	~ 60	N. D.	N. D.	Dartnell <i>et al.</i> (2012)
Chrysène	-	290 - 2270	4,9 ± 4,1 10 <sup>-5</sup>	N. D.	Poch <i>et al.</i> (2014)
Pyrène	-	N. D.	N. D.	Méthane	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
	-	~ 60	N. D.	N. D.	Dartnell <i>et al.</i> (2012)

Décaphénone	-	N. D.	N. D.	Addition d'un ou deux O (-OH notamment), insaturations C=C?	Hintze <i>et al.</i> (2010)
Diploptène	-	87 - 139	N. D.	N. D.	Stalport (2007)
Glucose	-	N. D.	N. D.	Méthane	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
Matière organique chondritique (Murchison)	-	N. D.	N. D.	Méthane	Schuerger <i>et al.</i> (2012)
					Keppler <i>et al.</i> (2012)
Kérogène	-	N. D.	N. D.	Méthane	Schuerger <i>et al.</i> (2011)
Urée	-	70 - 1060	$1,3 \pm 6 \cdot 10^{-3}$	OCN <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Poch <i>et al.</i> (2014)
	Nontronite	N. D.	$2,9 \pm 2,3 \cdot 10^{-3}$	OCN <sup>-</sup> , O=C=N-H?	Poch <i>et al.</i> (2015)

**Tableau 3.** Bilan des cibles organiques associées ou non à une matrice minérale et étudiées dans le cadre de la stabilité et de l'évolution des molécules organiques dans des conditions radiatives UV de la surface de Mars. Ce tableau a été adapté et complété à partir des travaux de Poch (2013). N. D. : Non déterminé.

Cible minérale	Sous-famille	Effet	Références
Oxydes de fer	Hématite	Catalyse de la dégradation	Johnson and Pratt (2010)
		Catalyse de la dégradation	Shkrob and Chemerisov (2009)
			Shkrob <i>et al.</i> (2010)
			dos Santos <i>et al.</i> (2016)
	Goethite	Catalyse de la dégradation	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
			Shkrob and Chemerisov (2009)
Shkrob <i>et al.</i> (2010)			
Smectites	Nontronite	Protection physique et chimique	Poch <i>et al.</i> (2015)
		Protection	dos Santos <i>et al.</i> (2016)
	Montmorillonite	Protection	dos Santos <i>et al.</i> (2016)
	Saponite	Protection	dos Santos <i>et al.</i> (2016)
JSC Mars 1		Catalyse de la dégradation	Stalport <i>et al.</i> (2010)
Sulfates		Protection	dos Santos <i>et al.</i> (2016)
	Jarosite	Protection	dos Santos <i>et al.</i> (2016)
	Gypse	Protection	dos Santos <i>et al.</i> (2016)
Apatite		Protection au moins physique	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
Lizardite		Protection au moins physique	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
Labradorite		Catalyse de la dégradation	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
Serpentine	Antigorite	Protection au moins physique	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
Natrolite		Catalyse de la dégradation	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
Forsterite		Catalyse de la dégradation	Fornaro <i>et al.</i> (2018)
Enstatite		Catalyse de la dégradation	dos Santos <i>et al.</i> (2016)
Augite		Catalyse de la dégradation	dos Santos <i>et al.</i> (2016)
Lave basaltique		Catalyse de la dégradation	dos Santos <i>et al.</i> (2016)

**Tableau 4.** Bilan des cibles minérales étudiées et de leur effet sur la préservation de la matière organique dans des conditions martiennes simulées.

De plus, la prise en compte des phases minérales pouvant apporter une protection physique aux molécules organiques sur Mars et/ou pouvant interagir chimiquement avec celles-ci, est d'une importance capitale. En effet, ces phases minérales peuvent avoir un effet protecteur mais tout aussi bien catalyser la dégradation ou l'évolution de la matière organique, comme nous l'avons vu. Le **Tableau 4** reprend les différents minéraux étudiés et leur effet sur la préservation de la matière organique.

Ces expériences de laboratoire et en orbite basse terrestre menées présentent des limites. En effet, les échantillons organiques ne sont pas quantitativement représentatifs des conditions martiennes, comme les films solides de quelques centaines de nanomètres préparés par Poch, Kaci et al. (2014), dans lesquels les molécules organiques vont pouvoir réagir entre elles assez facilement. Dans la réalité, les molécules seront probablement plus isolées les unes des autres, minimisant ces réactions. Les quantités de composés organiques apportées par les météorites est relativement faible (à l'échelle de la partie par million pour les acides aminés dans Murchison par exemple), et elle sera encore réduite par les conditions de surface qui les altèrent et les dégradent, minimisant les réactions possibles entre elles. Se placer en excès de molécules lors de ces expériences permet donc d'observer l'évolution de molécules organiques et d'en tirer des données cinétiques mais l'épaisseur (optique notamment) des échantillons doit être prise en compte lors de l'extrapolation des valeurs extraites à celles sur Mars.

Nous avons également vu que la reproduction du flux de la surface de Mars était assez difficile. Bien que le flux de la lampe utilisée dans MOMIE (**Figure 24**) soit très proche qualitativement du flux modélisé en surface de Mars (Patel, Zarnecki et al. 2002), des différences subsistent en terme de répartition de l'énergie reçue aux différentes longueurs d'onde. Ces différences peuvent s'avérer d'influence capitale, notamment pour les molécules organiques qui absorbent majoritairement à des longueurs d'onde sous ou surreprésentées dans l'expérience, et dont l'évolution sera donc fortement biaisée. Il faut donc également prendre en compte ce paramètre lors de l'extrapolation aux valeurs des données cinétiques sur Mars.

Dans la lignée de ces expériences, j'ai travaillé sur deux expériences de simulation des conditions martiennes de surface. Une expérience de laboratoire : MOMIE, pour Mars Organic Matter Irradiation and Evolution, et une expérience en orbite basse terrestre sur la Station Spatiale Internationale (ISS), EXPOSE R2. La partie suivante présentera les différentes cibles organiques et minérales utilisées dans les expériences MOMIE et EXPOSE R2, puis ces dernières seront décrites.

## II. Choix des molécules organiques et cibles minérales

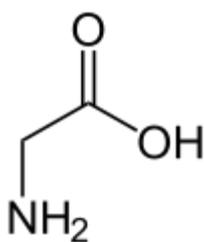
Dans la suite des expériences présentées dans la partie précédente, mes travaux de thèse ont permis d'étudier l'évolution de quatre molécules organiques dans des conditions martiennes simulées.

- Un acide aminé : **la glycine**.
- Une base azotée purine : **l'adénine**.
- Un hydrocarbure aromatique : **le chrysène**.
- Une base azotée pyrimidique : **l'uracile**.

### 1. Composés organiques étudiés

#### a. Glycine

La glycine est un acide aminé de formule brute  $C_2H_5NO_2$ . C'est le plus simple des acides aminés qui constituent les protéines du vivant (ce n'est pas une molécule chirale contrairement aux autres acides aminés protéiques) (**Figure 27**).



**Figure 27.** Structure moléculaire de la glycine.

La glycine est l'acide aminé le plus abondant extrait de la matière organique soluble des météorites. Dans les chondrites carbonées Orgueil et Murchison, la glycine a des concentrations de 0,7  $\mu\text{g/g}$  (Ehrenfreund, Glavin et al. 2001) et 3,4  $\mu\text{g/g}$  (Sephton 2002), respectivement. Dans deux chondrites carbonées appelées GRA95229 et LAP02342, sa concentration est de 38 et 411  $\mu\text{g/g}$  (Pizzarello and Holmes 2009). Dans les IDP et en particulier les micrométéorites ultracarbonnées, la glycine a été

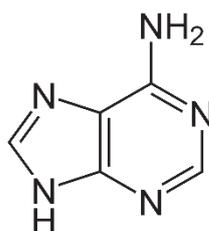
détectée à une concentration allant jusqu'à 260 ppm par Brinton, Engrand et al. (1998). De plus, les missions Stardust et Rosetta ont montré que de la glycine était présente dans les queues des comètes, et donc possiblement en plus importantes quantités dans leurs noyaux (Elsila, Glavin et al. 2009, Altwegg, Balsiger et al. 2016). La glycine peut être synthétisée dans certaines conditions atmosphériques et dans les circulations hydrothermales (Miller 1953, Aubrey, Cleaves et al. 2009), et des voies de formation par impact météoritique ont été proposées et simulées (Furukawa, Sekine et al. 2008, Goldman, Reed et al. 2010, Furukawa, Nakazawa et al. 2015).

L'évolution de la glycine en conditions radiatives martiennes simulées en laboratoire a été largement étudiée (Oro and Holzer 1979, Stoker and Bullock 1997, Ten Kate, Garry et al. 2005, Stalport, Coll et al. 2008, Poch, Kaci et al. 2014). Elle a également été étudiée en orbite basse (Noblet, Stalport et al. 2012). C'est également le cas en présence de nontronite (Poch, Jaber et al. 2015) et sous un flux d'électrons en présence de perchlorates (Góbi, J Abplanalp et al. 2016).

Ces nombreuses études permettront d'effectuer des comparaisons avec les résultats obtenus de glycine exposée aux conditions radiatives martiennes en orbite basse en présence de nontronite.

## b. Adénine

L'adénine est une base azotée purine, une molécule hétérocyclique azotée, de formule brute  $C_5H_5N_5$ , présente dans les acides nucléiques ARN et ADN dans le vivant (**Figure 28**).



**Figure 28.** Structure moléculaire de l'adénine.

L'adénine est présente dans les météorites. Callahan, Smith et al. (2011) ont étudié 12 chondrites carbonées : 11 contenaient l'adénine. De plus, dans la météorite de Murchison, les bases azotées (adénine, cytosine, guanine, thymine et uracile) étaient toutes présentes, à une concentration globale de 1,3 µg/g.

Nam, Nam et al. (2018) ont pu en synthétiser abiotiquement (ainsi que toutes les bases azotées

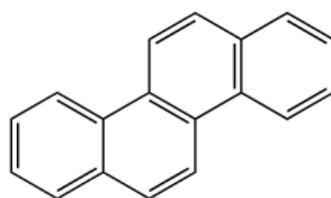
de l'ARN) dans des gouttelettes en présence de  $Mg^{2+}$ , jouant le rôle de catalyseur, montrant des voies de formation abiotiques simples pour ces molécules.

Des études théoriques ont montré que l'adénine présente des propriétés de photostabilité dans l'UV (Perun, Sobolewski et al. 2005, Barbatti and Ullrich 2011). C'est, de plus, une molécule aromatique et nous avons vu dans la partie précédente que les molécules aromatiques semblent plus photorésistantes. Elle a été étudiée par Poch, Kaci et al. (2014) et Poch, Jaber et al. (2015) dans l'expérience de laboratoire MOMIE, seule et en présence de nontronite. Plus tôt, elle avait également été étudiée par Oró and Holzer (1979).

### c. Chrysène

Le chrysène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) de formule brute  $C_{18}H_{12}$ . Il est formé de quatre noyaux benzéniques (**Figure 29**).

Les hydrocarbures aromatiques sont abondants dans les météorites : ils peuvent représenter jusqu'à 80% en masse de la matière organique soluble des chondrites carbonées (Botta, Glavin et al. 2002). Dans la météorite de Murchison, ils sont présents dans des concentrations de 15 à 28  $\mu\text{g/g}$  (Pering and Ponnampertuma 1971). La partie insoluble des météorites pourrait également se présenter sous la forme de composés aromatiques à plusieurs cycles (Derenne and Robert 2010).



**Figure 29.** Structure moléculaire du chrysène.

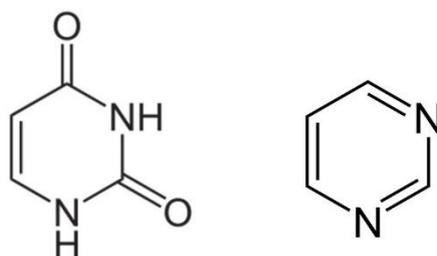
Ces HAP sont, de plus, largement détectés dans le milieu interstellaire (Salama 2008) ainsi que dans les micrométéorites (Pizzarello, Cooper et al. 2006). Ils ne sont pas présents dans le vivant mais peuvent être des produits de décomposition de matière organique d'origine biotique ou abiotique (Abdel-Shafy and Mansour 2016).

Le chrysène est une molécule organique intéressante de par son ubiquité dans l'Univers et le système solaire : ses apports sur Mars sont donc probablement relativement importants. Cependant, la

détection de chrysène sur Mars ne pourrait en aucun cas servir la quête de traces de vie passée sur Mars. Son intérêt réside dans l'étude de l'évolution d'une molécule organique abiotique abondante en surface de Mars, qui permet donc une évaluation de l'effet des différents paramètres environnementaux.

#### d. Uracile

L'uracile est une base azotée pyrimidique, un hétérocycle, présente dans l'ARN dans le vivant. Sa formule brute est  $C_4H_4N_2O_2$  (**Figure 30**).



**Figure 30.** Structure moléculaire de l'uracile (à gauche) et de la pyrimidine (à droite).

L'uracile a été détecté dans les météorites (Stoks and Schwartz 1979, Stoks and Schwartz 1981, Martins, Botta et al. 2008), notamment dans les météorites d'Orgueil (73 ng/g), de Murray (63 ng/g) et de Murchison (37ng/g) (Stoks and Schwartz 1979).

Les HAP et les HAP azotés sont abondants dans le milieu interstellaire (Puget and Léger 1989). Il est possible que des bases azotées comme les pyrimidines se soient formées à partir de ces composés, par incorporation d'espèces azotés dans les composés aromatiques (Ricca, Bauschlicher et al. 2001) et aient condensé sur les grains des nuages moléculaires denses. De plus, des voies de formation d'uracile dans les milieux interstellaires et cométaires, à partir de pyrimidine (**Figure 30**), issues d'expériences en laboratoire, ont été proposées. En effet, des expériences avec de la glace d'eau et d'ammoniac contenant de la pyrimidine dans les conditions radiatives du milieu interplanétaire ont engendrées la formation d'uracile, ce qui suggère une voie de formation abiotique dans ces milieux (Nuevo, Milam et al. 2009, Nuevo, Milam et al. 2012). Une étude complémentaire montre également que l'uracile pourrait être préservé dans le milieu interstellaire et cométaire, et pourrait donc être transporté intact sur les corps du système solaire tel que Mars (Nuevo, Chen et al. 2014).

De plus, les bases azotées pyrimidines exposées à des photons UV sont capables de polymériser. En effet, des dimères de thymine et d'uracile ont été formés en irradiant de l'ADN et de l'ARN de photons UV (Blackburn and Davies 1966). Ces polymères, s'ils se forment dans les conditions cométaires et/ou

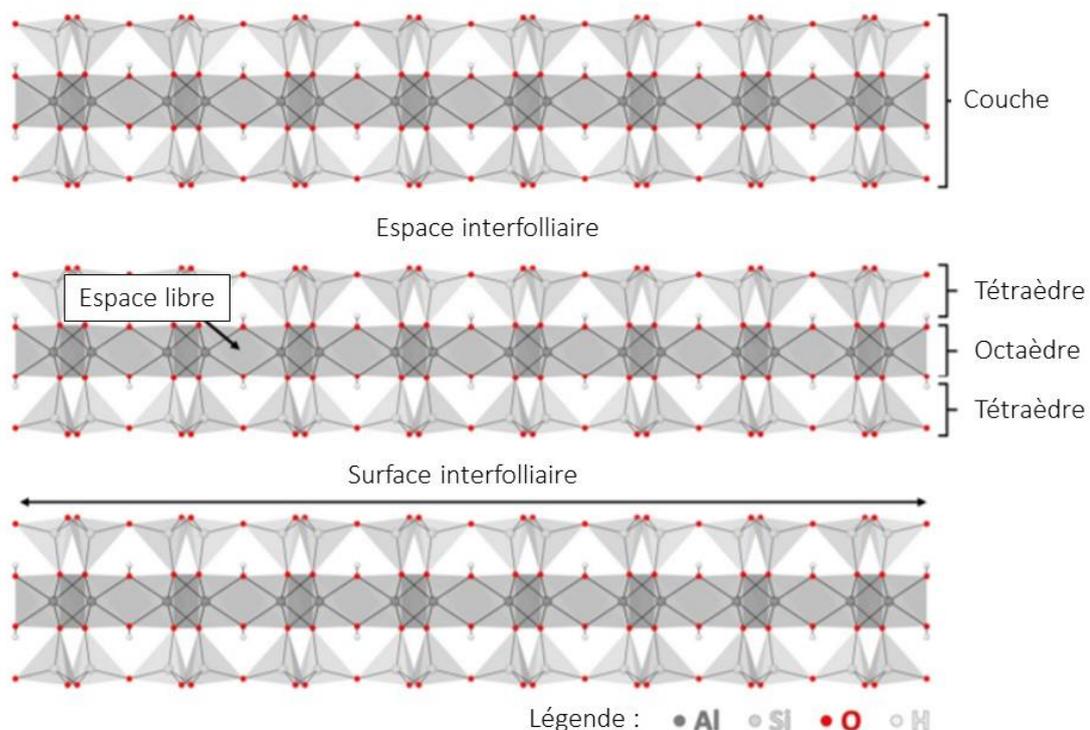
martiennes, pourraient être des candidats intéressants de composés photostables à rechercher à la surface de Mars.

## 2. Cibles minérales

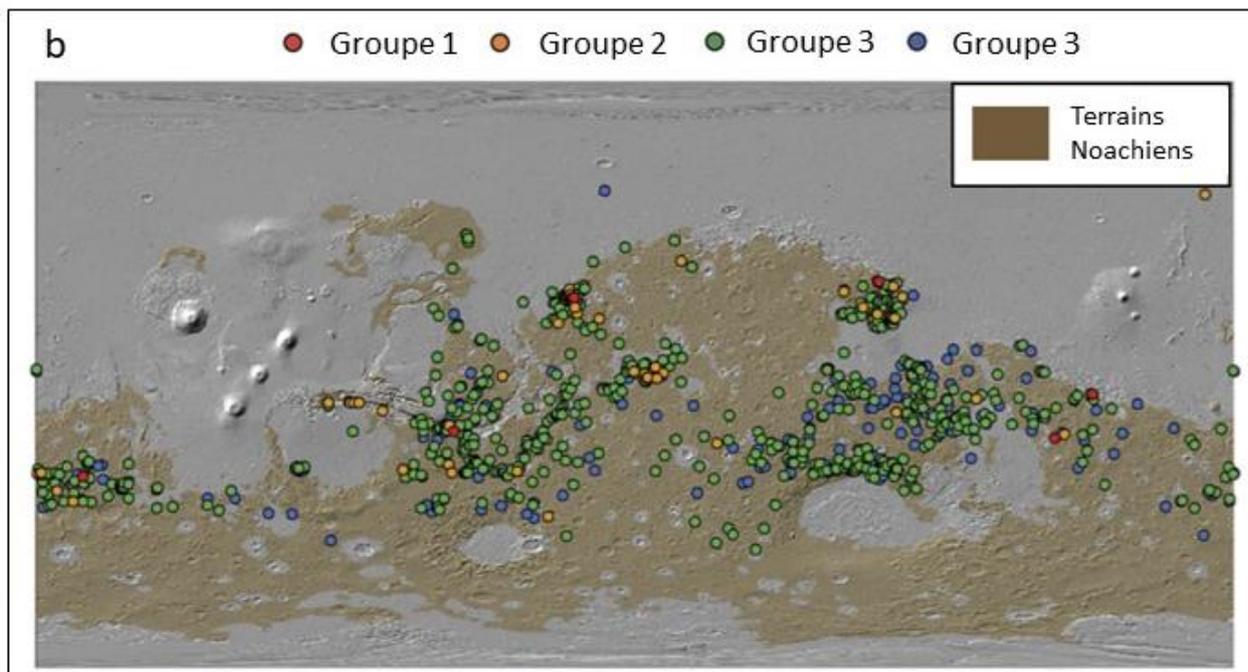
Nous avons vu que certains composés minéraux sont susceptibles d'affecter l'évolution de molécules organiques sur Mars. Pour cette raison, j'ai choisi d'étudier l'effet de la nontronite, un phyllosilicate, et des ions perchlorates ( $\text{ClO}_4^-$ ) sur l'évolution des molécules organiques.

### a. Nontronite

La nontronite est un phyllosilicate de la famille des smectites, d'aspect verdâtre (**Figure 32a**). Sa formule brute est  $\text{Na}_{0,3}\text{FeIII}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Les smectites possèdent des feuillets, chacun formé par deux couches moléculaires tétraédriques (géométrie autour d'un atome d'aluminium ou de silicium), liées par une monocouche de cations octaédriques (le fer III par exemple, pour la nontronite qui est riche en fer). Entre chaque feuillet, un espace appelé espace interfoliaire existe, dans lequel peuvent s'insérer des molécules organiques notamment (**Figure 31**).



**Figure 31.** Structure en feuillets des smectites, d'après Lavikainen (2016)



**Figure 32.** *a.* aspect de la nontronite, un phyllosilicate de la famille des smectites. *b.* détections de smectite sur Mars, principalement sur les terrains Noachien (en marron). Les différents groupes de détection dépendent de la richesse en fer de la smectite, avec le groupe 1 (rouge) ayant la plus grande contenance en fer ( $FeO/MgO > 30\%$ ) et le groupe 4 la plus petite ( $FeO/MgO < 2\%$ ). Extrait de Michalski, Cuadros et al. (2015).

Les phyllosilicates riches en fer sont les minéraux hydratés exposés les plus détectés sur Mars (Carter, Poulet et al. 2013). Ils se sont formés principalement au Noachien (Bibring, Langevin et al. 2006,

Carter, Poulet et al. 2013) (**Figure 32b**). Leur structure en feuillets (**Figure 31**) permet une protection des molécules insérées contre l'environnement extérieur, une protection physique mais également chimique, puisque les feuillets permettent l'existence d'une grande surface minérale sur laquelle les molécules organiques peuvent se lier chimiquement (liaisons faibles ou covalentes).

Poch, Jaber et al. (2015) ont étudié l'effet de la nontronite sur l'évolution de molécules organiques dans des conditions radiatives de la proche surface de Mars, reproduites en laboratoire, et ont montré que ce minéral semblait aider la préservation des molécules organiques. Dans leurs expériences, les échantillons ont été préparés en solution et ont permis de produire des dépôts de grains de nontronite de quelques micromètres mélangés à des molécules organiques. Le mélange en solution des minéraux et des molécules organiques permet aux molécules de s'insérer dans les feuillets des phyllosilicates. Cela simulerait le piégeage des composés organiques au moment de la formation, en solution aqueuse, de la nontronite. Dans le cadre de mes travaux de thèse, les échantillons de molécules organiques sont déposés sous un dépôt de nontronite, afin de simuler les apports organiques au cours des temps géologiques sur des terrains de nontronite déjà formés, puis l'enfouissement de ces molécules organiques sous quelques micromètres de sol. Cela sera plus largement discuté dans la partie dédiée à la préparation des échantillons, dans ce même chapitre.

## **b. Perchlorates**

Dans le chapitre 1, partie **IV.2.c.**, nous avons vu que les perchlorates sont des facteurs d'oxydation possibles pour les molécules organiques sur Mars, s'ils sont activés (par les photons UV ou les GCR notamment) et qu'ils semblent répartis globalement sur la surface martienne. Le biais qu'ils apportent sur les analyses de recherche de matière organique par pyrolyse d'échantillons de sol faites *in situ* ont également été mentionnées. Pour ces trois raisons : (1) leurs effets oxydants possiblement activés en surface de Mars, (2) leur répartition globale sur Mars et (3) les biais qu'ils apportent dans les analyses *in situ*, j'ai souhaité étudier leur impact sur l'évolution de la matière organique à la surface de Mars.

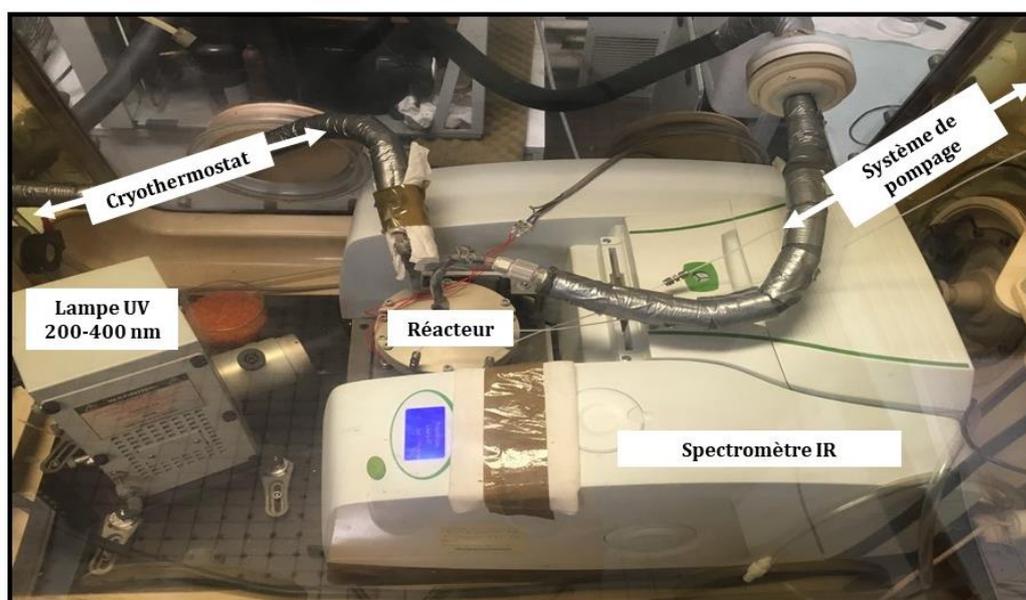
## **III. L'expérience de laboratoire MOMIE**

MOMIE est une expérience de laboratoire développée depuis 2005 au LISA, destinée à reproduire les conditions de la surface de Mars, afin d'étudier l'évolution des molécules organiques qui y sont soumises. L'un de ses objectifs est l'accompagnement des missions *in situ* actuelles (MSL) et futures (ExoMars 2020), dans lesquelles le LISA est impliqué.

Dans le chapitre 1, les paramètres susceptibles d'affecter la préservation des molécules organiques sur Mars ont été présentés : photons UV, GCR, perchlorates, minéraux riches en fer, et radicaux. De plus, nous avons vu que la température (froide) de la surface et la quasi-absence d'eau liquide semblaient être favorables à une faible inertie chimique. Certains phyllosilicates sont également susceptibles de préserver dans leurs feuillets des molécules organiques. L'expérience de laboratoire permet de reproduire les conditions de température et de pression de la surface de Mars ainsi que de soumettre des molécules organiques préalablement préparées aux conditions citées ci-dessus.

## 1. Description de l'expérience

L'expérience MOMIE (**Figure 33**) est composée d'un réacteur dans lequel les conditions martiennes sont reproduites. Un cryothermostat et un système de pompage permettent de reproduire les conditions de température et de pression martienne dans le réacteur. Une lampe générant des photons UV entre 200 et 400 nm reproduit les conditions radiatives UV de surface. Finalement, un spectromètre IR permet d'analyser les échantillons de molécules organiques présents dans le réacteur afin de suivre leur évolution *in situ* (i. e. sans sortir l'échantillon des conditions martiennes simulées). La **Figure 34** est un schéma de l'expérience vue de haut. Une boîte à gant isole l'expérience de l'atmosphère extérieure.



**Figure 33.** Photographie de l'expérience MOMIE et de ses différents éléments : une lampe UV, un cryothermostat, un système de pompage, un réacteur contenant l'échantillon et un spectromètre IR. Crédits : Naila Chaouche.

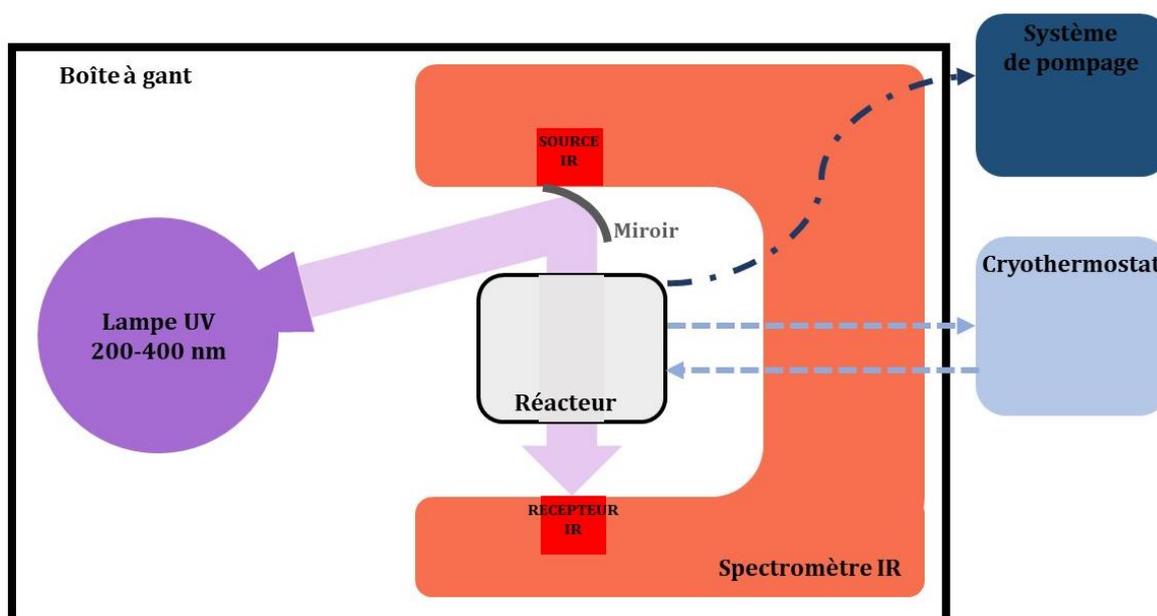


Figure 34. Schéma de l'expérience de laboratoire MOMIE.

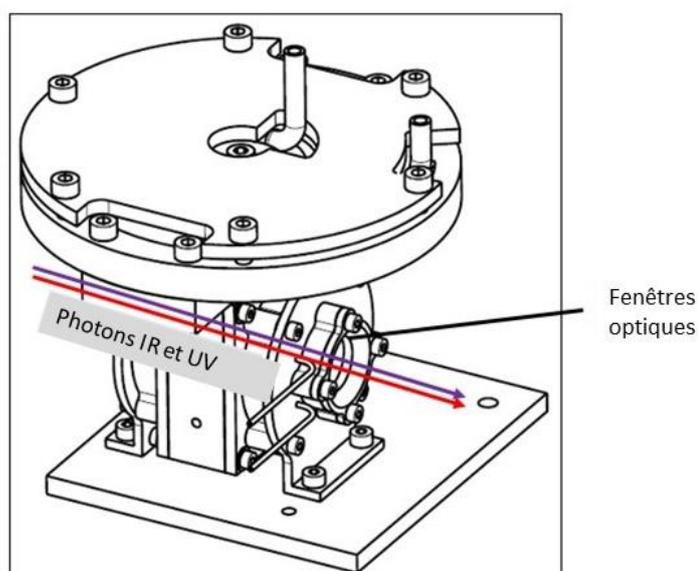
#### a. Boîte à gant

L'expérience MOMIE est constituée d'une boîte à gant dans laquelle sont installés la lampe UV, le spectromètre IR et le réacteur. Cette boîte à gant permet d'isoler l'expérience de l'air extérieur. La boîte à gant est purgée au diazote ( $N_2$ ) (fournisseur Linde, >99,995 vol. %) avant l'expérience et au cours de celle-ci. Avant l'expérience, 50 bar de diazote sont mis en circulation dans la boîte à gant afin de chasser l'air de la pièce qui s'y trouve. Chasser l'oxygène et la vapeur d'eau permet d'éviter la photolyse de ces molécules et donc la formation d'ozone dans la boîte à gant. C'est un paramètre important car l'ozone absorbe une grande partie des photons UV en dessous de 290 nm, ce qui biaiserait la reproduction de l'environnement UV de la surface de Mars. De plus, cela permet d'éviter que de la glace d'eau se forme sur les différentes pièces de l'expérience, et notamment sur le réacteur, qui doit rester transparent aux photons UV de la lampe et aux photons IR qui permettent l'analyse des échantillons qui s'y trouvent.

#### b. Le réacteur

Le réacteur, au centre de l'expérience, a été fabriqué par la société STIM (Société de Tôlerie Industrielle et Mécanique) et est constitué de deux fenêtres optiques adaptables (composées de fluorure de magnésium ( $MgF_2$ ) ou de fluorure de strontium ( $SrF_2$ ) selon les expériences menées). Ces fenêtres

sont transparentes aux photons IR et UV nécessaires aux expériences d'irradiation d'une part et aux analyses d'autre part. La **Figure 35** montre un schéma de ce réacteur.

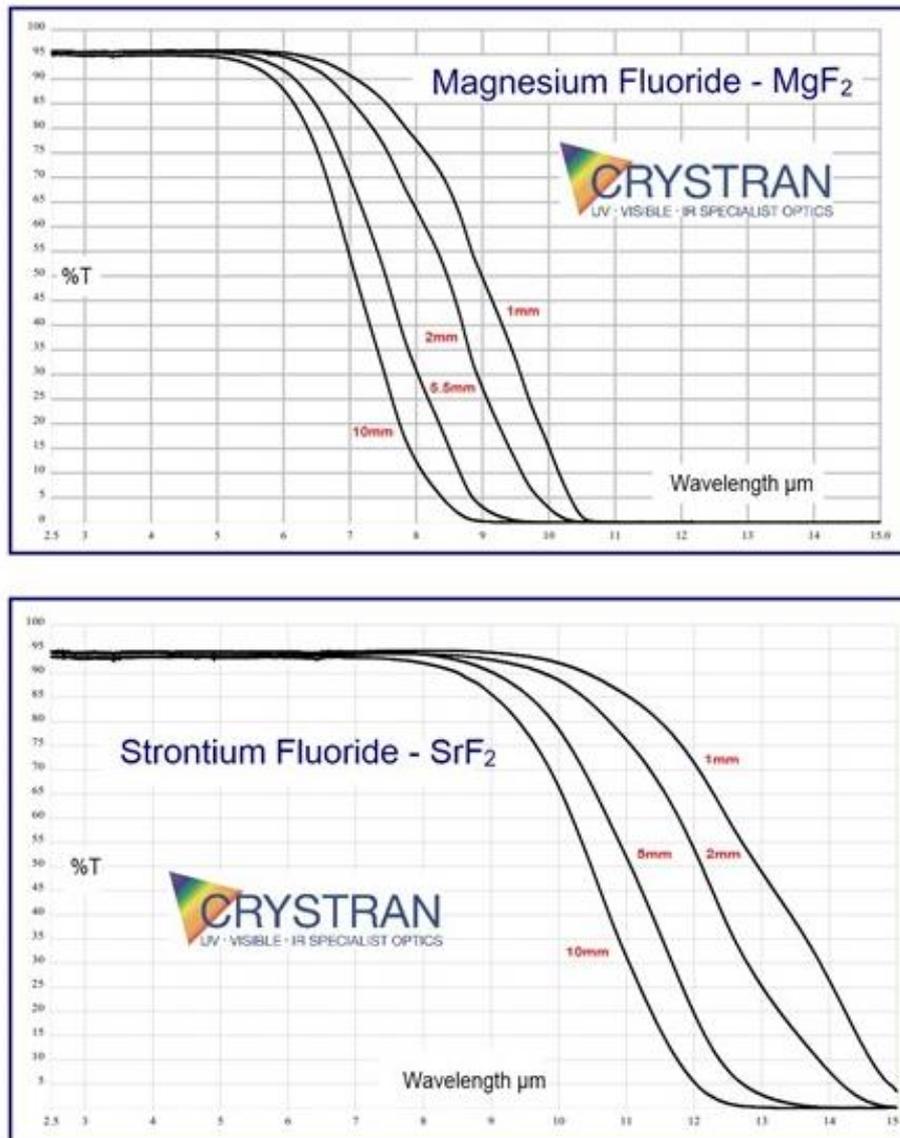


**Figure 35.** Schéma du réacteur de l'expérience MOMIE, contenant les échantillons étudiés en conditions martiennes.

Le choix des fenêtres optiques du réacteur s'est porté sur des fenêtres fabriquées par la société Crystran, de 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Selon les composés étudiés, nous avons utilisé le fluorure de magnésium ( $MgF_2$ ) ou le fluorure de strontium ( $SrF_2$ ). Auparavant, seul le  $MgF_2$  était utilisé dans l'expérience. Le  $MgF_2$ , sur une épaisseur de 2 mm, transmet tous les photons de longueur d'onde inférieure à 6  $\mu m$  (soit de fréquence supérieure à  $1667\text{ cm}^{-1}$ ) et 50% des photons jusqu'à 8,5  $\mu m$  de longueur d'onde (soit les photons de fréquence supérieure à  $1177\text{ cm}^{-1}$ ) (**Figure 36**). Cela permet une analyse adaptée des échantillons se trouvant dans le réacteur par spectroscopie IR à partir de fréquence d'environ  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

Les perchlorates présentent des bandes d'absorption autour de  $1100$  et  $900\text{ cm}^{-1}$ . Pour cette raison, nous avons décidé d'adapter notre réacteur à l'analyse des perchlorates et avons intégré des fenêtres en fluorure de strontium ( $SrF_2$ ) sur le réacteur de l'expérience MOMIE. Le  $SrF_2$  est transparent sur 2 mm à tous les photons jusqu'à 9  $\mu m$  de longueur d'onde (soit de fréquence supérieure à  $1111\text{ cm}^{-1}$ ) et de 50% des photons de longueur d'onde inférieure à 12  $\mu m$  (soit de fréquence supérieure à  $833\text{ cm}^{-1}$ )

(Figure 36). Ces nouvelles fenêtres sont adaptées pour les analyses IR des échantillons à partir d'environ  $900\text{ cm}^{-1}$ , ce qui permet de procéder à un suivi des perchlorates dans l'expérience.



**Figure 36.** Comparaison de spectre de transmission du MgF<sub>2</sub> (en haut) et du SrF<sub>2</sub> (en bas). Les fenêtres que nous avons utilisées font 2 mm d'épaisseur.

### c. Source d'irradiation

L'expérience comporte également une lampe UV à arc de xénon (UXL-150SP de la société LOT-ORIEL). L'ampoule est disposée dans un boîtier métallique. Un miroir et une lentille dirigent le faisceau vers la sortie de la lampe. Cette lampe est essentielle puisqu'elle reproduit les conditions radiatives de la surface de Mars. Caractériser son flux de photons est essentiel afin de vérifier sa représentativité des

conditions martiennes et d'extrapoler les résultats obtenus dans l'expérience à des données qui sont obtenues sur Mars (en comparant quantitativement les flux de photons de l'expérience et martien).

### *Mesure du flux UV de la lampe*

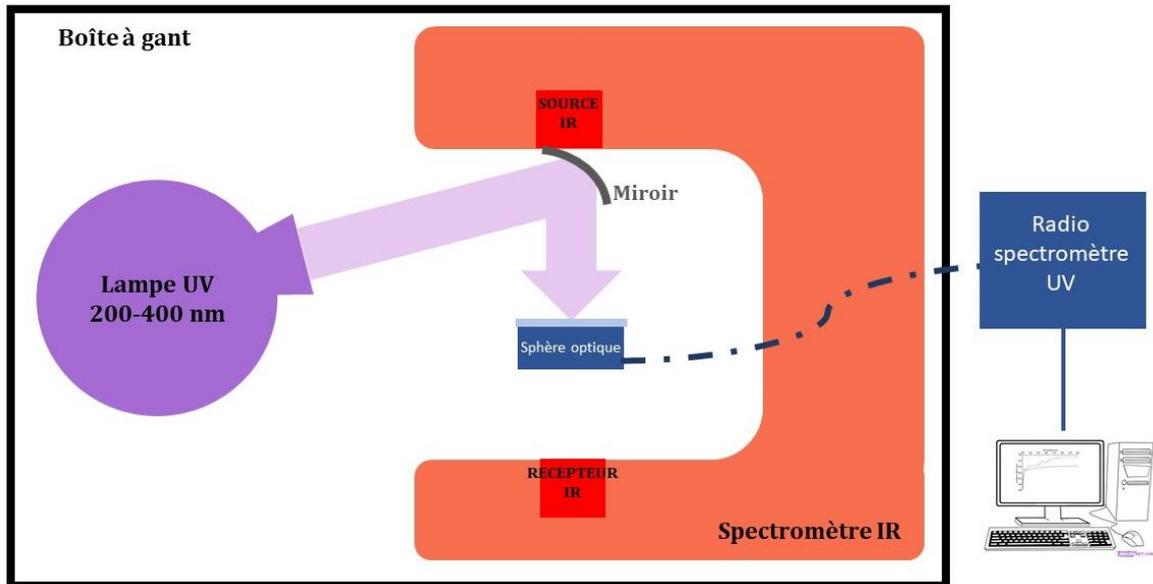
Afin de caractériser l'irradiance spectrale de cette lampe, Poch, Noblet et al. (2013) ont effectué des mesures de son flux. J'ai également réalisé le même type de mesure en 2018, afin d'évaluer la variation du flux de la lampe entre 2013 et 2018 (Schéma du montage en **Figure 37**). Ces nouvelles mesures ont été utilisées dans l'extrapolation des données observées en laboratoire aux valeurs à la surface de Mars.

Pour cela, j'ai utilisé un radiospectromètre UV (modèle Blackcomet C50, Stellarnet Inc.) relié par une fibre optique à une sphère optique qui détecte des photons (**Figure 38**). Ce système de mesure a été préalablement calibré par l'entreprise Stellarnet, en usine, à l'aide d'une lampe à deutérium dont l'irradiance spectrale absolue est connue. L'avantage d'utiliser cette sphère optique est qu'elle peut être introduite dans l'expérience, à la place du réacteur, et donc mesurer le flux reçu par l'échantillon exactement, sous une atmosphère de N<sub>2</sub>, à température ambiante (**Figure 37**).

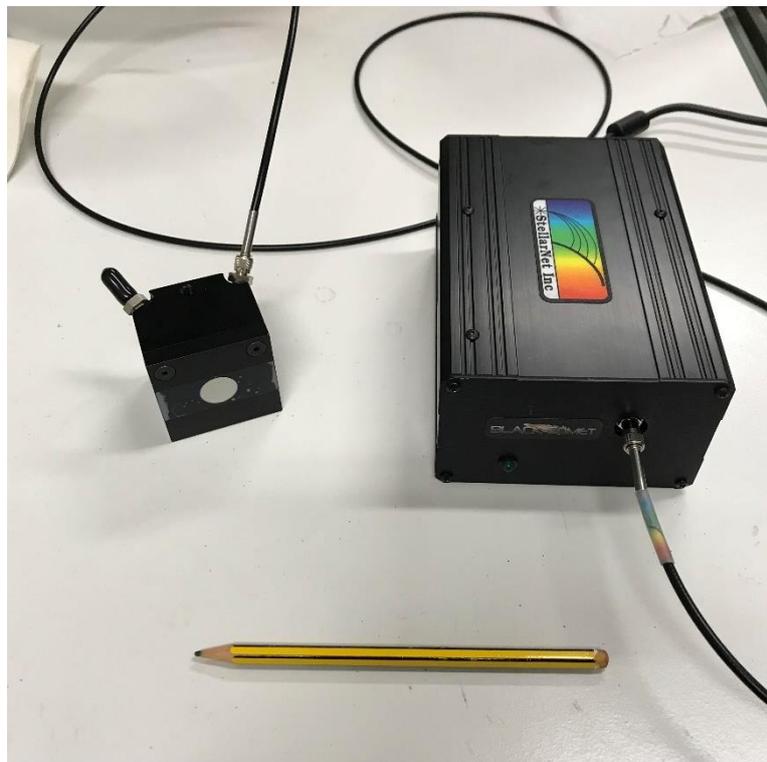
L'irradiance spectrale à la surface de Mars entre 230 et 350 nm a été mesurée par l'instrument REMS (Rover Environmental Monitoring Station) sur le rover *Curiosity* de la mission MSL (NASA) (Gómez-Elvira, Armiens et al. 2012). Cet instrument est constitué de 5 photodiodes absorbant chacune les photons sur une gamme de longueur d'onde large de 30 à 40 nm, entre 250 et 335 nm. Une sixième photodiode absorbe entre 230 et 350 nm (Smith, Zorzano et al. 2016). L'instrument fournit des mesures d'irradiance totale entre 230 et 350 nm, qui a varié de 16 à 22 W.m<sup>-2</sup> sur les 100 premiers sols<sup>18</sup> de la mission (Gomez-Elvira, Armiens et al. 2013). L'irradiance dépend de plusieurs paramètres, dont la latitude, la saison, l'heure du jour, ou la densité de poussière dans l'atmosphère. Ces mesures faites par *Curiosity* améliorent les modèles qui, à ce jour, sont les données les plus complètes de l'irradiance spectrale dans le domaine UV sur l'ensemble de la surface de Mars.

---

<sup>18</sup> Un sol est un jour martien, qui dure environ 24 heures 40 minutes.



**Figure 37.** Schéma de l'expérience MOMIE lors d'une mesure de l'irradiance spectrale de la lampe UV de l'expérience.



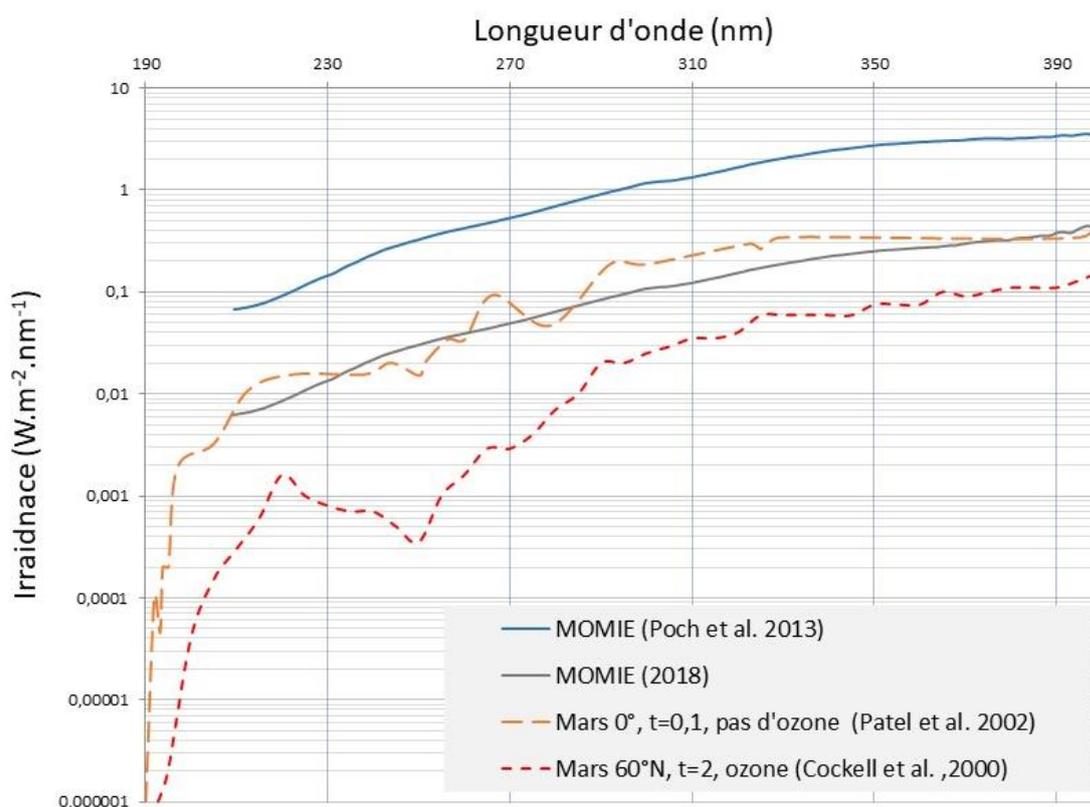
**Figure 38.** Photographie du radiospectromètre utilisé pour mesurer l'irradiance spectrale de la lampe UV de l'expérience MOMIE. Il est composé d'une sphère optique disposée à la place de l'échantillon (ici à gauche sur la photo), relié via des câbles optiques au radiospectromètre (ici à droite).

L'irradiance spectrale reçue à la surface de Mars entre 190 et 400 nm a, en effet, été modélisée par plusieurs études dont celles de Cockell, Catling et al. (2000) et de Patel, Zarnecki et al. (2002). Cockell, Catling et al. (2000) ont fourni des modélisations pour des cas différents : à l'équateur, à 60°N, avec une faible ou forte densité de poussière dans l'atmosphère, sans ou avec de l'ozone dans l'air. Dans le cas où elle était la plus élevée (à 0°N, faible densité de poussière, sans ozone), l'irradiance totale à midi était de 55 W.m<sup>-2</sup>. Dans le cas où elle était la plus faible (à 77°S, avec une colonne d'ozone atmosphérique), elle était de seulement 13 W. m<sup>-2</sup> pour un jour avec peu de poussière dans l'atmosphère, et de 2 à 3 W. m<sup>-2</sup> seulement avec une forte densité de poussière dans l'atmosphère (Cockell, Catling et al. 2000). Ces modélisations confirment que l'irradiance spectrale est soumise à de fortes variations sur l'ensemble de la surface et de l'année martiennes.

Patel, Zarnecki et al. (2002), ont également établi que l'irradiance totale (de 190 à 400 nm) maximale, à l'équateur, par temps très clair était d'environ 55 W.m<sup>-2</sup>. Ils ont montré qu'en faisant varier l'épaisseur optique de l'atmosphère générée par la présence de poussière, il était possible que l'irradiance totale à l'équateur descende aussi bas que 15 W.m<sup>-2</sup>. Toutes les valeurs présentées ici correspondent à des expositions directes au Soleil (et non pas à l'ombre).

Selon les modélisations, l'irradiance totale à midi varie donc de 2 à 55 W. m<sup>-2</sup> (entre 77°S et 60°N, avec plus ou moins de poussière et d'ozone dans l'atmosphère). Les modèles dont les résultats ont été publiés dans les années 2000 ne sont pas en contradiction avec les mesures faites par *Curiosity* dans les années 2010 (entre 16 et 22 W. m<sup>-2</sup>, proche de l'équateur). Il faut bien entendu noter que l'instrument REMS de *Curiosity* ne permet pas une détection efficace des photons entre 190 et 210, voire jusqu'à 230 nm. La valeur d'irradiance totale n'est donc pas calculée sur la même gamme de longueur d'onde pour les mesures (230-350 nm) et pour les calculs théoriques (190-400 nm).

Nous avons mesuré et comparé le flux de la lampe à arc de xénon utilisée dans l'expérience MOMIE à deux modélisations : celle de Patel, Zarnecki et al. (2002) qui simule les conditions à l'équateur, à midi, avec un faible taux de poussière dans l'atmosphère et sans ozone, et celle de Cockell, Catling et al. (2000), à 60°N, en présence de poussière et avec une abondance de colonne d'ozone de  $8.085 \times 10^{18}$  cm<sup>-2</sup>, qui est typique pour les régions équatoriales et de latitude moyenne (Cockell, Catling et al. 2000). Les mesures et modélisations sont comparées dans la **Figure 39**.



**Figure 39.** Comparaison de l'irradiance spectrale mesurée dans MOMIE, en 2013 et 2018 (traits pleins) et simulée à la surface de Mars dans deux cas (traits pointillés) : tout d'abord à l'équateur, dans un cas de faible poussière et pas d'ozone dans l'atmosphère (Patel, Zarnecki et al. 2002) et dans l'autre à 60°N, avec un fort taux de poussière et la présence d'ozone dans l'atmosphère (Cockell, Catling et al. 2000).

Les deux modèles présentent des irradiances totales entre 190 et 400 nm de 42 et 55 W.m<sup>-2</sup>. Dans l'expérience MOMIE, l'irradiance totale mesurée en 2018 est de 29 W.m<sup>-2</sup> alors qu'elle était de 289 W.m<sup>-2</sup> en 2013. L'irradiance de la lampe est donc globalement dix fois moins intense en 2018 qu'elle l'était en 2013. Cela peut s'expliquer par un vieillissement des optiques de la lampe. Les photons traversent l'ampoule, sont réfléchis par un miroir interne à la lampe, et traverse une lentille. Jusqu'à l'échantillon, ils sont également réfléchis par un miroir focalisant, pour être redirigés vers le réacteur. Toutes ces optiques, bien que nettoyées, noircissent et sont usées au cours du temps, ce qui peut expliquer la diminution du flux entre 2013 et 2018.

#### **d. Température et pression**

Dans l'expérience, la pression et la température sont maintenues grâce à deux dispositifs se trouvant à l'extérieur de la boîte à gant : un cryothermostat et un système de pompage. Ils sont tous deux reliés au réacteur, dans lequel la température est maintenue à  $-55^{\circ}\text{C}$  et la pression à 6 mbar. Ainsi, les conditions martiennes de température et de pression sont réunies dans le réacteur de l'expérience MOMIE.

Le cryothermostat (de marque LAUDA) fonctionne par circulation d'huile siliconée refroidie dans un circuit passant dans le réacteur. Une sonde de température placée dans le réacteur permet de vérifier la température effective de l'échantillon.

Le système de pompage aspire les gaz directement depuis le réacteur, avec deux sorties. Il est possible d'adapter l'une de ces sorties pour la relier à un instrument d'analyse, afin d'identifier les produits gazeux formés dans le réacteur. Durant ma thèse, ce mode d'analyse n'a pas été utilisé.

#### **e. Analyse et suivi de l'échantillon**

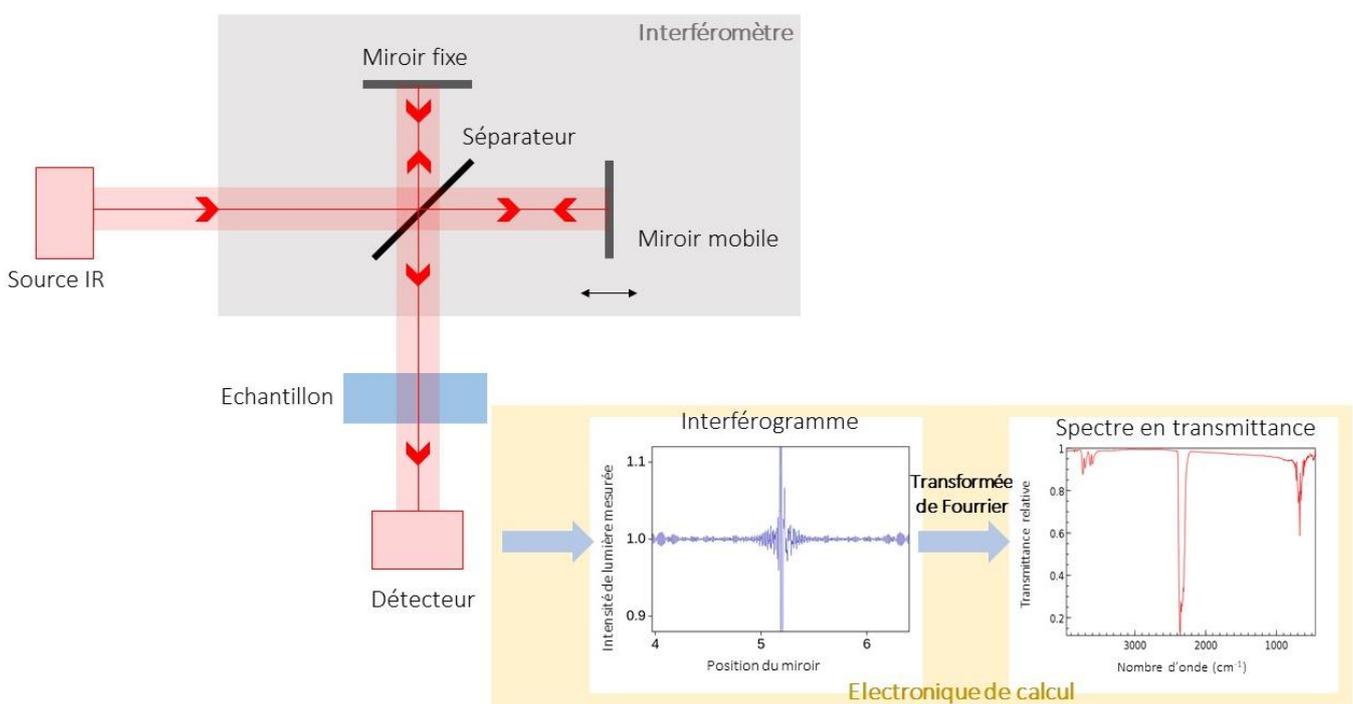
Un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) (de la marque Perkin Elmerest, modèle Frontier FT-IR 101181) a été utilisé afin de caractériser l'échantillon au début, pendant, et après l'expérience. L'analyse est faite *in situ*, à travers les fenêtres en  $\text{MgF}_2$  ou  $\text{SrF}_2$  du réacteur. La gamme IR d'analyse est  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Pour chaque analyse, 50 scans de l'échantillon sont réalisés, et un spectre moyen est obtenu et utilisé.

##### *Principe de la spectroscopie IR*

La spectroscopie infra-rouge (IR) est un moyen de diagnostic qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présente dans un échantillon. Les liaisons covalentes présentes dans les molécules peuvent être le lieu de moments dipolaires. Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence du champ électrique est égale à la fréquence d'absorption d'une fonction chimique, alors l'énergie de l'onde excitatrice est absorbée et les liaisons concernées sont soumises à des vibrations. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré (Brugel, Katritzky et al. 1962).

Le spectromètre IR utilisé est composé de quatre éléments principaux : une source de photons IR, un interféromètre, un détecteur et un système électronique de calculs (**Figure 40**).

Les photons IR envoyés vers l'échantillon le traversent, et une partie, relative à la nature de l'échantillon, est absorbée. Les parties transmises successivement sont détectées par le détecteur sous la forme d'un interférogramme (qui représente l'intensité de lumière absorbée par le détecteur en fonction de la position du miroir mobile). La transformée de Fourier de l'interférogramme permet d'obtenir un graphe en transmittance des fréquences qui est directement exploitable.



**Figure 40.** Structure d'un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). La source IR émet des photons dans une large gamme. Le séparateur sépare le faisceau : idéalement 50% va vers un miroir fixe et 50% vers un miroir mobile. Les deux faisceaux sont renvoyés par les miroirs et une partie va traverser l'échantillon. La mobilité du miroir permet l'envoi vers le détecteur de photons de longueurs d'onde différentes selon sa position. La position du miroir induit un retard sur le faisceau qui provient du miroir mobile. Le détecteur enregistre un interférogramme, depuis lequel un spectre en transmittance est calculé par transformée de Fourier.

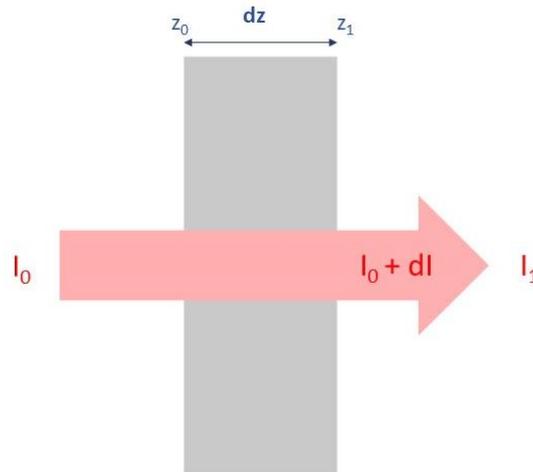
### Application dans l'expérience MOMIE

Lorsque des photons IR de l'instrument interagissent avec la matière de l'échantillon, une partie de ceux-ci est absorbée. Si on considère un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  et

d'intensité  $I$  qui traverse l'échantillon homogène, alors le flux de photons (photon.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) suit la loi de Beer-Lambert (**Figure 41**) :

$$dI = -\alpha_e \times I \times dz \quad (14)$$

Avec  $\alpha_e$  le coefficient d'extinction du milieu (m<sup>-1</sup>).



**Figure 41.** Schéma du principe d'absorption des photons par la matière.

En intégrant l'équation entre  $z_0$  et  $z_1$  pour calculer  $I_1$  :

$$I_1 = I_0 e^{-\int_{z_0}^{z_1} \alpha_e \times dz} \quad (15)$$

Dans un milieu homogène,  $\alpha_e$  est constant. De plus, on considèrera que l'échantillon ne diffuse pas les photons mais les absorbe seulement. On a donc :

$$I_1 = I_0 e^{-(\alpha_e \int_{z_0}^{z_1} dz)} \quad (16)$$

Ce qui revient à :

$$\ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = -\alpha_e \times z \quad (17)$$

$\alpha_e$  est proportionnel au nombre de molécules absorbantes AB par unité de volume, soit à la concentration  $[AB]$ . Donc :

$$\ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = -\sigma \times z \times [AB] \quad (18)$$

Avec  $\sigma$  la section efficace d'absorption de la molécule AB (cm<sup>2</sup>.molécule<sup>-1</sup>).

L'absorbance  $A$  s'exprime tel que :

$$A = -\ln(T) = \ln\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = \sigma \times z \times [AB] \quad (19)$$

Dans nos échantillons de nature moléculaire homogène,  $\sigma$  et  $[AB]$  sont considérés constants. L'absorbance est donc proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon, et donc au nombre de molécules AB dans celui-ci.

Les mesures de variation d'absorbances relatives au cours du temps permettent donc de mesurer l'évolution du nombre de molécules par unité de surface au cours du temps :

$$\frac{A_t}{A_0} = \frac{N_t}{N_0} \quad (20)$$

C'est sur ce principe que l'évolution des échantillons organiques étudiée dans l'expérience de laboratoire MOMIE sera faite. Des calculs d'absorbance  $A_0$  seront fait sur le spectre de référence (réalisé avant le début de l'expérience) et sur des spectres pris à différents temps après le début de l'expérience ( $A_t$ ) et l'absorbance relative ainsi calculée permettra le suivi cinétique de l'échantillon dans l'expérience.

#### f. Analyse par spectroscopie UV

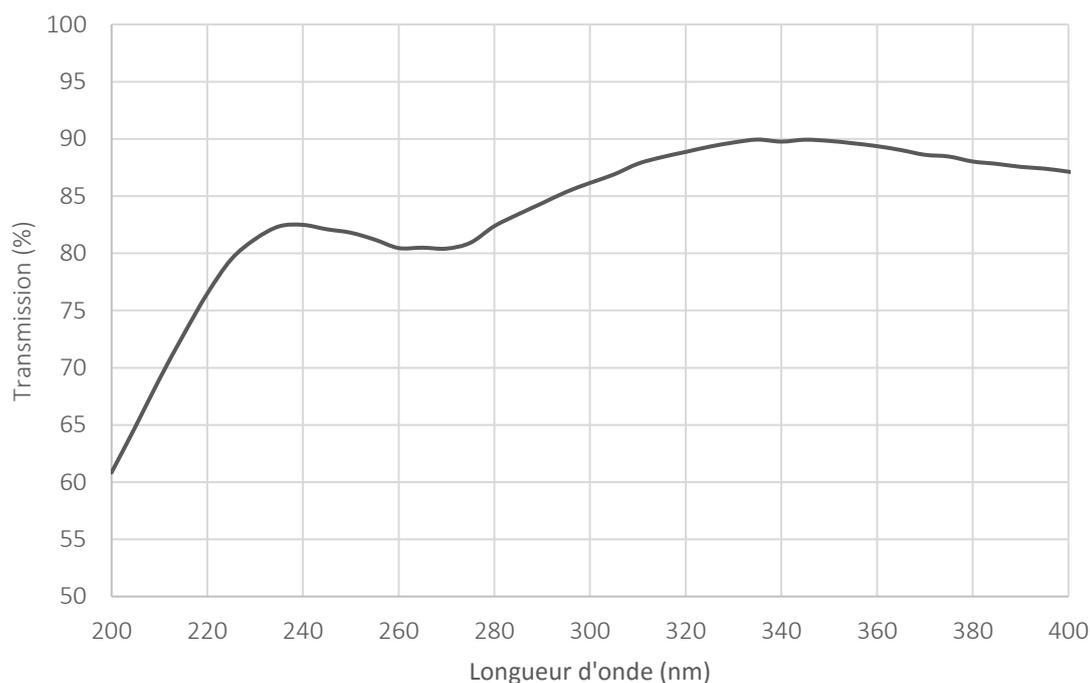
Dans l'objectif d'étudier l'évolution de molécules organiques soumises à des flux UV entre 200 et 400 nm, les propriétés d'absorption des molécules organiques étudiées ont été mesurées. Pour cela, des analyses de transmission UV ont été faites sur les échantillons organiques.

Le principe de la spectroscopie UV repose sur les mêmes lois que la spectroscopie IR. Un spectromètre UV est équipé d'une source lumineuse, d'un support d'échantillon, d'un monochromateur (séparant les rayons) et d'un détecteur. Un spectre de transmission de nos échantillons solides est ainsi obtenu. Celui que j'ai utilisé (Cary 60 Uv-Vis, Agilent Technologies) donne des spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde entre 200 et 400 nm, avec une résolution de 5 nm.

Nos échantillons sont assez fins pour laisser passer une partie du rayonnement UV. Lorsque plus de 90% du rayonnement UV traverse l'échantillon, celui-ci est considéré comme optiquement fin ce qui signifie que l'on peut considérer que l'ensemble des molécules de l'échantillon reçoit la même dose de photons UV au même moment. En dessous de 90% de transmission, on les dits optiquement épais et on considère que l'évolution de l'échantillon sera dépendante de son épaisseur, puisque les couches inférieures de l'échantillon recevront moins de photons que les couches supérieures, directement sous le flux UV. La **Figure 42** montre par exemple le spectre de transmission d'un échantillon de glycine que j'ai préparé (par sublimation). La glycine solide transmet entre 60 et 90% des photons, selon la longueur

d'onde. L'échantillon est donc optiquement épais. De plus, on voit que son maximum d'absorption est à 200 nm ou plus globalement dans la gamme 200-220 nm. La glycine absorbe le rayonnement UV dans la gamme reçue à la surface de Mars et est donc susceptible d'évoluer sous l'influence de ce rayonnement.

En accord avec la loi de Beer-Lambert, la transmission des échantillons est directement liée à l'épaisseur de ceux-ci. Des calculs d'épaisseur ont été fait sur nos échantillons afin de pouvoir interpréter leur évolution.



**Figure 42.** Spectre de transmission d'un échantillon de glycine épais d'environ 300 nm déposé par sublimation, dans la gamme 200 à 400 nm. La résolution est de 5 nm.

## 2. Déroulé type de l'expérience

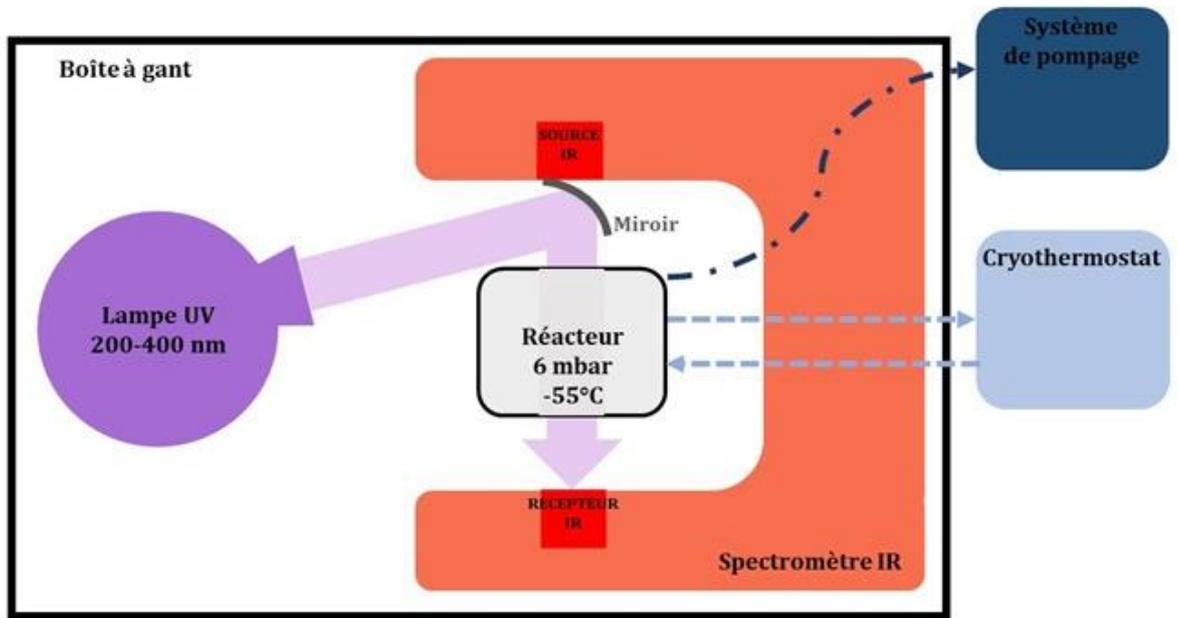
Une expérience typique d'exposition d'un échantillon organique se déroule en plusieurs étapes.

- (1) L'échantillon est introduit dans le réacteur à atmosphère, température et pression ambiantes.
- (2) Le réacteur est fermé et isolé de l'extérieur. Il est relié au système de pompage et au cryothermostat puis placé au centre de l'expérience.
- (3) La boîte à gant de MOMIE est fermée et isolée de l'extérieur. Elle est purgée au diazote puis maintenue en surpression par rapport à l'atmosphère ambiante, sous diazote, par un système

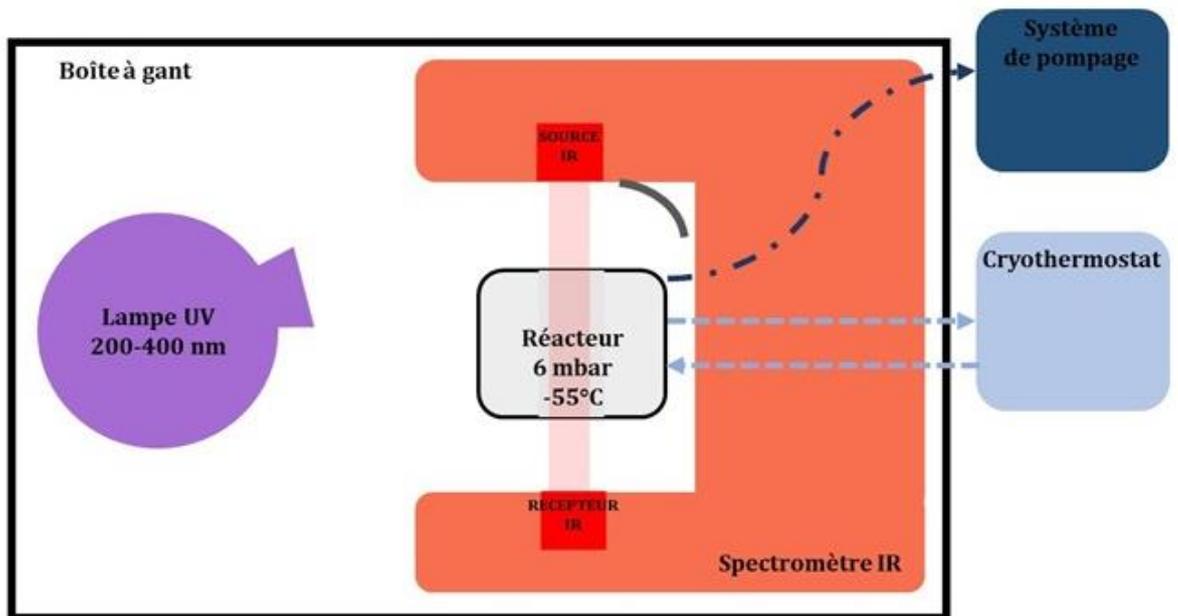
automatique qui injecte du gaz dès lors que la pression dans la boîte à gant se rapproche de la pression atmosphérique (1 bar).

- (4) Le cryothermostat et le système de pompage sont mis en marche. Le réacteur et l'échantillon sont alors dans les conditions martiennes de température et de pression.
- (5) Une analyse IR de l'échantillon est effectuée. Ce spectre sera le spectre de référence de l'échantillon.
- (6) La lampe UV est mise en marche. Les conditions radiatives de la surface de Mars sont ainsi reproduites et les photons atteignent l'échantillon après focalisation par un miroir (**Figure 43a**). Le temps d'irradiation de l'échantillon est contrôlé.
- (7) Après un temps connu d'irradiation UV, la lampe est arrêtée et une nouvelle analyse IR est faite (**Figure 43b**). Cette analyse à un temps  $t$  permet, par comparaison au spectre IR de référence, de voir l'évolution de l'échantillon entre le début de l'expérience et ce temps  $t$ .
- (8) Plusieurs sessions d'exposition aux photons UV, puis d'analyse sont effectuées (alternance des modes d'irradiation et d'analyses tels qu'ils sont présentés **Figure 43**). Les temps d'allumage de la lampe sont choisis en fonction de la connaissance que j'ai de l'échantillon étudié. Une molécule qui n'a pas été précédemment étudiée sera exposée aux photons UV sur des temps très courts, puis allongés si aucune évolution n'est constatée. Le but étant de pouvoir observer les changements significatifs de l'échantillon soumis aux conditions martiennes de surface. Typiquement, je commence avec des temps de quelques minutes, puis allongeant progressivement, pour finir parfois par des expositions de plusieurs jours consécutifs.

a



b



**Figure 43.** Les deux modes de l'expérience MOMIE, se déroulant à pression et température moyenne de la surface de Mars. **a.** Mode irradiation : l'échantillon se trouvant dans le réacteur est soumis aux conditions radiatives martiennes. **b.** Mode analyse : l'échantillon se trouvant dans le réacteur est analysé dans le but de suivre son évolution après différents temps d'irradiation.

## IV. L'expérience en orbite basse terrestre PSS

PSS (Photochemistry on the Space Station) est une expérience en orbite basse terrestre qui s'est déroulée à l'extérieur de la Station Spatiale Internationale (ISS) sur la plateforme EXPOSE R entre octobre 2014 et février 2016, à environ 400 km de la surface de la Terre (Cottin, Kotler et al. 2017), dans le cadre de la mission EXPOSE R2. L'environnement à l'extérieur de l'ISS permet la reproduction d'environnements radiatifs représentatifs de divers corps planétaires. Ainsi, l'expérience PSS a été dédiée à l'étude d'échantillons relatifs aux comètes, à Titan (satellite de Saturne), et à Mars. Dans le cadre de ma thèse, je me suis intéressée à ces derniers. Cette partie décrit l'environnement de l'orbite basse terrestre ainsi que le dispositif instrumental utilisé pendant la mission EXPOSE R2.

### 1. Environnement de l'orbite basse terrestre

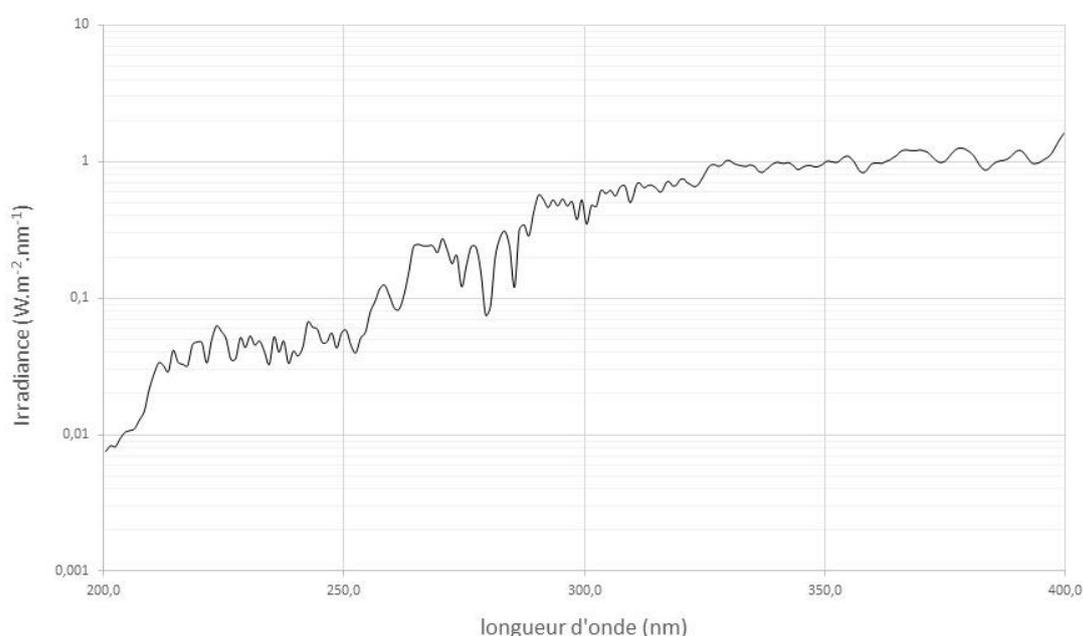
L'environnement de l'espace permet la simulation précise d'environnements extrêmes, de par ses caractéristiques.

A 400 km d'altitude, très peu de molécules atmosphériques sont présentes et l'oxygène, sous forme de radicaux, est l'atome le plus abondant (entre  $10^8$  et  $10^9$  molécules par  $\text{cm}^3$ ). La pression atmosphérique totale est d'environ  $10^{-8}$  mbar (Cottin, Kotler et al. 2017). A cette altitude, le flux de photons et de particules énergétiques chargées est tel qu'il permet la simulation de divers environnements radiatifs extrêmes.

#### a. Flux photonique

Au niveau de l'orbite de la station spatiale internationale, des photons de gammes d'énergies allant des rayons gamma jusqu'aux micro-ondes sont reçus. L'irradiance totale est d'environ  $1,361 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ , dont 8% sont apportés par des photons ultra-violet (mesuré dans une période de faible activité solaire en 2008, selon Cottin, Kotler et al. (2017)). Les variations de l'irradiance totale sont globalement faibles, mais l'irradiance à une longueur d'onde spécifique peut être soumise à des variations intenses, notamment dans les UV lointains. L'irradiance reçue par des photons de 121,6 nm (soit lyman- $\alpha$ ) peut varier de 83% sur un cycle solaire (11 ans). A 200 nm, les variations sont autour de 10% (Cottin, Kotler et al. 2017). De plus, des variations existent également sur la période de rotation du Soleil (27 jours) : environ 30% à lyman- $\alpha$  et 5% à 200 nm. Ces variations sont moindres dans les plus hautes longueurs d'onde.

Afin de simuler l'absorption de la fine atmosphère de CO<sub>2</sub> de Mars, des filtres permettent d'exclure les longueurs d'onde inférieures à 200 nm, comme du bromure de potassium (KBr). Les photons de ces longueurs d'onde transportent des énergies variant entre environ 3 et 6 eV (dans la gamme 200-400 nm). La **Figure 44** montre le spectre solaire moyen sur 11 jours entre 2014 et 2016, période d'exposition des échantillons de l'expérience PSS, et les valeurs d'irradiance associées entre 200 et 400 nm, c'est-à-dire dans la gamme des photons UV qui parviennent à la surface de Mars (à l'exclusion des photons entre 190 et 200 nm, qui sont minoritaires). L'énergie totale déposée sur les échantillons dans la gamme 200-400 nm est de  $106,32 \pm 0,36 \text{ W.m}^{-2}$ . Les photons de longueur d'onde les plus absorbés par les molécules organiques (200-250 nm) déposent une énergie totale de  $1,91 \pm 0,34 \text{ W.m}^{-2}$ , soit moins de 2% du total.



**Figure 44.** Irradiance solaire moyenne reçue sur l'ISS, calculée sur 11 dates durant l'exposition des échantillons sur la plateforme EXPOSE R. Les dates ont été choisies de manière arbitraire : 01/12/2014, 01/01/2015, 01/02/2015, 15/04/2015, 21/06/2015, 07/08/2015, 13/09/2015, 30/10/2015, 10/12/2015, 27/01/2016. Source : LISIRD du LASP, Colorado, USA.

## b. Flux de particules énergétiques

La majorité des particules énergétiques chargées qui atteignent l'ISS sont des noyaux d'hydrogène (95%) et d'hélium (4%) qui proviennent du vent solaire, et dans une moindre mesure du rayonnement cosmique, ainsi que des noyaux plus lourds, des électrons et des positrons. Elles transportent des

énergies allant de  $10^6$  à  $10^{20}$  eV. Lors d'événements précis, appelés les Solar Particles Events (SPE), le Soleil peut éjecter des particules chargées qui transportent des énergies pouvant atteindre  $10^8$  eV.

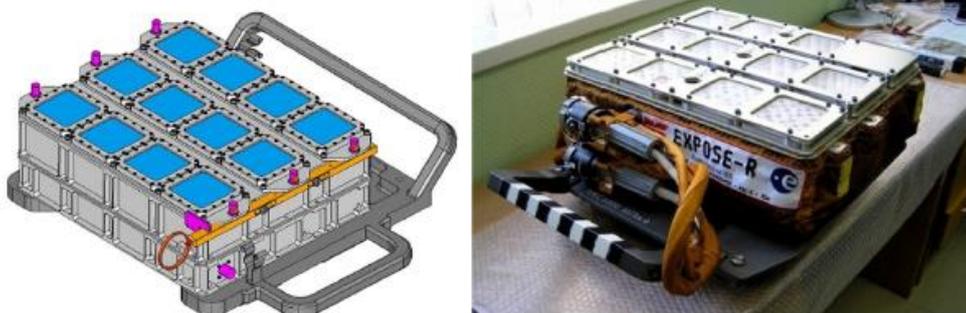
A l'altitude de l'ISS, le champ magnétique apporte une protection encore importante face à ces particules, notamment celles de hautes énergies.

## 2. Description instrumentale

La mise en place d'expérience en orbite basse a nécessité la conception et la réalisation de matériels adaptés. Les missions en orbite basse précédentes ont ouvert la voie puisque la mission EXPOSE R2 a été réalisée en réutilisant une plateforme déjà existante. Les supports d'échantillon (appelés cellules) ont été adaptés et améliorés par rapport aux missions précédentes.

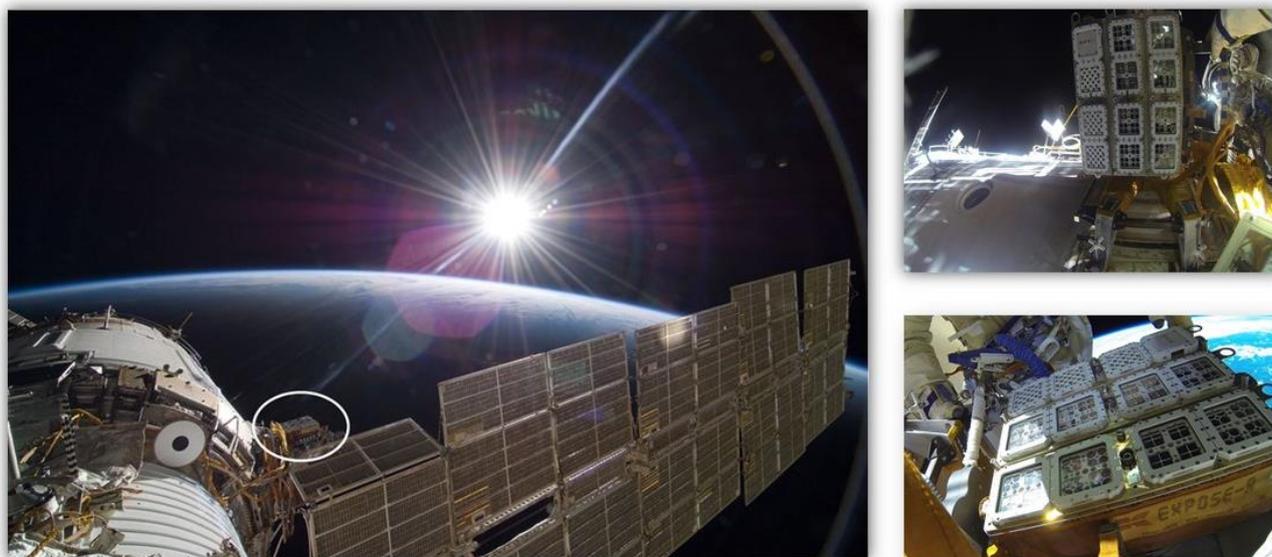
### a. Plateforme expérimentale

L'expérience PSS s'est déroulée sur la plateforme EXPOSE R constituée de trois plateaux ayant chacun quatre compartiments, construite et développés par l'industriel Kayser Threde (**Figure 45**). La plateforme a été disposée sur le module russe Zvezda pour la mission EXPOSE R, sur la Station Spatiale Internationale (ISS), et est restée sur place depuis 2008. Les plateaux, eux, ont été changés pour la mission EXPOSE R2 et intégrés sur la plateforme puis déployés à l'extérieur de l'ISS le 18 août 2014. L'exposition aux radiations du Soleil a commencé le 22 octobre 2014 et s'est terminé le 3 février 2016 (soit 469 jours d'exposition). La **Figure 46** montre la plateforme sur l'ISS.



**Figure 45.** Schéma et photographie de la plateforme EXPOSE R ( $480 \times 520 \times 327.5$  mm), de ses trois plateaux composés chacun de quatre compartiments.

La mission EXPOSE R2 a permis la réalisation de quatre expériences sur l'ISS : deux expériences biologiques (BIOMEX et BOSS) et une expérience astrochimique (PSS). Le nombre total d'échantillons envoyés lors de la mission EXPOSE R2 est de 758 dont 150 pour l'expérience PSS dans laquelle j'ai été impliquée durant ma thèse, et dont le PI (Principal Investigator) est Pr. Hervé Cottin, mon directeur de thèse. L'instrument R3D-R2, également embarqué, a permis de mesurer les doses de radiations reçues par la plateforme (Dachev, Bankov et al. 2015).



**Figure 46.** Photographies de la plateforme EXPOSE R sur la Station Spatiale Internationale. A gauche, on devine la plateforme sur l'ISS. A droite, on peut voir les trois plateaux et leurs trois compartiments chacun de la plateforme EXPOSE R. La plateforme est partiellement exposée au Soleil en bas.

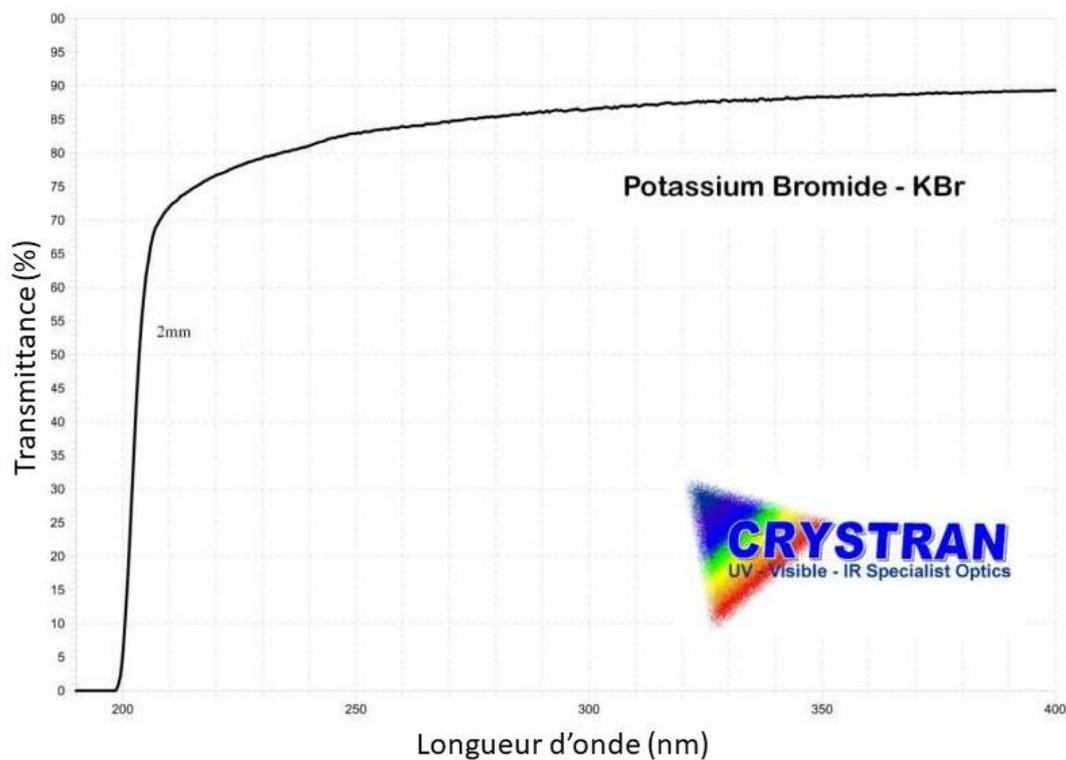
## b. Supports des échantillons

Les échantillons étudiés lors de l'expérience PSS sont placés dans des cellules expérimentales qui sont confinées de l'extérieur (et donc l'existence d'une atmosphère interne maîtrisée en termes de composition et de pression) appelées cellules fermées. Elles simulent également des environnements radiatifs divers grâce à des filtres. Afin de reproduire les conditions radiatives de la surface de Mars, les échantillons sont placés sous des filtres en bromure de potassium (KBr) qui filtrent toutes les radiations UV en dessous de 200 nm (**Figure 47**). Les filtres utilisés dans l'expérience PSS sont des fenêtres optiques de 0,5 et 1 mm d'épaisseur (selon les cellules) et de 8,8 mm de diamètre.

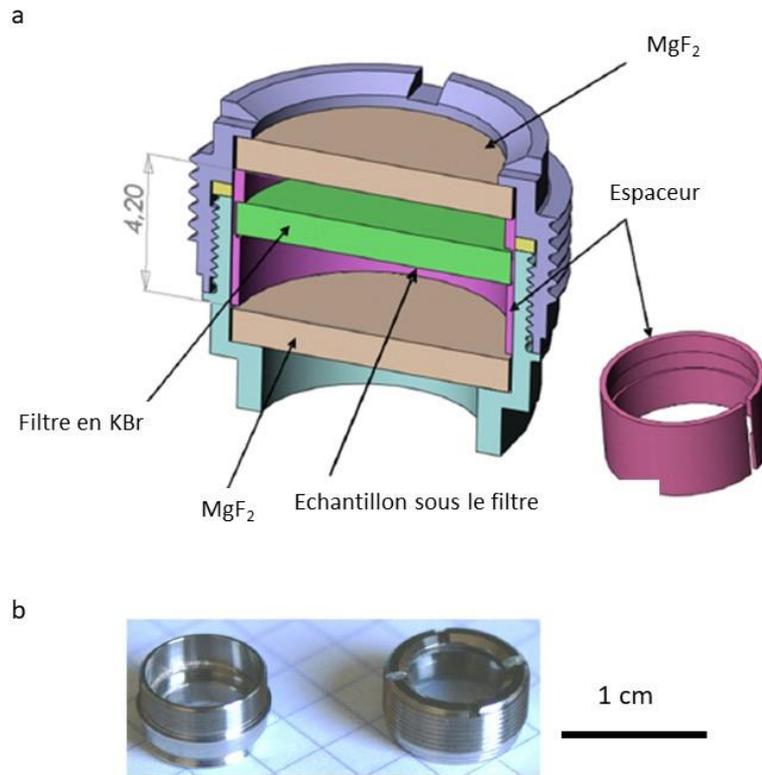
La structure des cellules utilisées se compose de deux cylindres en acier inoxydable se vissant l'un à l'autre (une partie mâle, une partie femelle). Les cellules font 12 mm de diamètre et 9,1 mm de hauteur. Chacune de ces parties présente une fenêtre optique en fluorure de magnésium ( $MgF_2$ ) de 1 mm d'épaisseur et 8,8 mm de diamètre, qui permet le passage des photons UV de longueur d'onde supérieure

à 115 nm et des analyses IR des échantillons entre 4000 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Le filtre utilisé, dans notre cas en KBr, est placé à l'intérieur de la cellule, devant l'échantillon.

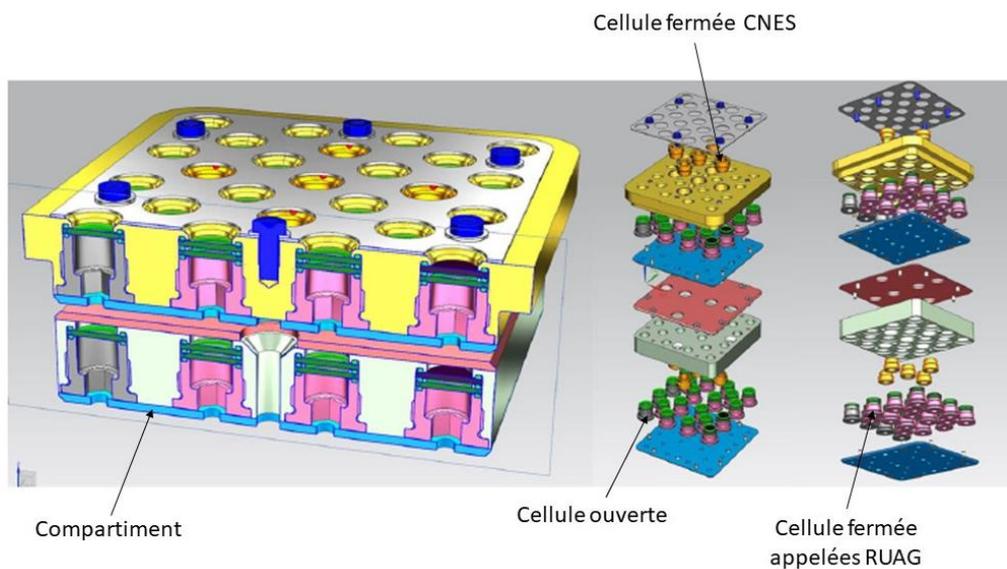
Les cellules utilisées dans le cas de simulation martiennes, sur lesquelles j'ai travaillé, sont des cellules fermées étanches conçues en partenariat avec le CNES, et fabriquées par Air Liquide, telles qu'elles sont présentées en **Figure 48**. Elles sont remplies d'un mélange d'hélium et d'argon, gaz inertes et non détectables en IR. Toutes les cellules sont intégrées sur les compartiments de la plateforme EXPOSE R2 selon le schéma de la **Figure 49**.



**Figure 47.** Spectre de transmission de fenêtres en KBr utilisées dans l'expérience PSS.



**Figure 48.** Les supports d'échantillon utilisés pour les échantillons d'intérêt martien lors de la mission EXPOSE R2, pour l'expérience PSS. **a.** Schéma des cellules fermées contenant les échantillons : deux parties mâle et femelle en acier inoxydable se vissent l'une à l'autre. Des fenêtres en fluorure de magnésium bordent la cellule et permettent le passage des photons UV et IR intéressants pour l'expérience. Un filtre en KBr permet de simuler l'absorption de la fine atmosphère martienne. **b.** Photographie des parties mâle et femelle constituant la cellule. Crédits : Air liquide and Hervé Cottin.



**Figure 49.** Schéma en coupe d'un des douze compartiments disposés sur un des trois plateaux de la plateforme EXPOSE R (à gauche) et composition en couche d'un compartiment avec les différentes cellules intégrées (à droite) : en gris les cellules ouvertes, en violet les cellules fermées appelées RUAG et en jaune les cellules fermées fabriquées par le CNES, utilisées dans cette expérience (d'après Cottin, Kotler et al. (2017)).

### 3. Suivi des échantillons

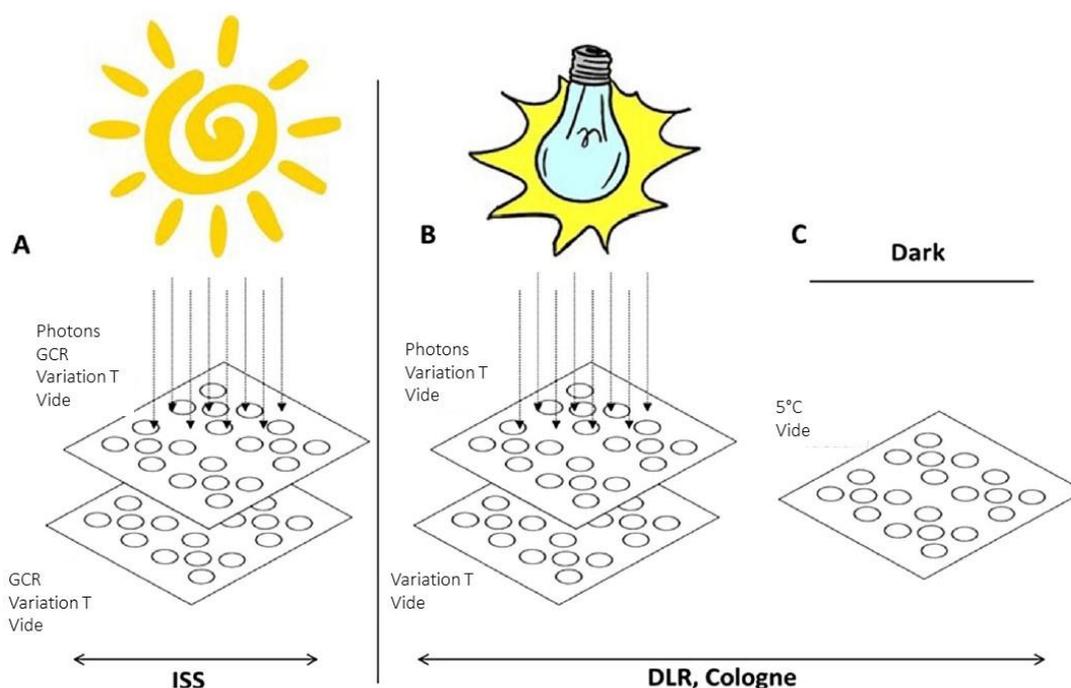
Les échantillons étudiés en orbite basse dans l'expérience PSS ne peuvent pas être analysés *in situ* pendant l'expérience en orbite basse. Aucun appareil d'analyse n'est embarqué sur la plateforme. Les échantillons sont analysés avant la mission et au retour de la mission, et la comparaison des analyses avant/après donne une évaluation de l'évolution des échantillons. De plus, de nombreux échantillons appelés « contrôles » ou « témoins » sont utilisés. Toutes les molécules étudiées sur PSS ont été préalablement analysées grâce au dispositif expérimental MOMIE afin de déterminer leurs constantes cinétiques d'évolution en laboratoire.

#### a. Echantillons exposés et témoins

Pour chaque type d'échantillon (adénine, adénine en présence d'une phase minérale, chrysène et glycine en présence d'une phase minérale), 10 échantillons similaires ont été réalisés pour l'expérience PSS de la mission EXPOSE R2 (soit un total de 40 échantillons) :

- 2 échantillons appelés « Vol exposés » (le code utilisé pour ces échantillons dans ce manuscrit sera **FUV1** et **2** pour « Flight exposé aux UV ») : envoyés en orbite basse et exposés aux photons UV du Soleil sur la plateforme EXPOSE R sur l'ISS. Ces échantillons ont subi des variations de températures de -12°C à 58°C (Rabbow, Rettberg et al. 2017) et des vibrations dues à leur envoi dans l'espace.
- 2 échantillons appelés « Vol contrôle » (code **FDC1** et **2**) : envoyés en orbite basse sur la plateforme EXPOSE R et non exposés aux radiations du Soleil, placés juste en dessous des échantillons « vol exposés ». Ils subissent également les vibrations et les variations de températures dues à l'envoi dans l'espace.
- 2 échantillons appelés « DLR 5°C » (code **DLR5**) : conservés au DLR (Pour Deutsches zentrum für Luft- und Raumfahrt, qui est le centre national allemand de l'aérospatial) à Cologne (Allemagne) à 5°C et sous vide sur toute la durée de la mission.
- 2 échantillons appelés « DLR exposés » (le code utilisé pour ces échantillons sera **DLRUV1** et **2**) : exposés sous une lampe UV SOL 2000 (200-400 nm). L'expérience est menée sous vide et les échantillons subissent des variations de températures similaires à celles subies par les échantillons envoyés sur l'ISS.
- 2 échantillons appelés « DLR contrôle » (code **DLRDC**) : ayant subi les mêmes conditions physico-chimiques que les échantillon « DLR exposés » mais sans être exposés aux radiations UV. Les échantillons sont conservés sous vide et ils subissent des variations de températures similaires à celles subies par les échantillons envoyés sur l'ISS.

Les 5 environnements subis par les échantillons sont présentés dans la **Figure 50**. L'existence d'échantillons « Vol contrôle » permet d'évaluer l'impact sur les échantillons dû uniquement aux radiations UV. De même, les échantillons « DLR 5°C » permet d'évaluer l'impact des variations de température et des vibrations sur l'évolution des molécules organiques. Finalement, la réalisation d'expérience de laboratoire permet la comparaison des résultats obtenus en orbite basse et en laboratoire afin de vérifier la pertinence des expériences de laboratoire, qui n'utilisent pas le spectre solaire mais une lampe UV.



**Figure 50.** Présentation des différentes conditions auxquelles ont été soumis les échantillons de l'expérience PSS. A. Des échantillons sont exposés en orbite basse terrestre, certains sous les photons du Soleil, d'autres protégés des radiations électromagnétiques. B. Des échantillons sont soumis à des conditions similaires à ceux exposés en orbite basse terrestre et simulées en laboratoire avec une lampe UV. C. Des échantillons sont conservés dans le noir et à basse température. Crédits : Cottin, Kotler et al. (2017).

## b. Analyses par spectroscopie IR

Le principe de la spectroscopie IR a été décrit dans la **partie III.1.e**.

Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) (de marque Bruker, modèle vertex 70) est utilisé pour analyser les échantillons avant et après la mission entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Des analyses ont été faites avant la mission (en 2014) à chaque étape de la réalisation de

l'échantillon : support de l'échantillon nu, support avec l'échantillon organique, cellule fermée et scellée avec l'échantillon à l'intérieur et une atmosphère d'hélium et d'argon. Les échantillons pour lesquels une phase minérale a été intégrée ont également été analysés avec la phase minérale avant dépôt de la partie organique.

De même, en 2016, au retour des échantillons, j'ai analysé les cellules fermées sur le même appareil, puis j'ai participé à l'extraction des supports des cellules et j'ai ensuite analysé le support avec l'échantillon organique hors de la cellule. Chaque échantillon a été analysé trois fois à chaque étape, en sortant puis remettant l'échantillon dans le spectromètre IR avec des orientations différentes, dans le but de prendre en compte l'hétérogénéité intra-échantillon.

Selon le même principe que dans le suivi de l'évolution des échantillons dans l'expérience MOMIE, les cinétiques d'évolution des molécules organiques ont été évaluées en calculant les absorbances relatives pour chaque échantillon, le spectre « avant mission » étant le spectre de référence.

Ainsi, l'absorbance IR au temps 0 (avant mission) et au temps  $t$  (après mission) a été mesurées pour les échantillons et les variations d'absorbance permettent de quantifier la dégradation des fonctions initialement présentes et l'éventuelle production de nouvelles fonctions en un temps total  $t$ . Les cinétiques de dégradation et d'éventuelles formations de molécules organiques sont présentées en fonction du temps d'exposition total  $t$  de l'échantillon considéré.

### **c. Analyses par spectroscopie UV**

De même que pour les échantillons de l'expérience MOMIE, les échantillons de l'expérience en orbite basse ont été suivis par spectroscopie UV. J'ai utilisé le même spectromètre UV que pour les échantillons MOMIE, un Cary 60 Uv-Vis d'Agilent Technologies. Ils ont été analysés entre 200 et 400 nm, avec une résolution de 1 nm.

### **d. Analyses par GC-MS**

Des analyses en Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) couplée à de la Spectrométrie de Masse (MS) ont également été menée sur la phase gazeuse de l'échantillon après la mission (l'atmosphère d'hélium et d'argon ainsi que d'éventuel produit gazeux de l'évolution des échantillons). Ces données ne sont pas exploitables car les cellules exposées ont malheureusement été fissurées et ont fui.

## e. Calcul du flux de photon reçu

En orbite basse, la plateforme EXPOSE R2 n'a pas été uniformément exposée aux radiations du Soleil. Ainsi, chaque échantillon a reçu un dépôt d'énergie différent pendant les 469 jours qu'a duré l'exposition aux photons UV. Afin d'établir le temps réel d'exposition de chaque échantillon au rayon du Soleil, les énergies reçues par chaque échantillon ont été modélisées en prenant en compte notamment la rotation de la station autour de la Terre, sa rotation intrinsèque, la position du Soleil, les ombres portées sur la plateforme par les autres éléments de la station. Cela a été fait par un prestataire de l'ESA, RedShift.

L'irradiance reçue par les échantillons exposés en orbite basse, calculée à partir de l'irradiance moyenne du Soleil calculé sur plusieurs dates (**Figure 44**), est de  $6,39 \pm 0,05 \text{ W.m}^{-2}$  dans la gamme 200-280 nm. Connaissant cette irradiance et le dépôt total d'énergie pour chaque échantillon (en  $\text{J.m}^{-2}$ ), le temps d'exposition directe au radiation UV entre 200 et 280 nm a pu être calculé. Il varie entre 1251 et 1419 heures (Rabbow, Rettberg et al. 2017), selon la position de l'échantillon sur la plateforme et l'absorption par les fenêtres optiques constituant la cellule de l'échantillon. Le **Tableau 5** donne les temps d'exposition calculés pour chaque échantillon.

Code échantillon	Adénine		Chrysène		Adénine + nontronite		Glycine + nontronite	
	FUV1	FUV2	FUV1	FUV2	FUV1	FUV2	FUV1	FUV2
Dépôt total d'énergie ( $\text{J.m}^{-2}$ )	31863 $\pm 13,8\%$	31465 $\pm 13,8\%$	32664 $\pm 13,8\%$	30090 $\pm 13,8\%$	29710 $\pm 13,8\%$	29520 $\pm 13,8\%$	28777 $\pm 13,8\%$	29647 $\pm 13,8\%$
Irradiance solaire (200-280 nm) ( $\text{W.m}^{-2}$ )	$6,39 \pm 0,8\%$							
Temps d'exposition (heures)	~1385	~1367	~1419	~1308	~1291	~1283	~1251	~1288

**Tableau 5.** Temps d'exposition directe aux photons UV du Soleil des échantillons exposés sur l'ISS lors de la mission EXPOSE R2.

## V. Outils et méthodes analytiques complémentaires

Si la spectroscopie IR est l'outil principal permettant le suivi de l'évolution des échantillons, d'autres méthodes analytiques sont également utilisées pour la fabrication des échantillons, la caractérisation de leur d'absorption dans le domaine UV, la mesure de leurs épaisseurs et donc de leurs densités moléculaires, et l'identification des produits organiques potentiels de l'évolution de ces échantillons.

### 1. Préparation des échantillons

Dans le cadre de mes travaux de thèse, j'ai préparé tous les échantillons étudiés dans l'expérience de laboratoire MOMIE. Concernant la mission EXPOSE R2, je n'étais présente que pour le retour de mission et n'ai donc pas participé à la préparation des échantillons, qui a cependant été faite selon le même principe.

#### a. Supports d'échantillons

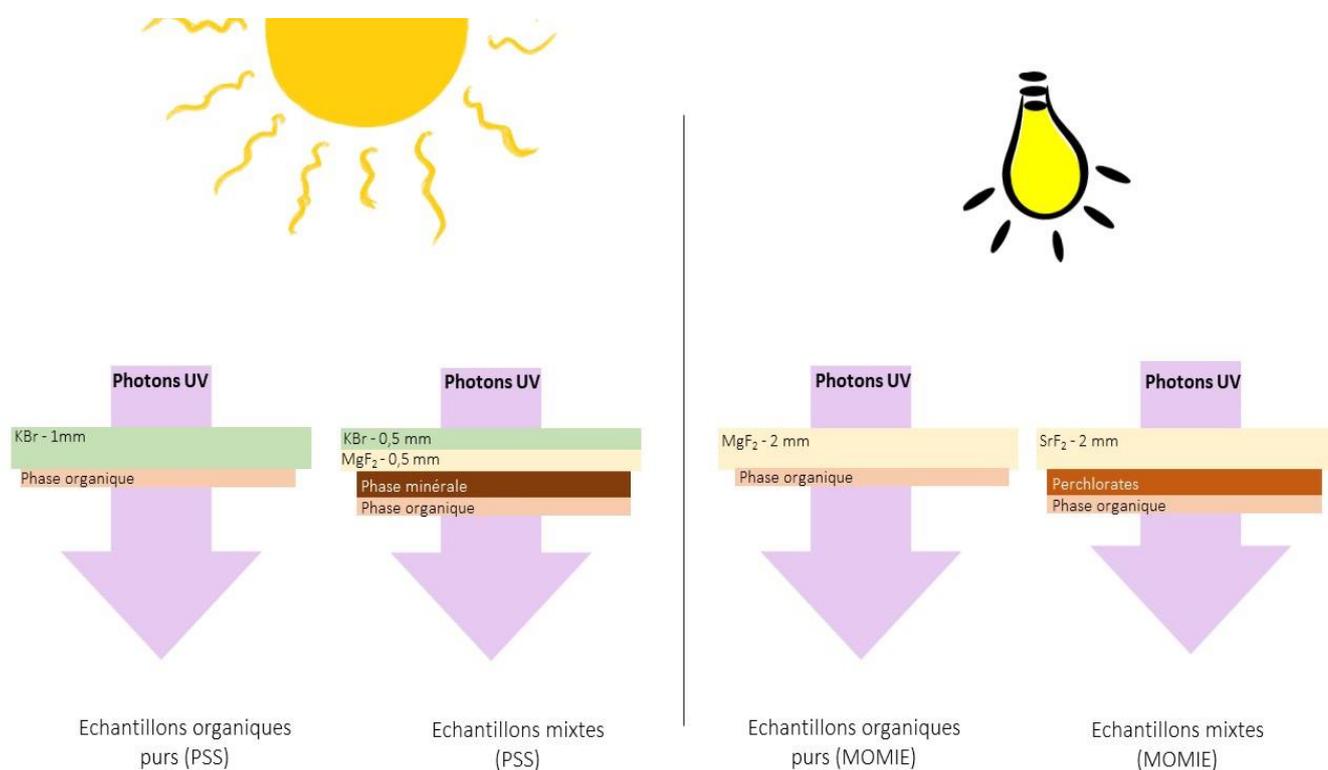
Trois types de supports d'échantillons ont été utilisés dans les deux expériences sur lesquelles j'ai travaillé. Ils sont tous composés de fenêtres optiques de tailles et de compositions différentes.

Pour l'expérience MOMIE, ce sont des fenêtres optiques en  $\text{MgF}_2$  ou en  $\text{SrF}_2$  de 25 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur fournies par l'entreprise Crystran qui ont été utilisées. Ces fenêtres ( $\text{MgF}_2$  et  $\text{SrF}_2$ ) présentent l'intérêt d'être assez peu solubles dans l'eau à température ambiante, ce qui permet de réaliser des dépôts d'échantillon en solution sans affecter l'intégrité de la fenêtre. Le  $\text{MgF}_2$  a une solubilité de 0,0002g/100g d'eau et le  $\text{SrF}_2$  de 0,012g/100g d'eau (données fabricant Crystran). Les échantillons n'impliquant pas de perchlorates ont été réalisés indifféremment sur des fenêtres en fluorure de magnésium ou de strontium. Les échantillons avec perchlorates ont été réalisés sur des fenêtres en  $\text{SrF}_2$ , qui permettent l'analyse IR en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , gamme dans laquelle des bandes d'absorption IR spécifiques aux perchlorates sont observées.

Pour l'expérience PSS, les échantillons ont été déposés sur des fenêtres optiques en bromure de potassium (KBr) de 7,5 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur ou sur des fenêtres en fluorure de magnésium ( $\text{MgF}_2$ ) de 7,5 mm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur, fabriquées par l'entreprise Crystran. Ces fenêtres en KBr font également office de filtres permettant la simulation des conditions radiatives

martiennes. Les échantillons organiques purs ont été déposés sur des fenêtres en KBr, donc directement sur le filtre. Les échantillons impliquant une phase minérale ont été déposés sur des fenêtres plus fines en  $MgF_2$  et un filtre en KBr de 0,5 mm d'épaisseur a été placé au-dessus de l'échantillon. En effet, les phases minérales sont déposées en solution (contrairement aux phases organiques) et le KBr est très soluble dans l'eau (53,48/100g d'eau selon le fabricant) contrairement au  $MgF_2$ . Les dépôts en solution ne peuvent donc pas être faits sur des supports en KBr sans engendrer une altération du support optique.

La **Figure 51** résume les quatre types d'échantillons et leurs supports utilisés dans l'expérience EXPOSE R2 (sous les photons du Soleil) et dans l'expérience MOMIE (sous une lampe UV à arc de xénon).



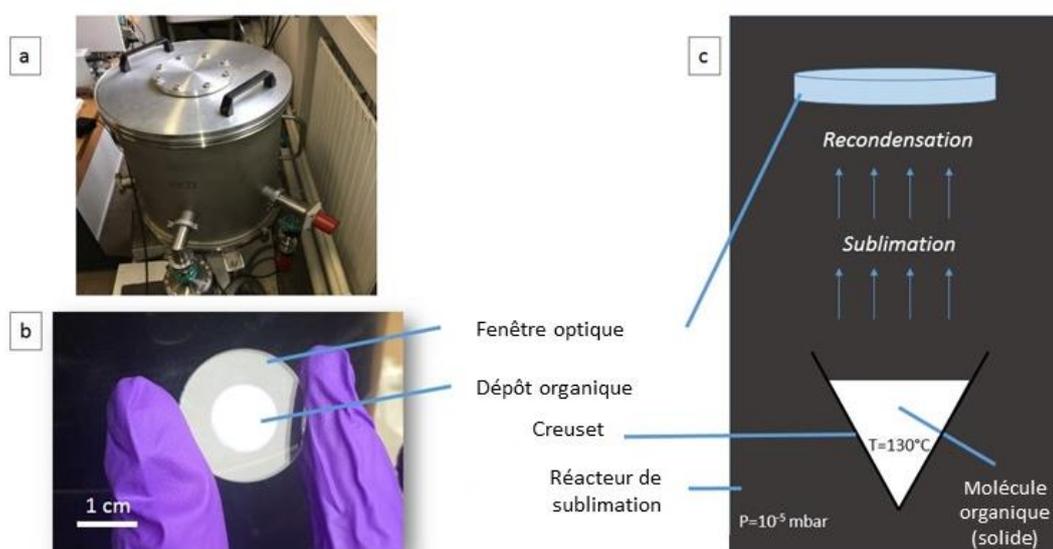
**Figure 51.** Les quatre types de supports utilisés dans les expériences EXPOSE R2 (à gauche) et MOMIE (à droite). Ils sont composés de KBr, de  $MgF_2$  et de  $SrF_2$ .

## b. Préparation des dépôts organiques par sublimation

Les dépôts organiques sont réalisés par sublimation sur les supports optiques décrits précédemment grâce à un réacteur de sublimation (**Figure 52a**). Pour cela, les molécules organiques sont placées dans un creuset qui lui-même est ajusté dans un four, à l'intérieur du réacteur de sublimation. Le réacteur est mis sous vide ( $10^{-5}$  mbar) et le four est chauffé à la température de sublimation de la molécule

organique à déposer (130°C par exemple pour la glycine ou l'uracile). Par chauffage, les molécules organiques solides subliment en phase gazeuse et vont se déposer sur les parties froides à l'intérieur du réacteur. Parmi ces parties froides, des fenêtres optiques sont placées au-dessus du four (**Figure 52c**). Les molécules organiques vont se déposer sur les fenêtres optiques en formant un fin dépôt homogène, de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres (Saïagh, Cloix et al. 2014, Saïagh, Cottin et al. 2015) (**Figure 52b**).

Afin d'optimiser la procédure de dépôt, j'ai participé à la mise en place d'un carrousel dans le réacteur de sublimation, qui permet de disposer les fenêtres optiques adaptées à MOMIE (qui sont plus larges que les fenêtres utilisées pour PSS) horizontales sur un support stable. Neuf compartiments sont disponibles pour les fenêtres optiques, un seul est ouvert à la fois, de manière à ce que les dépôts soient faits un par un. Un des compartiments doit être laissé vide afin d'éviter le commencement du dépôt sur une fenêtre dès l'allumage du four. Pour cela, le compartiment vide est placé en face du four avant de tourner le carrousel dès que l'on veut commencer un dépôt. Le carrousel est relié à un cylindre jusqu'à l'extérieur du réacteur de sublimation, permettant de faire tourner le carrousel sans sortir des conditions de températures et pression de sublimation des molécules organiques. Huit dépôts peuvent donc être réalisés à chaque fois qu'est réalisée la procédure, ce qui permet d'obtenir une série d'échantillon homogène produits dans les mêmes conditions.



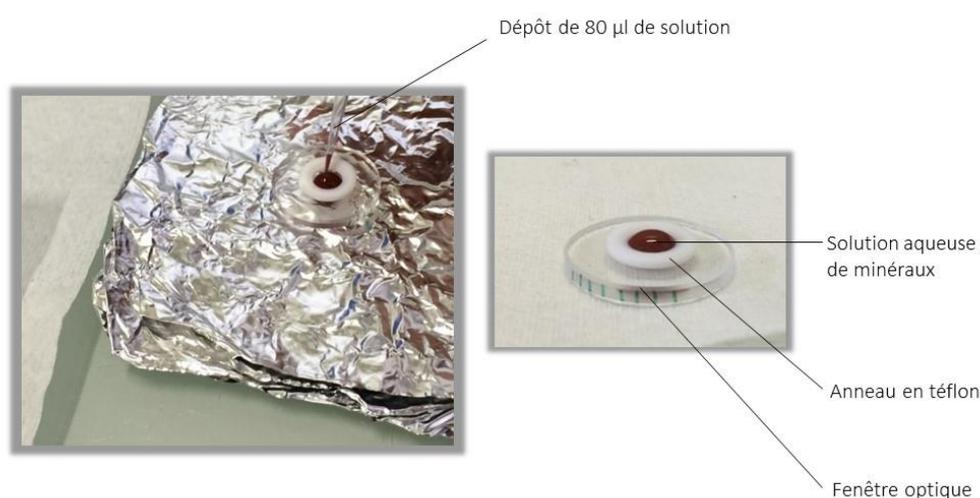
**Figure 52.** Matériels et méthodes des dépôts des phases organiques sur les supports pour la préparation des échantillons. **a.** Photographie du réacteur de sublimation utilisé pour les dépôts. **b.** Photographie d'une fenêtre optique utilisée comme support pour les échantillons MOMIE. **c.** Schéma du réacteur de sublimation : les molécules organiques sont placées en phase solide dans un creuset chauffé (130°C pour la glycine par exemple) sous faible pression. Les molécules organiques se subliment et se recondensent sur les parties froides du réacteur dont les fenêtres optiques placées au-dessus du creuset. Cette procédure permet la réalisation d'un dépôt solide fin (quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres) et homogène.

### c. Préparation des dépôts minéraux en solution

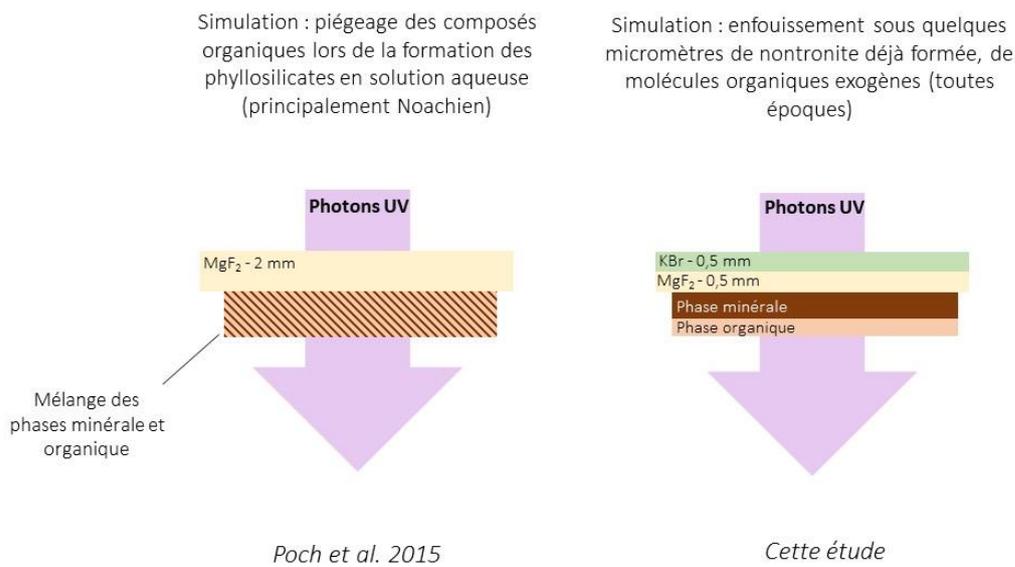
Les phases minérales riches en fer et les perchlorates sont mis en suspension dans de l'eau distillée et 80  $\mu$ L sont déposés sur la fenêtre optique puis évaporés. Le dépôt organique par sublimation est ensuite effectué.

Pour la mission EXPOSE R2, la fraction tamisée inférieure à 20  $\mu$ m a été sélectionnée et mise en solution aqueuse puis déposée dans un anneau en téflon, sur une fenêtre en  $MgF_2$ . Un anneau en téflon (qui est hydrophobe) permet d'éviter la migration des particules minérales à la périphérie de la fenêtre et donne un dépôt plus homogène (**Figure 53**). La fenêtre est placée dans une étuve durant une nuit à une température entre 50 et 80°C pour que la solution s'évapore et que le dépôt minéral solide se forme. L'épaisseur du film de nontronite est de  $6,1 \pm 1,5$   $\mu$ m (Poch, Jaber et al. 2015). La phase organique est ensuite déposée sur la phase minérale.

Les dépôts impliquant de la nontronite et des phases organiques réalisés par Poch, Jaber et al. (2015) n'ont pas été réalisés selon la même procédure, comme illustré sur la **Figure 54**. Dans ce cas, les molécules organiques ont été déposées en solution, conjointement à la phase minérale, et non pas postérieurement, par sublimation. La configuration des échantillons est donc très différente et cela a des implications quant à l'interprétation des résultats obtenus. En effet, la nontronite est un phyllosilicate riche en fer qui se forme en solution aqueuse, la préparation d'échantillons mélangeant phases organique et minérale en solution simule donc le piégeage des composés organiques lors de la formation des phyllosilicates, et permet donc le passage des molécules organiques dans les feuillets des phyllosilicates. Le dépôt par sublimation sur une phase minérale simule l'enfouissement des organiques apportés tout au long de l'Histoire de Mars dans des sols de nontronite déjà formés. Hors solution, le passage dans les feuillets des phyllosilicates semble difficile.



**Figure 53.** Dépôt de phase minérale en solution sur une fenêtre optique pour la réalisation des échantillons.



**Figure 54.** Comparaison des échantillons de Poch, Jaber et al. (2015) (à gauche) et de ceux réalisés pour la mission EXPOSE R2 (à droite).

Les perchlorates utilisés pour la fabrication des échantillons étudiés dans l'expérience MOMIE ont été déposés en solution, à une concentration de  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour un volume de 80 à 100  $\mu\text{L}$ . Des fenêtres optiques en  $\text{SrF}_2$  ont été utilisées comme support et un anneau en téflon permet d'éviter la migration des particules minérales à la périphérie de la fenêtre. Les phases organiques ont été déposées par-dessus les perchlorates. La **Figure 55** montre l'aspect d'un échantillon composé uniquement d'un dépôt organique, d'un échantillon présentant un dépôt de perchlorate et d'un échantillon mixte composé d'un dépôt organique en contact avec un dépôt de perchlorates.



**Figure 55.** Photographies des échantillons organiques purs, de perchlorates et mixtes (dépôt organique en contact avec un dépôt de perchlorates). Crédits : Naïla Chaouche.

#### d. Bilan : les différents échantillons

Trois types d'échantillons ont été préparés :

- Des échantillons organiques purs.
- Des échantillons organiques associés à une phase minérale : la nontronite.
- Des échantillons organiques en présence de perchlorates.

De nombreuses études suggèrent que la recherche de molécules organiques devrait se faire dans le sol : cette étude permettra d'étudier le très proche sous-sol (quelques  $\mu\text{m}$  de profondeur), dans lequel les photons UV pénètrent. L'intérêt de ces travaux est également d'évaluer l'effet de la nontronite lorsqu'elle est en contact avec des molécules organiques qui ne sont pas en solution lors de sa formation. En effet, les phyllosilicates se sont formés il y a plus de 3 Ga, pendant quelques centaines de millions d'années. Durant la majorité de l'Histoire de Mars, ils n'étaient pas en formation et les flux exogènes continuaient d'apporter des composés organiques sur la planète Mars. Ces composés ont pu se retrouver sur des sols de nontronite et être enfouis sous quelques micromètres de sol.

Ces travaux permettront d'évaluer la protection physique ou l'action potentiellement oxydante de la nontronite lorsque des molécules organiques arrivent en surface et sont enfouis en proche sous-sol. De plus, les expériences sur l'influence de la nontronite ont été réalisées en orbite basse terrestre, ce qui permet une reproduction très précise du spectre solaire UV reçu en surface de Mars entre 200 et 400 nm. Les molécules organiques étudiées en présence de nontronite et en orbite basse terrestre dans le cadre de ma thèse sont la glycine et l'adénine.

Dans le cadre du stage de master 2 recherche de Naïla Chaouche que j'ai co-encadré, des échantillons de perchlorates de calcium hydratés associés à de l'uracile ont été préparés ainsi que des échantillons de perchlorates seuls. Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution des perchlorates seuls sous conditions radiatives UV martiennes. Puis, nous avons étudié l'évolution de l'uracile sous une fine couche de perchlorates.

Le **Tableau 6** résume les molécules organiques que j'ai étudiées ainsi que les conditions dans lesquelles cela a été fait dans le cadre de mes travaux de thèse. J'ai étudié la glycine en présence de nontronite. Précédemment, Poch, Noblet et al. (2013) et Poch, Jaber et al. (2015) l'ont étudié en laboratoire sous un flux de photons UV représentatif de celui reçu en surface de Mars, pur et avec nontronite. Ils ont étudié l'adénine dans ces mêmes conditions, en laboratoire. J'ai également étudié l'adénine pure et en présence de nontronite dans l'expérience PSS, en orbite basse terrestre. La comparaison de données de laboratoire et *in situ* sera présentée dans les résultats. Finalement, j'ai étudié

l'uracile, qui à ma connaissance, n'a jamais été étudiée dans les conditions radiatives UV martiennes, pur et avec perchlorates.

Conditions	Molécules organiques	Glycine	Adénine	Chrysène	Uracile
Expérience	En laboratoire	Poch et al. 2014 x	Poch et al. 2014	Poch et al. 2014	x
	En orbite basse terrestre	x	x	x	
Conditions simulées	Photons UV seuls		x	x	x
	Photons UV + Nontronite	Poch et al. 2015 x	Poch et al. 2015		
	Photons UV + Perchlorates	x			x

**Tableau 6.** Bilan des cibles organiques étudiées et des conditions auxquelles elles ont été soumises. Les travaux de thèse d'Olivier Poch sont également présentés sur le tableau car la comparaison avec ces résultats sera faite.

## 2. Mesure des épaisseurs des échantillons

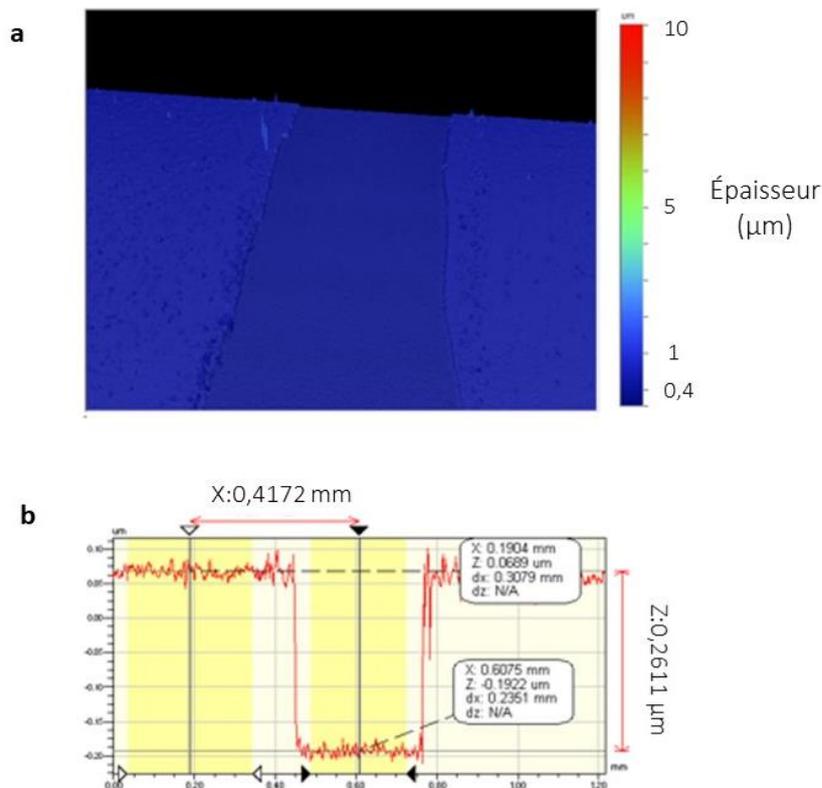
Connaître les épaisseurs des échantillons est particulièrement important lorsqu'ils sont optiquement épais et que leur évolution dépend de leur épaisseur, ce qui est le cas de tous les échantillons avec lesquels j'ai travaillé. De plus, connaître la quantité de molécules présentes dans l'échantillon est essentiel afin de déterminer le rendement quantique de photodissociation  $\phi$ . Cette valeur détermine le nombre de molécules dégradées en fonction du nombre de photons incidents. Connaître ces valeurs permet donc par exemple de déterminer combien de molécules vont être photolysées par photon absorbé.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour connaître les épaisseurs des échantillons : une méthode de mesure à l'aide d'un microscope interférométrique disponible au LISA et une méthode de calcul se basant sur des études précédentes alliant spectroscopie IR et mesures au microscope interférométrique.

### a. Microscopie interférométrique

J'ai pu mesurer directement la topographie 3D des échantillons avec une précision de l'ordre du nanomètre à l'aide d'un microscope interférométrique de marque Wiko (modèle NT 1100). Cet appareil associe un microscope optique à un interféromètre Mirau. Une source lumineuse émet un rayon qui est divisé en deux : l'un va vers l'échantillon et l'autre vers un miroir qui sert de référence. La combinaison de la réflexion de ces deux rayons produit une interférence. Un mode d'interférence à deux rayons est également enregistré par une caméra. Des images 2D et 3D de l'échantillon sont déduites de ces données (Saïagh, Cloix et al. 2014) (**Figure 56**). Cette méthode est destructive pour l'échantillon, car pour mesurer la hauteur entre la base et le haut du dépôt, un sillon est tracé dans le dépôt (voir **Figure 56** et **Figure 57**). Les échantillons ne peuvent donc plus être étudiés dans les expériences de simulation une fois cette mesure réalisée.

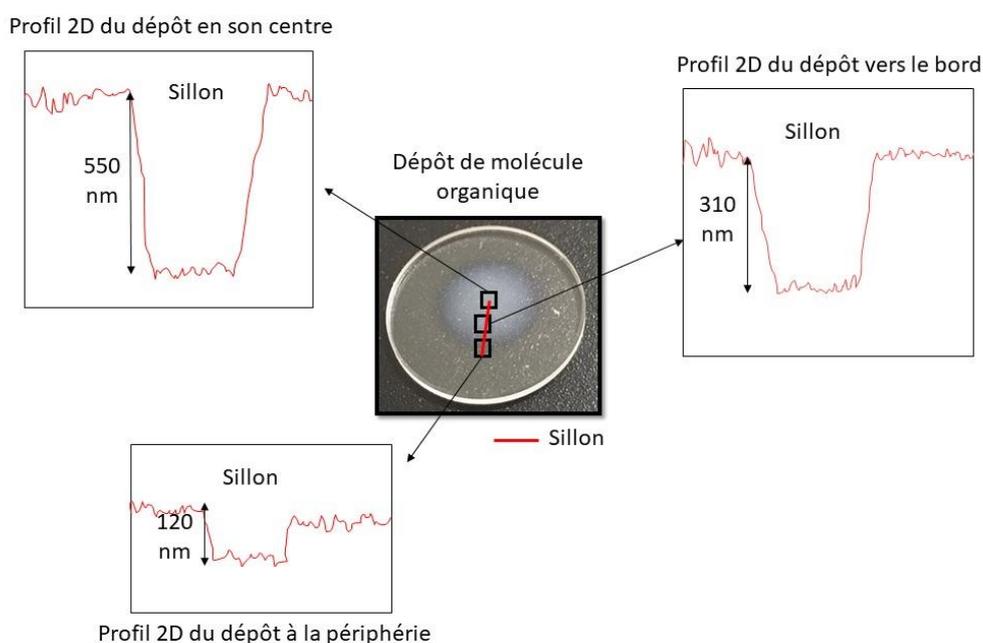
Dans le cadre de ma thèse, j'ai réalisé de telles mesures sur des dépôts d'uracile qui ont été étudiés dans l'expérience de laboratoire MOMIE. Ainsi, j'ai pu comparer cette méthode de mesures aux méthodes de calculs présentées dans la partie suivante, et confirmer leur pertinence.



**Figure 56.** **a.** Vue 3D d'un échantillon avec, au centre, un sillon tracé dans le film organique afin de mesurer la hauteur du dépôt à partir du bas du sillon. **b.** Vue 2D d'un échantillon du dépôt organique et du sillon. La hauteur mesurée ici entre la base et le haut du dépôt est d'environ 260 nm.

En réalisant ces mesures, j'ai pu constater que l'épaisseur de l'échantillon n'est pas homogène sur toute la surface de celui-ci. En effet, l'échantillon est plus épais au centre que sur les bords. Je me suis alors assurée lors de mes mesures et irradiations que la partie de l'échantillon considérée est son centre.

La **Figure 57** illustre les profils 2D obtenus de l'échantillon selon si l'on se place en son centre ou à la périphérie de celui-ci.



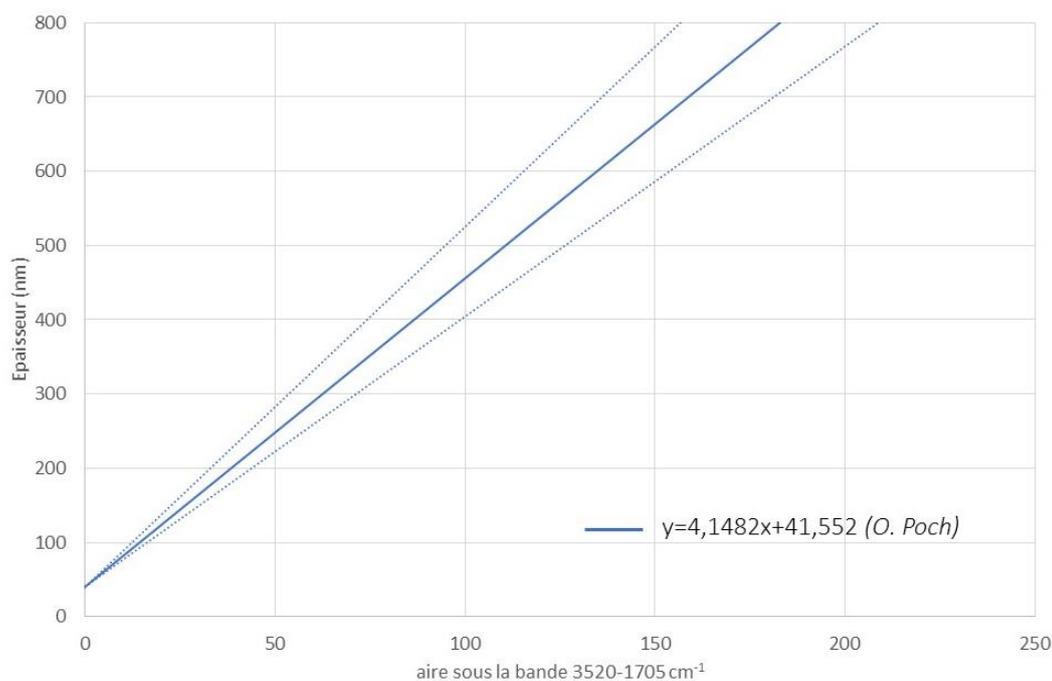
**Figure 57.** Illustration des différences d'épaisseur dans un dépôt de molécules organiques (ici, de l'uracile). Les mesures obtenues sous la forme de profil 2D montrent qu'un échantillon qui faisait 550 nm en son centre (différence entre le sommet du dépôt et le bas du sillon que l'on creuse dans le dépôt), n'en fait que 120 à sa périphérie.

## b. Calculs à partir de droites d'étalonnage

Lors d'études précédentes, des mesures par microscopie interférométrique associées à des analyses par spectroscopie IR ont permis de corréliser les absorbances des dépôts avec leurs épaisseurs (Saïagh, Cloix et al. 2014, Saïagh, Cottin et al. 2015). En effet, nous avons déjà établi qu'en vertu de la loi de Beer-Lambert, le nombre de molécules dans un dépôt homogène traversé par un faisceau lumineux est proportionnel à l'absorbance de ce dépôt (**équation 20**). Ainsi, la mesure des absorbances permet de donner les épaisseurs relatives de plusieurs dépôts de même nature : celui dont l'absorbance est la plus intense est le plus épais.

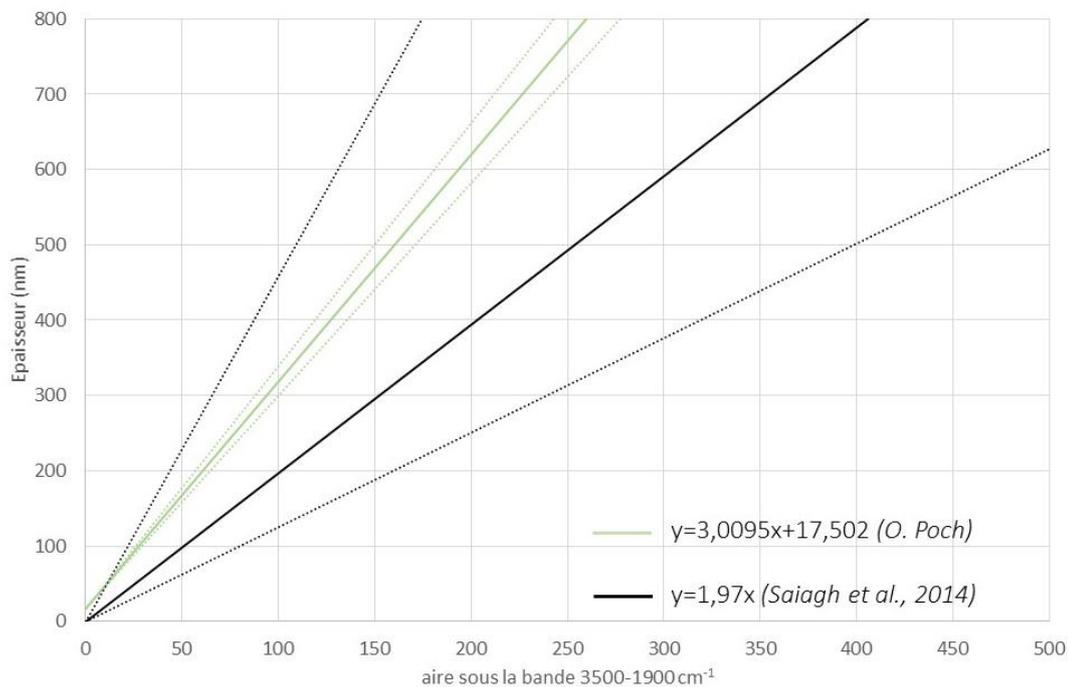
En accord avec ce principe, des courbes d'étalonnage ont été établies par Kafila Saiagh (Saiagh, Cloix et al. 2014, Saiagh, Cottin et al. 2015) et Olivier Poch durant leurs thèses au LISA. Pour établir ces courbes d'étalonnage pour diverses molécules organiques, ils ont mesuré les absorbances dans des gammes de nombre d'onde défini de plusieurs échantillons, puis leurs épaisseurs au microscope interférométrique (ou par profilométrie pour l'uracile, voir Saiagh, Cottin et al. (2015)). Les **Figure 58**, **Figure 59**, **Figure 60** et **Figure 61** présentent les différentes courbes d'étalonnage que j'ai utilisées pour déterminer les épaisseurs des échantillons que j'ai étudiés. Les barres d'erreur parfois très importantes peuvent être liées au problème cité précédemment : une épaisseur hétérogène entre le centre et la périphérie de l'échantillon (**Figure 57**).

*Courbe d'étalonnage de la glycine*



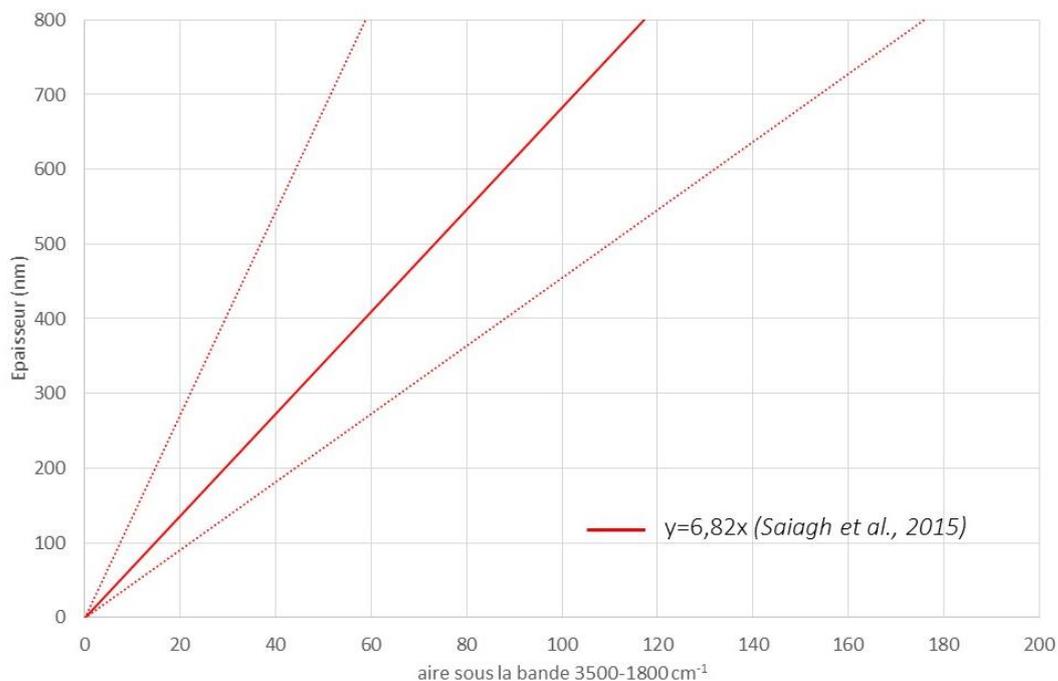
**Figure 58.** Courbe d'étalonnage de la glycine établie par O. Poch. Les courbes en pointillés représentent les valeurs maximales et minimales prenant en compte les barres d'erreur.

### Courbe d'étalonnage de l'adénine



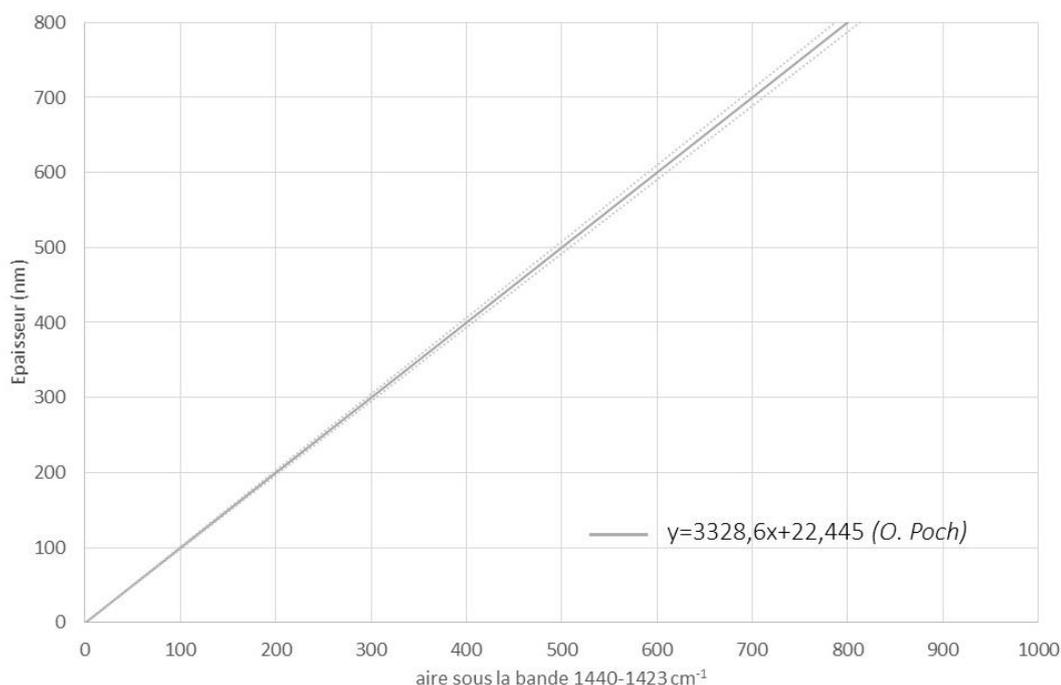
**Figure 59.** Courbes d'étalonnage de l'adénine établie par O. Poch et Saiagh, Cloix et al. (2014). Les courbes en pointillés représentent les valeurs maximales et minimales prenant en compte les barres d'erreur.

### Courbe d'étalonnage de l'uracile



**Figure 60.** Courbes d'étalonnage de l'uracile établie par Saiagh, Cottin et al. (2015). Les courbes en pointillés représentent les valeurs maximales et minimales prenant en compte les barres d'erreur

### Courbe d'étalonnage du chrysène



**Figure 61.** Courbe d'étalonnage du chrysène établie par O. Poch durant ses travaux de thèse. Les courbes en pointillés représentent les valeurs maximales et minimales prenant en compte les barres d'erreur.

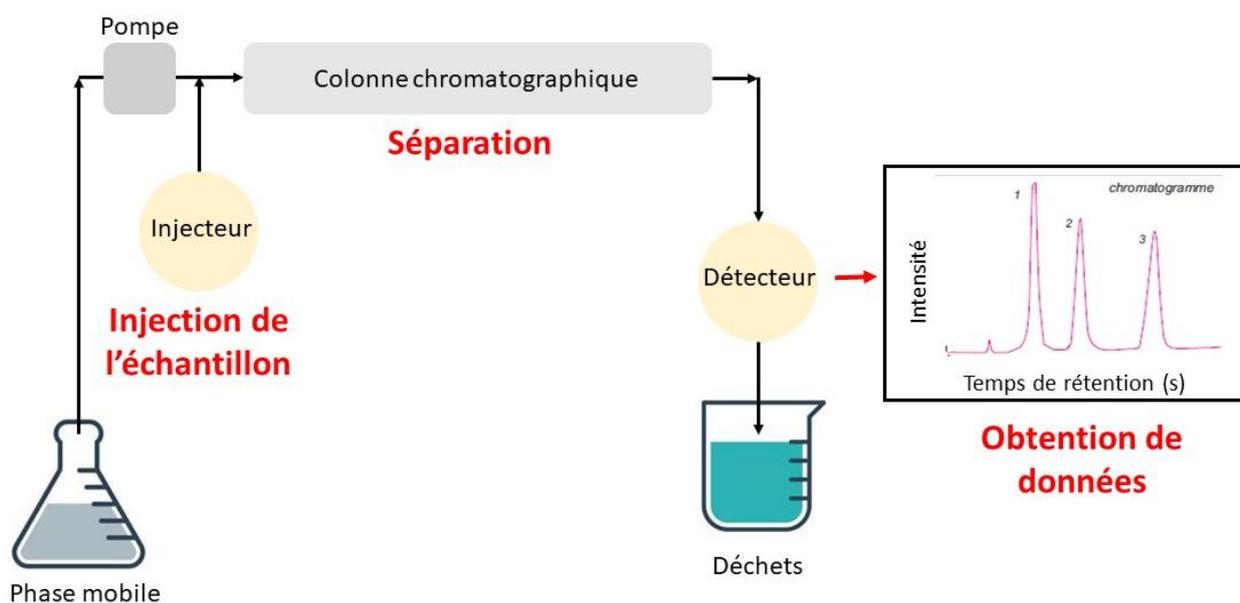
### 3. Identification de produits formés par spectrométrie de masse

Afin d'identifier la nature des échantillons ayant été soumis aux conditions martiennes simulées, certains échantillons ont été analysés par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) couplée à de la spectrométrie de masse haute résolution (ou HRMS pour High Resolution Mass Spectrometry).

#### a. Principe de la chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC)

La HPLC est une technique de séparation analytique (**Figure 62**). Elle permet de séparer les différentes molécules d'un échantillon. Pour cela, une phase mobile circule grâce à une pompe dans une colonne chromatographique qui comporte une phase stationnaire et est disposée dans un four. L'échantillon est introduit dans la phase mobile via un injecteur, et, entraîné par la phase mobile, passe dans la colonne. La phase stationnaire de la colonne présente une affinité plus ou moins grande avec les différentes molécules de l'échantillon, les retenant plus ou moins longtemps dans la colonne.

Un détecteur, placé en sortie de colonne, détecte les composés lorsqu'ils sortent de la colonne. Le temps de rétention dans la colonne dépend de la nature des molécules : ainsi, toutes les molécules de même nature sortent de la colonne en même temps. En fonction de la nature de la phase mobile, de la phase stationnaire, du débit de circulation, de la température du four, chaque **temps de rétention** est spécifique à une nature moléculaire.



**Figure 62.** Principe simplifié de la technique de chromatographie en phase liquide.

## b. Principe de la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS)

La spectrométrie de masse est une technique analytique qui permet de mesurer les rapports masse sur charge ( $m/z$ ) des fragments d'une molécule qui est ionisée. Cette technique implique donc une phase d'ionisation des molécules qui provoque la fragmentation plus ou moins importante de ces dernières. Les fragments et les molécules mères ionisés sont ensuite séparés en fonction de leur **masse**.

Un spectromètre de masse est composé de quatre unités : une source d'ionisation, un analyseur en masse (qui permet la séparation des ions), un détecteur et un système de traitement du signal (qui converti le courant ionique en courant électrique et permet l'acquisition d'un spectre de masse). La **Figure 63** schématise en version simplifiée le principe de cette technique.

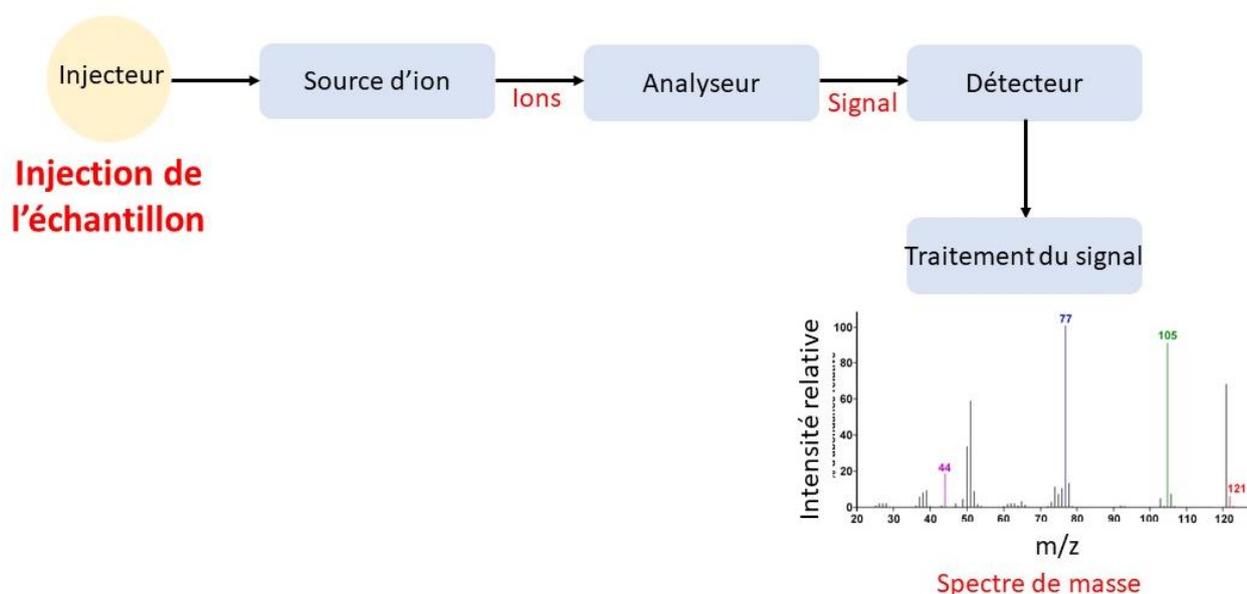


Figure 63. Principe simplifié de la spectrométrie de masse.

### c. Procédure expérimentale

Les identifications des produits d'évolution de l'uracile par spectrométrie de masse ont été réalisées sur le campus CNRS d'Orléans, en collaboration avec Cyril Colas et Thomas Georgelin (Fédération de Recherche 2708, Centre de Biophysique Moléculaire et Institut de Chimie Organique et Analytique).

Le chromatographe est le modèle Ultimate 3000 RSLC de chez Thermo Fisher. Les colonnes chromatographiques sont des colonnes Waters AQUITY reversed-phase 1,8  $\mu\text{m}$  (particules de silices 2,1 mm x 100 mm).

Le spectromètre de masse utilisé est le modèle maXis de chez Bruker. Les échantillons ont été ionisés par électrospray (Electrospray Ionisation ou ESI, voir Yamashita and Fenn (1984)). C'est une technique d'ionisation chimique dite douce, qui entraîne la protonation ou déprotonation des molécules et ne fragmente pas (ou très peu) les molécules analysées. Ainsi, la majorité des molécules détectées seront les molécules mères, présentes dans l'échantillon d'origine, et non pas des fragments de celles-ci. L'analyseur est un analyseur à temps de vol (ou TOF pour Time Of Flight, voir Stephens (1946)), qui permet l'accélération des ions formés sous une tension et de mesurer le temps mis par les différents ions pour parcourir une distance définie. La distance étant connue, le temps de parcours est mesuré et la

masse, dont dépend la vitesse des ions, peut être ainsi déduite. La résolution en intensité de cet instrument est de 50 000 coups à la masse 922. La précision en masse est de 2 ppm pour une masse de 200 (soit  $10^{-6}$ ).

Le couplage d'un HPLC avec un HRMS permet (1) de séparer les molécules en fonction de leur polarité puis (2) de définir les masses des fragments des molécules pour chaque temps de rétention. Ainsi, à chaque fois que des molécules de même nature sont éluées du HPLC, à un temps de rétention  $t$  défini, un spectre de masse correspondant est également calculé.

Dans notre cas, les échantillons analysés ont été solubilisé dans l'eau en déposant une goutte d'eau directement sur l'échantillon déposé sur son hublot de  $MgF_2$ . Le solvant et les produits solubilisés sont prélevés au bout de 5 minutes. Pour les analyses de contrôle, le solvant est déposé sur un hublot vierge. L'eau a été choisie comme solvant dans le but d'affecter le moins possible la nature des molécules présentes dans l'échantillon. Le désavantage étant que seules les molécules polaires de l'échantillon vont se solubiliser. Des manipulations utilisant de l'acétonitrile comme solvant ont été faites sur un échantillon d'uracile irradié : aucune détection n'a été faite, ce qui signifie qu'il n'y a pas (ou peu) de molécules apolaires dans l'échantillon ou bien qu'elles ne sont pas ionisables dans les conditions d'analyse et donc pas détectées en MS.

1  $\mu$ L de l'échantillon solubilisé a été introduit dans un chromatographe en phase liquide haute performance pour injection dans le spectromètre de masse. Un tel dispositif permet la séparation de composés en solution en fonction de leur polarité, et des temps de rétention dans la colonne différents seront ainsi enregistrés. Pour la majorité des analyses réalisées, aucune séparation n'a été effectuée par HPLC qui sert alors uniquement d'injecteur (on parle de mode FIA, pour Flow Injection Analysis). On utilise alors une colonne « neutre ». Cependant, pour deux des échantillons, une séparation a été faite afin de préciser la nature des produits formés (de même masse mais de polarité différente, donc indiscernables en spectrométrie de masse). Ainsi, on a pu discerner les adduits, les molécules et les isomères. Les mêmes procédures ont été réalisées sur des fenêtres optiques nues afin de les utiliser comme références.

Ces analyses en spectrométrie de masse sont d'une importance capitale car elles nous ont permis d'identifier les produits d'évolution de l'uracile en conditions martiennes simulées (avec ou sans perchlorates) dans leur phase solide. Dans le cadre de ces analyses, les molécules ciblées sont des molécules possiblement plus photostables, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés en particulier à la recherche de polymères d'uracile.



# Chapitre 3 : Impact de l'environnement radiatif Ultra-Violet martien sur l'évolution des molécules organiques

<b>I. EVOLUTION DE L'URACILE EN CONDITIONS MARTIENNES SIMULEES .....</b>	<b>155</b>
1. EPAISSEUR DES ECHANTILLONS .....	155
2. TRANSMISSION UV .....	156
3. EVOLUTION QUALITATIVE .....	158
4. EVOLUTION QUANTITATIVE .....	164
<i>a. Diminution du nombre de molécules d'uracile .....</i>	<i>164</i>
Cinétique de réaction .....	164
Temps de demi-vie de l'uracile .....	166
Rendement quantique de photodissociation .....	169
<i>b. Formation de nouveaux composés .....</i>	<i>170</i>
5. IDENTIFICATION DES PRODUITS D'EVOLUTION DE L'URACILE .....	173
<i>a. Echantillons références .....</i>	<i>174</i>
<i>b. Echantillons d'uracile .....</i>	<i>175</i>
Effet de la procédure de dépôt sur la nature de l'échantillon .....	175
Effet de l'exposition aux photons UV sur la nature de l'échantillon .....	179
<i>c. Structures moléculaires des produits identifiés .....</i>	<i>184</i>
Masse expérimentale et masse théorique .....	184
Structures moléculaires et polarité .....	184
6. BILAN .....	185
<b>II. EVOLUTION DE L'ADENINE EN CONDITIONS MARTIENNES SIMULEES .....</b>	<b>186</b>
1. EPAISSEUR DES ECHANTILLONS .....	187
2. TRANSMISSION UV .....	188
3. EVOLUTION QUALITATIVE .....	190
4. EVOLUTION QUANTITATIVE .....	192
<i>a. Cinétique de dégradation .....</i>	<i>192</i>
Absorbance relative des échantillons .....	192
Détermination des temps de demi vie dans l'expérience .....	193
Extrapolation à Mars .....	196

<i>b.</i>	<i>Rendement quantique de photodissociation</i> .....	197
<b>III.</b>	<b>EVOLUTION DU CHRYSENE EN CONDITIONS MARTIENNES SIMULEES</b> .....	<b>200</b>
1.	EPAISSEUR DES ECHANTILLONS .....	201
2.	TRANSMISSION UV .....	202
3.	EVOLUTION QUALITATIVE .....	204
4.	EVOLUTION QUANTITATIVE .....	206
<i>a.</i>	<i>Cinétique de dégradation</i> .....	206
	Absorbance relative des échantillons.....	206
	Détermination des temps de demi-vie dans l'expérience.....	206
	Extrapolation à Mars.....	208
<i>b.</i>	<i>Rendement quantique de photodissociation</i> .....	209

*Mr. Weasley to Ginny*

*« Never trust anything that can think for itself if you can't see where it keeps its brain. »*

*J. K. Rowling, Harry Potter and the Chamber of Secrets*

Durant mes travaux de thèse, j'ai étudié l'évolution de trois molécules en conditions radiatives UV martiennes de surface directe : l'uracile, l'adénine et le chrysène. Afin de comprendre l'effet du rayonnement UV reçu à la surface (200-400 nm), elles ont été exposées à un rayonnement similaire reproduit en laboratoire ou en orbite basse terrestre. Ce chapitre présente les résultats obtenus ainsi que mes interprétations de ces résultats.

Pour chaque molécule, plusieurs échantillons ont été étudiés. Pour l'uracile, qui a été étudié en laboratoire dans l'expérience MOMIE, quatre échantillons ont été exposés aux conditions radiatives de la surface de Mars. Pour l'adénine et le chrysène, étudiés en orbite basse terrestre sur l'ISS, deux échantillons ont servi de témoins afin d'estimer l'altération des échantillons due aux conditions de mise en place de l'expérience, telles que les variations de température pendant le vol et durant l'expérience. Deux autres ont été exposés aux photons UV du Soleil. De plus, six autres échantillons ont été étudiés au DLR, à Cologne (Allemagne). Parmi ces six, deux ont été conservés à 5°C dans le noir et quatre ont subi les conditions de vol (températures et vibrations) dont deux qui ont été exposés à une lampe UV.

Comme détaillé dans le chapitre 2, plusieurs analyses ont été faites sur les échantillons. Pour chaque molécule, les épaisseurs des films ont été déterminées, permettant ainsi d'estimer le nombre de molécules dans chaque échantillon avant exposition et après un temps d'exposition déterminé. La transmission UV des échantillons entre 200 et 400 nm a également été mesurée dans le but de vérifier qu'ils absorbent dans ces longueurs d'onde UV, représentative de la surface de Mars (et sont donc susceptibles d'évoluer par photochimie dans de telles conditions). De même, mesurer l'épaisseur optique de l'échantillon (sa capacité à transmettre la lumière) dans ces longueurs d'onde donne des indications quant à la modélisation de sa photochimie.

Le suivi quantitatif (détermination du temps de demi-vie et du rendement quantique de photodissociation expérimental) et qualitatif (évolution chimique) de l'échantillon à proprement parler a été réalisé par spectroscopie IRTF. La description des spectres permet l'extraction de données qualitatives telles que la dégradation, la transformation, ou la stabilité des molécules de l'échantillon. De nombreux calculs ont été réalisés sur les spectres afin d'en extraire des données quantitatives : une estimation de la cinétique de réaction pour chaque nature moléculaire (suivant deux ordres de réaction, 0 et 1), ainsi que l'estimation du rendement quantique de photodissociation. Finalement, pour deux échantillons d'uracile, des analyses en spectrométrie de masse ont permis de déterminer les formules brutes de quatre molécules produites par transformation de l'uracile en conditions radiatives martiennes.

La première partie sera consacrée aux résultats obtenus au sujet de l'évolution de l'uracile en conditions radiatives martiennes simulées. La deuxième puis la troisième partie seront consacrées respectivement à l'évolution de l'adénine et du chrysène.

# I. Evolution de l'uracile en conditions martiennes simulées

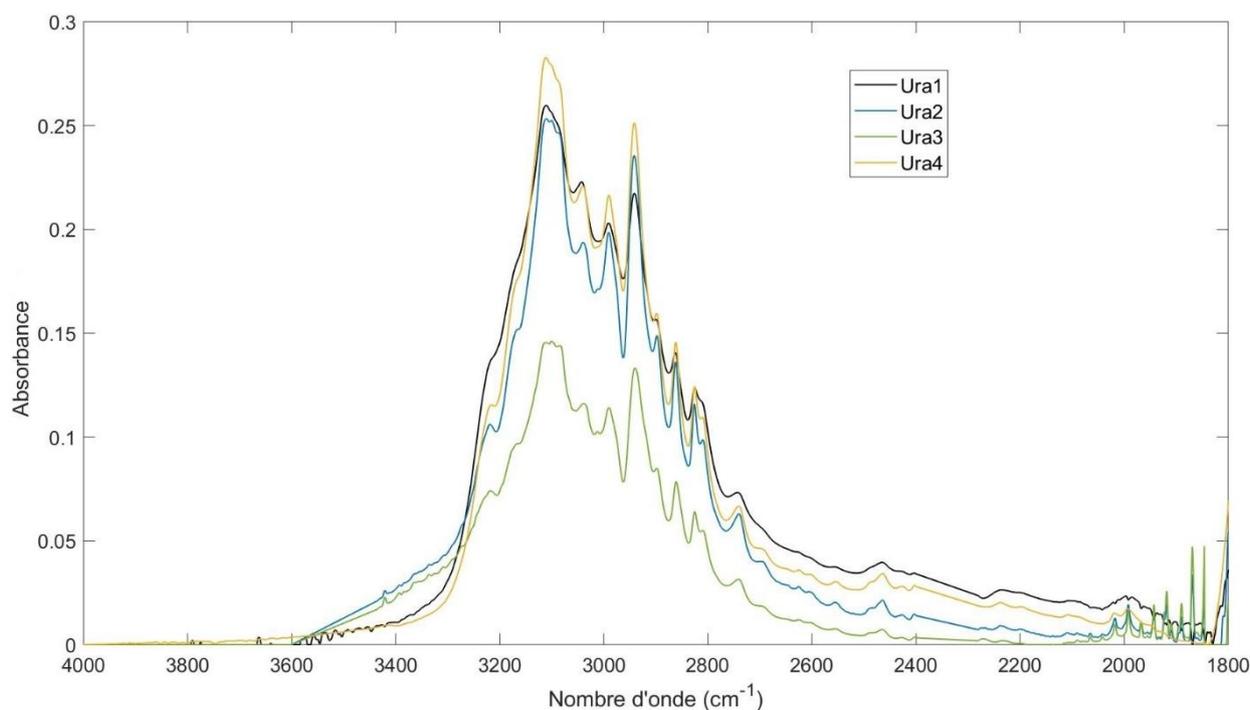
## 1. Epaisseur des échantillons

Déterminer l'épaisseur des échantillons est indispensable au suivi quantitatif puisque cela donne une indication du nombre de molécules dans l'échantillon (intact puis exposé aux photons UV un temps  $t$  déterminé). Poch (2013) a montré que le temps de demi-vie d'une molécule évoluait selon l'épaisseur de l'échantillon : en ce sens, l'épaisseur permet également d'expliquer les différences de temps de demi-vie mesurées sur des échantillons d'épaisseurs différentes.

L'épaisseur des échantillons a été calculée d'après la calibration faite par Kafila Saiagh (Saiagh, Cottin et al. 2015), présentée dans le **chapitre 2.V.2.b**. La calibration indique que l'épaisseur  $e$  (en nm) peut être calculée selon l'équation :

$$e = 6,82 x \quad (21)$$

Avec  $x$  l'aire de la bande d'absorption IR dans la gamme 3500-1800  $\text{cm}^{-1}$ . La **Figure 64** présente les spectres IR dans cette gamme pour les quatre échantillons d'uracile étudiés.



**Figure 64.** Spectres IR des quatre échantillons d'uracile étudiés dans l'expérience MOMIE (gamme 4000-1800  $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ ). La mesure de l'aire de l'amas de bandes présenté ici permet de déduire l'épaisseur du film d'uracile de l'échantillon.

Le **Tableau 7** présente les différentes épaisseurs calculées ainsi pour les quatre échantillons d'uracile (nommés **ura1**, **ura2**, **ura3** et **ura4**). Les barres d'erreur sont les barres d'erreur maximales obtenus lors des mesures faites par Kafila Saiagh (soit 50% d'erreur relative), qui prennent en compte l'hétérogénéité intra-échantillon, notamment les différences d'épaisseur entre le centre et la périphérie de l'échantillon (voir **chapitre 2.V.2.a**). Les analyses IR sont faites sur le centre de l'échantillon alors que les mesures d'épaisseur ont été faites sur l'ensemble de l'échantillon, entraînant une possible forte surestimation des barres d'erreur. Les calculs montrent que les échantillons d'uracile étudiés font entre 390 et 800 nm d'épaisseur (**Tableau 7**).

Echantillon	Code	Intégration (cm <sup>-1</sup> )	Epaisseur (nm)
Uracile	Ura1	116,96 ± 2%	800 ± 400
Uracile	Ura2	96,75 ± 2%	660 ± 330
Uracile	Ura3	57,88 ± 2%	390 ± 195
Uracile	Ura4	108,29 ± 2%	740 ± 370

**Tableau 7.** Epaisseur des échantillons d'uracile (en nm) au début de l'expérience déduite d'après l'aire intégrée sur l'amas de bande 3500-1800 cm<sup>-1</sup>. D'après les travaux de Saiagh, Cottin et al. (2015).

## 2. Transmission UV

Le spectre de transmission dans la gamme UV 200-400 nm donne l'absorption des photons UV de l'échantillon, reçus lors de l'exposition aux conditions radiatives UV de la surface de Mars. Cela permet également d'obtenir son épaisseur optique (rappelons que je considère un échantillon optiquement fin dans une gamme de longueur d'onde choisie si 90% des photons sont transmis). De plus, lorsqu'une mesure de transmission UV est faite avant et après exposition, ces spectres et leurs différences sont une information qualitative de plus quant à l'évolution chimique de l'échantillon.

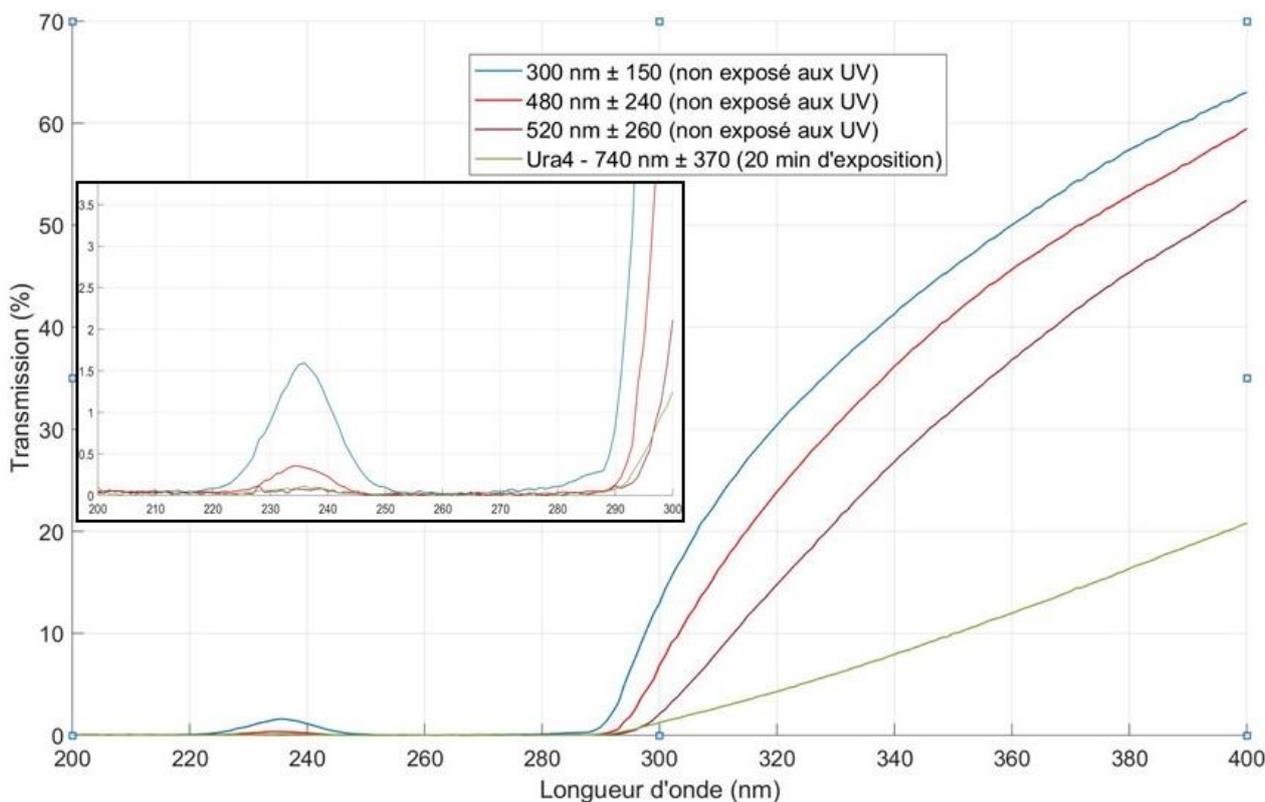
Lors des expériences menées, les échantillons n'ont pas été analysés en spectroscopie UV avant et après leur passage dans l'expérience MOMIE. Aucune information quant à l'évolution chimique des

échantillons ne peut donc être extraite. Cependant, des échantillons fabriqués selon la procédure décrite au **chapitre 2.V.1.b** ont été analysés en spectroscopie UV et, connaissant leurs épaisseurs, permettent d'appréhender les capacités de transmission UV de nos échantillons exposés. La **Figure 65** montre quatre spectres UV d'échantillons d'uracile en transmission, entre 200 et 400 nm, c'est-à-dire dans la gamme UV des photons reçus par nos échantillons dans l'expérience MOMIE. Trois de ces spectres correspondent à des échantillons non exposés aux UV, qui font environ 300, 480 et 520 nm d'épaisseur (50% d'erreur relative), dans la gamme d'épaisseur des quatre échantillons exposés. Le dernier spectre est le spectre UV de l'échantillon **ura4**, après 20 minutes d'exposition aux photons UV de la lampe MOMIE. Le comparer avec les spectres UV des dépôts intacts pourrait permettre d'évaluer l'évolution chimique de l'échantillon après quelques minutes d'expositions dans l'expérience (le spectre avant exposition n'est cependant pas disponible). Il est cependant plus épais : il fait environ 740 nm d'épaisseur.

Les maximums d'absorption pour les films d'uracile sont entre 200 et 290 nm, avec 1,5% au maximum de transmission, dans la gamme d'épaisseur de nos échantillons. Au-dessus de 290 nm, la transmission augmente brutalement jusqu'à 400 nm, pour atteindre un maximum à environ 60%. La transmission diminue avec l'épaisseur de l'échantillon, cependant, dans la gamme 200-290 nm, on peut considérer que tous les photons sont absorbés (maximum de 1,5% de transmission seulement à une longueur d'onde de 235 nm pour un échantillon de 300 nm d'épaisseur). Les échantillons étudiés dans l'expérience MOMIE font entre 390 et 800 nm d'épaisseur.

Dans le cadre de notre étude, on considérera que les photons entre 200 et 290 nm, les plus énergétiques, sont totalement absorbés par l'échantillon et induisent les réactions photochimiques qui modifient l'échantillon (dégradation, transformation... etc). De plus, les échantillons ne sont pas optiquement fins. Cela sera à prendre en compte lors de l'estimation de la cinétique de réaction de l'uracile, car toutes les molécules de l'échantillon ne reçoivent pas le même flux de photons UV.

L'échantillon ayant la plus faible transmission est l'échantillon qui a été exposé aux photons UV durant 20 minutes (**ura4**). Sa transmission à 400 nm est de seulement 20%, alors qu'elle est de plus de 50% pour les autres échantillons, non exposés. Cependant, s'il est possible que la transmission diminue au cours de l'expérience (ce qui signifierait que des molécules sont formées), l'épaisseur de l'échantillon est à prendre en compte. En l'occurrence, celui-ci est plus épais que les autres (voir **Tableau 7** et **Figure 65**), ce qui peut facilement expliquer qu'il transmet moins de photons UV. Il est donc difficile de conclure quant à l'effet de l'exposition aux photons UV sur la transmission UV de l'échantillon. Pour cela, des analyses avant et après exposition d'un même échantillon aux photons UV sont indispensables.

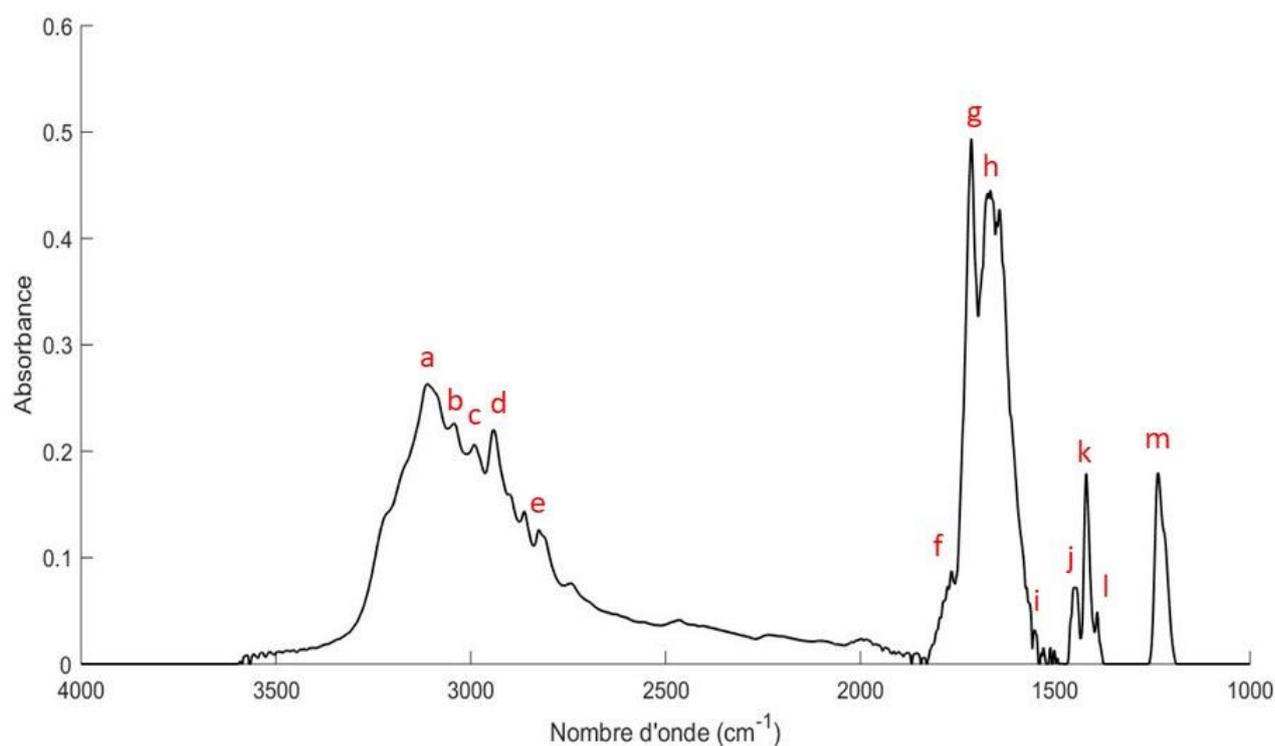


**Figure 65.** Spectres UV en transmission (%) de quatre échantillons d'uracile d'épaisseurs variées (environ 300, 480, 520 et 740 nm), dans la gamme 200-400 nm (résolution 1 nm). On peut voir que globalement, les échantillons absorbent un maximum de photons entre 200 et 290 nm. Erreur instrumentale : 2%.

### 3. Evolution qualitative

La **Figure 66** présente un spectre IR de référence de l'uracile, ainsi que les différentes bandes d'absorption associées à la molécule dans la gamme 4000-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Quatre échantillons d'uracile ont été étudiés dans l'expérience MOMIE dans des conditions radiatives UV martiennes simulées. Ils sont nommés **ura1**, **ura2**, **ura3** et **ura4**. Plusieurs spectres IR des échantillons ont été pris, à des temps d'exposition différent, afin de pouvoir suivre l'évolution chimique de chaque échantillon.

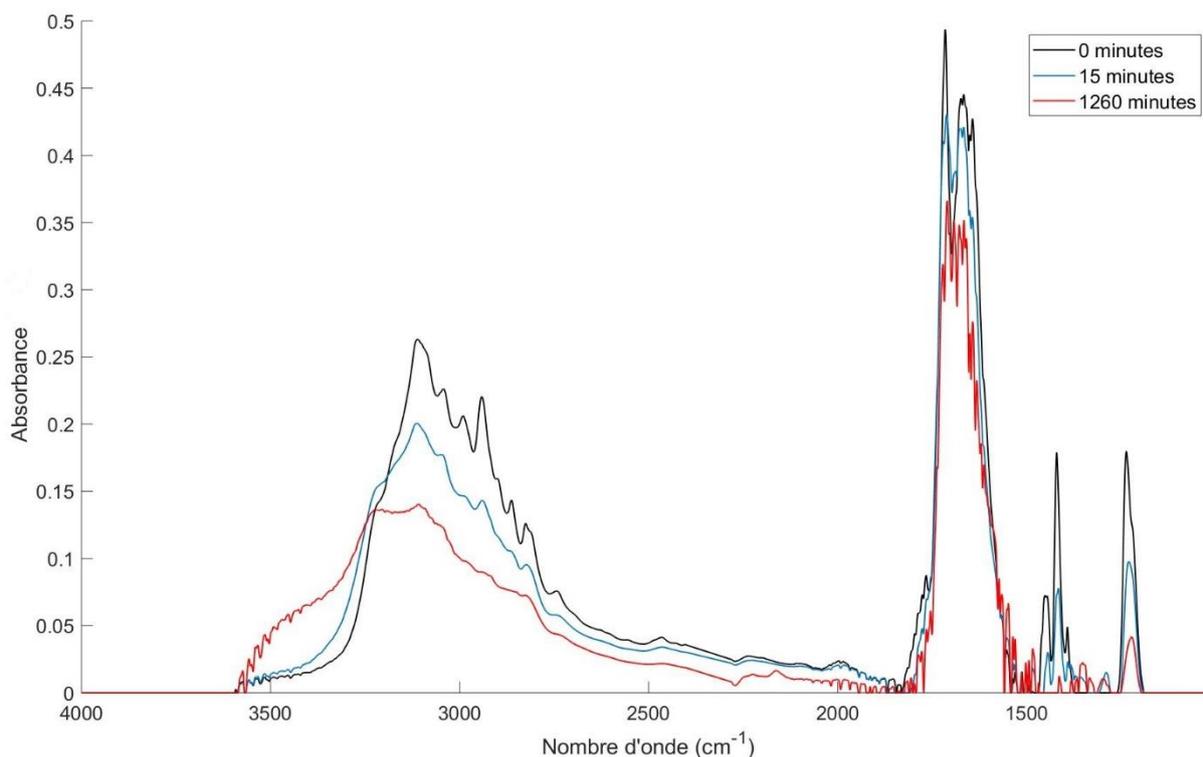
La **Figure 67** montre des spectres IR pris au cours de l'expérience de l'échantillon d'uracile **ura1**, à différent temps de l'expérience (0, 15 et 1260 minutes). L'absorption des bandes spécifiques aux molécules d'uracile diminuent. Cela signifie que le nombre de molécules d'uracile présentes dans l'échantillon diminue. On peut aussi noter que sur certaines parties du spectres, l'absorbance augmente. C'est notamment très visible autour de 3500  $\text{cm}^{-1}$ .



#### Bandes d'absorption de la molécule d'uracile (4000-1000 $\text{cm}^{-1}$ )

Label	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bande	Type de vibration
a	3130	N-H	stretching
b	3080	C-H	stretching
c	3000-2850	N-H et C-H	stretching
d	3000-2850	N-H et C-H	stretching
e	3000-2850	N-H et C-H	stretching
f	1790	C=O	stretching
g	1716	C=O	stretching
h	1675-1640	C=C	stretching
i	1508	N-H	bending
j	1453	Cycle	stretching
k	1417	N-H	bending
l	1390	C-H	bending
m	1238	Cycle	stretching

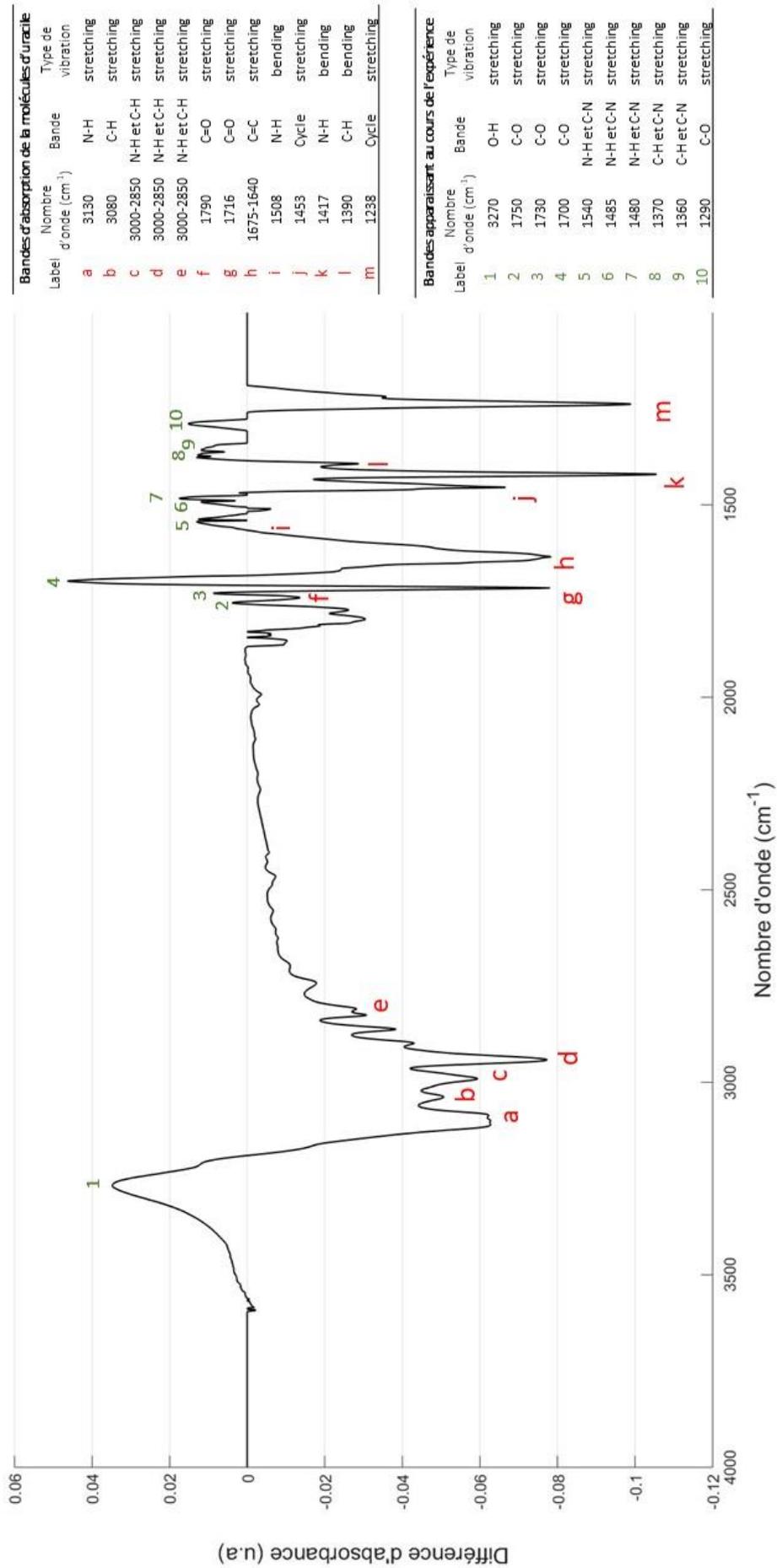
**Figure 66.** Spectre de référence de la molécule d'uracile (4000-1000  $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ ) et bandes d'absorption associées (Susi and Ard 1971, Leś, Adamowicz et al. 1992, Florián and Hroudá 1993, Saiagh 2014).



**Figure 67.** Spectres IR (4000-1000  $\text{cm}^{-1}$ ) de l'échantillon d'uracile Ura1 (épaisseur  $800 \pm 400$  nm) à différents temps d'exposition aux conditions radiatives martiennes (0, 15 et 1260 minutes). Résolution :  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Afin de cibler les bandes d'absorbance diminuant et augmentant, la différence entre l'absorption IR au début de l'expérience et celle après 15 minutes d'expérience a été calculée. Le spectre résultant est présenté en **Figure 68**. Cette différence de spectre permet d'observer la diminution des bandes spécifiques à l'uracile (étiquetées par des lettres de **a** à **m**). Elle permet également de montrer l'augmentation de plusieurs bandes (étiquetées par des chiffres de **1** à **10**, voir Derrick, Stulik et al. (1999) pour attribution). Les bandes diminuant et augmentant ainsi que leurs attributions sont présentées dans les tableaux de la **Figure 68**, ainsi que leurs attributions à des modes de vibration de certaines fonctions moléculaires (Susi and Ard 1971, Leś, Adamowicz et al. 1992, Florián and Hroudá 1993, Derrick, Stulik et al. 1999, Saiagh 2014).

L'apparition et/ou l'augmentation de certaines bandes suggèrent que l'uracile n'est pas tout simplement dégradé en produits gazeux inorganiques mais se transforme en de nouveaux composés. Les attributions des nouvelles bandes donnent un indice quant à la structure moléculaire de ces composés formés (notamment la présence de liaisons C-O simples ou de liaisons O-H).



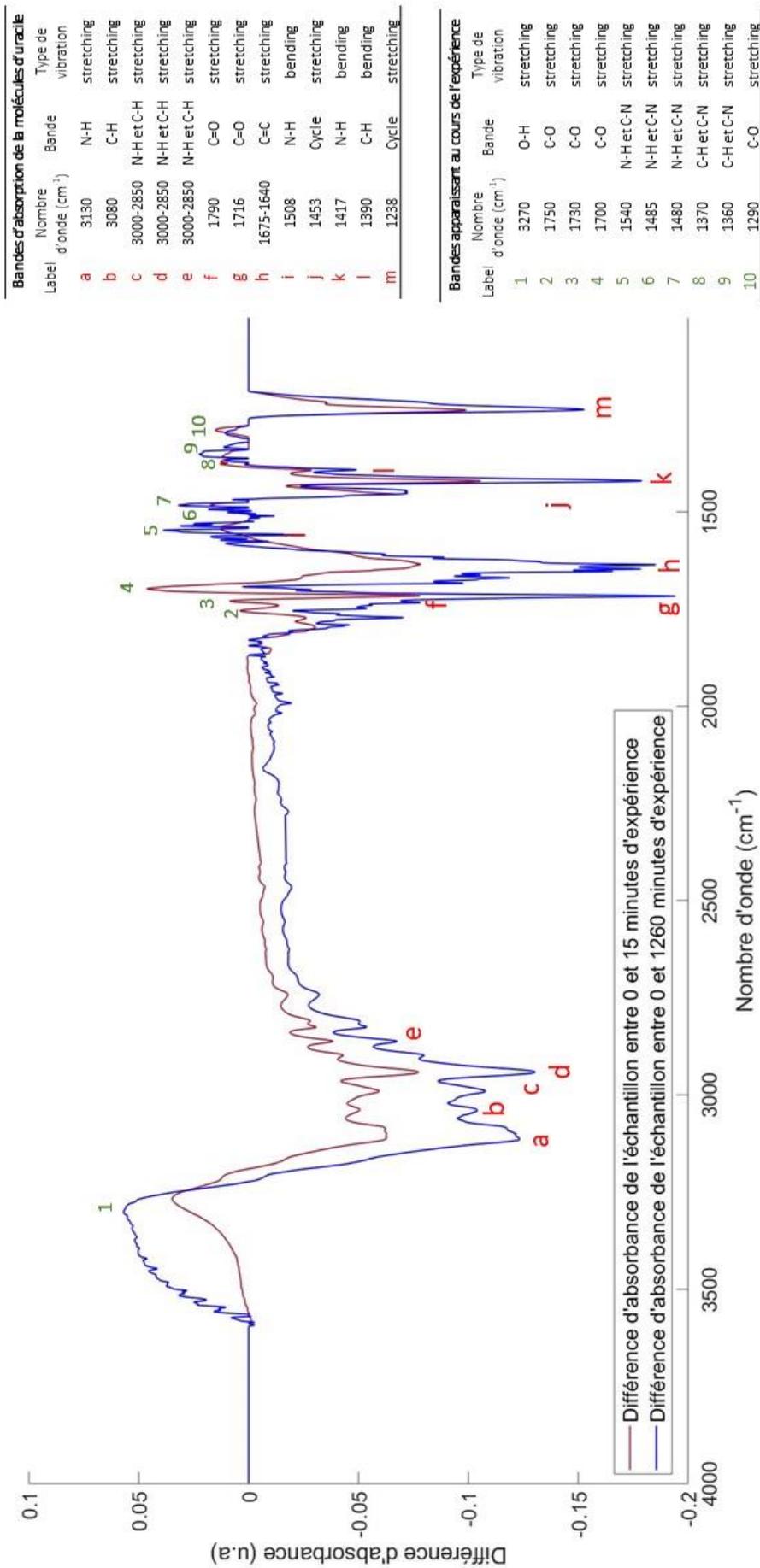
**Figure 68.** Différences entre les spectres IR (entre 4000 et 1000 cm<sup>-1</sup>, résolution 4 cm<sup>-1</sup>) de l'échantillon d'uracile Ura1 à 0 et à 15 minutes. Les bandes ayant des valeurs négatives ont diminué. Les bandes ayant des valeurs positives ont augmenté au cours des 15 minutes d'exposition. Les bandes ayant des valeurs négatives ont diminué. Les tableaux montrent ces bandes ainsi que leurs attributions (Derrick, Stulik et al. 1999).

La **Figure 69** compare les différences d'absorbance avec la référence (0 minute) du spectre IR de l'échantillon Ura1 à 15 et à 1260 minutes. On peut ainsi voir la tendance (augmentation ou diminution) des différentes bandes sur la suite de l'expérience. L'ensemble des bandes d'absorption présentes dans la référence (uracile intact) et correspondant à une fonction de l'uracile (étiquetées de **a** à **m**) diminuent entre 15 et 1260 minutes d'expérience. On peut donc voir que la tendance initiale poursuit son cours pour l'uracile, c'est-à-dire que le nombre de molécules d'uracile continue de diminuer.

Concernant les bandes apparaissant et augmentant avec l'exposition aux photons UV, certaines continuent d'augmenter en intensité en fonction du nombre de photons interagissant avec l'échantillon au cours de l'expérience. C'est le cas des bandes étiquetées **1**, **5**, **6**, **7** et **9**. Elles correspondent à l'élongation de la liaison O-H (**1**), ainsi qu'à l'élongation des liaisons N-H et/ou C-N (**5**, **6**, **7**) et les liaisons C-H et/ou C-N (**9**). L'augmentation continue de la bande O-H peut être expliquée par la présence d'eau dans l'échantillon, possiblement due à des fuites du réacteur. L'augmentation des autres bandes va dans le sens d'une accumulation de certains composés produits, possiblement présentant des fonction N-H et C-H, ou encore C-N.

La bande **8** semble diminuer : elle correspond à l'élongation de la liaison C-H et/ou C-N. De même, les bandes correspondant à l'élongation de la liaison C-O simple (**2**, **3**, **4** et **10**) ont diminué entre la 15<sup>ème</sup> et 1260<sup>ème</sup> minute d'expérience. Ces dernières vont donc dans le sens d'une production de ces nouveaux composés du début de l'expérience à la 15<sup>ème</sup> minute puis une dégradation de certains composés produits entre la 15<sup>ème</sup> et la 1260<sup>ème</sup> minute.

Deux processus chimiques sont étudiés quantitativement dans le but d'appréhender l'évolution chimique de l'uracile : la diminution du nombre de molécules d'uracile et la formation de nouveaux composés.



**Figure 69.** Différences entre les spectres IR (entre 4000 et 1000 cm<sup>-1</sup>, résolution 4 cm<sup>-1</sup>) à 15 et 1260 minutes avec le spectre de référence (0 min). Les bandes ayant des valeurs supérieures à 0 sont les bandes qui ont augmenté au cours des 15 et 1260 minutes d'exposition. Les bandes ayant des valeurs négatives ont diminué. Les tableaux montrent ces bandes ainsi que leurs attributions.

## 4. Evolution quantitative

### a. Diminution du nombre de molécules d'uracile

#### *Cinétique de réaction*

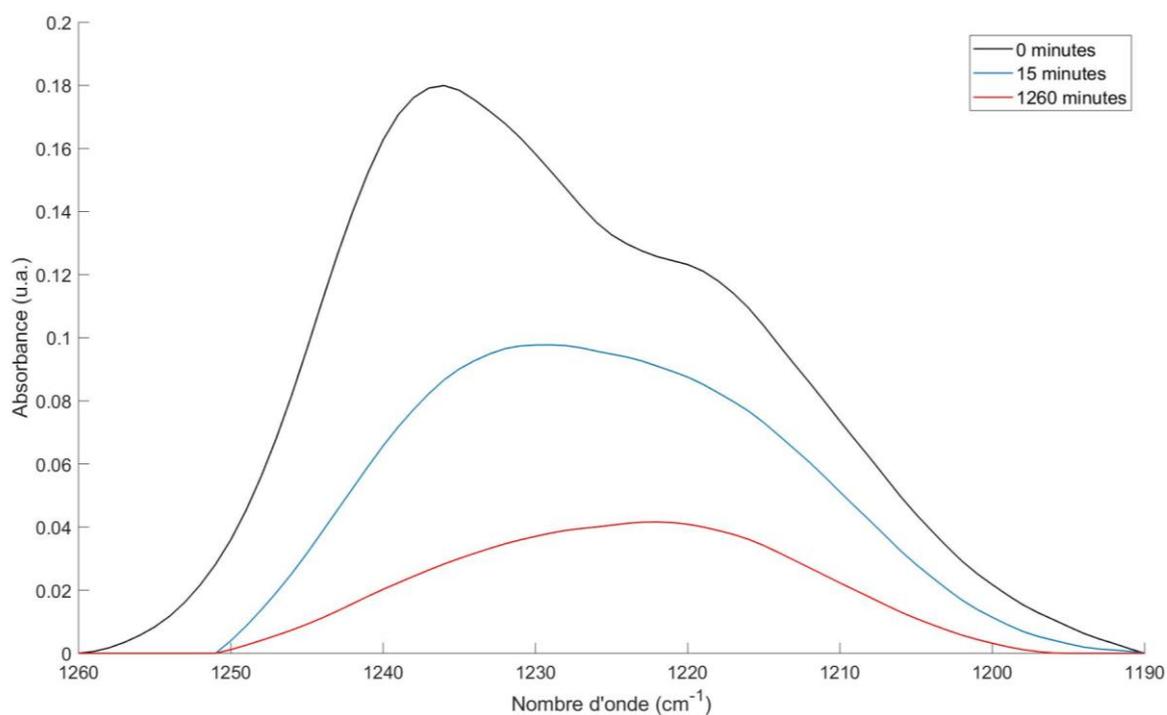
Dans le but d'étudier la cinétique d'évolution de l'uracile dans l'expérience MOMIE, j'ai choisi de suivre l'absorbance relative de la bande **m** ( $1238\text{ cm}^{-1}$ ) (**Figure 69** et **Figure 70**). Mon choix s'est porté sur cette bande car elle correspond à l'élongation du cycle de l'uracile, et est donc directement liée à cette molécule. De plus, elle est présente sur tous les spectres, permettant ainsi un suivi tout au long de l'expérience. De plus, la présence d'eau dans l'échantillon n'affecte pas cette partie du spectre IR. Nous suivrons donc la cinétique d'évolution de ce cycle au cours de l'expérience.

La **Figure 70**, qui montre l'évolution de la bande m au cours de l'expérience (à 0, 15 et 1260 minutes), permet d'observer un décalage progressif du maximum de cette bande au fil de l'expérience. Un tel décalage, en spectroscopie IR, peut indiquer un léger changement dans la structure du cycle ou dans son environnement moléculaire. Il est donc possible que cette bande d'élongation soit attribuable non seulement à la molécule d'uracile, mais également à des molécules produites par évolution de l'uracile, qui possèderaient alors un cycle similaire.

La cinétique de dégradation du cycle de l'uracile est représentée en **Figure 71**. Les barres d'erreur sont établies à partir des résultats sur les quatre échantillons d'uracile étudiés, d'épaisseurs différentes. L'ampleur des barres d'erreur est maximale au début de l'expérience, puis diminue et reste d'amplitude similaire. L'observation de ces larges barres d'erreur en début d'expérience m'a conduite à étudier un quatrième échantillon, en changeant considérablement les durées des expositions aux UV sur le début de l'expérience. En effet, si le premier échantillon (**ura1**) a été analysé toutes les 5 puis 10 minutes pendant les 30 premières minutes de l'expérience, le dernier (**ura4**) a été analysé toutes les 15 secondes puis toutes les minutes. De plus, j'ai mesuré le flux de la lampe selon le montage décrit dans la partie **chapitre 2.III.1.c**, en effectuant deux mesures : une dès l'allumage et une après plusieurs minutes d'allumage. J'ai observé que le flux augmentait par chauffage de la lampe après quelques minutes d'allumage.

Ainsi, les barres d'erreur importantes sur la cinétique chimique de l'uracile au début de l'expérience (**Figure 71**) sont dues à une forte variation du flux de la lampe utilisée dans l'expérience MOMIE. En effet, lorsque la lampe est éteinte à intervalles courts (comme pour **ura4**), elle ne chauffe pas autant que lorsqu'elle est laissée allumée sur plusieurs dizaines de minutes (comme pour **ura1**). Pour l'échantillon **ura4** par exemple, nous avons éteint et rallumé la lampe au moins toutes les minutes sur les

20 premières minutes, afin de prendre des spectres IR successifs de l'échantillon. Pour l'échantillon **ura3**, la lampe UV n'a pas été éteinte sur les 60 premières minutes de l'expérience. La lampe a donc chauffé et produit plus de photons UV. La dose de photons UV reçue sur les premières minutes de l'expérience, pendant lesquelles les analyses IR peuvent être rapprochées, est donc plus variable d'un échantillon à l'autre que sur la suite de l'expérience, quand les analyses IR étaient plus éloignées dans le temps les unes des autres, et que donc la lampe avait le temps de chauffer et d'émettre son flux maximal.

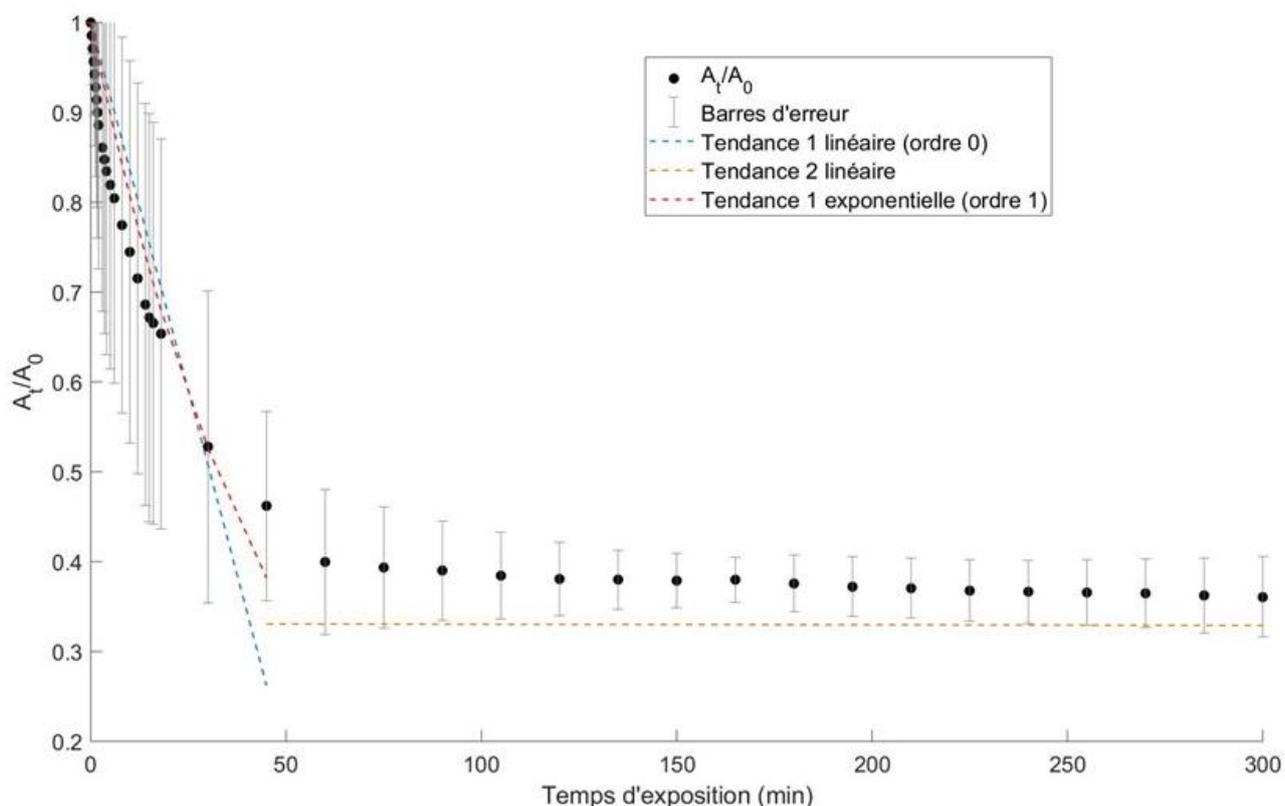


**Figure 70.** Evolution de l'absorbance de la bande m (entre 1260 et 1190  $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ ) au début de l'expérience (0 min), à 15 minutes d'expérience, puis à 1260 minutes d'expérience.

La cinétique de dégradation du cycle de l'uracile (**Figure 71**) suit deux tendances distinctes, une première tendance de disparition très rapide au tout début de l'expérience (0 à 45 minutes) et une tendance de disparition très lente (de 45 à 66000 minutes, modélisée par une tendance linéaire).

Au début de l'expérience, les photons UV de la lampe atteignent directement les molécules d'uracile, qui évoluent sous l'apport énergétique des photons absorbés. Très rapidement, les couches supérieures de l'échantillon d'uracile semblent évoluer et former de nouveaux composés, expliquant la première tendance observée. Puis, la couche de photoproduits formée semble faire écran et absorber une partie des photons, qui sont alors moins nombreux à atteindre la couche de molécules d'uracile. Les molécules d'uracile reçoivent alors un flux moins intense de photons, et évoluent moins rapidement (deuxième tendance). De plus, le décalage progressif de la bande m montre qu'elle ne correspond pas qu'à l'élongation du cycle de l'uracile (**Figure 70**). Les photoproduits d'évolution de l'uracile peuvent

comporter un cycle proche de celui-ci, et leur absorption en IR peut donc contribuer à l'intensité de la bande **m**. Ainsi, il est possible que l'étude de l'évolution de la bande **m** corresponde d'une part à la disparition d'uracile, mais également d'autre part à l'accumulation de photoproduits ayant un cycle similaire. Cela pourrait expliquer la tendance de faible diminution de cette fonction en deuxième partie d'expérience : l'uracile disparaît mais d'autres molécules comportant un cycle proche apparaissent et s'accumulent, compensant au moins partiellement la perte d'uracile en terme d'absorbance IR.



**Figure 71.** Suivi de l'absorbance du cycle de l'uracile sur les 300 premières minutes de l'expérience. Les lignes pointillées désignent les tendances observées. La tendance 1 correspond à celle des 45 premières minutes d'expérience, alors que la tendance 2 correspond à celle de la deuxième partie de l'expérience, après plus de 45 minutes.

### Temps de demi-vie de l'uracile

Afin de s'abstenir de la contribution de l'absorption IR des photoproduits, j'ai choisi d'utiliser les premières analyses réalisées (0-45 minutes, tendances 1 sur la **Figure 71**) afin de déterminer une cinétique de transformation de l'uracile dans l'expérience, et donc son **temps de demi-vie**. J'émetts donc pour cela l'hypothèse que, d'une part, l'absorption des photons UV par les photoproduits est négligeable et d'autre part, que la contribution de ces photoproduits au signal IR est également négligeable entre 0 et 45 minutes pour la bande m.

Si l'on considère que l'échantillon d'uracile est exposé aux photons UV de manière relativement homogène (il est optiquement fin dans la gamme UV, c'est-à-dire que les premières couches d'échantillon reçoivent la même dose UV que les dernières), alors sa cinétique de transformation est d'ordre 1. Cette hypothèse est basée sur l'étude d'autres molécules organiques (glycine et adénine notamment) (Poch 2013, Poch, Kaci et al. 2014). Autrement dit, la vitesse de réaction est proportionnelle au nombre de molécules d'uracile dans l'échantillon en un temps  $t$ . Si l'on considère l'échantillon comme un échantillon composé d'un nombre infini de molécules d'uracile (le nombre de molécules étant excessif par rapport au nombre de photons UV reçus sur la durée de l'expérience) alors sa cinétique de transformation est d'ordre 0. Cette hypothèse est basée sur l'étude d'autres molécules organiques par Stalport (2007). Autrement dit, un nombre constant de molécules d'uracile est transformé par unité de temps, indépendamment du nombre de molécules présentes dans l'échantillon.

Dans notre cas, l'échantillon n'est pas optiquement fin, comme l'ont montré les spectres UV, il n'est donc pas exposé aux UV de façon homogène. Une cinétique d'ordre 0, linéaire, ne semble pas non plus correspondre à l'évolution de l'uracile dans l'expérience. Nous nous trouvons dans un cas intermédiaire. La modélisation de ces deux extrêmes nous permet donc de mieux cerner l'évolution de notre échantillon. La **Figure 72** présente les deux modélisations (ordre 0 et ordre 1).

**Ordre 1.** L'évolution de notre échantillon peut être modélisée par l'équation suivante :

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-J \times t} \quad (22)$$

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-2,14 \times 10^{-2} \times t} \quad (23)$$

Dans ce cas, le temps de demi-vie de l'uracile dans l'expérience est de :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{2,14 \times 10^{-2}} = 32,39 \text{ minutes} \quad (24)$$

Soit un temps de demi-vie pour l'uracile d'environ 32 minutes dans l'expérience.

**Ordre 0.** L'évolution de l'échantillon peut être modélisée par l'équation suivante :

$$\frac{N_t}{N_0} = -\frac{k}{N_0} \times t + 1 \quad (25)$$

En prenant la constante :

$$a = -\frac{k}{N_0} \quad (26)$$

On a :

$$\frac{N_t}{N_0} = a \times t + 1 \quad (27)$$

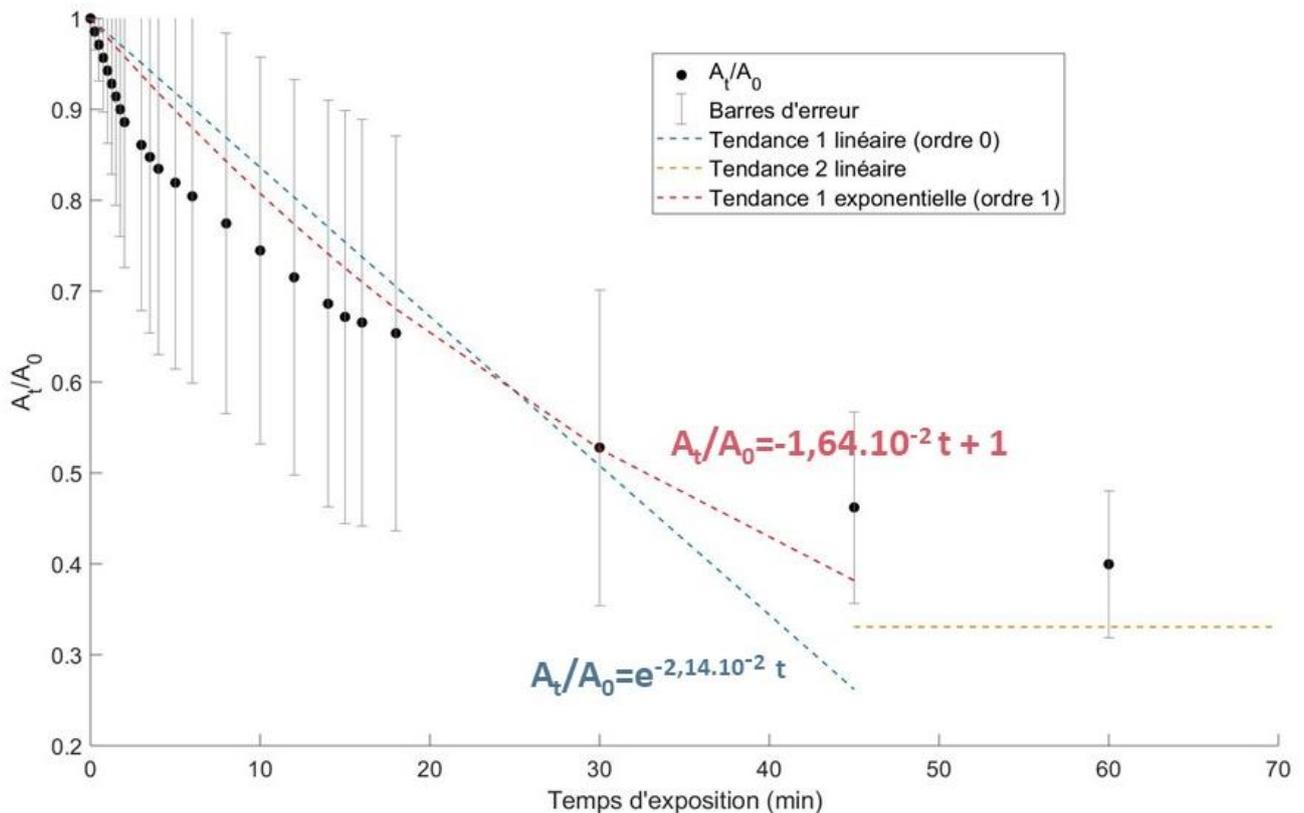
$$\frac{N_t}{N_0} = -1,64 \times 10^{-2} \times t + 1 \quad (28)$$

Dans ce cas, le temps de demi-vie peut être calculé selon :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,5-1}{-1,64 \times 10^{-2}} = 30,48 \text{ minutes} \quad (29)$$

Soit un temps de demi-vie d'environ 30 minutes dans l'expérience.

On peut donc estimer que le temps de demi-vie de l'uracile dans l'expérience est d'environ 31 minutes. Si les temps de demi-vie calculés dans les deux modélisations sont proches, ainsi que l'évolution sur les 30 premières minutes d'expérience, la suite diffère. Dans le cas d'une cinétique d'ordre 1, vers 110 minutes d'expérience, il ne resterait que 10% de l'échantillon d'uracile, alors que dans le cas d'une cinétique d'ordre 0, c'est le cas vers 55 minutes d'expérience.



**Figure 72.** Suivi de l'absorbance du cycle de l'uracile sur les 70 premières minutes de l'expérience. Les lignes pointillées désignent les tendances observées. La tendance 1 (ordre 0 et 1) correspond à celle des 45 premières minutes d'expérience, alors que la tendance 2 correspond à celle de la deuxième partie de l'expérience, après plus de 45 minutes.

Il est cependant important de noter qu'à l'échelle de la préservation de l'uracile à la surface de Mars, cadre de cette étude, ces différences sont négligeables. Ces deux modélisations nous permettent donc d'établir des bornes quant à l'évolution de l'uracile dans des conditions martiennes simulées, et donc de déterminer que la molécule n'est préservée au maximum que quelques dizaines voire centaine de minutes à la surface directe de Mars, si elle est exposée aux photons UV.

### Rendement quantique

Nous avons vu que l'épaisseur des échantillons préparés peut grandement affecter les résultats. C'est pourquoi j'ai calculé le rendement de photolyse expérimental  $\phi_{\text{exp}}$  pour l'uracile dans l'expérience, c'est-à-dire le nombre de molécules transformées par photon absorbé. Celui-ci ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon.

		Flux photons 200-290 nm (photons.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Surface échantillon (m <sup>2</sup> )	Flux sur la surface de l'échantillon (photons.s <sup>-1</sup> )
		3,62856 E+18	1,23 E-04	4,45292 E+14
		<b>Ura 1</b>	<b>Ura 2</b>	<b>Ura 4</b>
Epaisseur (nm)	Avant	800 ± 50%	660 ± 50%	740 ± 50%
	Après	710 ± 50%	487 ± 50%	677 ± 50%
Nombre de molécules d'uracile dans l'échantillon	Avant	6,96 E+17 ± 50%	5,74413 E+17 ± 50%	6,44039 E+17 ± 50%
	Après	6,18 E+17 ± 50%	4,23477 E+17 ± 50%	5,89621 E+17 ± 50%
temps d'exposition (s)		900	3600	600
Nombre de photons reçus (200-290 nm)		4,00762 E+17	1,60305 E+18	2,67175 E+17
Rendement quantique du processus d'évolution des molécules d'uracile		1,95 E-01 ± 50%	9,42 E-02 ± 50%	2,04 E-01 ± 50%
Rendement quantique moyen (molécule.photons <sup>-1</sup> )			1,64 ± 1,43 E-01	

$\rho_{\text{uracile}} = 1,32 \text{ g.cm}^{-3}$  ;  $M_{\text{uracile}} = 112,08676 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $N_A = 6,03 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

**Tableau 8.** Calcul du rendement quantique du processus de transformation des molécules d'uracile en conditions radiatives UV martiennes simulées. Les barres d'erreur principales sont dues à l'incertitude sur l'épaisseur de l'échantillon, pour laquelle l'incertitude maximale a été utilisée.

Pour calculer le rendement quantique expérimental, j'ai pris en compte deux spectres IR : le spectre de référence (temps 0, au début de l'expérience) et un spectre après un temps  $t$  court d'irradiation (<6 minutes, afin de s'abstenir au maximum de l'effet des photoproduits, tant dans l'absorbance IR que dans leur absorption des photons UV dans l'expérience). J'ai pu déduire de ces spectres IR l'épaisseur de l'échantillon au temps 0 et au temps  $t$ , et donc le nombre de molécules d'uracile transformées en un temps  $t$  (équation 30).

$$N = Na \times \frac{e \times \pi r^2 \times \mu}{M} \quad (30)$$

Avec :

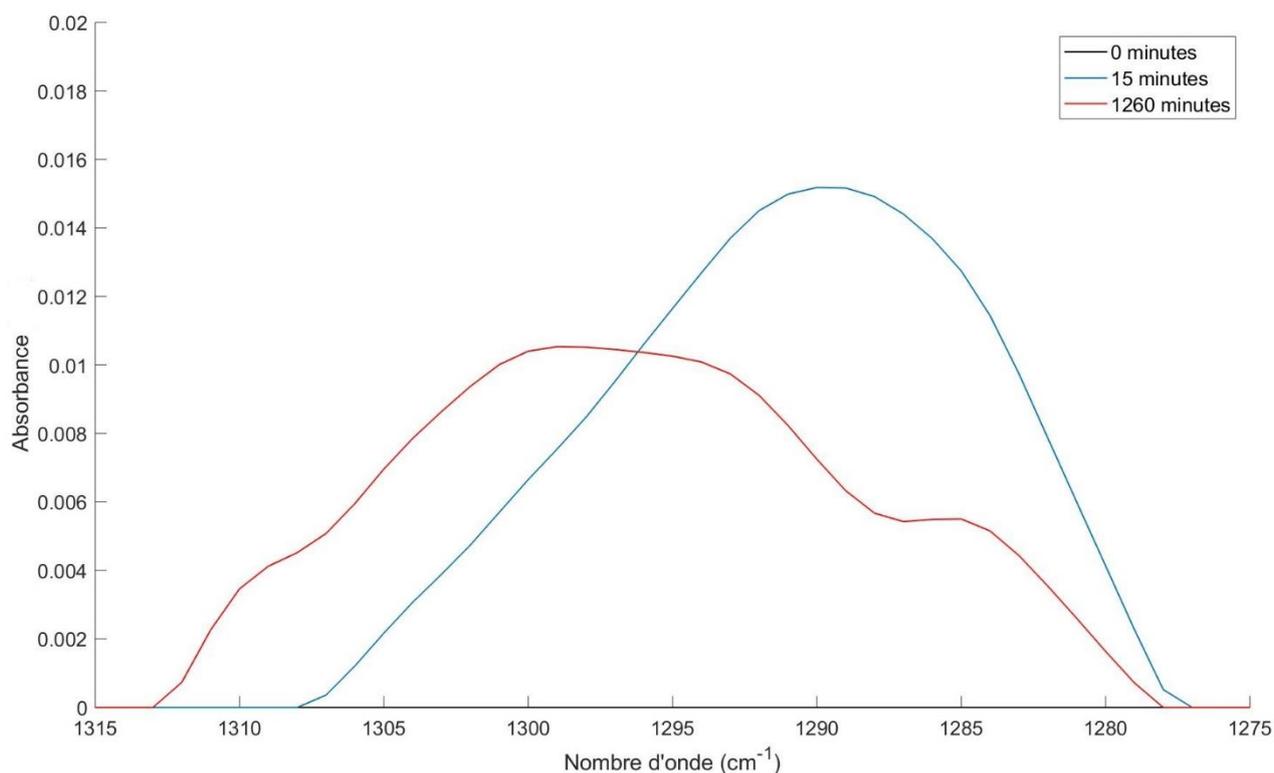
$N$  : nombre de molécules dans l'échantillon ;  $Na$  : Nombre d'Avogadro ;  $e$  : épaisseur de l'échantillon ;  $r$  : rayon du dépôt d'échantillon ;  $\mu$  : masse volumique de l'uracile ;  $M$  : masse molaire de l'uracile.

J'ai également calculé le nombre de photons reçus sur ce temps  $t$ , issu de la mesure du flux de la lampe dans l'expérience. Je considère que l'ensemble des photons dans la gamme 200-290 nm reçus sont absorbés par l'uracile (voir **Figure 65** pour spectre de transmission UV des échantillons). J'ai pu en déduire les rendements quantiques relatifs aux processus de transformation des molécules d'uracile dans les échantillons **ura1**, **ura2** et **ura4**. Les spectres IR de l'échantillon **ura3** n'étaient pas exploitables, car trop d'eau contaminait l'échantillon et ses bandes IR associées, et l'épaisseur de l'échantillon après exposition aux photons UV n'a pas pu être correctement déduite.

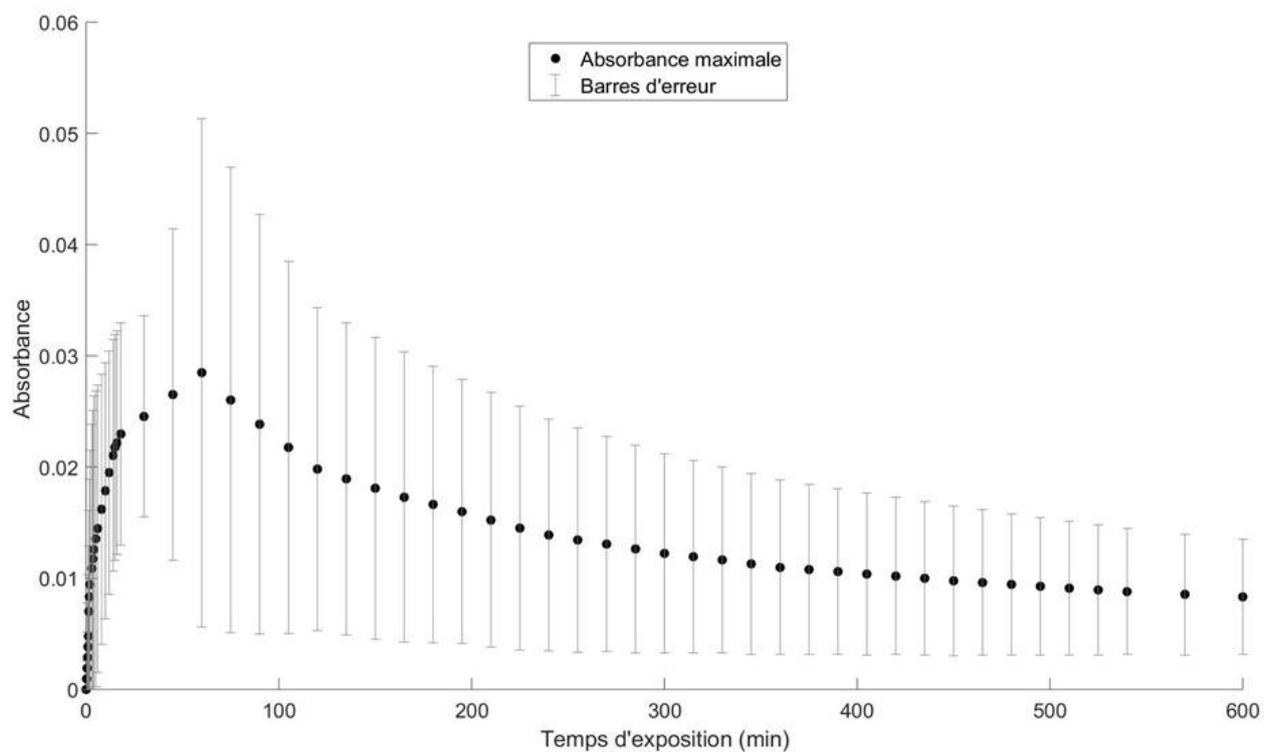
Le **Tableau 8** présente les différentes données utilisées et/ou calculées afin de déterminer le rendement quantique du processus de transformation de l'uracile dans l'expérience. Le rendement quantique calculé pour l'uracile exposé à un environnement radiatif martien simulé est de  $1,64 \pm 1,43 \times 10^{-1}$  molécule.photon<sup>-1</sup>.

## b. Formation de nouveaux composés

Afin d'appréhender la formation de nouveaux composés, l'évolution de l'absorbance d'une bande apparaissant et augmentant, entre 1315 et 1275 cm<sup>-1</sup> (**Figure 73**) a été suivie. Cette bande d'absorption correspond à l'élongation d'une liaison C-O simple, n'existant pas dans l'uracile. Elle permet donc de suivre l'évolution de nouveaux composés comportant cette liaison C-O.



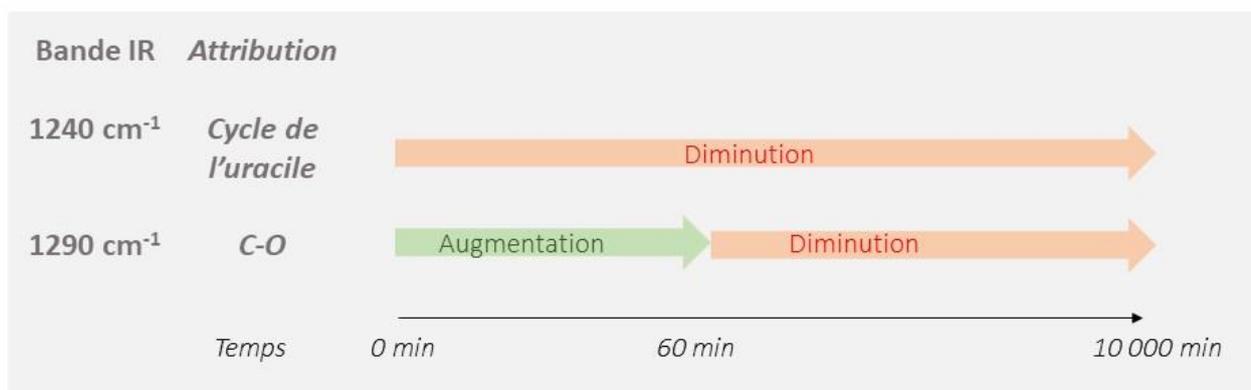
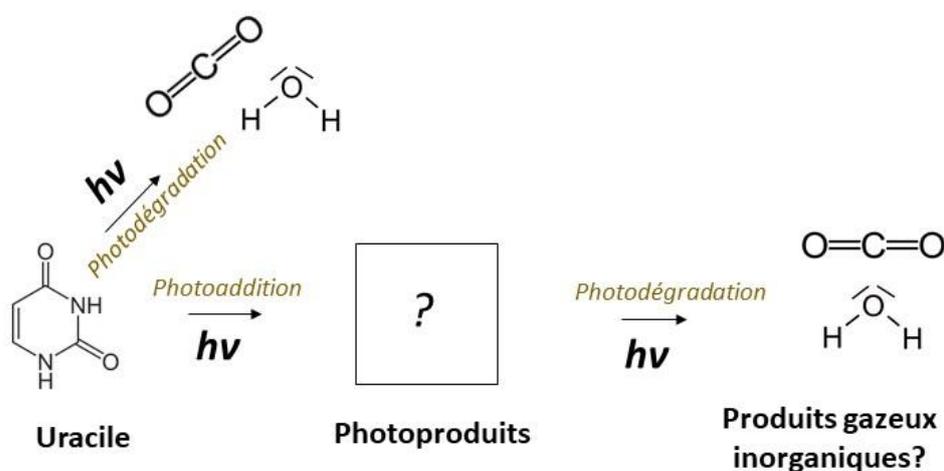
**Figure 73.** Evolution de l'absorbance de la bande 10 (entre 1315 et 1275  $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ ) au début de l'expérience (0 min), à 15 minutes d'expérience, puis à 1260 minutes d'expérience.



**Figure 74.** Suivi de l'absorbance de la bande entre 1315 et 1275  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspond à l'élongation de liaisons C-O simples. Ces liaisons ne sont pas présentes dans la molécule d'uracile et sont attribuées à de nouvelles molécules qui se forment dans l'échantillon. Les barres d'erreur correspondent à la variation inter-échantillons.

La **Figure 74** montre l'évolution de cette bande sur les 600 premières minutes d'expérience. Jusqu'à 60 minutes d'expérience, l'absorbance de la bande augmente. A partir de 60 minutes, elle décroît progressivement. Au bout d'environ 10 000 minutes, la valeur de l'absorbance de cette bande (1315-1275  $\text{cm}^{-1}$ ) est nulle. L'allure de cette courbe indique la formation d'un ou plusieurs produits, qui sont ensuite progressivement détruits.

Le suivi de l'absorbance entre 1315 et 1275  $\text{cm}^{-1}$  (**Figure 74**) permet de suivre la formation (entre 0 et 60 minutes d'expérience) puis la transformation ou la dégradation (entre 60 et 10 000 minutes) de composés formés à partir des molécules d'uracile de l'échantillon et comportant des liaisons C-O simples.



**Figure 75.** Proposition de voies chimiques d'évolution de l'uracile et de ses photoproduits dans l'expérience MOMIE, en conditions radiatives UV martiennes simulées, en accord avec les observations faites en spectroscopie IR. La bande à 1240  $\text{cm}^{-1}$ , spécifique au cycle de l'uracile, diminue continuellement durant toute l'expérience, car l'uracile se dégrade et/ou évolue. La bande à 1290  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à une liaison simple C-O portée par des photoproduits d'évolution de l'uracile, augmente jusqu'à 60 minutes puis diminue. Les photoproduits semblent donc se former puis être dégradés.

La **Figure 75** récapitule l'évolution des deux bandes IR étudiées et les voies chimiques suivies par l'uracile déduites de celles-ci. La première bande, attribuée au cycle de l'uracile, diminue tout au long de

l'expérience, montrant que l'uracile se dégrade et/ou se transforme. L'absorbance de la bande attribuée à la liaison simple C-O, elle, augmente pendant 60 minutes puis diminue, suggérant que des produits d'évolution de l'uracile se forment puis sont dégradés, possiblement en produits gazeux. La partie suivante porte sur l'identification de ces photoproduits.

## 5. Identification des produits d'évolution de l'uracile

Afin de déterminer d'éventuels produits d'évolution de l'uracile en conditions martiennes simulées, des analyses en chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) couplé à de la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) ont été réalisées sur le campus de l'Université d'Orléans, avec Thomas Georgelin et Cyril Colas. Les techniques et la procédure expérimentale sont décrits dans la partie **chapitre 2.V.3**. Plusieurs types d'échantillons ont été analysés (**Tableau 9**).

Echantillons	Nature	Nombre
	Support MgF <sub>2</sub>	1
Références	Support SrF <sub>2</sub>	1
	Uracile en poudre (Sigma >99%)	1
Contrôles (non exposés)	Uracile déposé	3
Echantillons MOMIE (exposés 200-400 nm)	Uracile déposé Ura1 et Ura3	2

**Tableau 9.** Résumé des échantillons analysés par la méthode HPLC-HRMS.

- Des échantillons références sont des échantillons de solvant (eau) déposés puis prélevés sur des fenêtres optiques vierges en MgF<sub>2</sub> et en SrF<sub>2</sub>, qui sont les supports de nos échantillons de la même façon que pour l'analyse des échantillons à proprement parler. De l'uracile pure a aussi été prélevée avec le solvant comme référence, en poudre, tel qu'elle est utilisée pour réaliser les dépôts.
- Des contrôles : l'uracile, déposé par sublimation sur une fenêtre optique MgF<sub>2</sub> (trois échantillons ont été ainsi analysés).

- Les échantillons MOMIE exposés : l'uracile, déposé par sublimation sur une fenêtre optique et exposé à des photons UV dans l'expérience MOMIE (deux échantillons avec des durées d'expérience de 16000 pour **ura3** et 66000 minutes pour **ura1**).

Au total, huit analyses ont été faites, dont deux d'échantillons exposés aux conditions martiennes (**ura1** et **ura3**, voir **Tableau 9**). Les résultats sont présentés sous la forme de spectres de masse, en intensité en fonction du ratio  $m/z$ . Ce sont les détections des ions positifs qui sont présentées. Ils correspondent à des molécules mères (M) présentes dans l'échantillons associées à des protons  $H^+$ , ajoutés chimiquement pour l'ionisation ( $M+H^+$ ) (Dole, Mack et al. 1968, Iribarne and Thomson 1976, Siu, Guevremont et al. 1993). La masse de la molécule mère d'origine (non protonée) pourra donc être déduite en soustrayant la masse d'un proton. Les masses seront exprimées avec la précision de  $10^{-4}$   $g.mol^{-1}$ , car cette précision est suffisante pour déterminer la formule brute de la molécule. Lors des comparaisons entre les masses expérimentales et théoriques, les masses seront exprimées jusqu'à la précision en masse instrumentale, qui est de  $10^{-6}$  à une masse de 200  $g.mol^{-1}$ .

#### a. Echantillons références

La **Figure 76** présente les résultats des analyses HRMS des références, soit des gouttes de solvant déposées sur des fenêtres optiques ( $SrF_2$  et  $MgF_2$ ). Si le signal est faible pour le spectre de masse correspondant au  $MgF_2$ , il est plus intense pour le  $SrF_2$ . C'est peut-être uniquement dû à un mélange non homogène de l'échantillon solubilisé. En effet, pour réaliser l'analyse, une goutte d'eau est placée sur le support optique. Puis une fraction de cette goutte est injectée dans l'instrument. Il est possible que la solution ne soit pas homogène, et que plus ou moins d'impuretés soient ainsi introduites dans l'instrument. Il est également possible que de nombreuses impuretés ait été présentes sur la fenêtre en  $SrF_2$  lors de l'analyse. Les analyses n'ont pas été réalisées le même jour et les conditions de transport sont différentes, cela a pu entrainer de telles différences de résultats : présence d'impuretés notamment. Il est également possible que le  $SrF_2$ , environ 50 fois plus soluble que le  $MgF_2$ , se soit partiellement solubilisé et lié chimiquement à des impuretés durant l'analyse.

Pour l'ensemble des échantillons déposés sur des fenêtres optiques, le spectre de masse correspondant à la fenêtre optique sur laquelle ils sont déposés ( $MgF_2$  ou  $SrF_2$ ) a été déduit afin de présenter des spectres de masse correspondant uniquement à l'échantillon.

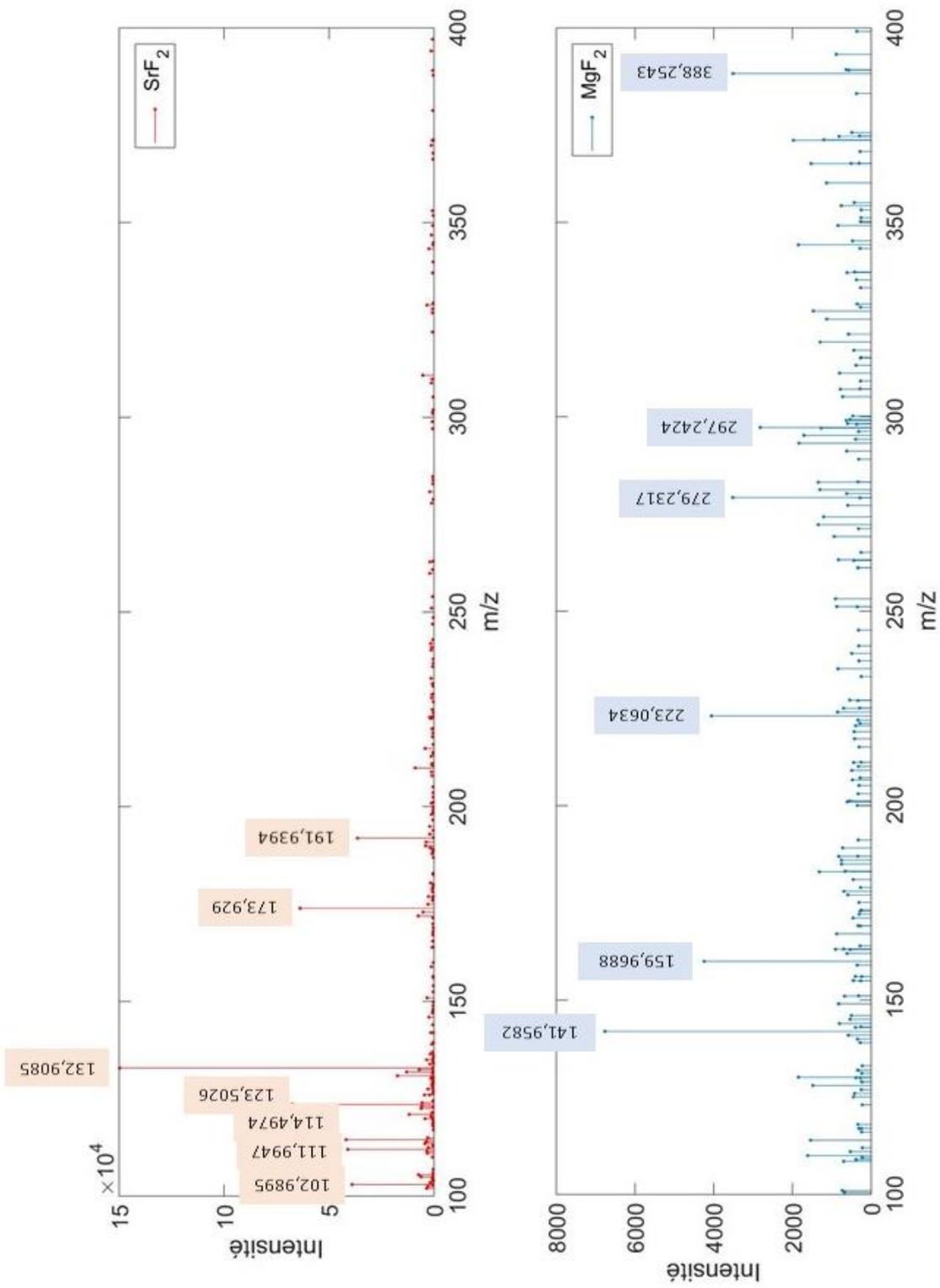
La **Figure 77** montre le spectre de masse de l'uracile en poudre (Sigma, >99%), solubilisé dans l'eau. Le pic le plus intense ( $m/z=113,0345$   $g.mol^{-1}$ ) correspond à l'uracile, de formule brute  $C_4H_4N_2O_2$ . Ce spectre de masse servira de référence, afin de vérifier que la méthode de dépôt utilisée dans la fabrication

des échantillons n'entraîne pas la dénaturation de l'échantillon. Les pics les plus intenses ont été numérotés afin de pouvoir les identifier sur les spectres de masse d'uracile déposé.

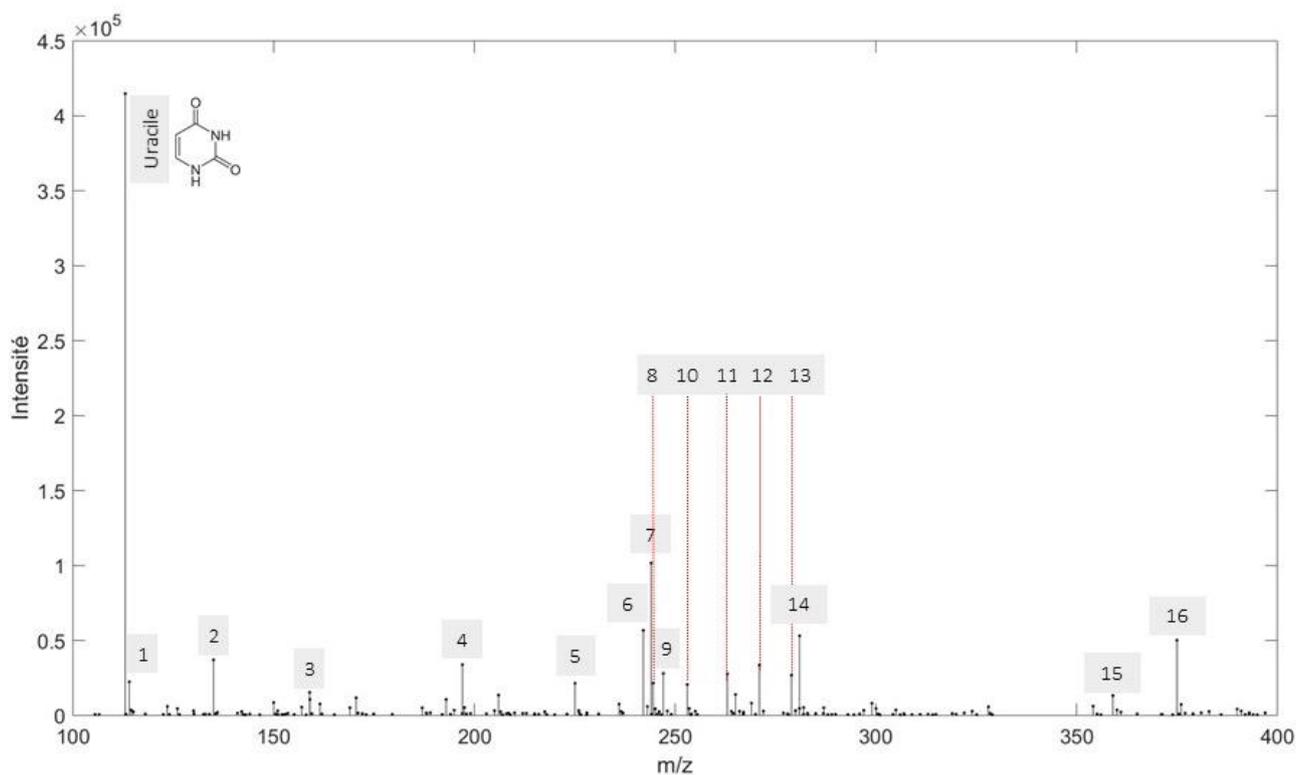
## **b. Echantillons d'uracile**

### *Effet de la procédure de dépôt sur la nature de l'échantillon*

La **Figure 78** montre deux spectres de masse : ceux de deux échantillons d'uracile déposés sur fenêtres MgF<sub>2</sub>. Le pic de l'uracile a été noté et les pics les plus intenses ont été numérotés de 1 à 16. La comparaison des spectres de masse de l'uracile en poudre et des échantillons d'uracile déposés montre que la méthode de dépôt n'altère pas la nature de l'échantillon. En effet, l'ensemble des pics détectés sur les échantillons déposés sont également présents sur le spectre de masse de l'uracile en poudre (**Figure 77** et **Figure 78**).

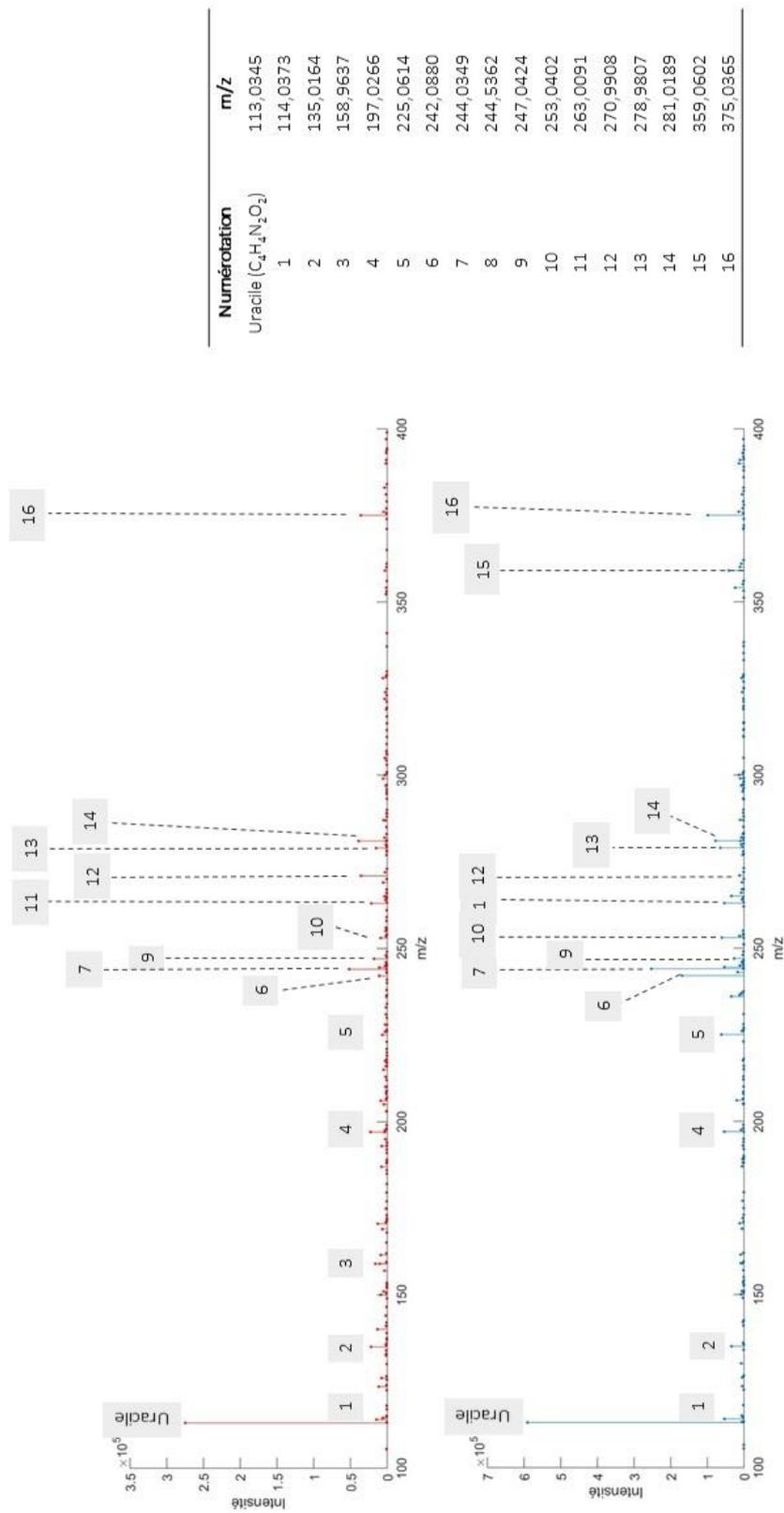


**Figure 76.** Spectres de masse réalisés en déposant une goutte d'eau sur les supports vierges des échantillons, qui sont des fenêtres optiques en SrF<sub>2</sub> et en MgF<sub>2</sub>.



Numérotation	m/z
Uracile (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	113,0345
1	114,0373
2	135,0164
3	158,9637
4	197,0266
5	225,0614
6	242,0880
7	244,0349
8	244,5362
9	247,0424
10	253,0402
11	263,0091
12	270,9908
13	278,9807
14	281,0189
15	359,0602
16	375,0365

Figure 77. Spectre de masse de l'uracile en poudre (Sigma >99%). Le tableau montre les pics les plus intenses.



**Figure 78.** Spectres de masse de deux échantillons d'uracile déposé sur une fenêtre optique. Le tableau reprend les pics détectés dans le spectre de masse de l'uracile en poudre (Sigma >99%).

## *Effet de l'exposition aux photons UV sur la nature de l'échantillon*

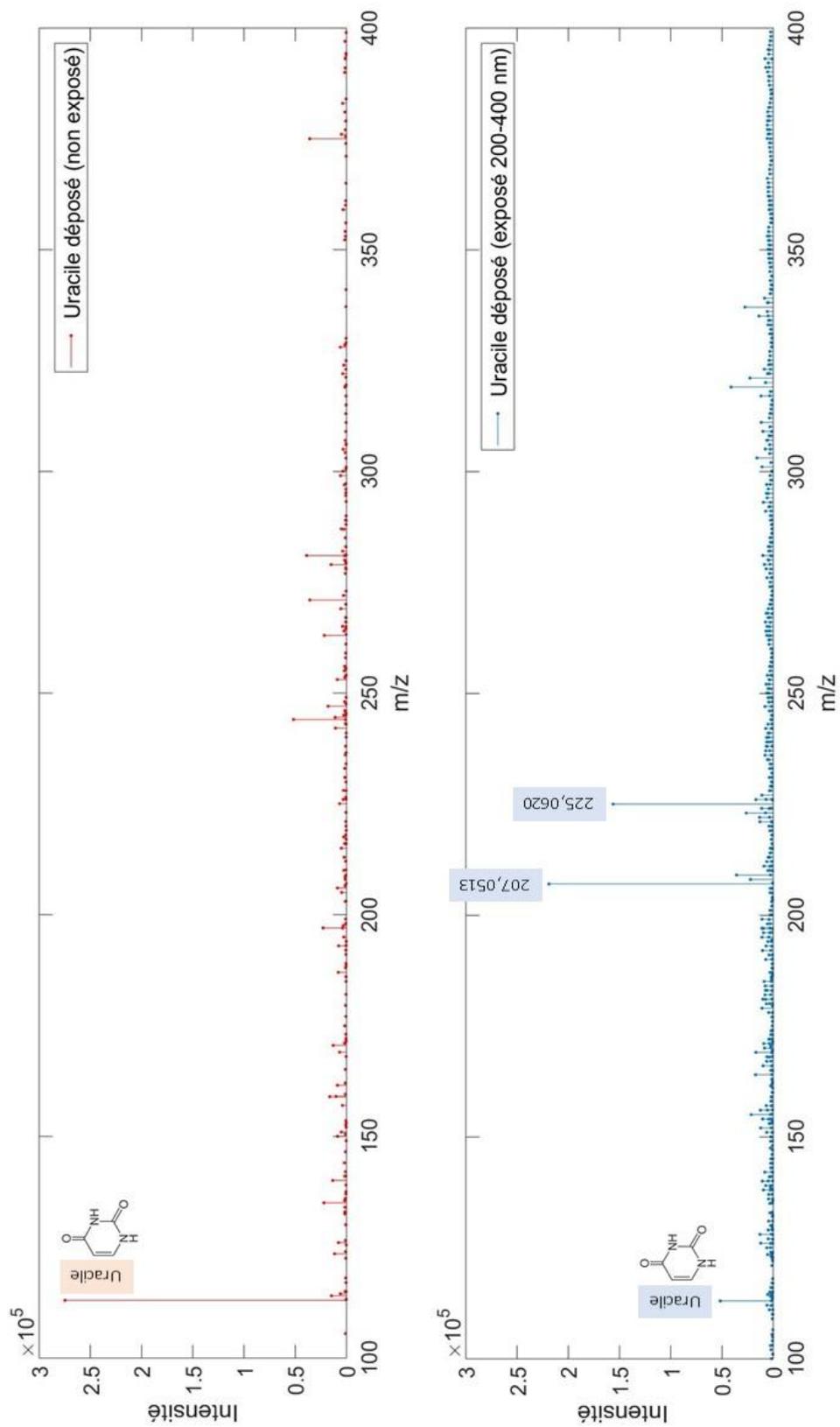
Attribuer les nouveaux pics à des formules brutes a pour objectif d'identifier les nouveaux composés formés à partir de l'uracile. Je me suis intéressée à d'éventuels nouveaux produits présent sur mes échantillons exposés. Pour cela, j'ai comparé les spectres de masse d'uracile exposé et non exposé (**Figure 79**). Un nouveau pic intense à la masse 207,0513 g.mol<sup>-1</sup> est apparu et le pic de masse 225,0620 g.mol<sup>-1</sup> présente une plus forte intensité que dans l'échantillon non exposé.

Le fragment de masse 225,0620 est présent dans les deux échantillons (exposé et non exposé). Son intensité est quasiment dix fois plus importante dans l'échantillon exposé. L'intensité, à elle seule, ne peut pas signifier une plus grande proportion de ce composé dans l'échantillon après exposition aux UV, mais peut être un indice en ce sens. Aux vues de sa valeur (deux fois la masse molaire d'une molécule d'uracile à laquelle s'ajoute la masse molaire d'un proton), ce pic peut correspondre à un adduit<sup>19</sup> d'uracile, qui correspond à deux uraciles liés lors de l'ionisation, c'est-à-dire pendant l'analyse. Cet adduit ne serait donc pas présent dans l'échantillon, mais simplement formé dans l'instrument. Cependant, Setlow (1966) a montré que des dimères de pyrimidines peuvent se former sous photons UV, et la mise en place de leur structure moléculaire ne nécessite aucune perte d'atomes de la molécule pyrimidine, mais simplement l'ouverture de double liaisons C=C (**Figure 80**). C'est également le cas pour la thymine, très proche de l'uracile dans sa structure (Wulff and Fraenkel 1961) (**Figure 80**). Nous avons donc voulu vérifier si l'uracile, qui est une base pyrimidique, forme également ce type de dimère. Si c'est le cas, l'adduit formé pendant l'analyse et le dimère formé par photochimie ne serait pas dissociables par spectrométrie de masse, car ils sont de même masse. Cependant, une séparation par chromatographie liquide est possible, car celle-ci sépare les composés en fonction de leur polarité (par affinité avec la colonne chromatographique). Les composés les plus polaires sortent donc en premier de la colonne (et ont donc des temps de rétention plus courts).

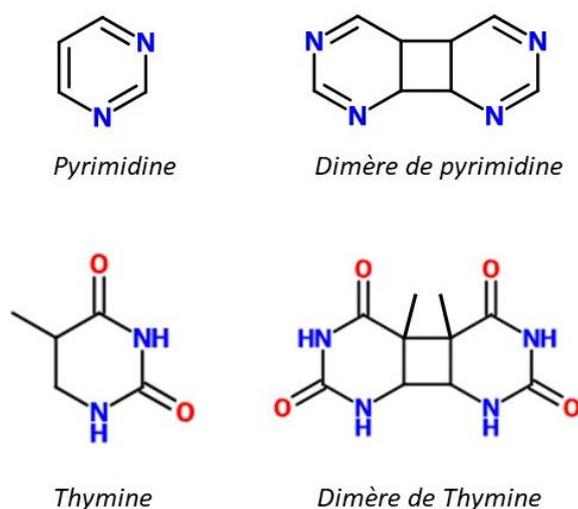
Afin de déterminer à combien d'isomères correspondent chacun des pics 207,0513 et 225,0620, nous avons réalisé une séparation par chromatographie liquide préalablement à l'analyse en masse (couplage HPLC-HRMS). Ce couplage permet de relier un temps de rétention spécifique, et donc une molécule spécifique, aux masses des fragments en lesquels elle se décompose en HRMS. Les résultats sont présentés en **Figure 81**.

---

<sup>19</sup> Un adduit peut se former lors de l'ionisation, par compétition des différentes molécules pour capter les protons H<sup>+</sup>. Ainsi, deux molécules d'uracile peuvent rester collées, sans être liées de manière covalente, et être détectées ensemble dans l'analyse en masse. La formation de ces adduits dépend de l'affinité protonique des molécules.



**Figure 79.** Spectres de masse d'échantillons d'uracile déposé. En haut (rouge), un échantillon non exposé, et en bas (bleu), un échantillon exposé à des conditions radiatives martiennes simulées dans l'expérience MOMIE.



**Figure 80.** En haut : structure moléculaire de la pyrimidine (à gauche) et d'un dimère de pyrimidine formé par ouverture de la double liaison C=C (Setlow and Carrier 1966). La masse molaire du dimère est le double de celle de la pyrimidine. En bas : structure moléculaire de la thymine et de son dimère (Wulff and Fraenkel 1961).

Le premier chromatogramme (**Figure 81**), qui correspond à un échantillon d'uracile non exposé, montre un seul pic (**pic 1**) à un temps de rétention spécifique, correspondant à une seule molécule mère. Cette molécule forme deux fragments lorsqu'elle est ionisée : ceux de masse 113,0345 et 225,0620 g.mol<sup>-1</sup>. Dans notre hypothèse, cette molécule est la molécule d'uracile (masse 113,0345 g.mol<sup>-1</sup>), qui forme des adduits (masse 225,0620 g.mol<sup>-1</sup>) dans l'instrument.

Le deuxième chromatogramme, qui correspond à un échantillon d'uracile exposé aux photons UV, présente 5 molécules différentes qui sortent à 5 temps de rétention différents, numérotées **1'**, **2'**, **1**, **3'** et **4'** sur la **Figure 81**.

**Pic 1'**. Le premier pic a un temps de rétention d'environ 0,6 s. La molécule ayant ce temps de rétention (numérotée 1) présente deux fragments de masses 113,0345 et 225,0620 g.mol<sup>-1</sup>. Elle se fragmente également en molécule de masse 207,0513 g.mol<sup>-1</sup>, bien que l'intensité de ce pic soit faible. J'ai fait l'hypothèse que cette molécule est un dimère d'uracile de masse 225,0620 g.mol<sup>-1</sup> formé par photochimie, qui peut se fragmenter pour produire de l'uracile dans l'analyse, et peut également se déshydrater pour former des fragments de masse 207,0513 g.mol<sup>-1</sup> (masse molaire de H<sub>2</sub>O = 18 g.mol<sup>-1</sup>).

**Pic 2'**. La deuxième molécule de référence détectée, de temps de rétention d'environ 0,9 s contribue à la détection des pics 113,0345 et 225,0620 g.mol<sup>-1</sup> dans l'analyse en masse. J'ai fait

l'hypothèse que c'est également un dimère d'uracile de masse 225,0620 g.mol<sup>-1</sup>, qui se forme par photochimie.

**Pic 1.** Ce pic correspond à la molécule de référence identifiée comme étant l'uracile, contribuant majoritaire du pic de masse molaire 113,0345 g.mol<sup>-1</sup> détecté dans l'analyse en masse. Comme dans l'échantillon non exposé, l'uracile forme des adduits de masse 225,0620 g.mol<sup>-1</sup> dans l'instrument.

Le **pic 1**, correspondant à l'uracile, ne présente pas le même temps de rétention sur les deux analyses. Cela peut s'expliquer par le temps écoulé entre les deux analyses (l'uracile exposé ayant été analysé plusieurs mois après l'uracile déposé), délai dans lequel les paramètres d'analyse ont pu légèrement changer (température du four, débit de la phase mobile...).

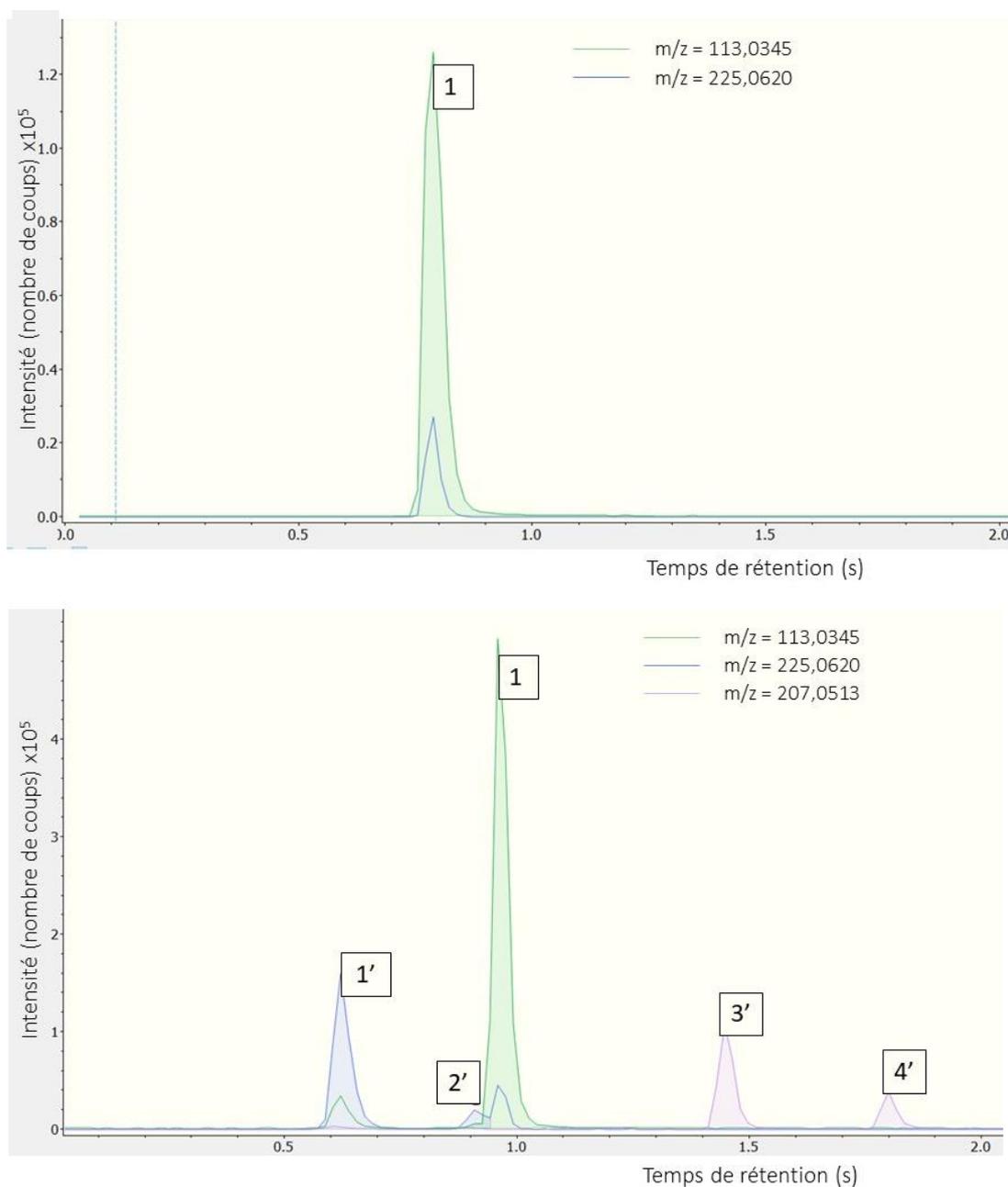
Nous avons donc pu identifier trois molécules qui contribuent à la détection de composés de masse 113,0345 et 225,0620 g.mol<sup>-1</sup>. Il existe dans les échantillons non exposé et exposé aux photons UV des molécules d'uracile. Dans l'échantillon exposé, il existe également deux isomères qui sont des dimères d'uracile de masse 225,0620 g.mol<sup>-1</sup>.

**Pic 4.** La quatrième molécule de référence ne forme qu'un seul fragment de masse 207,0513 g.mol<sup>-1</sup>.

**Pic 5.** La cinquième molécule de référence ne forme qu'un seul fragment de masse 207,0513 g.mol<sup>-1</sup>.

En résumé, les analyses HPLC-HRMS d'échantillons d'uracile non exposés et exposés aux photons UV ont permis de mettre en avant l'existence de quatre molécules intrinsèques à l'échantillon exposé, produites par photochimie. Deux de ces molécules sont des isomères de masse molaire 207,0513 g.mol<sup>-1</sup>, et deux sont des isomères de masse 225,0620 g.mol<sup>-1</sup>.

Il existe donc trois molécules qui contribuent à la détection d'un pic à la masse 207,0513 g.mol<sup>-1</sup>. La première est un dimère d'uracile de masse 225,0613 g.mol<sup>-1</sup>, par déshydratation. Les deux autres sont deux isomères de masse 207,0513 g.mol<sup>-1</sup>.



**Figure 81.** Chromatogrammes de deux échantillons d'uracile : déposés (en haut) et déposés et exposés aux photons UV (200-400 nm) (en bas). Les pics numérotés de 1 à 5 correspondent chacun à une molécule avec un temps de rétention spécifique.

### c. Structures moléculaires des produits identifiés

#### *Masse expérimentale et masse théorique*

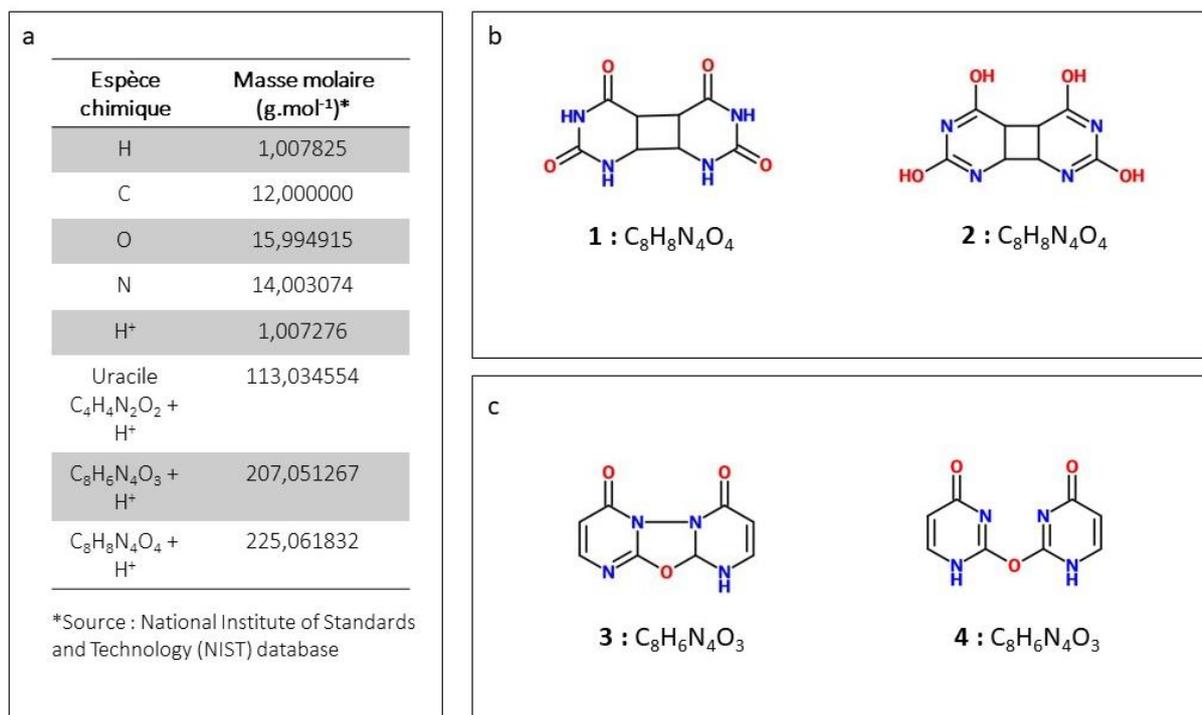
Nous avons donc identifié par analyses HPLC-HRMS la formation de quatre molécules lors de l'exposition de l'uracile à des conditions martiennes de surface simulées en laboratoire. Afin d'identifier ces molécules, des formules brutes basées sur la formule brute de l'uracile ont été proposées par calcul des masses théoriques de dimères d'uracile et comparaison avec les masses expérimentales. Pour les isomères de masse expérimentale 207,051333 g.mol<sup>-1</sup>, la formule brute proposée est C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (masse théorique : 207,051267, soit un écart relatif de 0,3 ppm). Pour les isomères de masse expérimentale 225,062123 g.mol<sup>-1</sup>, la formule brute proposée est C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (masse théorique : 225,061832, soit un écart relatif de 1,3 ppm). Les masses théoriques calculées sont indiquées dans le tableau de la **Figure 82a**.

L'écart relatif propre à l'instrument est de 2 ppm pour une masse de 200 g.mol<sup>-1</sup>. Les écarts relatifs observés entre la masse théorique et expérimentales sont inférieures, il y a donc un bon accord entre celles-ci.

#### *Structures moléculaires et polarité*

La **Figure 82** présente les structures moléculaires proposées ainsi que les calculs des masses molaires théoriques de ces composés, basés sur les masses molaires des atomes impliqués (d'après la base de données NIST).

Nous pouvons faire des hypothèses quant à la polarité relative de ces composés et de l'uracile. Les atomes impliqués dans la structure de ces molécules, classés par électronégativité croissante sont l'hydrogène (H), le carbone (C), l'azote (N) et l'oxygène (O). Les différences d'électronégativité entre les atomes liés déterminent la polarité de la liaison. Les liaisons les plus polaires existantes entre ces atomes sont les liaisons O-H (différence d'électronégativité de 1,24 eV), puis par ordre décroissant ; les liaisons C-O (0,89 eV), N-H (0,84 eV), puis les liaisons C-N (0,49 eV) (Rumble 2018). Les liaisons C-H sont non polaires.



**Figure 82.** Structures moléculaires proposées pour les dimères formés par exposition de l'uracile à des conditions radiatives martiennes simulées. **a.** Tableau présentant les masses théoriques des photoproduits de l'uracile. **b.** Structures proposées de dimères de masse 225,0620 g.mol<sup>-1</sup>. **c.** Structures proposée de dimères de masse 207,0513 g.mol<sup>-1</sup>.

Les résultats HPLC permettent d'affirmer que les dimères de masse 225,061832 g.mol<sup>-1</sup> sont plus polaires que l'uracile et que les dimères de masse 207,051267 g.mol<sup>-1</sup> (**Figure 81**). En considérant les polarités relatives des liaisons impliquées dans les structures moléculaires proposées (voir **Figure 82**), on peut émettre l'hypothèse que les molécules les plus polaires sont d'abord la molécule numérotée **2** puis **1**, l'uracile et ensuite **4** puis **3** (**Figure 82**). Les structures proposées sont cohérentes avec les résultats HPLC, car les molécules présentant les liaisons les plus polaires sont bien celles de masse 225,0620 g.mol<sup>-1</sup>.

## 6. Bilan

Au sujet de l'évolution de l'uracile en conditions martiennes simulées étudiée dans l'expérience de laboratoire MOMIE, les résultats des analyses IR montrent que **les molécules d'uracile évoluent et se transforment** en suivant deux tendances : (1) une tendance très rapide sur les premières 45 minutes et (2) une tendance très lente sur la suite de l'expérience.

Les analyses IR permettent également de voir que des composés comportant des liaisons C-O s'accumulent dans l'échantillon sur les 60 premières minutes d'expérience, puis diminuent en nombre.

Des composés comportant des liaisons C-H, N-H et possiblement C-N s'accumulent dans l'échantillon bien plus longtemps.

Les analyses HPLC-HRMS ont permis de montrer la formation de **quatre photoproduits** (isomères deux à deux) dans l'échantillon en conditions radiatives UV martiennes, qui sont tous des dimères d'uracile. Parmi ces photoproduits, trois des structures moléculaires proposées comportent des liaisons C-O simples qui peuvent expliquer l'augmentation des bandes IR spécifiques à l'élongation de cette liaison (**Figure 82**). Ces photoproduits semblent ensuite se dégrader (après 60 minutes d'expérience), et les produits de cette dégradation peuvent s'accumuler dans l'échantillon, expliquant l'augmentation continue des bandes relatives aux liaisons C-H et N-H.

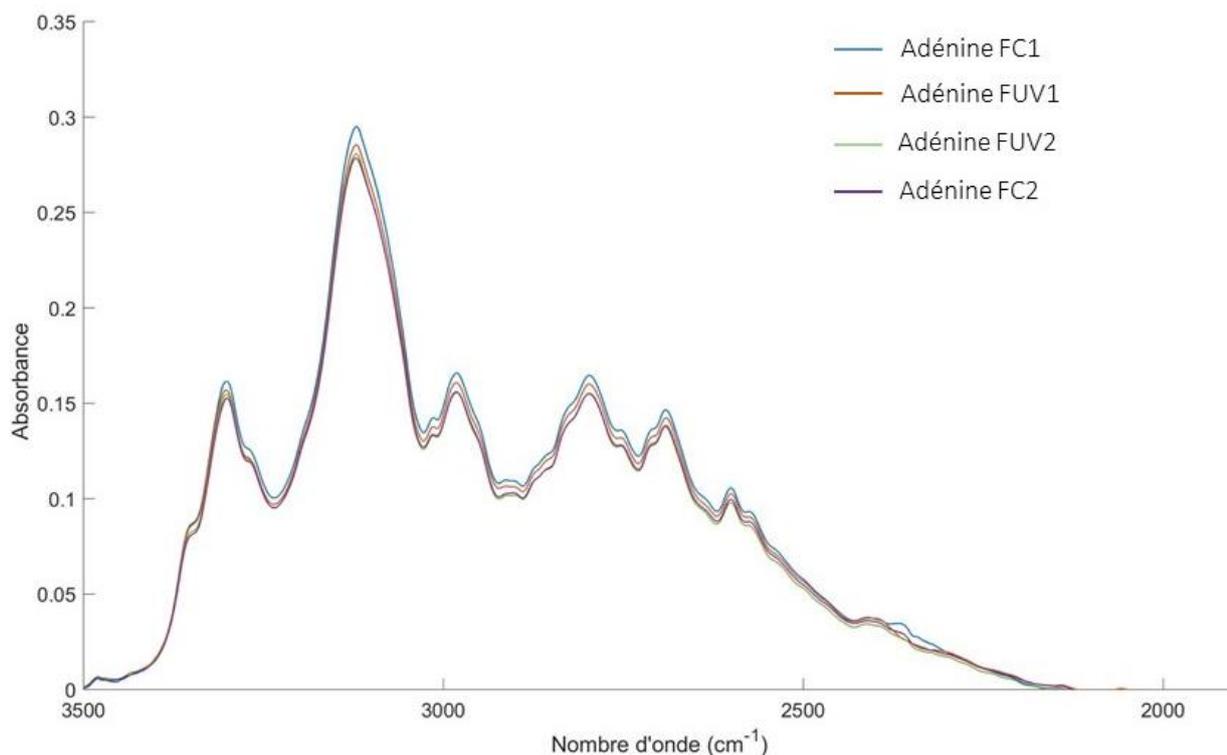
## II. Evolution de l'adénine en conditions martiennes simulées

L'évolution chimique de l'adénine en conditions radiatives UV martiennes simulées a été étudiée dans l'expérience PSS, en orbite basse terrestre sur l'ISS. Pour rappel, dix échantillons au total ont été étudiés, dont quatre ont été exposés au flux UV simulé de la surface de Mars. Deux en laboratoire au DLR, à Cologne (Allemagne), qui seront appelés **DLRUV1** et **2**, deux en orbite basse terrestre sur l'ISS, qui seront appelés **FUV1** et **2**. Six ont donc servi de contrôles : deux sont restés à 5°C au DLR (**DLR51** et **2**), deux ont subi des conditions de vol qui simulent l'envoi sur l'ISS (**DLRC1** et **2**) et deux ont été disposés sur la plateforme EXPOSE R2 sur l'ISS mais n'ont pas été exposés aux photons UV du Soleil (**FDC1** et **2**).

Dans le but de calculer des temps de demi-vie et des rendements quantiques de photodissociation expérimentaux pour l'adénine en conditions radiatives UV martiennes simulées, j'ai tout d'abord mesuré les épaisseurs d'échantillons afin de déterminer le nombre de molécules initial dans l'échantillon. Pour cela, j'ai utilisé la droite de calibration établie par Poch (2013), comme présentée dans la partie **chapitre 2.V.2.b**. J'ai mesuré les spectres de transmission UV après la mission, courant 2016 (l'exposition aux UV s'est terminé en février 2016), et les ai comparés aux spectres de transmission UV avant l'expositions aux photons, pris en 2014 dans les mêmes conditions (200-400 nm, résolution 1 nm). Les spectres de transmission UV permettent de déterminer l'épaisseur optique de l'échantillon (je considère qu'ils sont optiquement fins si la transmission est supérieure à 90% dans une gamme de longueur d'onde donnée). De plus, la comparaison des spectres UV avant et après l'exposition aux photons UV permet d'observer l'évolution de l'échantillon. Finalement, les données de spectroscopie IR permettent d'extraire des données qualitatives (évolution chimique) et des données quantitatives (temps de demi-vie et rendement quantique de photodissociation expérimental). Pour cela, j'ai mesuré les spectres IR (4000-1000  $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ ) des échantillons après la mission, courant 2016 et les ai comparés à ceux avant mission de 2014. J'ai calculé les valeurs d'absorbance relative ( $A_0/A_t$ ) après mission pour chaque

échantillon, ce qui m'a permis d'extrapoler un temps de demi-vie et d'en déduire le nombre de molécules photolysées dans les échantillons exposés, et ainsi le rendement quantique de photodissociation expérimental.

## 1. Epaisseur des échantillons



**Figure 83.** Spectres IR des quatre échantillons d'adénine étudiés dans l'expérience PSS (3500-2000  $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ ). La mesure de l'aire de l'amas de bandes présentée ici permet de déduire l'épaisseur du film d'adénine de l'échantillon.

L'épaisseur des échantillons a été calculée à partir des spectres IR mesurés avant la mission (en 2014). La calibration établie par Poch (2013) indique que l'épaisseur  $e$  (en nm) du film d'adénine peut être calculée selon l'équation :

$$e = 3,0095 x + 17,502 \quad (31)$$

Avec  $x$  l'aire de la bande d'absorption IR dans la gamme 3500-1900  $\text{cm}^{-1}$ . La **Figure 83** présente les spectres IR dans cette gamme pour les quatre échantillons d'adénine ayant été sur l'ISS.

Le **Tableau 10** présente les différentes épaisseurs calculées pour les dix échantillons d'adénine. Les barres d'erreur sont les barres d'erreur maximales obtenues lors des mesures faites par Olivier Poch

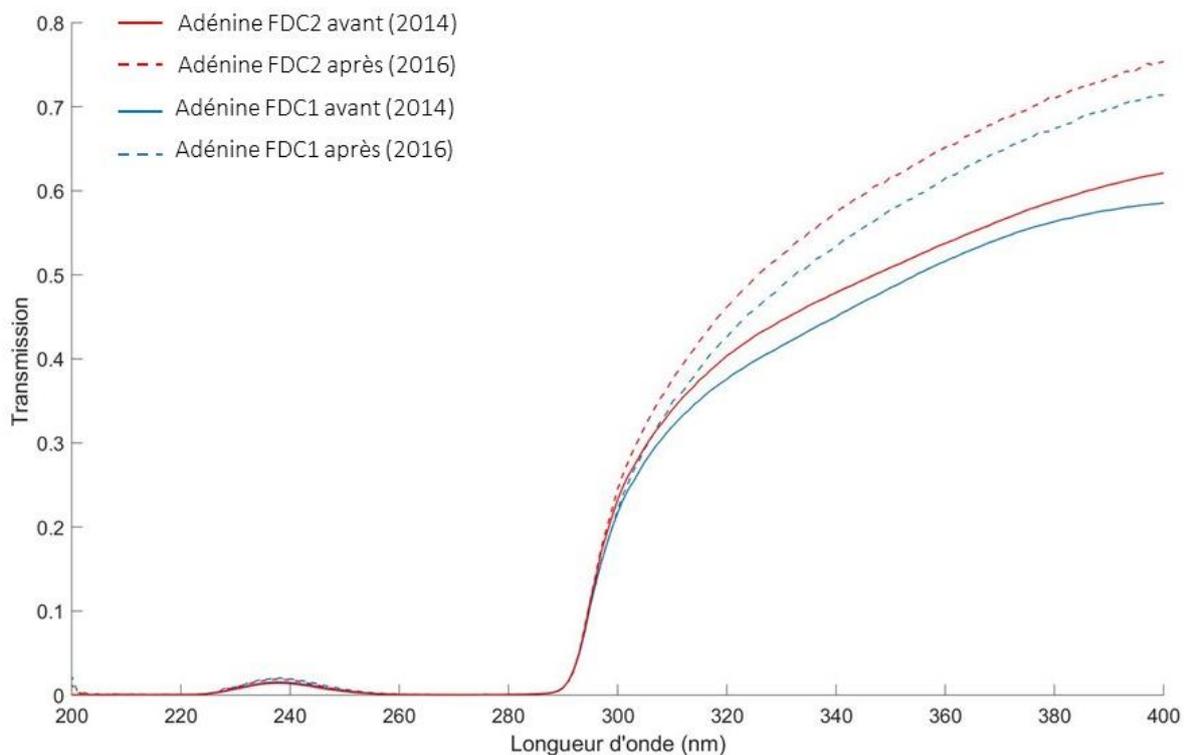
(soit 6,7% d'erreur relative). Cette variation prend en compte l'hétérogénéité d'épaisseur entre le centre et les bordures du dépôt d'adénine. Les analyses IR sont faites sur le centre de l'échantillon alors que les mesures d'épaisseur ont été faites sur l'ensemble de l'échantillon, entraînant probablement une surestimation des barres d'erreur. Les quatre échantillons d'adénine font une épaisseur très similaire : environ 400 nm. Ces épaisseurs permettent de calculer le nombre de molécules initial dans l'échantillon et donc le rendement quantique de photodissociation expérimental. Les différences d'épaisseurs inter-échantillon permettent de comprendre les variations des temps de demi-vie calculés.

Echantillon	Type	Code	Intégration (cm <sup>-1</sup> )	Epaisseur (nm)
Adénine	Vol contrôle	FDC1	133,902	420 ± 23
		FDC2	125,566	395 ± 21
	Vol exposé	FUV1	124,718	393 ± 21
		FUV2	128,147	403 ± 22
	DLR 5°C	DLR51	114,252	382 ± 21
		DLR52	121,01	361 ± 20
	DLR contrôle	DLRDC1	130,551	410 ± 22
		DLRDC2	135,525	425 ± 23
	DLR exposé	DLRUV1	128,364	387 ± 21
		DLRUV2	122,78	404 ± 22

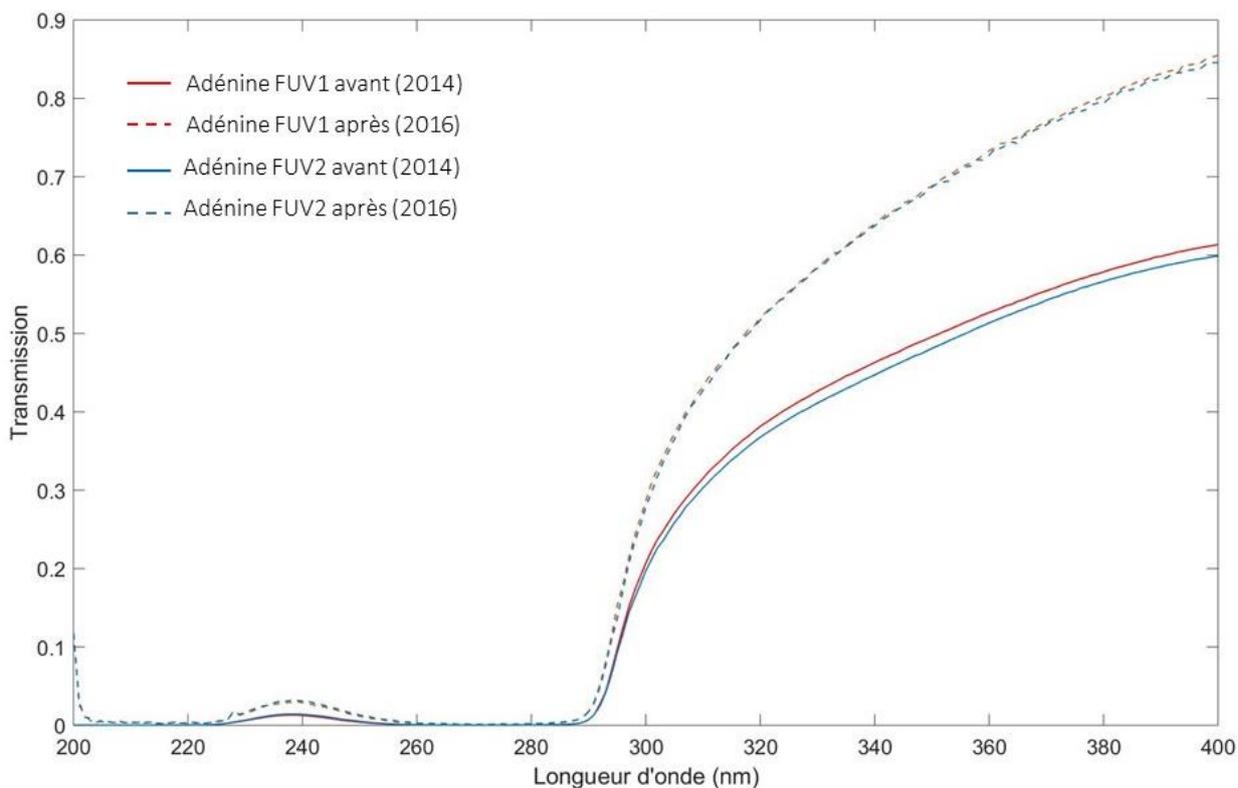
**Tableau 10.** Epaisseur des échantillons d'adénine (en nm) au début de l'expérience déduite d'après l'aire intégrée sur l'amas de bande 3500-1900 cm<sup>-1</sup>. D'après les travaux de thèse d'Olivier Poch.

## 2. Transmission UV

Les spectres de transmission UV des échantillons avant et après mission permettent d'évaluer l'épaisseur optique et l'évolution chimique des échantillons. La **Figure 84** présente les spectres UV des échantillons contrôles, envoyés en orbite mais non exposés. On peut voir qu'en dessous de 300 nm, les spectres UV avant et après mission sont saturés. Au-dessus de 300 nm, l'évolution de l'échantillon est visible : la transmission a augmenté. Cela signifie que l'échantillon comporte moins de molécules après la mission qu'avant.



**Figure 84.** Spectre de transmission UV (200-400 nm, résolution 1 nm) des échantillons contrôles d'adénine FDC envoyés sur la plateforme EXPOSE R sur l'ISS, avant et après la mission.



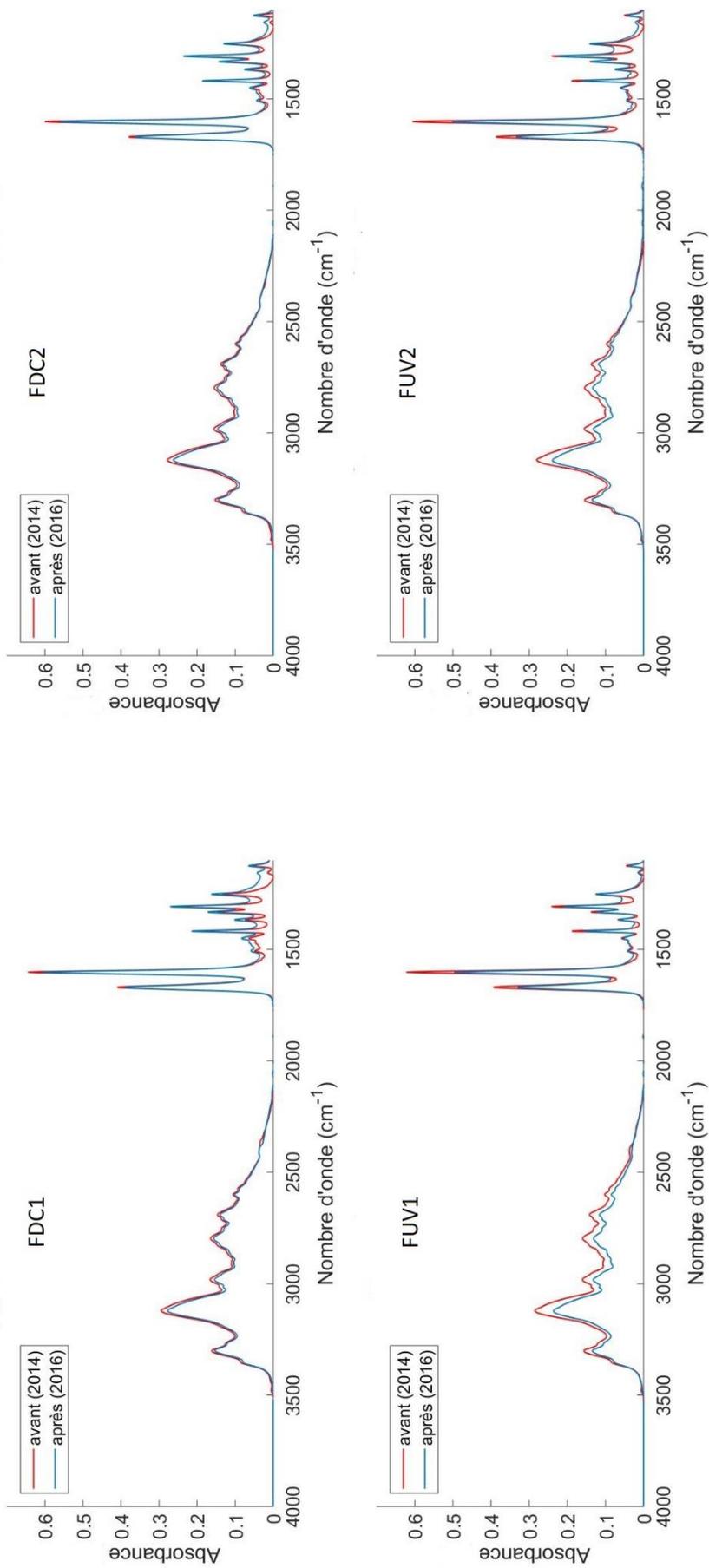
**Figure 85.** Spectre de transmission UV (200-400 nm, résolution 1 nm) des échantillons d'adénine FUV exposés aux photons UV du Soleil sur la plateforme EXPOSE R sur l'ISS aux photons UV du Soleil.

Les spectres UV des échantillons exposés sont présentés dans la **Figure 85**. On peut voir que la transmission a augmenté sur l'ensemble de la gamme 200-400 nm. L'augmentation est plus importante que pour les échantillons contrôles. Cela signifie que la diminution du nombre de molécules dans l'échantillon est plus grande que pour les contrôles, et ainsi que l'exposition aux radiations du Soleil sur l'ISS a eu une influence sur l'évolution de l'échantillon.

De plus, l'adénine absorbe majoritairement entre 200 et 300 nm, avec des maximums entre 200 et 220 ainsi qu'entre 260 et 280. La gamme de photons à considérer pour étudier la photochimie de l'échantillon serait donc 200-280 nm. Cependant, afin de comparer nos résultats à des études faites en laboratoire, on considérera seulement les photons les plus énergétiques, dans la gamme 200-250 nm.

### 3. Evolution qualitative

Parmi les dix échantillons d'adénine étudiés, deux ont été exposés aux photons UV du Soleil (nommés **FUV**), filtrés en dessous de 200 nm grâce à des filtres en KBr, afin de reproduire l'environnement radiatif de la surface de Mars. Deux autres ont été envoyés sur la plateforme EXPOSE R mais n'ont pas été exposés (**FDC**). La **Figure 86** présente les spectres IR avant et après la mission de ces quatre échantillons. Aucune nouvelle bande IR n'a été observée.



**Figure 86.** Spectres en absorbance dans la gamme IR 4000-1000  $\text{cm}^{-1}$  (résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ ) des quatre échantillons d'adénine envoyés sur la plateforme EXPOSE R sur l'ISS. Deux n'ont pas été exposés aux photons UV du Soleil (Vol contrôlés), et deux l'ont été (Vol exposés).

Les spectres IR avant et après la mission des échantillons contrôle montrent que l'absorbance des bandes IR spécifiques à la molécule d'adénine a diminué. Cela signifie que les échantillons se sont dégradés par d'autres facteurs que les photons : ils ont pu être altérés par les températures élevées, les vibrations dues au lancement de la mission ou encore par d'éventuelles particules chargées qui ont pu arriver jusqu'à la plateforme et interagir avec les échantillons.

Les spectres IR avant et après la mission des échantillons exposés montrent que l'absorbance des bandes IR spécifiques à l'adénine a diminué plus intensément que pour les contrôles. La différence entre les parts d'échantillon dégradées sur les exposés et sur les contrôles est due à la présence de photons UV qui ont photolysés les molécules d'adénine des échantillons exposés.

Plus généralement pour la plupart des échantillons, vol ou DLR (**DLR5**, **DLRDC** et **DLRUV**), l'absorbance a diminué après la mission, avec une diminution plus importante pour les échantillons exposés aux UV (**DLRUV** et **FUV**). La partie suivante permettra de quantifier ces diminutions.

#### 4. Evolution quantitative

##### a. Cinétique de dégradation

*Absorbance relative des échantillons*

Echantillon	Type	Code	$A_t/A_0$ (%)	±	$A_t/A_0$ corrigée (%)	±
Adénine	Vol contrôle	FDC1	94,5	0,2	-	-
		FDC2	94,7	0,2	-	-
	Vol exposé	FUV1	83,9	0,7	89,3	0,9
		FUV2	86,5	0,9	91,9	1,1
	DLR 5°C	DLR51	92,3	0,8	-	-
		DLR52	94,4	0,2	-	-
	DLR contrôle	DLRDC1	100,0	0,1	-	-
		DLRDC2	100,0	1,1	-	-
	DLR exposé	DLRUV1	71,0	0,1	74,3	2,3
		DLRUV2	65,9	0,3	69,2	2,5

**Tableau 11.** Absorbance relative (%) des différents échantillons d'adénine.

A partir des spectres IR des dix échantillons, avant et après la mission, les absorbances relatives ont été calculées pour chaque échantillon. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 11**.  $A_0$  représente l'absorbance IR de l'échantillon dans la gamme 4000-1000  $\text{cm}^{-1}$  avant la mission et  $A_t$  après la mission.

De plus, à partir des échantillons contrôles, j'ai pu déduire la part d'absorbance perdue due au vol et/ou aux paramètres expérimentaux autres que les photons UV. Pour cela, j'ai calculé la moyenne de la diminution d'absorbance relative sur les échantillons contrôle et je l'ai ajoutée à la valeur d'absorbance relative des échantillons exposés, et j'ai ainsi obtenu une absorbance relative corrigée. Les  $A_t/A_0$  corrigées présentées dans le tableau pour les échantillons exposés correspondent aux valeurs d'absorbance relative après mission en prenant uniquement en compte la dégradation de molécules d'adénine due aux photons UV.

Exemple avec l'échantillon vol FUV1 :

$$A_t/A_0 \text{ corrigée} = 100 - ((A_t/A_0 \text{ FDC1} + A_t/A_0 \text{ FDC2})/2) + A_t/A_0 \text{ FUV1}$$

$$A_t/A_0 \text{ corrigée} = 100 - 94,6 + 83,9$$

$$A_t/A_0 \text{ corrigée} = 5,4 + 83,9$$

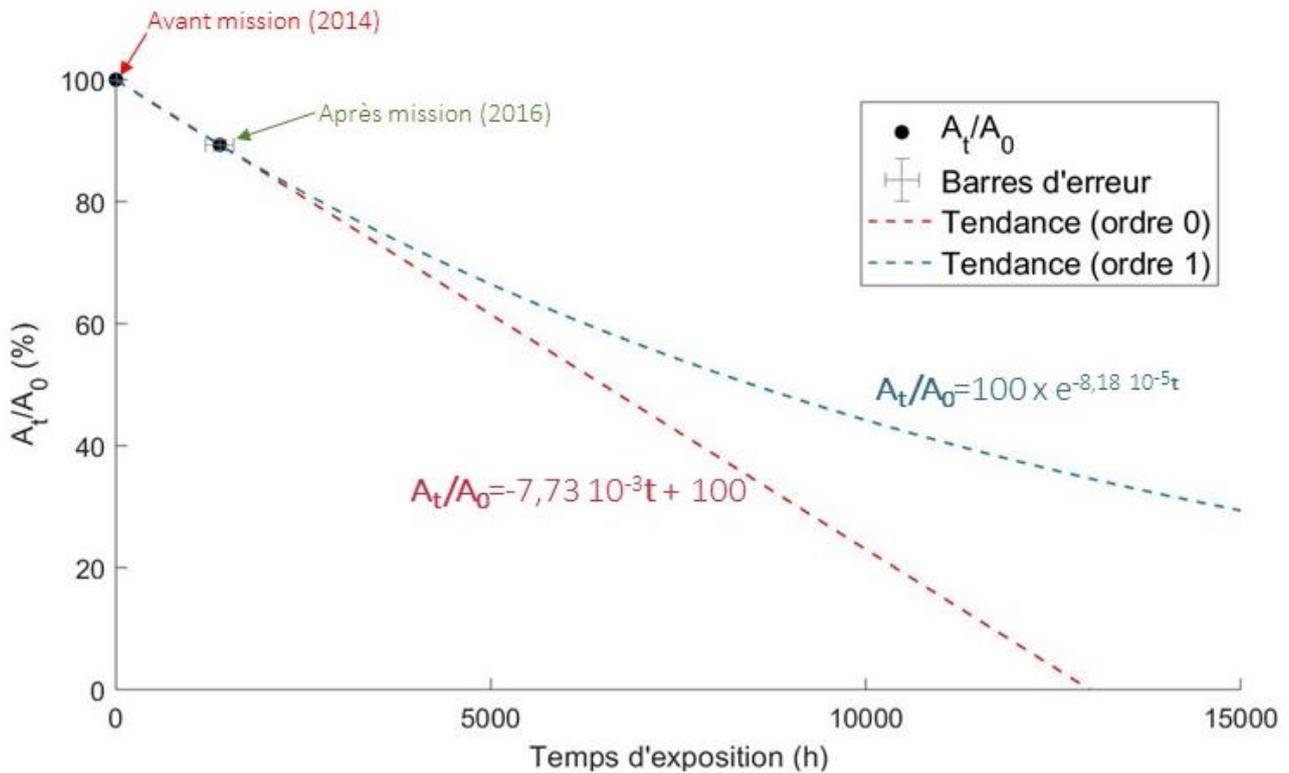
$$A_t/A_0 \text{ corrigé} = 89,3 \%$$

Avec la part d'échantillon moyenne dégradée par d'autres paramètres que les photons UV qui vaut  $5,4 \pm 0,4 \%$ .

#### *Détermination des temps de demi vie dans l'expérience*

Les temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) des molécules d'adénine ont été calculés pour les quatre échantillons exposés, à partir des absorbances relatives présentées dans le **Tableau 11**. Chaque échantillon a été exposé directement aux photons UV un temps qui lui est propre. Pour les échantillons **FUV**, il a été calculé à partir de modélisations par Redshift, présentées dans la partie du **chapitre 2.IV.3.e**. Pour les échantillons **DLRUV**, le temps d'exposition nous a été transmis par le DLR, et est de 1936,6 heures. Ces temps d'exposition spécifiques à chaque échantillon ont également été utilisés pour le calcul de temps de demi-vie.

A partir des valeurs d'absorbances relatives et des temps d'exposition connus, des temps de demi-vie ont été extraits pour chaque échantillon, par calcul et selon deux cinétiques chimiques : une cinétique d'ordre 0 et une cinétique d'ordre 1. La **Figure 87** montre les valeurs d'absorbances relatives pour l'échantillon **FUV1**, avant et après mission, ainsi que les deux tendances extrêmes calculées.



**Figure 87.** Cinétique de dégradation de l'adénine dans des conditions radiatives martiennes simulées en orbite basse terrestre. Les analyses avant et après mission permettent de définir deux points de mesure, et les tendances suivant une cinétique d'ordre 0 et 1 sont présentées en pointillés.

Les calculs suivants montrent comment les temps de demi-vie (selon des cinétiques d'ordre 1 et 0) de l'échantillon **FUV1** ont été extraits. Les mêmes calculs ont été faits pour tous les échantillons exposés (**DLRUV** et **FUV**).

**Ordre 1.** L'évolution de notre échantillon peut être modélisée par l'équation suivante :

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-Jt} \quad (32)$$

J, la constante de photolyse, peut être calculée à partir de l'absorbance relative de l'échantillon à la fin de l'expérience et du temps d'exposition total de l'échantillon :

$$J = \frac{\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right)}{t_{exp}} \quad (33)$$

Ainsi, la constante de photolyse pour l'échantillon **FUV1** est de  $8,18 \pm 1,31 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ .

Dans ce cas, le temps de demi-vie de l'uracile dans l'expérience est de :

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{8,18 \times 10^{-5}} = 8470 \text{ heures} \quad (34)$$

Soit un temps de demi-vie pour l'adénine d'environ  $353 \pm 56$  jours dans l'expérience.

**Ordre 0.** L'évolution de l'échantillon peut être modélisé par l'équation suivante (voir **équations 24, 25 et 26** pour plus explications) :

$$\frac{N_t}{N_0} = -a \times t + 1 \quad (35)$$

$a$  peut se calculer à partir de l'absorbance relative à la fin de l'expérience et du temps d'exposition de l'échantillon :

$$a = - \frac{0,5-1}{t_{exp}} \quad (36)$$

Ainsi  $a = 7,73 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ .

Dans ce cas, le temps de demi-vie peut être calculé selon :

$$t_{\frac{1}{2}} = - \frac{0,5-1}{a} = 6468 \text{ heures} \quad (37)$$

Soit un temps de demi-vie d'environ  $270 \pm 43$  jours dans l'expérience.

Les mêmes calculs ont été fait pour tous les échantillons exposés. Le **Tableau 12** reporte les temps de demi-vie calculés selon les ordres 1 et 0.

Code	T <sub>exp</sub> (h)	Ordre 1				Ordre 0			
		J (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (h)	t <sub>1/2</sub> (j)	t <sub>1/2</sub> moyen (j)	a (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (h)	t <sub>1/2</sub> (j)	t <sub>1/2</sub> moyen (j)
DLRUV2	1936,6	1,90E-04	3650 ± 567	152 ± 24	170 ± 34	1,59E-04	3144 ± 503	131 ± 21	144 ± 23
DLRUV1	1936,6	1,54E-04	4514 ± 681	188 ± 28		1,33E-04	3759 ± 602	157 ± 25	
FUV2	1368	6,18E-05	11213 ± 1797	467 ± 75	410 ± 118	5,92E-05	8446 ± 1351	352 ± 56	311 ± 50
FUV1	1385	8,18E-05	8470 ± 1341	353 ± 56		7,73E-05	6468 ± 1035	270 ± 43	

**Tableau 12.** Temps de demi-vie des échantillons d'adénine exposés aux photons UV pendant la mission EXPOSE R2, selon une cinétique d'ordre 1 et 0.

En moyenne, les échantillons exposés en laboratoire au DLR ont un temps de demi-vie compris entre  $144 \pm 23$  jours (ordre 0) et  $170 \pm 34$  jours (ordre 1). Les échantillons exposés sur l'ISS ont un temps de demi-vie compris entre  $311 \pm 50$  (ordre 0) et  $410 \pm 118$  jours (ordre 1).

### Extrapolation à Mars

La Station Spatiale Internationale se trouve à 1 U.A. du Soleil, où l'irradiance est plus importante qu'à la surface de Mars. Une extrapolation est nécessaire afin de déterminer les temps de demi-vie de l'adénine à la surface de Mars. Les flux à la surface de Mars considérés sont (1) un flux maximal : celui à midi, pendant l'été de l'hémisphère nord, à l'équateur, pour une faible quantité de poussière dans l'atmosphère ( $\tau=0,1$ ) (Patel, Zarnecki et al. 2002) et (2) un flux minimal : celui à midi, à l'équinoxe de printemps, à  $60^\circ\text{N}$ , en présence de poussière dans l'atmosphère ( $\tau=2,0$ ) (Cockell, Catling et al. 2000).

Dans la gamme 200-280 nm que je considère totalement absorbée par l'échantillon d'adénine (voir **Figure 85** pour des spectres de transmission UV), le flux moyen calculé à 1 U. A. du Soleil (au niveau de l'ISS donc) est de  $6,39 \pm 0,05 \text{ W.m}^{-2}$  (voir **chapitre 2.IV.1.a**). Sur Mars, un maximum de  $6,78 \times 10^{-1}$  et un minimum de  $3,62 \times 10^{-2} \text{ W.m}^{-2}$  ont été calculés.

		Ordre 1			Ordre 0		
Adénine	Type	$t_{1/2}$ moyen (j)	$t_{1/2}$ maximal sur Mars (j)	$t_{1/2}$ minimal sur Mars (j)	$t_{1/2}$ moyen (j)	$t_{1/2}$ maximal sur Mars (j)	$t_{1/2}$ minimal sur Mars (j)
		DLRUV	$170 \pm 34$	$1604 \pm 321$	$30040 \pm 6008$	$144 \pm 23$	$1357 \pm 217$
	FUV	$410 \pm 118$	$3867 \pm 1121$	$72432 \pm 21005$	$311 \pm 50$	$2931 \pm 471$	$517378 \pm 83141$

**Tableau 13.** Temps de demi-vie de l'adénine soumise à des photons UV (200-280) dans des conditions radiatives UV martiennes simulées.

Le **Tableau 13** présente les temps de demi-vie dans les cas de cinétique d'ordre 0 et 1 de l'adénine à la surface de Mars, calculés à partir des échantillons étudiés en laboratoire (**DLRUV**) et des échantillons étudiés sur l'ISS (**FUV**).

Les temps de demi-vie calculés à partir d'échantillons exposés en orbite basse terrestre sur l'ISS montrent que de tels films d'adénine se dégradent de moitié en 3867 à 72432 jours sur Mars, soit en plusieurs dizaines d'années terrestres. Si l'on considère que de tels échantillons sont totalement dégradés lorsque le temps d'irradiation atteint au moins 10 fois  $t_{1/2}$ , alors il faudrait 100 à 2000 ans pour dégrader de tels échantillons à la surface de Mars. Cette valeur ne prend pas en compte l'alternance jour/nuit, et considère donc un flux constant. Cependant, Poch (2013) a montré que l'épaisseur des échantillons influençait grandement le temps de demi-vie, et devait donc être manié avec précaution lorsque l'on cherche à quantifier l'évolution chimique d'une molécule. Des comparaisons de  $t_{1/2}$  ne sont alors pertinentes que pour des échantillons d'épaisseurs similaires.

Poch, Kaci et al. (2014) ont, quant à eux, calculé des  $t_{1/2}$  compris entre  $80 \pm 63$  et  $3328 \pm 527$  jours pour des échantillons de  $70 \pm 32$  à  $403 \pm 22$  nm, dans le cas d'un flux solaire maximal et dans l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 (Patel, Zarnecki et al. 2002). Les échantillons exposés **DLRUV** et **FUV** pour la mission EXPOSE R2 font autour de 400 nm d'épaisseur (voir **Tableau 10**). Ainsi, le  $t_{1/2}$  mesuré d'une part en orbite basse (échantillons **FUV**) et d'autres part en laboratoire avec l'expérience MOMIE (Poch, Kaci et al. 2014) sont similaires (**Tableau 13**). Les échantillons étudiés au DLR (**DLRUV**) ont cependant des  $t_{1/2}$  bien plus courts (environ de moitié) que ceux mesurés en orbite basse et par Poch, Kaci et al. (2014).

Afin de palier à ces variations inter-échantillon, le calcul du rendement quantique de photodissociation permet de prendre en compte directement le nombre de molécules photodissociées par rapport au nombre de photons reçus. Il n'est pas dépendant de l'épaisseur initiale de l'échantillon.

## **b. Rendement quantique de photodissociation**

Le rendement quantique de photodissociation expérimental est le nombre de molécules dégradées par photons qui atteint l'échantillon (en considérant qu'ils sont tous absorbés dans une gamme définie, dans notre cas 200-280 nm, voir **Figure 85**).

### Calcul du nombre de photons atteignant l'échantillon

J'ai calculé les flux photoniques (photons.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) en considérant l'irradiance (J.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.nm<sup>-1</sup>) mesurée sur 11 dates (voir **chapitre 2.IV.1.a.**) et l'énergie de chaque photon  $E_\lambda$  (J) :

$$E_\lambda = \frac{hc}{\lambda} \quad (38)$$

Avec :

$h$  : constante de Plank ( $6,626 \times 10^{-34}$  J.s.)

$c$  : vitesse de la lumière ( $299792458$  m.s<sup>-1</sup>)

$\lambda$  : longueur d'onde (nm)

Le dépôt de molécules d'adénine fait 0,7 cm de diamètre, ce qui permet de calculer une surface de dépôt de  $3,85 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>.

J'ai calculé les flux photoniques :

- Dans la gamme 200-250 nm pour comparaison avec Poch, Kaci et al. (2014) soit un flux photonique de  **$8,91 \times 10^{13}$  photons.s<sup>-1</sup>**.
- Dans la gamme 200-280 nm car ils sont quasiment totalement absorbés dans cette gamme, et je considère donc qu'ils sont susceptibles d'engendrer une évolution, soit un flux photonique de  **$3,15 \times 10^{14}$  photons.s<sup>-1</sup>**.

A partir des flux photoniques, en connaissant les durées d'exposition aux photons ( $T_{\text{exp}}$  en s), j'ai pu calculer le nombre total de photons reçus par chaque échantillon d'adénine.

#### Calcul du nombre de molécules dégradées

Afin de calculer le nombre de molécules dégradées, j'ai tout d'abord calculé le nombre de molécules initial dans l'échantillon  $N_{\text{initial}}$ . J'ai considéré l'épaisseur initiale de l'échantillon  $e$  (m) (voir partie II.1.) et le rayon  $r$  du dépôt (m) pour calculer le volume du dépôt (cm<sup>3</sup>). La masse volumique  $\mu$  (g.cm<sup>-3</sup>) permet ainsi de calculer la masse du dépôt et la masse molaire  $M$  (g.mol<sup>-1</sup>) de l'adénine permet d'obtenir un nombre de moles d'adénine dans le dépôt. Le nombre d'Avogadro  $Na$  permet de calculer un nombre de molécules  $N$  à partir d'un nombre de moles.

$$N_{\text{initial}} = Na \times \frac{e \times \pi r^2 \times \mu}{M} \quad (39)$$

A partir du nombre de molécules initial dans l'échantillon et de l'absorbance relative après mission (**Tableau 11**), j'ai pu calculer le nombre de molécules dégradées.

$$N_{\text{dégradées}} = N_{\text{initial}} \times \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \quad (40)$$

### Calcul des rendements quantiques de photodissociation expérimentaux

On considère que tous les photons reçus entre 200 et 280 nm sont absorbés (**Figure 84** et **Figure 85**). Le rendement quantique de photodissociation expérimental  $\phi$  se calcule selon :

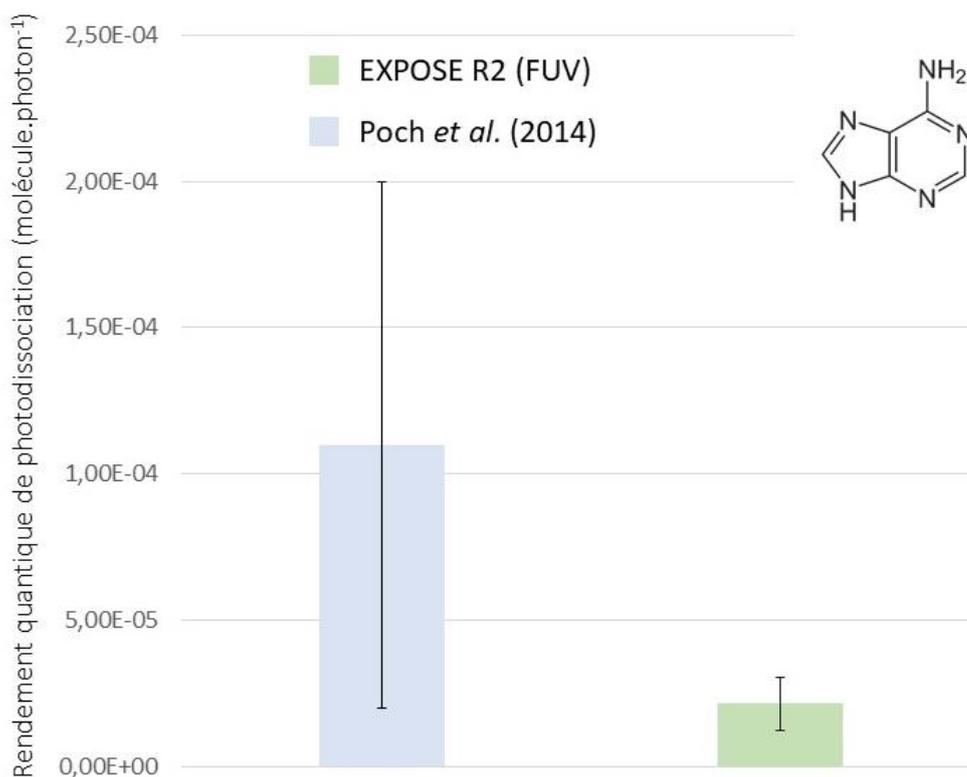
$$\phi = \frac{N_{\text{dégradées}}}{\text{Nombre de photons reçus}} \quad (41)$$

Le **Tableau 14** montre les rendements quantiques de photodissociation expérimentaux calculés pour chaque échantillon. En moyenne, pour les échantillons d'adénine étudiés en laboratoire au DLR (**DLRUV**),  $\phi_{200-250}$  est de  $4,6 \pm 1,9 \times 10^{-5}$  molécule.photon<sup>-1</sup> et  $\phi_{200-280}$  est de  $1,25 \pm 0,5 \times 10^{-5}$  molécule.photon<sup>-1</sup>. Pour les échantillons exposés en orbite basse terrestre (**FUV**),  $\phi_{200-250}$  est en moyenne de  $2,15 \pm 0,9 \times 10^{-5}$  molécule.photon<sup>-1</sup> et  $\phi_{200-280}$  de  $6,1 \pm 2,0 \times 10^{-6}$  molécule.photon<sup>-1</sup>. Les échantillons exposés en laboratoire au DLR présentent cependant un rendement quantique de photodissociation environ deux fois plus élevé que ceux exposés en orbite basse.

	$T_{\text{exp}}$ (h)	Flux photonique 200-250 nm (photons.s <sup>-1</sup> )	Flux photonique 200-280 nm (photons.s <sup>-1</sup> )	Nombre de molécules dégradées $N_{\text{dégradées}}$	Rendement photodissociation 200-250 nm (molécule/photons)	Rendement photodissociation 200-280 nm (molécule/photons)
DLRUV	1936,6			3,1 E+16	5,1 ± 1,1 E-05	1,4 ± 0,3 E-05
	1936,6	8,91 E+13	3,15 E+14	2,5 E+16	4,0 ± 0,8 E-05	1,1 ± 0,2 E-05
FUV	1368			8,1 E+15	1,8 ± 0,4 E-05	5,2 ± 1 E-06
	1385			1,1 E+16	2,5 ± 0,5 E-05	6,9 ± 1 E-06

**Tableau 14.** Rendements quantiques de photodissociation expérimentaux de l'adénine dans des conditions radiatives martiennes simulées.  $T_{\text{exp}}$  : Temps d'exposition aux photons UV.

La **Figure 88** compare les résultats obtenus en orbite basse terrestre avec ceux obtenus par Poch, Kaci et al. (2014) en laboratoire, dans l'expérience MOMIE. Le rendement quantique déterminé est en accord avec les résultats de laboratoire ( $1,1 \pm 0,9 \times 10^{-5}$  molécule.photons<sup>-1</sup>).



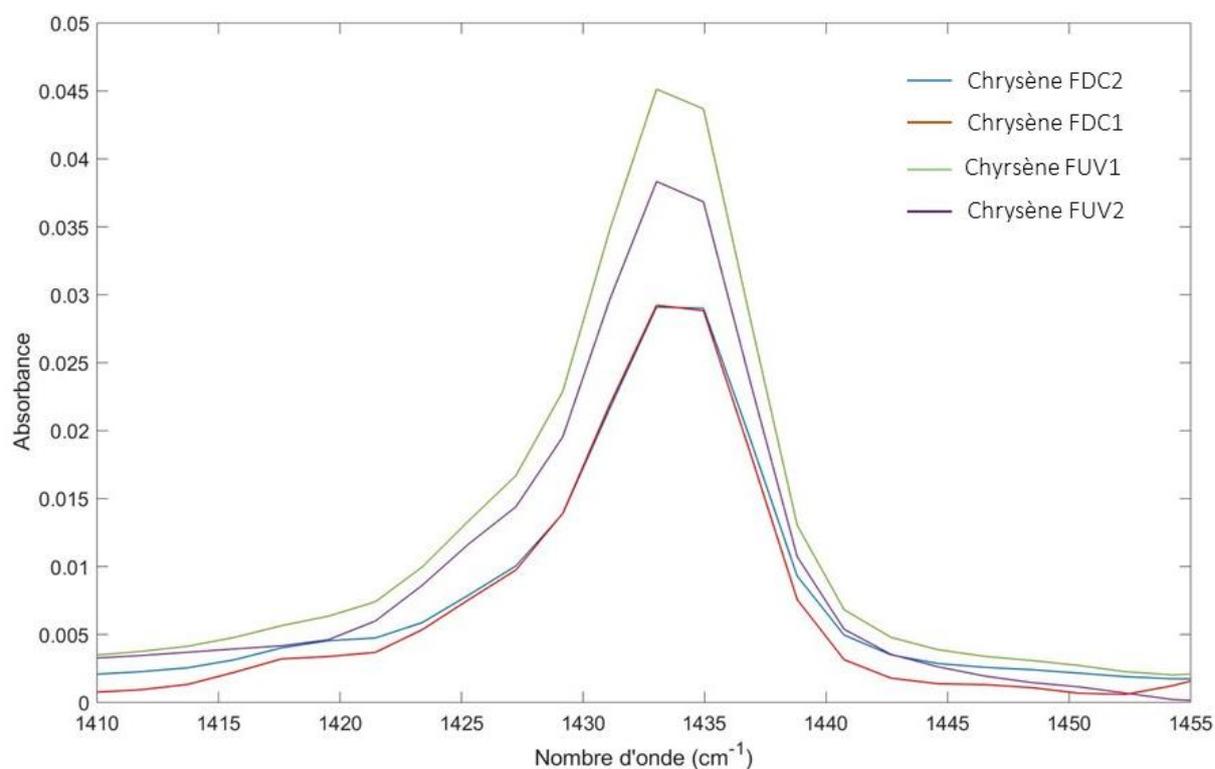
**Figure 88.** Comparaison des rendements quantiques de photodissociation de l'adénine calculés d'après des données en orbite basse obtenues lors de la mission PSS (en bleu) et d'après des données de laboratoire obtenues lors des travaux de thèse d'Olivier Poch (en vert).

### III. Evolution du chrysène en conditions martiennes simulées

L'évolution chimique du chrysène en conditions radiatives UV martiennes simulées a été étudiée dans l'expérience PSS, en orbite basse terrestre sur l'ISS. Comme pour l'adénine, dix échantillons au total ont été étudiés, dont quatre ont été exposés au flux UV simulé de la surface de Mars. Deux en laboratoire au DLR, à Cologne (Allemagne), qui seront appelés **DLRUV1** et **2**, deux en orbite basse terrestre sur l'ISS, qui seront appelés **FUV1** et **2**. 6 ont donc servi de contrôles : deux sont restés à 5°C au DLR (**DLR51** et **2**), deux ont subi des conditions de vol qui simulent l'envoi sur l'ISS (**DLRC1** et **2**) et deux ont été disposés sur la plateforme EXPOSE R2 sur l'ISS mais n'ont pas été exposés aux photon UV du Soleil (**FDC1** et **2**).

La structure de cette partie III qui concerne le chrysène est la même que la partie II, qui concerne l'adénine. Les mêmes études ont été menées pour le chrysène, je ne les détaillerai donc pas.

## 1. Epaisseur des échantillons



**Figure 89.** Spectres IR des quatre échantillons de chrysène étudiés dans l'expérience PSS (gamme 1410-1455  $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ ). La mesure de l'aire de l'amas de bandes présenté ici permet de déduire l'épaisseur du film de chrysène de l'échantillon

L'épaisseur des échantillons a été calculée d'après la calibration faite par Olivier Poch, présentée dans le chapitre 2. La calibration indique que l'épaisseur  $e$  (en nm) peut être calculée selon l'équation :

$$e = 3328,6 x + 22,445 \quad (42)$$

Avec  $x$  l'aire de la bande d'absorption IR dans la gamme 1440-1423  $\text{cm}^{-1}$ . La **Figure 89** présente les spectres IR sur la gamme de la bande 1440-1423  $\text{cm}^{-1}$  des quatre échantillons de chrysène étudiés en orbite basse.

Le **Tableau 15** présente les différentes épaisseurs calculées pour les dix échantillons de chrysène. Les barres d'erreur sont les barres d'erreur maximales obtenus lors des mesures faites par Olivier Poch (soit 1,6% d'erreur relative). Cette variation prend en compte l'hétérogénéité d'épaisseur entre le centre et les bordures du dépôt de chrysène. Les analyses IR sont faites sur le centre de l'échantillon alors que les mesures d'épaisseur ont été faites sur l'ensemble de l'échantillon. Comme pour l'uracile et l'adénine, cela a pu entraîner une surestimation des barres d'erreur. Les échantillons font entre 600 et 1003 nm d'épaisseur.

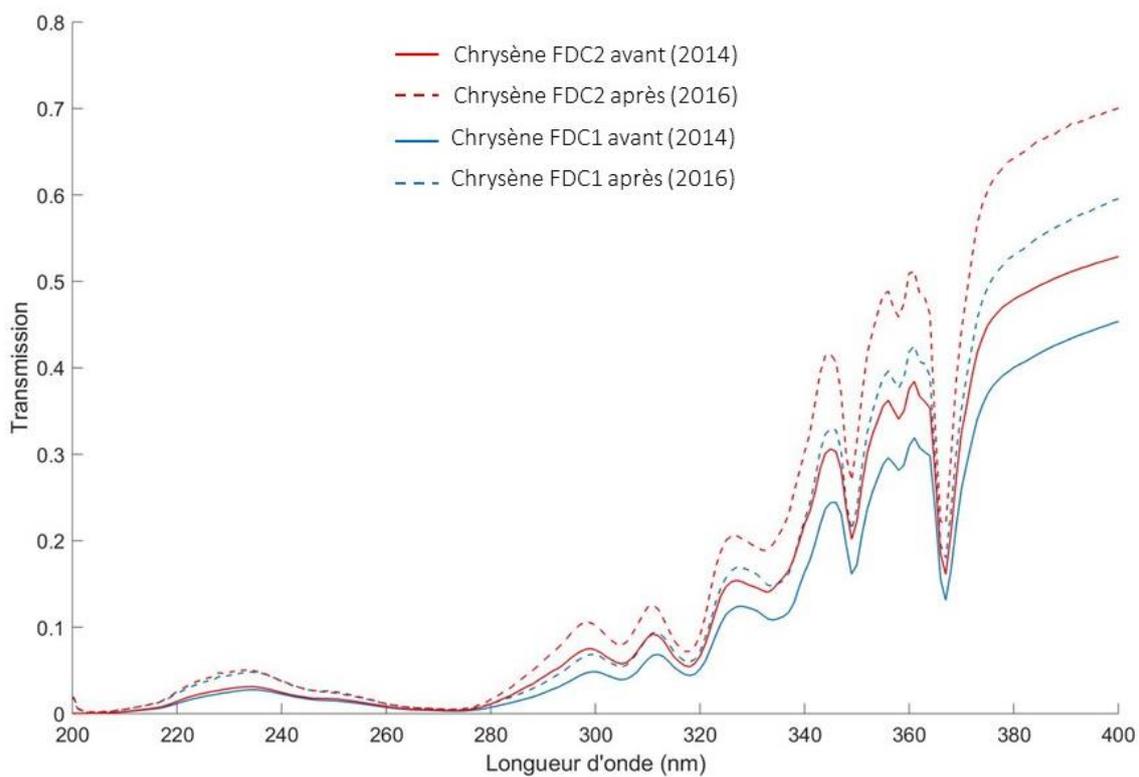
Echantillon	Type	Code	Epaisseur (nm)
Chrysène	Vol contrôle	FDC1	600 ± 10
		FDC2	660 ± 11
	Vol exposé	FUV1	1003 ± 16
		FUV2	886 ± 14
	DLR 5°C	DLR51	600 ± 10
		DLR52	726 ± 12
	DLR contrôle	DLRDC1	610 ± 10
		DLRDC2	570 ± 9
	DLR exposé	DLRUV1	630 ± 10
		DLRUV2	617 ± 10

**Tableau 15.** Epaisseur des échantillons de chrysène (en nm) au début de l'expérience déduite d'après l'aire intégrée sur l'amas de bande 1440-1423  $\text{cm}^{-1}$ . D'après les travaux de thèse d'Olivier Poch.

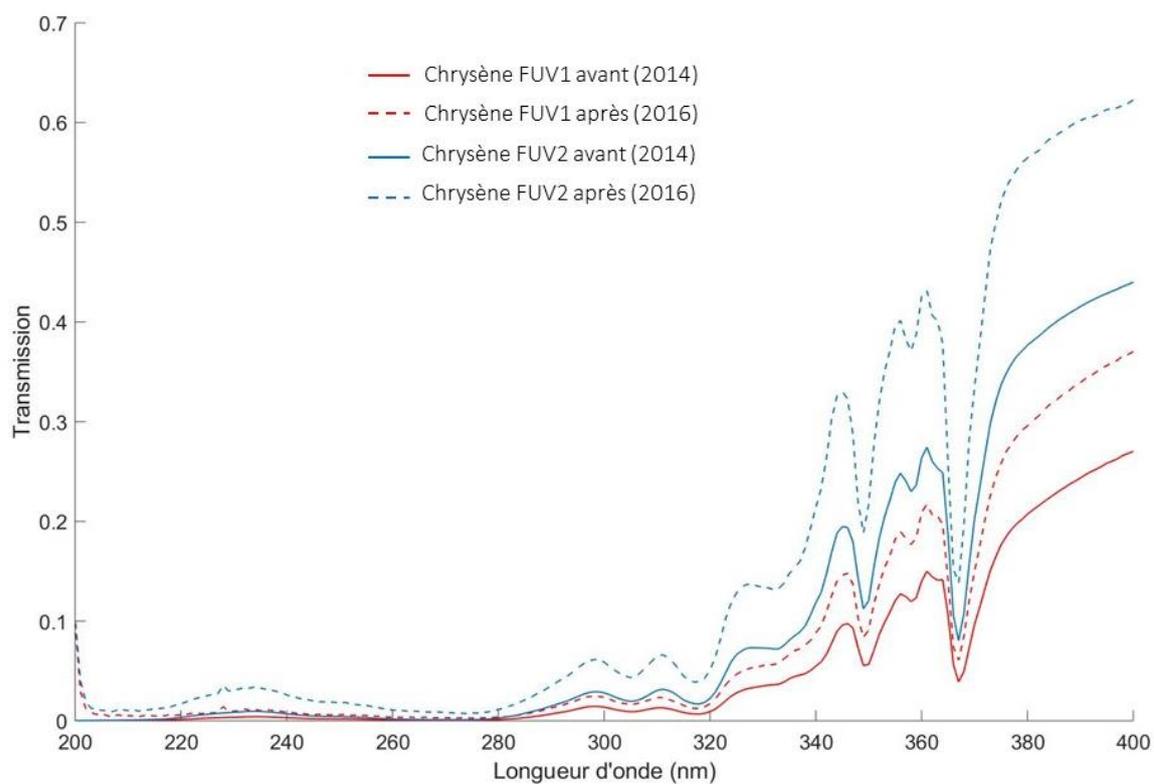
## 2. Transmission UV

Les spectres de transmission UV des échantillons avant et après mission permettent d'évaluer l'épaisseur optique et l'évolution chimique des échantillons. La **Figure 90** présente les spectres UV des échantillons contrôles, envoyés en orbite mais non exposés. Sur l'ensemble du spectre UV, la transmission a augmenté après la mission pour les deux échantillons **FDC**. Cela signifie que le nombre de molécules de chrysène dans l'échantillon a diminué. Les spectres UV des échantillons exposés sont présentés dans la **Figure 91**. On peut voir que la transmission a augmenté sur l'ensemble de la gamme 200-400 nm. L'augmentation est plus importante que celle des échantillons contrôle. L'exposition aux photons UV du Soleil a donc entraîné la diminution du nombre de molécules dans l'échantillon.

De plus, le chrysène absorbe majoritairement entre 200 et 280 nm, avec des maximums entre 200 et 210 ainsi qu'entre 260 et 280. La gamme de photons à considérer pour étudier la photochimie de l'échantillon est donc 200-280 nm. Cependant, afin de comparer nos résultats à des études faites en laboratoire, on considérera seulement les photons les plus énergétiques, dans la gamme 200-250.



**Figure 90.** Spectre de transmission UV (200-400 nm) des échantillons contrôles de chrysène envoyés sur la plateforme EXPOSE R sur l'ISS, avant et après la mission.



**Figure 91.** Spectre de transmission UV (200-400 nm) des échantillons de chrysène exposés aux photons UV du Soleil sur la plateforme EXPOSE R sur l'ISS aux photons UV du Soleil.

Pour tous les échantillons, les bandes d'absorption restent les mêmes avant et après mission. Autrement dit, le spectre n'est qualitativement pas modifié par le vol ou l'exposition aux UV. Les données de transmission UV ne montrent aucun changement notable dans la nature de l'échantillon.

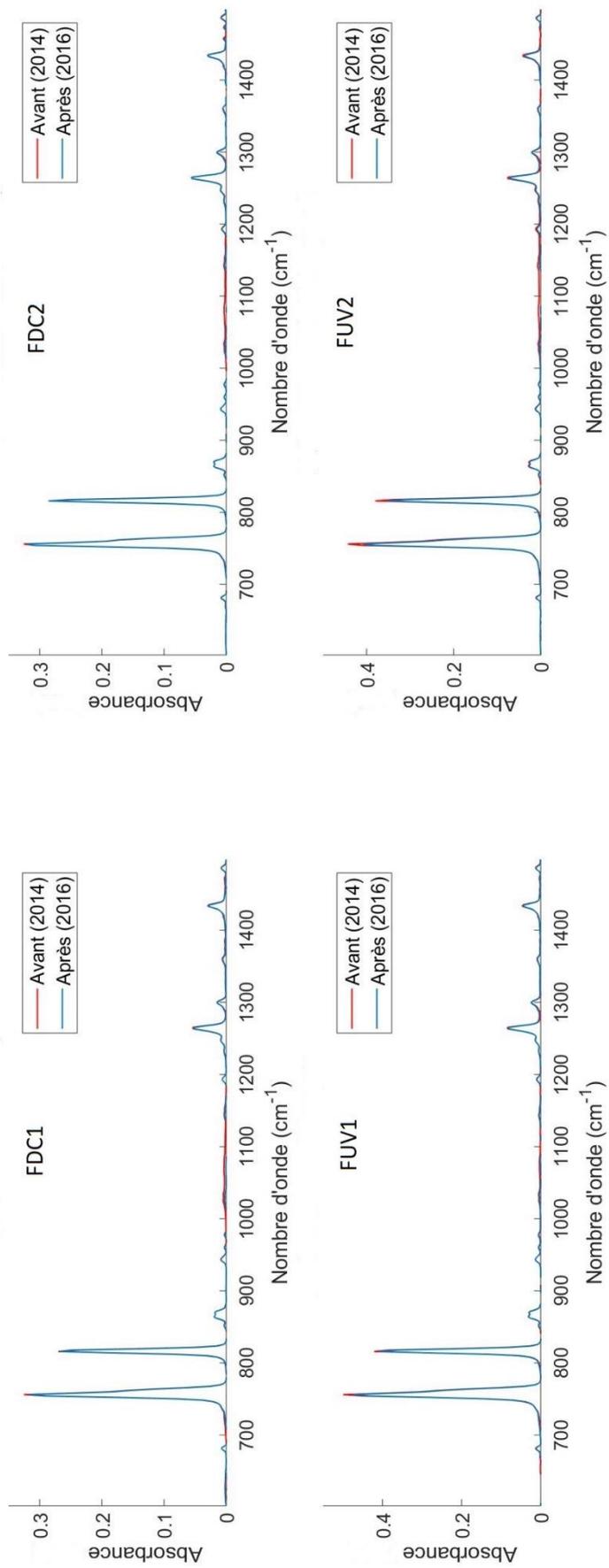
### 3. Evolution qualitative

Parmi les dix échantillons de chrysène étudiés, deux ont été exposés aux photons UV du Soleil (nommés **FUV**), filtrés en dessous de 200 nm grâce à des filtres en KBr, afin de reproduire l'environnement radiatif de la surface de Mars. Deux autres ont été envoyés sur la plateforme EXPOSE R mais n'ont pas été exposés (**FDC**).

La **Figure 92** présente les spectres IR avant et après la mission de ces quatre échantillons. Une légère diminution est observable sur les spectres IR pour les échantillons contrôles, signifiant qu'ils ont été légèrement dégradés par les conditions de vol et/ou de stockage avant et après vol (températures élevées et vibrations par exemple).

Les spectres IR avant et après la mission des échantillons exposés montrent que l'absorbance des bandes IR spécifiques au chrysène a plus diminué que pour les échantillons contrôles. Cela signifie que l'exposition aux photons UV a engendré une diminution du nombre de molécules de chrysène dans l'échantillon. Autrement dit, le chrysène a été dégradé par photochimie.

Pour la plupart des échantillons, vol ou DLR (**DLR5**, **DLRDC** et **DLRUV**), l'absorbance a diminué après la mission, avec une diminution plus importante pour les échantillons exposés aux UV (**DLRUV** et **FUV**). La partie suivante permettra de quantifier ces diminutions.



**Figure 92.** Spectres en absorbance dans la gamme IR 1500-600  $\text{cm}^{-1}$  des quatre échantillons de chrysène envoyés sur la plateforme EXPOSE R sur l'ISS. Deux n'ont pas été exposés aux photons UV du Soleil (Vol contrôlés), et deux l'ont été (Vol exposés).

## 4. Evolution quantitative

### a. Cinétique de dégradation

#### *Absorbance relative des échantillons*

A partir des spectres IR des dix échantillons, avant et après mission, les absorbances relatives ont été calculées pour chaque échantillon. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 16**.  $A_0$  représente l'absorbance IR de l'échantillon dans la gamme 4000-1000  $\text{cm}^{-1}$  avant la mission et  $A_t$  après la mission.

De plus, à partir des échantillons contrôle, j'ai pu déduire la part d'absorbance perdue due au vol et/ou aux paramètres expérimentaux autres que les photons UV. Le calcul détaillé est présenté dans la partie **II.4.a.** de ce même chapitre.

Echantillon	Type	Code	$A_t/A_0$ (%)	$\pm$	$A_t/A_0$ corrigée (%)	$\pm$
Chrysène	Vol contrôle	FDC1	100,0	1,2	-	-
		FDC2	97,2	0,3	-	-
	Vol exposé	FUV1	92,9	0,4	94,3	1,9
		FUV2	88,0	0,2	89,4	1,7
	DLR 5°C	DLR51	94,4	0,9	-	-
		DLR52	99,7	1,6	-	-
	DLR contrôle	DLRDC1	100,0	0,3	-	-
		DLRDC2	97,9	1,6	-	-
	DLR exposé	DLRUV1	84,5	2,0	86,5	5,4
		DLRUV2	90,5	1,5	92,5	4,9

**Tableau 16.** Absorbance relative (%) après mission des différents échantillons de chrysène.

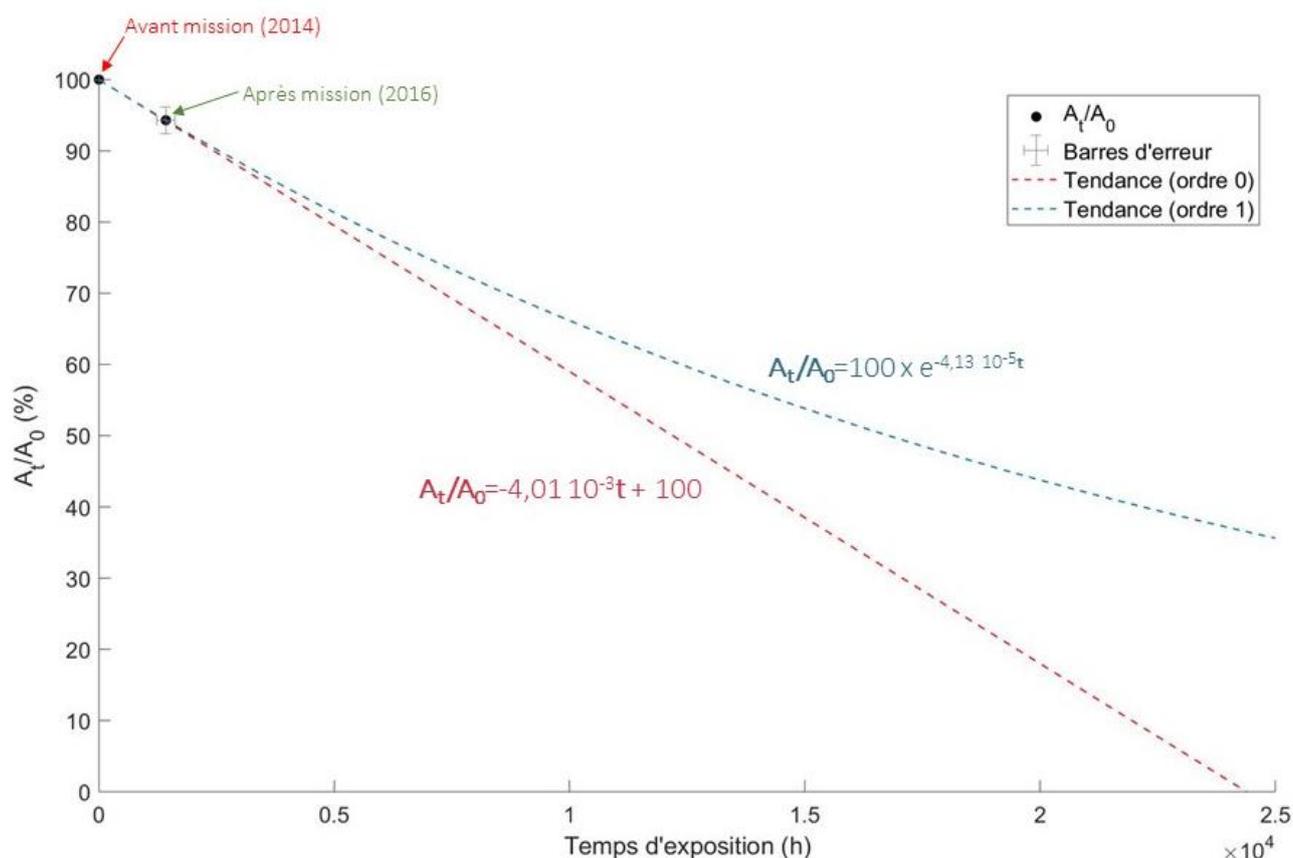
#### *Détermination des temps de demi-vie dans l'expérience*

Les temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) des molécules de chrysène ont été calculés pour les quatre échantillons exposés, à partir des absorbances relatives présentées dans le **Tableau 16**. Chaque échantillon a été exposé directement aux photons UV un temps qui lui est propre. Pour les échantillons **FUV**, il a été calculé à partir de modélisations fournies par RedShift, présentées dans la partie du **chapitre**

**2.IV.3.e.** Pour les échantillons **DLRUV**, le temps d'exposition nous a été transmis par le DLR, et est de 1936,6 heures. Ces temps d'exposition spécifiques à chaque échantillon ont également été utilisés pour le calcul de temps de demi-vie.

A partir des valeurs d'absorbances relatives et des temps d'exposition connus, des temps de demi-vie ont été extraits pour chaque échantillon, par calcul et selon deux cinétiques chimiques : une cinétique d'ordre 0 et une cinétique d'ordre 1. La **Figure 93** montre les valeurs d'absorbances relatives pour l'échantillon **FUV1**, avant et après mission, ainsi que les deux tendances extrêmes calculées.

Les calculs qui ont permis de calculer les temps de demi-vie pour les quatre échantillons de chrysène exposés aux photons UV sont présentés dans la partie **II.4.a, équations 32 à 37**. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 17**.



**Figure 93.** Cinétique de dégradation de l'échantillon FUV1 de chrysène dans des conditions radiatives martiennes simulées en orbite basse terrestre. Les analyses avant et après mission permettent de définir deux points de mesure, et les tendances suivant une cinétique d'ordre 0 et 1 sont présentées en pointillés.

En moyenne, les échantillons exposés en laboratoire au DLR ont un temps de demi-vie compris entre  $419 \pm 151$  (ordre 0) et  $552 \pm 91$  jours (ordre 1). Les échantillons exposés sur l'ISS ont un temps de demi-vie compris entre  $388 \pm 117$  (ordre 0) et  $518 \pm 386$  jours (ordre 1).

Code	$T_{exp}$ (h)	Ordre 1				Ordre 0			
		$J$ ( $h^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)	$t_{1/2}$ (j)	$t_{1/2}$ moyen (j)	$a$ ( $h^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)	$t_{1/2}$ (j)	$t_{1/2}$ moyen (j)
DLRUV1	1936,6	7,50E-05	$9242 \pm 1607$	$385 \pm 67$	$552 \pm 91$	6,97E-05	$7174 \pm 1220$	$299 \pm 59$	$419 \pm 151$
DLRUV2	1936,6	4,01E-05	$17268 \pm 2878$	$719 \pm 120$		3,87E-05	$12920 \pm 2196$	$538 \pm 92$	
FUV1	1421	4,14E-05	$16759 \pm 2582$	$698 \pm 108$	$518 \pm 386$	4,01E-05	$12469 \pm 1870$	$519 \pm 78$	$388 \pm 117$
FUV2	1308	8,53E-05	$8124 \pm 1237$	$338 \pm 52$		8,10E-05	$6173 \pm 926$	$257 \pm 39$	

**Tableau 17.** Temps de demi-vie des échantillons de chrysène exposés aux photons UV pendant la mission EXPOSE R2, selon une cinétique d'ordre 1 et 0.

### Extrapolation à Mars

La Station Spatiale Internationale se trouve à 1 U.A. du Soleil, où l'irradiance est plus importante qu'à la surface de Mars. Une extrapolation est nécessaire afin de déterminer les temps de demi-vie du chrysène à la surface de Mars. Les flux à la surface de Mars considérés sont (1) un flux maximal : celui à midi, pendant l'été de l'hémisphère nord, à l'équateur, pour une faible quantité de poussière dans l'atmosphère ( $\tau=0,1$ ) (Patel, Zarnecki et al. 2002) et (2) un flux minimal : celui à midi, à l'équinoxe de printemps, à  $60^\circ N$ , en présence de poussière dans l'atmosphère ( $\tau=2,0$ ) (Cockell, Catling et al. 2000).

Dans la gamme 200-280 nm que je considère totalement absorbée par l'échantillon de chrysène (voir **Figure 85** pour des spectres de transmission UV), le flux moyen calculé à 1 U. A. du Soleil (au niveau de l'ISS donc) est de  $6,39 \pm 0,05 \text{ W.m}^{-2}$  (voir **chapitre 2.IV.1.a**). Sur Mars, un maximum de  $6,78 \times 10^{-1}$  et un minimum de  $3,62 \times 10^{-2} \text{ W.m}^{-2}$  ont été calculés.

Le **Tableau 18** présente les temps de demi-vie dans les cas de cinétique d'ordre 0 et 1 du chrysène sur l'ISS et sur Mars. Ces valeurs ne prennent pas en compte l'alternance jour/nuit, et je considère donc un flux constant.

		Ordre 1			Ordre 0		
<b>Chrysène</b>	Type	t <sub>1/2</sub> moyen (j)	t <sub>1/2</sub> maximal sur Mars (j)	t <sub>1/2</sub> minimal sur Mars (j)	t <sub>1/2</sub> moyen (j)	t <sub>1/2</sub> maximal sur Mars (j)	t <sub>1/2</sub> minimal sur Mars (j)
	DLRUV	552 ± 91	5209 ± 886	97552 ± 16583	419 ± 151	3949 ± 1423	73962 ± 12573
	FUV	518 ± 386	4889 ± 3667	91568 ± 13735	388 ± 117	3657 ± 549	68490 ± 10273

**Tableau 18.** Temps de demi-vie du chrysène soumise à des photons UV (200-400) à 1 U.A. et à la surface de Mars.

## b. Rendement quantique de photodissociation

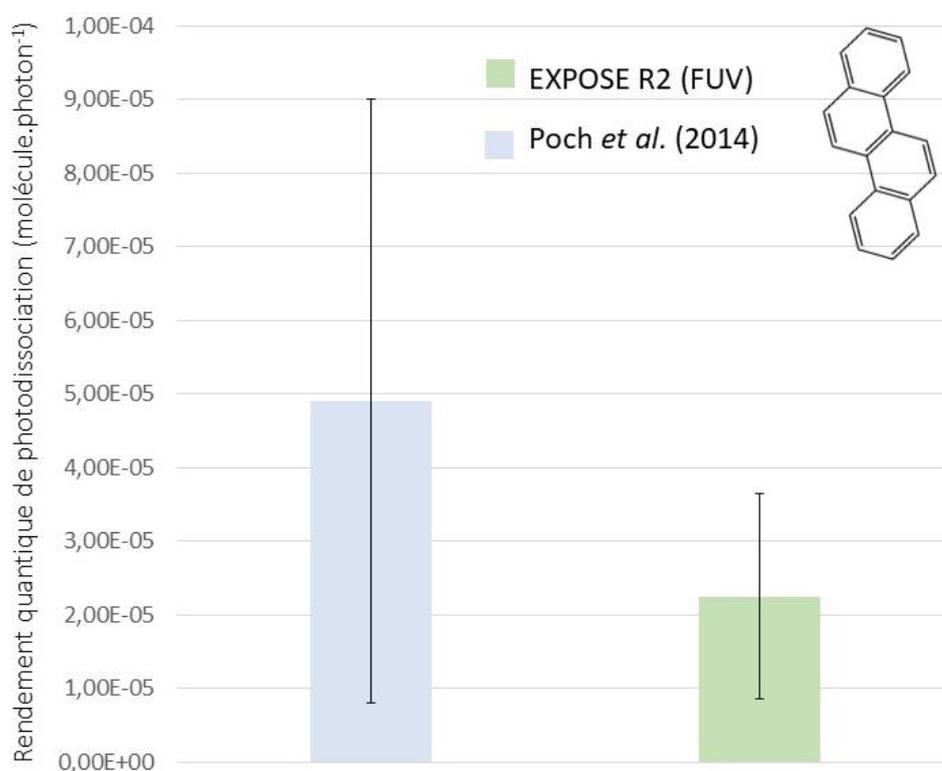
	T <sub>exp</sub> (h)	Flux photonique 200-250 nm (photons.s <sup>-1</sup> )	Flux photonique 200-280 nm (photons.s <sup>-1</sup> )	Nombre de molécules dégradées N <sub>dégradées</sub>	Rendement photodissociation 200-250 nm (molécule/photons)	Rendement photodissociation 200-280 nm (molécule/photons)
DLRUV	1936,6			1,1 E+16	1,8 ± 0,6 E-05	5,0 ± 2,0 E-06
	1936,6	8,91 E+13	3,15 E+14	6,0 E+15	9,6 ± 3,0 E-06	2,7 ± 0,9 E-06
FUV	1421			7,4 E+15	1,6 ± 0,5 E-05	4,6 ± 1,0 E-06
	1308			1,2 E+16	2,9 ± 0,9 E-05	8,2 ± 3,0 E-06

**Tableau 19.** Calcul du rendement quantique de photodissociation du chrysène dans des conditions radiatives martiennes simulées (200-400 nm)

Comme pour l'adénine, j'ai utilisé les **équations 38 à 41** pour calculer le rendement quantique de photodissociation pour chaque échantillon de chrysène exposé aux photons UV, au DLR ou sur l'ISS.

Le **Tableau 19** montre les rendements quantiques de photodissociation expérimentaux calculés pour chaque échantillon. En moyenne, pour les échantillons de chrysène étudiés en laboratoire au DLR (**DLRUV**),  $\phi_{200-250}$  est de  $1,4 \pm 0,9 \times 10^{-5}$  molécule.photon<sup>-1</sup> et  $\phi_{200-280}$  est de  $3,85 \pm 2,9 \times 10^{-6}$  molécule.photon<sup>-1</sup>. Pour les échantillons exposés en orbite basse terrestre (**FUV**),  $\phi_{200-250}$  est en moyenne de  $2,25 \pm 1,4 \times 10^{-5}$  molécule.photon<sup>-1</sup> et  $\phi_{200-280}$  de  $6,4 \pm 4,0 \times 10^{-6}$  molécule.photon<sup>-1</sup>. Les rendements obtenus en laboratoire au DLR sont un peu moins de deux fois inférieurs à ceux obtenus en orbite basse.

La **Figure 94** compare les résultats obtenus en orbite basse terrestre avec ceux obtenus par Poch, Kaci et al. (2014) en laboratoire, dans l'expérience MOMIE (en considérant les photons absorbés entre 200 et 250 nm). Le rendement quantique  $\phi_{200-250}$  déterminé est en accord avec les résultats de laboratoire ( $4,9 \pm 4,1 \times 10^{-5}$  molécule.photons<sup>-1</sup>).



**Figure 94.** Comparaison des rendements quantiques de photodissociation du chrysène calculée d'après des données en orbite basse obtenues lors de la mission PSS (en bleu) et d'après des données de laboratoire obtenues lors des travaux de thèse d'Olivier Poch (en vert).

Dans ce chapitre, j'ai présenté les résultats que j'ai obtenus pour trois molécules étudiées pures en conditions radiatives UV martiennes simulées : l'uracile, l'adénine et le chrysène. J'ai pu calculer leur temps de demi-vie et leur rendement quantique de photodissociation expérimental. J'ai également pu montrer que l'adénine et le chrysène se dégradent alors que l'uracile forme rapidement des photoproduits qui semblent être des dimères d'uracile.

Le chapitre suivant présentera les résultats sur l'évolution de molécules organiques en conditions radiatives UV martiennes en présence de deux phases minérale.



# Chapitre 4 : Evolution de molécules organiques dans des conditions radiatives martiennes simulées en présence de minéraux

<b>I. STABILITE DES MINERAUX DURANT LES EXPERIENCES.....</b>	<b>217</b>
1. STABILITE DE LA NONTRONITE DANS L'EXPERIENCE EXPOSE R2 .....	217
2. STABILITE DES PERCHLORATES DANS L'EXPERIENCE MOMIE.....	218
<b>II. EVOLUTION DE L'ADENINE EN CONDITIONS RADIATIVES UV MARTIENNES ET EN PRESENCE D'UNE PHASE MINERALE AMORPHE RICHE EN FER .....</b>	<b>220</b>
1. EPAISSEUR DES ECHANTILLONS .....	221
2. TRANSMISSION UV .....	222
<i>a. Phase minérale.....</i>	<i>222</i>
<i>b. Echantillon organique .....</i>	<i>222</i>
3. EVOLUTION QUALITATIVE .....	223
4. EVOLUTION QUANTITATIVE .....	226
<i>a. Cinétique de dégradation .....</i>	<i>226</i>
Absorbance relative des échantillons.....	226
Détermination des temps de demi vie dans l'expérience .....	227
Extrapolation à Mars.....	229
<i>b. Rendement quantique de photodissociation.....</i>	<i>230</i>
<b>III. EVOLUTION DE LA GLYCINE EN CONDITIONS RADIATIVES UV MARTIENNES ET EN PRESENCE D'UNE PHASE MINERALE AMORPHE RICHE EN FER .....</b>	<b>232</b>
1. EPAISSEUR DES ECHANTILLONS .....	232
2. TRANSMISSION UV .....	234
<i>a. Phase minérale.....</i>	<i>234</i>
<i>b. Echantillon organique .....</i>	<i>235</i>
3. EVOLUTION QUALITATIVE .....	236
4. EVOLUTION QUANTITATIVE .....	238
<i>a. Cinétique de réaction .....</i>	<i>238</i>
Absorbance relative des échantillons.....	238
Détermination des temps de demi vie dans l'expérience .....	239

Extrapolation à Mars .....	241
<i>b. Rendement quantique de photodissociation</i> .....	242
<b>IV. EVOLUTION DE L'URACILE EN CONDITIONS RADIATIVES UV MARTIENNES SIMULEES ET EN PRESENCE DE PERCHLORATES.....</b>	<b>244</b>
1. EPAISSEUR DES ECHANTILLONS .....	244
2. TRANSMISSION UV .....	245
Phase minérale.....	245
Echantillon.....	246
3. EVOLUTION QUALITATIVE .....	246
4. EVOLUTION QUANTITATIVE .....	249
Cinétique de réaction.....	249
Rendement quantique de photodissociation.....	252
5. IDENTIFICATION DE PRODUITS D'EVOLUTION.....	254

*« Dudley thought for a moment. It looked like hard work. »*

*J. K. Rowling, Harry Potter and the Sorcerer's Stone*

Les résultats présentés aux chapitres 3 et 4 vont dans le sens de l'impossibilité de préserver les molécules organiques étudiées en surface directe de Mars et donc d'une recherche de molécules organiques plus pertinente dans le sol. L'étude de l'effet des différentes phases minérales trouvées sur Mars sur l'évolution des molécules organiques est donc indispensable. Durant mes travaux de thèse, j'ai étudié l'évolution de trois molécules en présence d'une phase minérale en conditions radiatives martiennes : l'adénine, la glycine et l'uracile. Afin de comprendre l'effet du rayonnement UV reçu à la surface (200-400 nm), elles ont été exposées à un rayonnement similaire reproduit en laboratoire ou en orbite basse terrestre, en interaction avec de la nontronite dégradée en phase minérale amorphe<sup>20</sup> riche en fer ou en présence de perchlorates. Ce chapitre présente les résultats obtenus ainsi que mes interprétations de ces résultats.

La première partie présentera mes résultats quant à la stabilité des phases minérales étudiées dans les expériences de simulation martienne. Ensuite, je présenterai mes résultats sur l'évolution de molécules organiques en présence de nontronite puis en présence de perchlorates en conditions radiatives martiennes simulées.

---

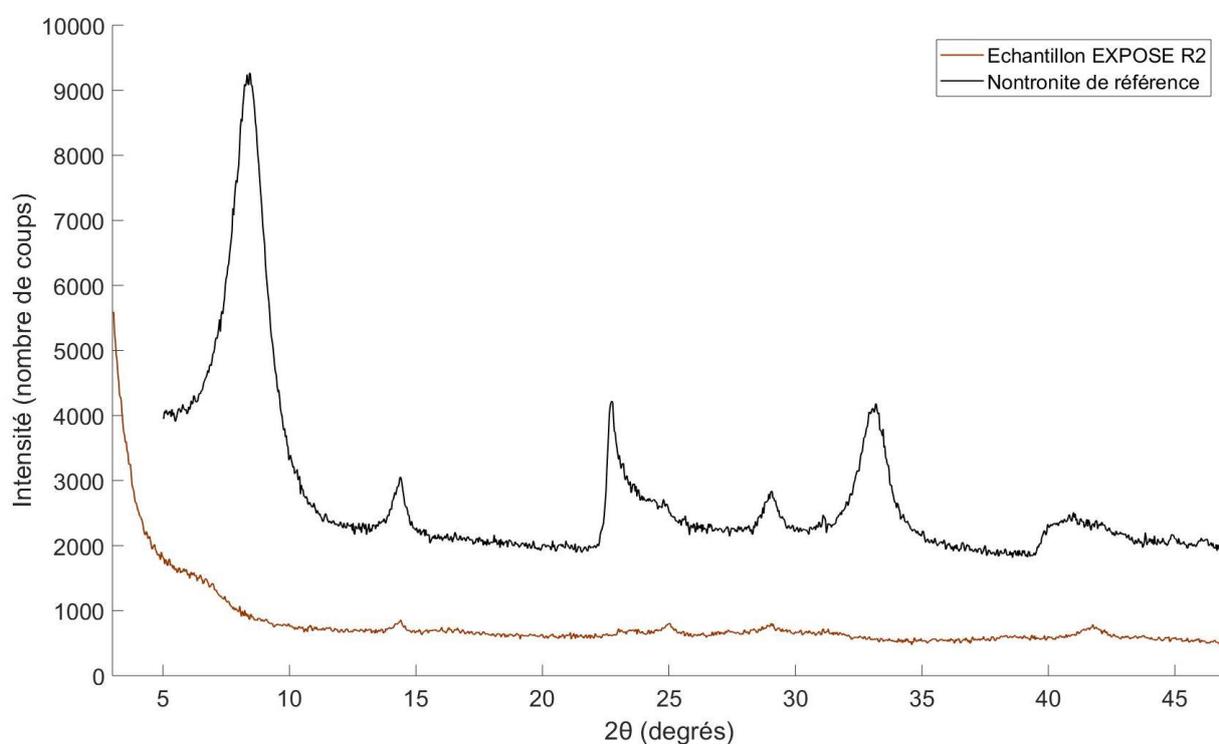
<sup>20</sup> Sans structure cristalline

# I. Stabilité des minéraux durant les expériences

## 1. Stabilité de la nontronite dans l'expérience EXPOSE R2

La glycine et l'adénine ont été étudiées en présence de nontronite en orbite basse terrestre, sur l'ISS. La nontronite est une phase minérale qui d'après les travaux de Poch, Jaber et al. (2015) a un effet protecteur sur la matière organique, notamment sur ces deux molécules, possiblement grâce à sa structure en feuillets dans lesquels les molécules organiques peuvent s'insérer (**Figure 31**).

Afin de vérifier la stabilité de la nontronite utilisée lors de la préparation d'échantillons (**chapitre 2.V.1.c**), une analyse diffraction des rayons X a été réalisée sur un échantillon de nontronite de référence et sur la nontronite utilisée dans l'expérience, afin de pouvoir les comparer (**Figure 95**). La diffraction des rayons X repose sur le bombardement d'un matériau par des rayons X et l'analyse des photons X diffractés par l'échantillon selon un angle  $\theta$  particulier défini par la loi de Bragg. Le diffractogramme d'un échantillon est caractéristique de sa composition minéralogique. Ces analyses ont été faites à l'Université Paris Diderot (Paris VII) sur la plateforme rayons X.

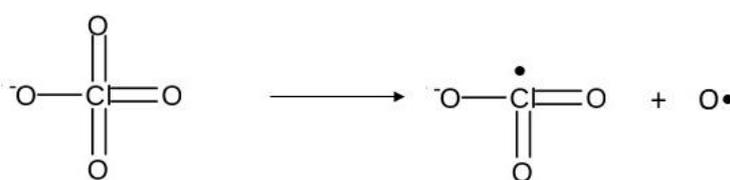


**Figure 95.** Diffractogramme de la phase minérale utilisée dans les échantillons de la mission EXPOSE R2 comparé au diffractogramme X de nontronite de référence.

La **Figure 95** montre que le diffractogramme de la nontronite utilisée dans l'expérience a été modifié par rapport à la nontronite de référence. L'absence de pics intenses laisse penser que la phase minérale présente dans les échantillons est mal cristallisée. Connaissant sa formule chimique de départ, nous savons que la nontronite d'origine était riche en fer. Il semble donc que les échantillons aient plutôt été exposés à une phase minérale amorphe riche en fer qu'à de la nontronite cristallisée.

## 2. Stabilité des perchlorates dans l'expérience MOMIE

J'ai étudié la stabilité des perchlorates dans un environnement radiatif martien. Cette étude a été réalisée lors de ma participation à l'encadrement d'une étudiante en stage de Master 2 (Naïla Chaouche). Les perchlorates, s'ils se décomposent sous un flux de photons UV, peuvent oxyder et/ou chlorer les molécules organiques en présence (**équations 12 et 13, chapitre 2.1.3.**). C'est notamment ce qui se passe sous un flux d'électrons : les perchlorates se décomposent et forment des radicaux oxygènes et des ions chlorates, (Turner, Abplanalp et al. 2016) comme sur l'équation chimique ci-dessous (**Figure 96**). Pour cela, des perchlorates de calcium ( $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ont été exposés dans l'expérience MOMIE à un rayonnement similaire au rayonnement UV de la surface de Mars pendant 1290 minutes. Ils ont été suivis par analyses IR ( $4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , résolution  $4\text{ cm}^{-1}$ ). La **Figure 97** présente les spectres IR ainsi que les bandes d'absorbance associées d'un échantillon de perchlorates de calcium, à différents temps de l'expérience. Les perchlorates sont des composés très hygroscopiques, qui présentent les bandes d'absorbance caractéristiques de l'eau sur leurs spectres IR. La variation de ces bandes est dépendante de l'environnement de l'échantillon et de sa contenance en vapeur d'eau.

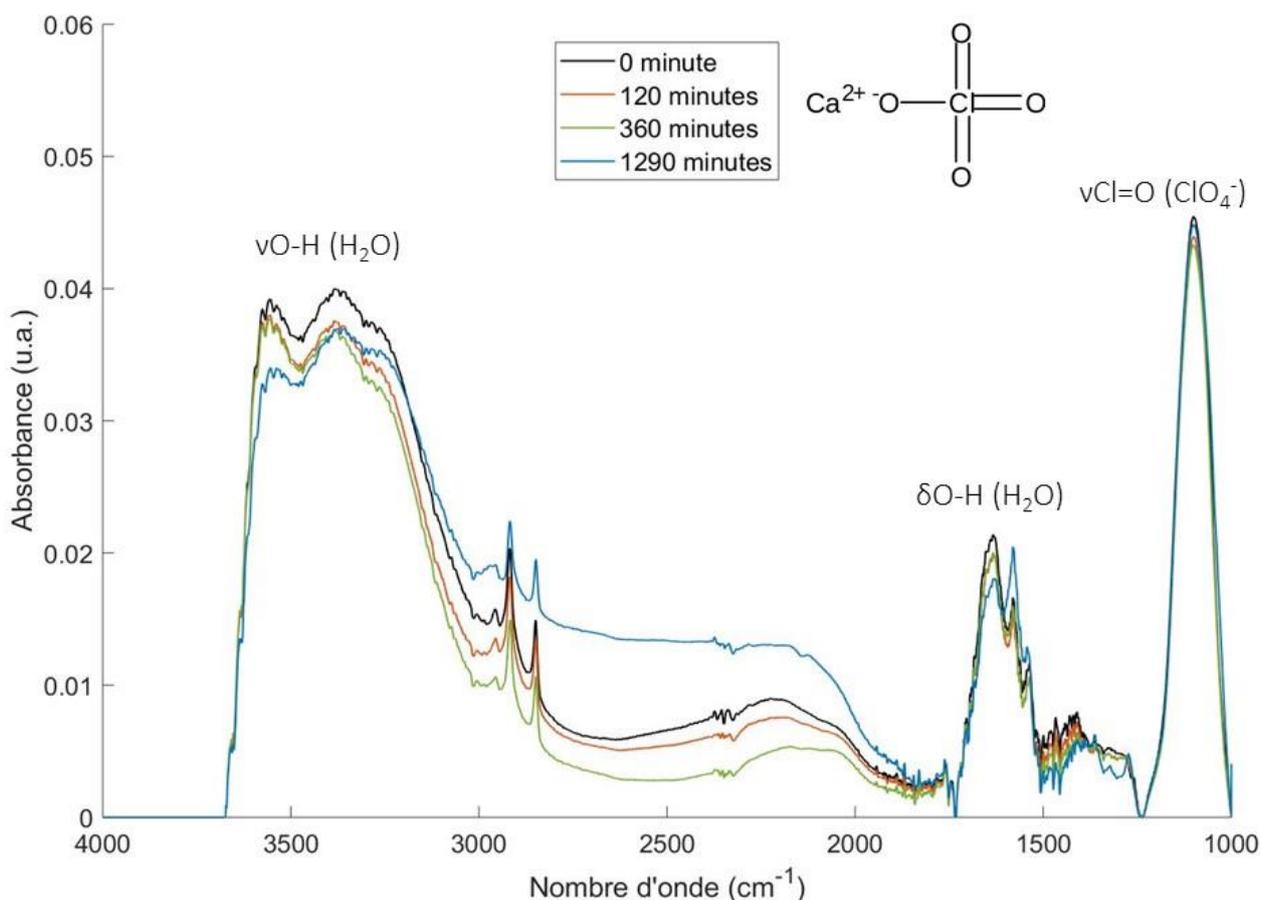


**Figure 96.** Décomposition de l'ion perchlorate et libération d'un radical oxygène.

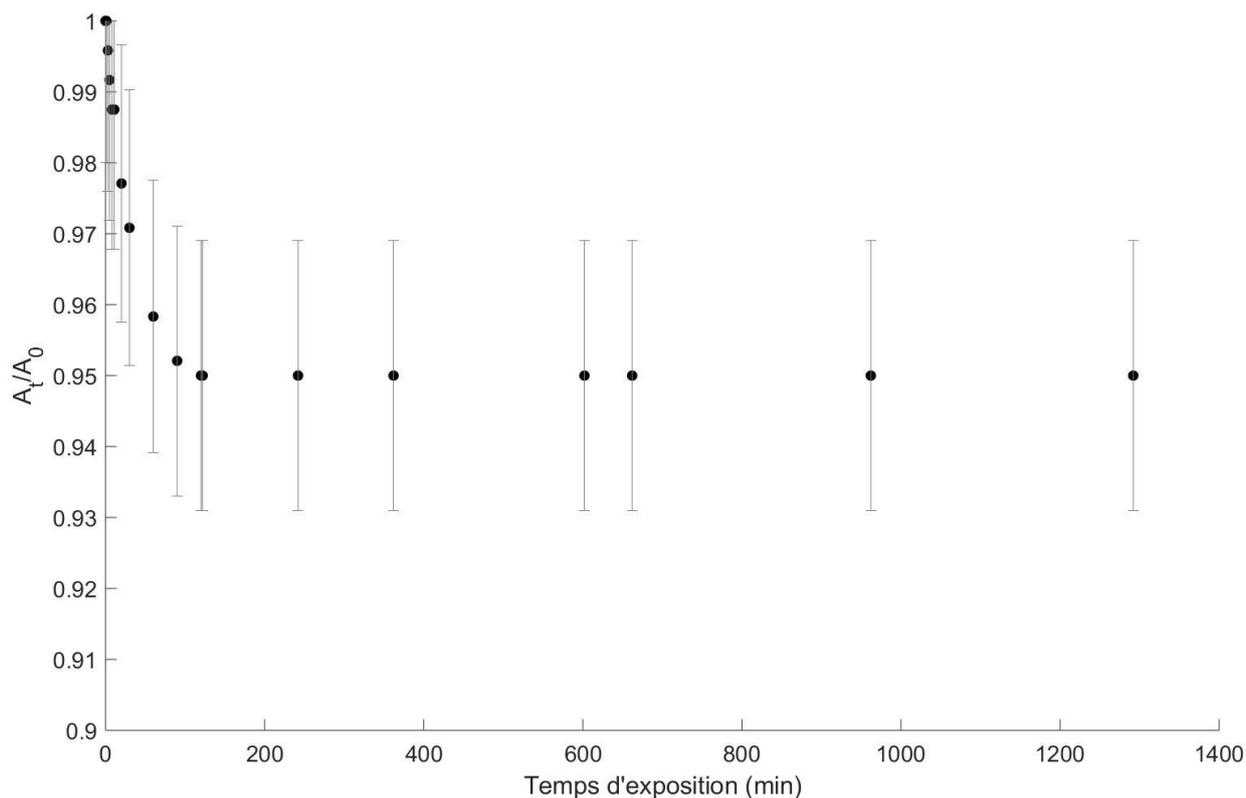
Ce suivi permet d'observer l'évolution de la bande à  $1095\text{ cm}^{-1}$ , spécifique à l'élongation de la double liaison  $\text{Cl}=\text{O}$  de l'ion perchlorate. Une diminution de cette bande suggèrerait une rupture de cette liaison par photochimie. Sur les spectres présentés, l'intensité de cette bande diminue puis augmente légèrement avec l'exposition aux photons. En effet, si elle diminue entre 0 et 360 minutes d'irradiation, c'est une diminution minime, et l'intensité stagne jusqu'à 1290 minutes. Cela suggère que l'exposition aux photons n'est pas un facteur qui entraîne la rupture des liaisons  $\text{Cl}=\text{O}$  et donc la libération d'atomes

d'oxygène. Il est possible que la diminution légère de cette bande soit uniquement due à un réarrangement molécules entre elles.

L'absorbance relative de la bande à  $1095\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Cl}=\text{O}$ ) en fonction du temps d'exposition à l'expérience est présentée en **Figure 98**. L'absorbance relative diminue au début de l'exposition, ce qui peut correspondre à un réarrangement des atomes et molécules entre elles. Puis, l'absorbance relative reste relativement stable. Si les photons UV entraînaient une décomposition des perchlorates, il est probable que l'absorbance relative diminuerait constamment avec le flux de photons reçu. Ces données vont donc dans le sens d'une stabilité des liaisons  $\text{C}=\text{O}$  des perchlorates en conditions radiatives martiennes simulées. Bien qu'ils semblent stables, j'ai participé à l'évaluation de l'effet de leur présence sur la préservation de l'uracile en conditions radiatives martiennes simulées.



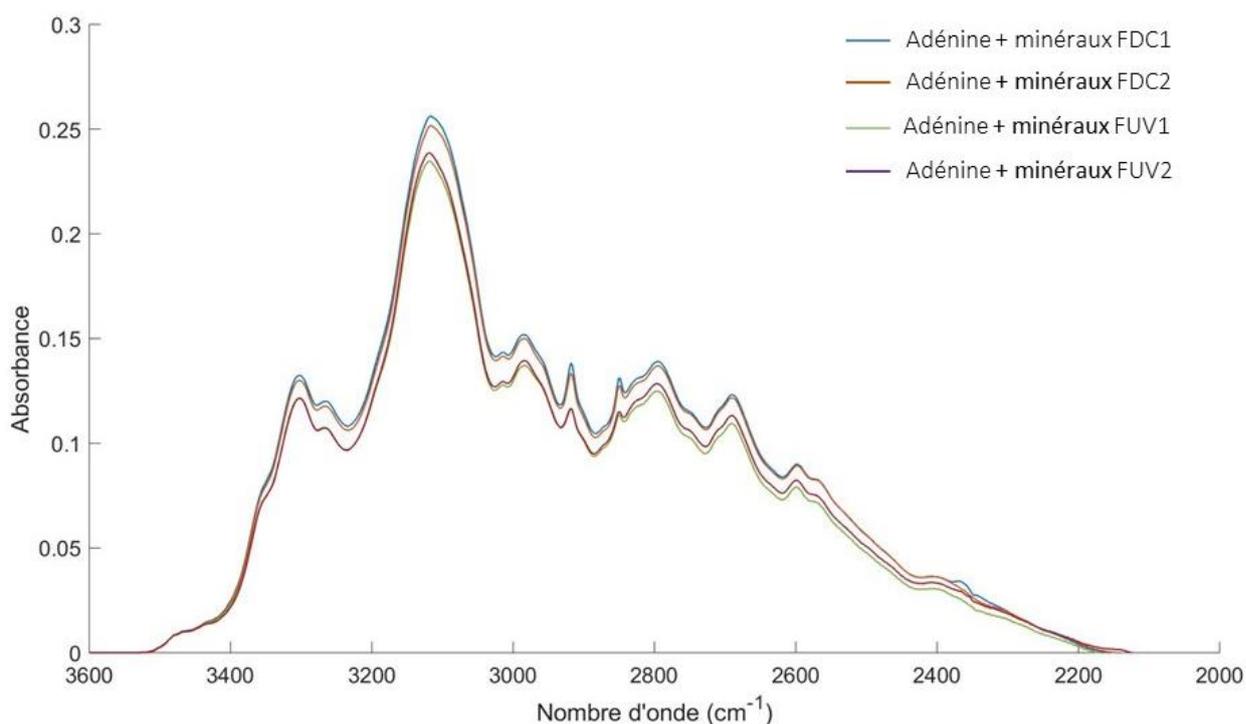
**Figure 97.** Spectres IR ( $4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , résolution  $4\text{ cm}^{-1}$ ) d'un dépôt de perchlorates de calcium à différents temps d'exposition aux photons UV de l'expérience MOMIE. Bandes identifiées :  $\nu\text{O-H}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) à  $3500\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta\text{O-H}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) à  $1635\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu\text{Cl}=\text{O}$  ( $\text{ClO}_4^-$ ) à  $1095\text{ cm}^{-1}$  (Kopitzky, Grothe et al. 2002, Chen, Zhang et al. 2004).  $\nu$  : stretching,  $\delta$  : bending.



**Figure 98.** Absorbance relative de la bande à  $1095\text{ cm}^{-1}$ , associée à l'élongation de la liaison C=O des ions perchlorates, en fonction du temps d'exposition des perchlorates de calcium à un flux de photons UV représentatif des conditions martiennes de surface.

## II. Evolution de l'adénine en conditions radiatives UV martiennes et en présence d'une phase minérale

L'évolution chimique de l'adénine en conditions radiatives UV martiennes simulées et en présence de nontronite a été étudiée dans l'expérience PSS, en orbite basse terrestre sur l'ISS. Cependant, nous avons vu que la nontronite semble avoir été dénaturée avant ou durant l'expérience (**Figure 95**) et correspond plus probablement à une phase minérale amorphe et riche en fer.



**Figure 99.** Spectres IR des quatre échantillons d'adénine étudiés en présence de nontronite dans l'expérience PSS (gamme 3500-2000  $\text{cm}^{-1}$ , résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ ). La mesure de l'aire de l'amas de bandes présenté ici permet de déduire l'épaisseur du film d'adénine de l'échantillon.

## 1. Epaisseur des échantillons

L'épaisseur des échantillons a été calculée à partir des spectres IR mesurés avant la mission (en 2014). La calibration établie par Poch (2013) indique que l'épaisseur  $e$  (en nm) du film d'adénine peut être calculée selon l'équation :

$$e = 3,0095 x + 17,502 \quad (43)$$

Avec  $x$  l'aire de la bande d'absorption IR dans la gamme 3500-1900  $\text{cm}^{-1}$ . La **Figure 99** présente les spectres IR dans cette gamme pour les quatre échantillons d'adénine + minéraux ayant été sur l'ISS.

Le **Tableau 20** présente les différentes épaisseurs calculées pour les dix échantillons d'adénine. Les barres d'erreur sont les barres d'erreur maximales obtenues lors des mesures faites par Olivier Poch (soit 6,7% d'erreur relative). Cette variation prend en compte l'hétérogénéité d'épaisseur entre le centre et les bordures du dépôt d'adénine. Les analyses IR sont faites sur le centre de l'échantillon alors que les mesures d'épaisseur ont été faites sur l'ensemble de l'échantillon, entraînant probablement une surestimation des barres d'erreur. Ces épaisseurs permettent de calculer le nombre de molécules initial dans l'échantillon et donc le rendement quantique de photodissociation expérimental. Les différences d'épaisseurs inter-échantillon permettent de comprendre les variations des temps de demi-vie calculés.

Echantillon	Type	Code	Intégration (cm <sup>-1</sup> )	Epaisseur (nm)
	Vol contrôle	FDC1	121,505	383 ± 21
		FDC2	119,825	378 ± 20
	Vol exposé	FUV1	108,583	344 ± 19
		FUV2	110,388	350 ± 19
Adénine	DLR 5°C	DLR51	132,772	417 ± 23
		DLR52	160,748	501 ± 27
	DLR contrôle	DLRDC1	95,835	306 ± 17
		DLRDC2	98,133	313 ± 17
	DLR exposé	DLRUV1	99,236	316 ± 17
		DLRUV2	102,733	327 ± 18

**Tableau 20.** Epaisseur des échantillons d'adénine (en nm) au début de l'expérience déduite d'après l'aire intégrée sur l'amas de bande 3500-1900 cm<sup>-1</sup>. D'après les travaux de thèse d'Olivier Poch.

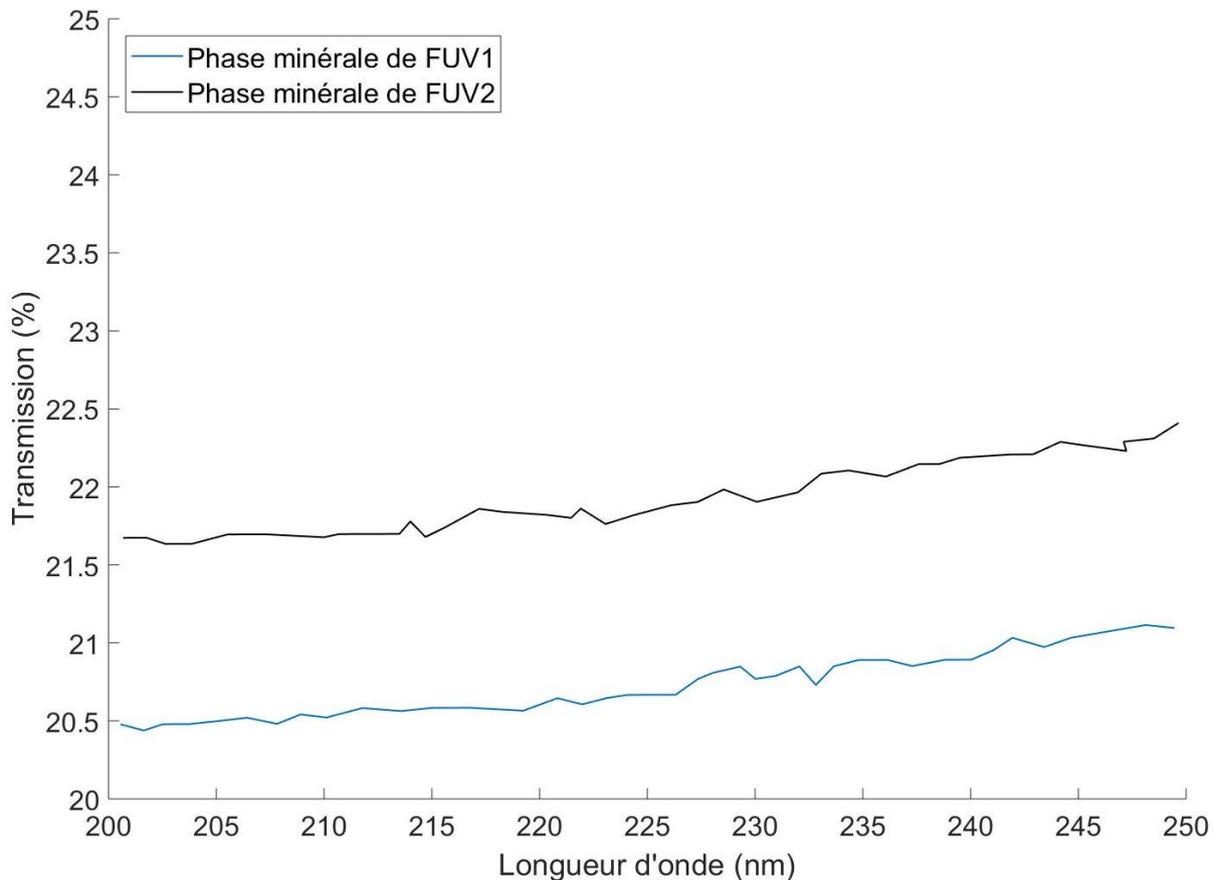
## 2. Transmission UV

### a. Phase minérale

La transmission UV de la phase minérale (une phase amorphe riche en fer) a été mesurée avant la mission pour les quatre échantillons étudiés qui ont été exposés (**DLRUV** et **FUV**). Le but de ces mesures est de pouvoir déterminer qualitativement et quantitativement l'irradiance effective reçue par le film d'adénine placé en dessous. La **Figure 100** présente les résultats de transmission obtenus entre 200 et 250 nm pour les échantillons exposés sur l'ISS. La phase minérale absorbe entre 75 et 80% des photons entre 200 et 300 nm, selon la longueur d'onde. Les échantillons d'adénine sous une couche de phase minérale reçoivent donc de 4 à 5 fois moins de photons que les échantillons d'adénine pure.

### b. Echantillon organique

Nous avons vu au **chapitre 3.II.2.** que l'adénine absorbe la totalité des photons entre 200 et 280 nm (**Figure 84** et **Figure 85**), gamme de photons UV que j'ai donc considérée dans les calculs des données quantitatives.



**Figure 100.** Transmission entre 200 et 250 nm de la phase minérale des échantillons d'adénine exposés FUV1 et FUV2. Ces analyses permettent de calculer la part du flux de photons qui atteint l'échantillon qui va effectivement atteindre le film d'adénine.

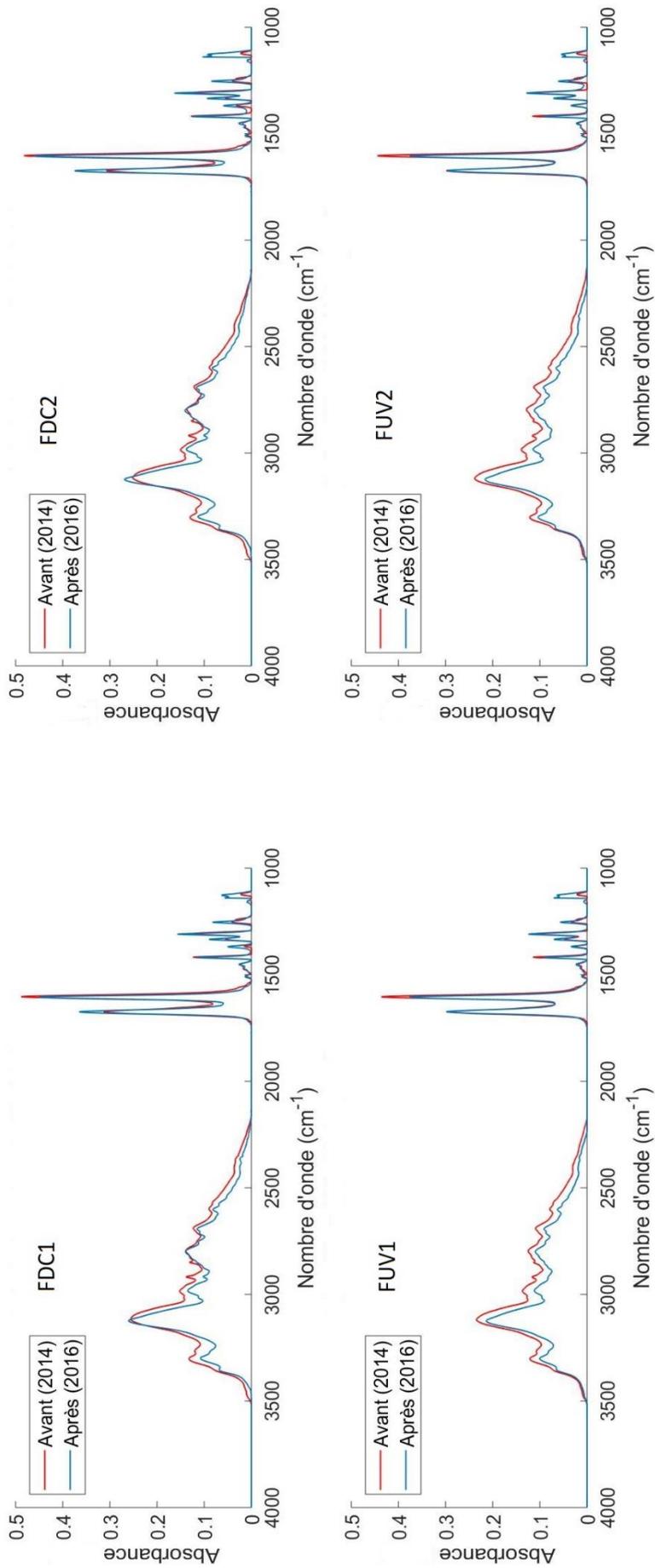
### 3. Evolution qualitative

Parmi les dix échantillons d'adénine étudiés en présence d'une phase minérale, deux ont été exposés aux photons UV du Soleil (nommés **FUV**), filtrés en dessous de 200 nm grâce à des filtres en KBr, afin de reproduire l'environnement radiatif de la surface de Mars. Deux autres ont été envoyés sur la plateforme EXPOSE R mais n'ont pas été exposés (**FDC**). La **Figure 101** présente les spectres IR avant et après la mission de ces quatre échantillons. Aucune nouvelle bande IR n'a été observée.

Pour tous les échantillons, la bande à  $3200\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au maximum de l'amas  $3500\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ , a changé de forme et s'est affinée, ce qui peut indiquer un changement de phase de la molécule d'adénine, autrement dit une réorganisation des molécules dans le film. En prenant en compte ce probable changement de phase, on peut voir que globalement, l'absorbance des bandes de l'amas  $3500\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$  a diminué, et que cette diminution est plus importante pour les échantillons exposés. L'absorbance de la double bande intense autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$  semble également avoir légèrement diminué pour tous les échantillons et plus intensément pour les échantillons exposés. Ces données

montrent que l'exposition aux photons UV du Soleil a induit une dégradation plus intense sur les échantillons. Ce résultat n'a rien de surprenant : comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, l'adénine absorbe les photons UV, notamment dans la gamme 200-280 nm où l'absorption est totale, et est dégradée. L'extraction de données quantitatives (temps de demi-vie et rendement quantique) permet de déduire un quelconque effet de la présence de sol en contact avec le film d'adénine.

Les plus petites bandes d'absorbance dans la gamme 1500-1000  $\text{cm}^{-1}$  sont, à mon sens, plus difficiles à interpréter. En effet, il est possible que le traitement des données spectrales qui permet d'obtenir ces spectres d'adénine, qui inclue des calculs à partir d'une référence (un dépôt d'oxyde de fer amorphe seul, qui est difficilement homogène) puisse affecter la forme du spectre sur les parties les moins intenses. Pour cette raison, j'ai choisi de ne pas interpréter cette partie du spectre.



**Figure 101.** Spectres IR entre 4000 et 1000 cm<sup>-1</sup> des quatre échantillons d'adénine étudiés : deux échantillons contrôlé et deux échantillons exposés au flux de photons UV du Soleil.

## 4. Evolution quantitative

### a. Cinétique de dégradation

#### *Absorbance relative des échantillons*

A partir des spectres IR des dix échantillons, avant et après la mission, les absorbances relatives ont été calculées pour chaque échantillon. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 21**. La procédure suivie est identique à celle utilisée pour les échantillons d'adénine purs.  $A_0$  représente l'absorbance IR de l'échantillon dans la gamme 4000-1000  $\text{cm}^{-1}$  avant la mission et  $A_t$  après la mission.

De plus, à partir des échantillons contrôles, j'ai pu déduire la part d'absorbance perdue due au vol et/ou aux paramètres expérimentaux autres que les photons UV. Pour cela, j'ai calculé la moyenne de diminution d'absorbance relative sur les échantillons contrôle et je l'ai ajoutée à la valeur d'absorbance relative des échantillons exposés, et j'ai ainsi obtenu une absorbance relative corrigée. Les  $A_t/A_0$  corrigées présentées dans le tableau pour les échantillons exposés correspondent aux valeurs d'absorbance relative après mission en prenant uniquement en compte la dégradation de molécules d'adénine due aux photons UV.

#### Exemple avec l'échantillon vol FUV1 :

$$A_t/A_0 \text{ corrigée} = 100 - ((A_t/A_0 \text{ FDC1} + A_t/A_0 \text{ FDC2})/2) + A_t/A_0 \text{ FUV1}$$

$$A_t/A_0 \text{ corrigée} = 100 - 91,1 + 81,4$$

$$A_t/A_0 \text{ corrigée} = 8,9 + 83,9$$

$$A_t/A_0 \text{ corrigé} = 90,3 \%$$

Avec la part d'échantillon moyenne dégradée par d'autres paramètres que les photons UV qui vaut  $8,9 \pm 3,0 \%$ .

Echantillon	Type	Code	$A_t/A_0$ (%)	±	$A_t/A_0$ corrigée (%)	±	
	Vol contrôle	FDC1	89,6	2,1	-	-	
		FDC2	92,6	0,9	-	-	
	Vol exposé	FUV1	81,4	1,2	90,3	4,2	
		FUV2	80,9	0,5	89,8	3,5	
		DLR 5°C	DLR51	94,7	0,7	-	-
			DLR52	94,6	0,4	-	-
Adénine + minéraux	DLR contrôle	DLRDC1	95,5	1,6	-	-	
		DLRDC2	94,9	0,3	-	-	
	DLR exposé	DLRUV1	81,1	2,4	86,2	5,4	
		DLRUV2	78,4	0,5	83,4	3,5	

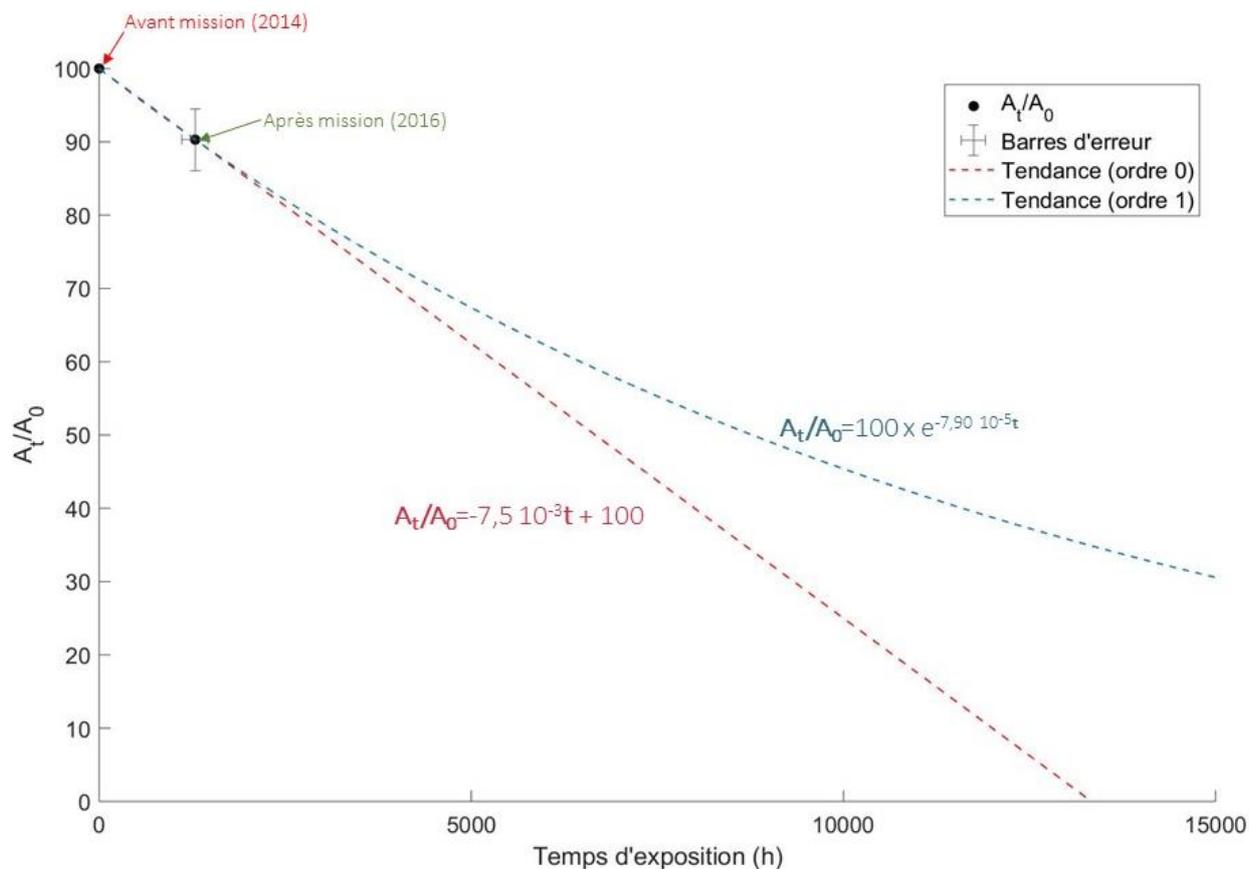
**Tableau 21.** Absorbance relative (%) des différents échantillons d'adénine en présence de minéraux.

#### Détermination des temps de demi vie dans l'expérience

Les temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) des molécules d'adénine ont été calculés pour les quatre échantillons exposés, à partir des absorbances relatives présentées dans le **Tableau 21**. Chaque échantillon a été exposé directement aux photons UV un temps qui lui est propre. Pour les échantillons **FUV**, il a été calculé d'après les données modélisées par l'entreprise Redshift, présentées dans la partie du **chapitre 2.IV.3.e**. Pour les échantillons **DLRUV**, le temps d'exposition nous a été transmis par le DLR, et est de 1936,6 heures. Ces temps d'exposition spécifiques à chaque échantillon ont également été utilisés pour le calcul de temps de demi-vie.

A partir des valeurs d'absorbances relatives et des temps d'exposition connus, des temps de demi-vie ont été extraits pour chaque échantillon, par calcul et selon deux cinétiques chimiques : une cinétique d'ordre 0 et une cinétique d'ordre 1. La **Figure 102** montre les valeurs d'absorbances relatives pour l'échantillon **FUV1**, avant et après mission, ainsi que les deux tendances extrêmes calculées.

Les calculs qui ont permis de calculer les temps de demi-vie pour les quatre échantillons d'adénine exposés aux photons UV sont présentés dans le **chapitre 3.II.4.a, équations 32 à 37**. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 22**.



**Figure 102.** Cinétique de dégradation de l'adénine en présence de minéraux (échantillon FUV1) dans des conditions radiatives martiennes simulées en orbite basse terrestre. Les analyses avant et après mission permettent de définir deux points de mesure, et les tendances suivant une cinétique d'ordre 0 et 1 sont présentées en pointillés.

Code	T <sub>exp</sub> (h)	Ordre 1				Ordre 0			
		J (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (h)	t <sub>1/2</sub> (j)	t <sub>1/2</sub> moyen (j)	a (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (h)	t <sub>1/2</sub> (j)	t <sub>1/2</sub> moyen (j)
DLRUV1	1936,6	7,67E-04	9038 ± 1625	377 ± 68	343 ± 48	7,13E-05	7013 ± 1262	292 ± 53	268 ± 35
DLRUV1	1936,6	9,36E-04	7408 ± 1157	309 ± 48		8,57E-05	5834 ± 933	243 ± 39	
FUV1	1283	7,94E-05	8730 ± 1440	364 ± 60	355 ± 13	7,56E-05	6614 ± 1058	276 ± 12	270 ± 8
FUV2	1291	8,36E-05	8291 ± 1290	345 ± 54		7,90E-05	6329 ± 1013	264 ± 42	

**Tableau 22.** Temps de demi-vie des échantillons d'adénine exposés aux photons UV pendant la mission EXPOSE R2, selon une cinétique d'ordre 1 et 0.

## Extrapolation à Mars

La Station Spatiale Internationale se trouve à 1 U.A. du Soleil, où l'irradiance est plus importante qu'à la surface de Mars. Une extrapolation est nécessaire afin de déterminer les temps de demi-vie de l'adénine à la surface de Mars. Les flux à la surface de Mars considérés sont (1) un flux maximal : celui à midi, pendant l'été de l'hémisphère nord, à l'équateur, pour une faible quantité de poussière dans l'atmosphère ( $\tau=0,1$ ) (Patel, Zarnecki et al. 2002) et (2) un flux minimal : celui à midi, à l'équinoxe de printemps, à 60°N, en présence de poussière dans l'atmosphère ( $\tau=2.0$ ) (Cockell, Catling et al. 2000).

Dans la gamme 200-280 nm que je considère totalement absorbée par l'échantillon d'adénine (voir **Figure 109** pour des spectres de transmission UV), le flux moyen calculé à 1 U. A. du Soleil (au niveau de l'ISS donc) est de  $6,39 \pm 0,05 \text{ W.m}^{-2}$  (voir **chapitre 2.IV.1.a**). Sur Mars, un maximum de  $6,78 \times 10^{-1}$  et un minimum de  $3,62 \times 10^{-2} \text{ W.m}^{-2}$  ont été calculés.

Le **Tableau 23** présente les temps de demi-vie de l'adénine en présence d'une phase minérale dans des conditions radiatives UV martiennes simulées et sur Mars.

Adénine + minéraux	Ordre 1			Ordre 0			
	Type	$t_{1/2}$ moyen (j)	$t_{1/2}$ maximal sur Mars (j)	$t_{1/2}$ minimal sur Mars (j)	$t_{1/2}$ moyen (j)	$t_{1/2}$ maximal sur Mars (j)	$t_{1/2}$ minimal sur Mars (j)
	DLRUV	$343 \pm 48$	$3233 \pm 452$	$60546 \pm 8473$	$268 \pm 35$	$2526 \pm 330$	$47307 \pm 6178$
FUV	$355 \pm 13$	$3346 \pm 123$	$62664 \pm 2295$	$270 \pm 8$	$2545 \pm 75$	$47660 \pm 1412$	

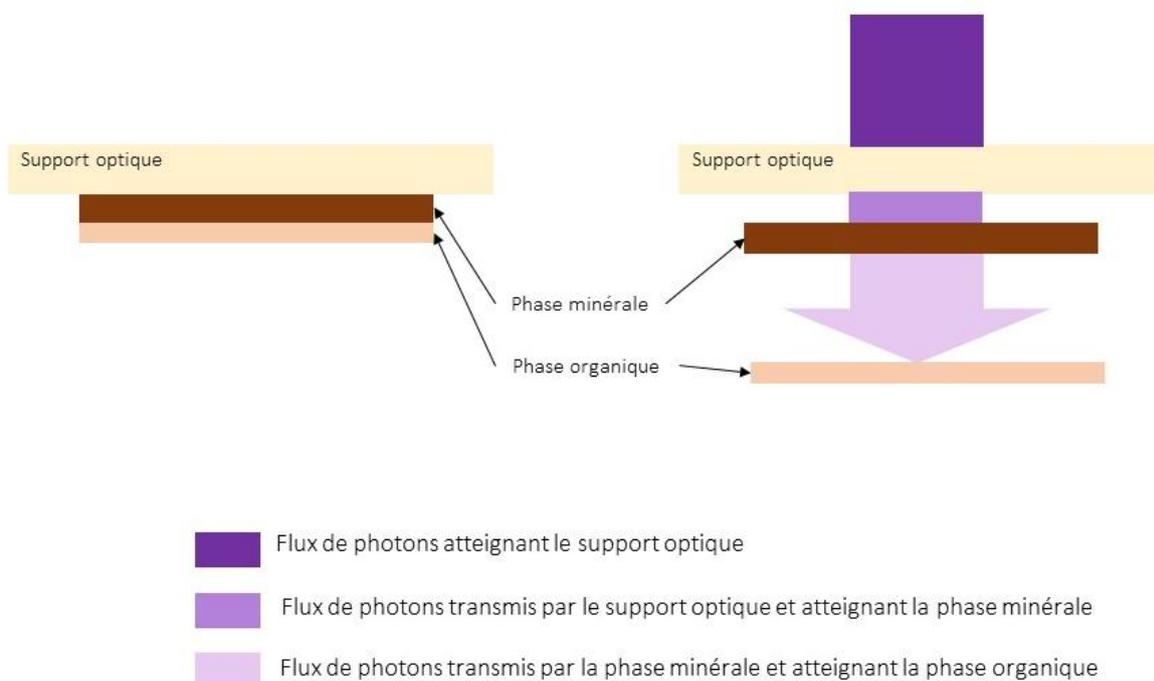
**Tableau 23.** Temps de demi-vie de l'adénine soumise à des photons UV (200-280) dans des conditions radiatives UV martiennes simulées.

En considérant une cinétique d'ordre 1, l'adénine étudiée en orbite basse en présence d'une phase minérale amorphe riche en fer a un temps de demi-vie compris entre 3346 et 62664 jours sur Mars, selon le flux UV considéré. Ces valeurs sont sensiblement proches des valeurs obtenues pour l'adénine pure (3867 à 72432 jours), bien que l'adénine en présence de minéraux ait reçu 4 à 5 fois moins de photons

UV que l'adénine pure. Afin de prendre en compte cette différence de flux et de s'abstenir des variations d'épaisseur, le calcul du rendement quantique de photodissociation est nécessaire.

## b. Rendement quantique de photodissociation

Comme pour l'adénine et le chrysène, j'ai utilisé les **équations 38 à 41** pour calculer le rendement quantique de photodissociation pour chaque échantillon d'adénine en présence de phase minérale exposé aux photons UV, au DLR ou sur l'ISS. Dans le calcul du nombre de photons reçu par l'échantillon, j'ai cependant pris en compte le flux de photons absorbé par la phase minérale : pour cela, j'ai utilisé les spectres de transmission propres à chaque échantillon (comme ceux présentés en **Figure 100** pour les **FUV**). En effet, une partie du flux UV arrivant sur l'échantillon est absorbé par la phase minérale qui se trouve au-dessus du film organique (**Figure 103**).

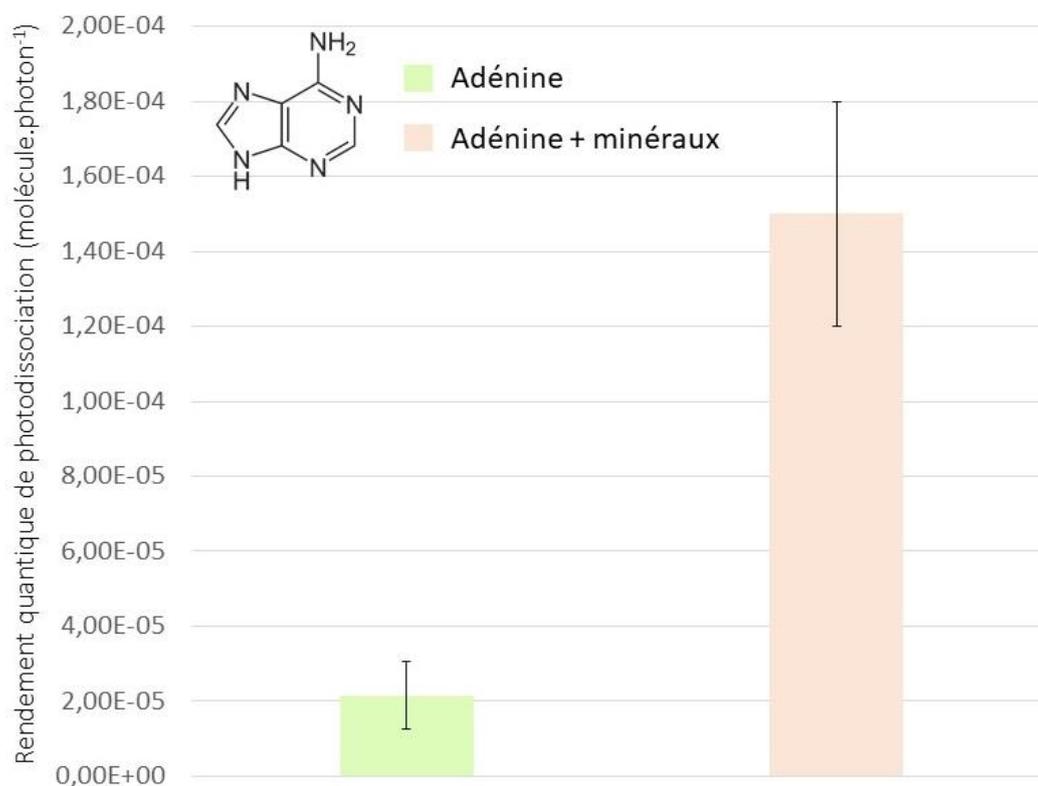


**Figure 103.** Schéma d'un échantillon mixte (organique et minéral). La phase minérale est devant la phase organique. La phase minérale filtre une partie des photons UV qui atteignent la phase organique.

Le **Tableau 24** montre les rendements quantiques de photodissociation expérimentaux calculés pour chaque échantillon. En moyenne, pour les échantillons d'adénine en présence d'une phase minérale étudiés en laboratoire au DLR (**DLRUV**),  $\phi_{200-250}$  est de  $1,4 \pm 0,7 \times 10^{-4}$  molécule.photon<sup>-1</sup> et  $\phi_{200-280}$  est de  $5,3 \pm 1,1 \times 10^{-5}$  molécule.photon<sup>-1</sup>. Pour les échantillons exposés en orbite basse terrestre (**FUV**),  $\phi_{200-250}$  est en moyenne de  $1,5 \pm 0,3 \times 10^{-4}$  molécule.photon<sup>-1</sup> et  $\phi_{200-280}$  de  $2,8 \pm 0,6 \times 10^{-5}$  molécule.photon<sup>-1</sup>.

	$T_{exp}$ (h)	Flux photonique 200-250 nm (photons.s <sup>-1</sup> )	Flux photonique 200-280 nm (photons.s <sup>-1</sup> )	Nombre de molécules dégradées $N_{dégradées}$	Rendement photodissociation 200-250 nm (molécule/photons)	Rendement photodissociation 200-280 nm (molécule/photons)
DLRUV	1936,6	1,4 E+13	6,7 E+13	1,1 E+16	1,1 ± 0,3 E-04	2,4 ± 0,5 E-05
	1936,6	1,1 E+13	6,7 E+13	1,4 E+16	1,7 ± 0,4 E-04	2,9 ± 0,6 E-05
FUV	1283	1,2 E+13	6,5 E+13	8,4 E+15	1,5 ± 0,3 E-04	2,8 ± 0,6 E-05
	1291	1,3 E+13	6,9 E+13	9,0 E+15	1,5 ± 0,3 E-04	2,8 ± 0,6 E-05

**Tableau 24.** Rendements quantiques de photodissociation expérimentaux de l'adénine en présence de minéraux dans des conditions radiatives martiennes simulées.  $T_{exp}$  : Temps d'exposition aux photons UV. Le flux photonique prend en compte l'absorption par la phase minérale.



**Figure 104.** Rendements quantiques de photodissociation expérimentaux calculés pour l'adénine pure et en présence d'une phase minérale amorphe et riche en fer lors de la mission EXPOSE R2.

La **Figure 104** compare les rendements quantiques de photodissociation expérimentaux estimés sur des échantillons exposés à un flux UV martien simulé en orbite basse terrestre, d'une part pour des échantillons d'adénine purs et d'autre part pour des échantillons étudiés en présence de minéraux ; une phase minérale amorphe riche en fer. Le rendement quantique de photodissociation de l'adénine est plus de sept fois plus grand lorsque l'adénine est en présence d'une phase minérale amorphe.

Poch, Jaber et al. (2015) ont montré que la nontronite avait un effet protecteur sur l'adénine (avec un rendement quantique de photodissociation de 2 à 5 fois inférieur en présence de nontronite). Cependant, nous avons vu que la phase minérale utilisée a évolué et n'est plus de la nontronite mais a produit une phase minérale amorphe riche en fer. Cette phase minérale amorphe n'a pas le même effet protecteur que la nontronite, et semble plutôt accélérer la dégradation de l'adénine via des réactions de photooxydation (**équation 50**).



### III. Evolution de la glycine en conditions radiatives UV martiennes et en présence d'une phase minérale

L'évolution chimique de la glycine en conditions radiatives UV martiennes simulées et en présence de nontronite a été étudiée dans l'expérience PSS, en orbite basse terrestre sur l'ISS. Cependant, nous avons vu que la nontronite semble avoir été dénaturée avant ou durant l'expérience (**Figure 95**) et correspond plus probablement à une phase minérale amorphe et riche en fer.

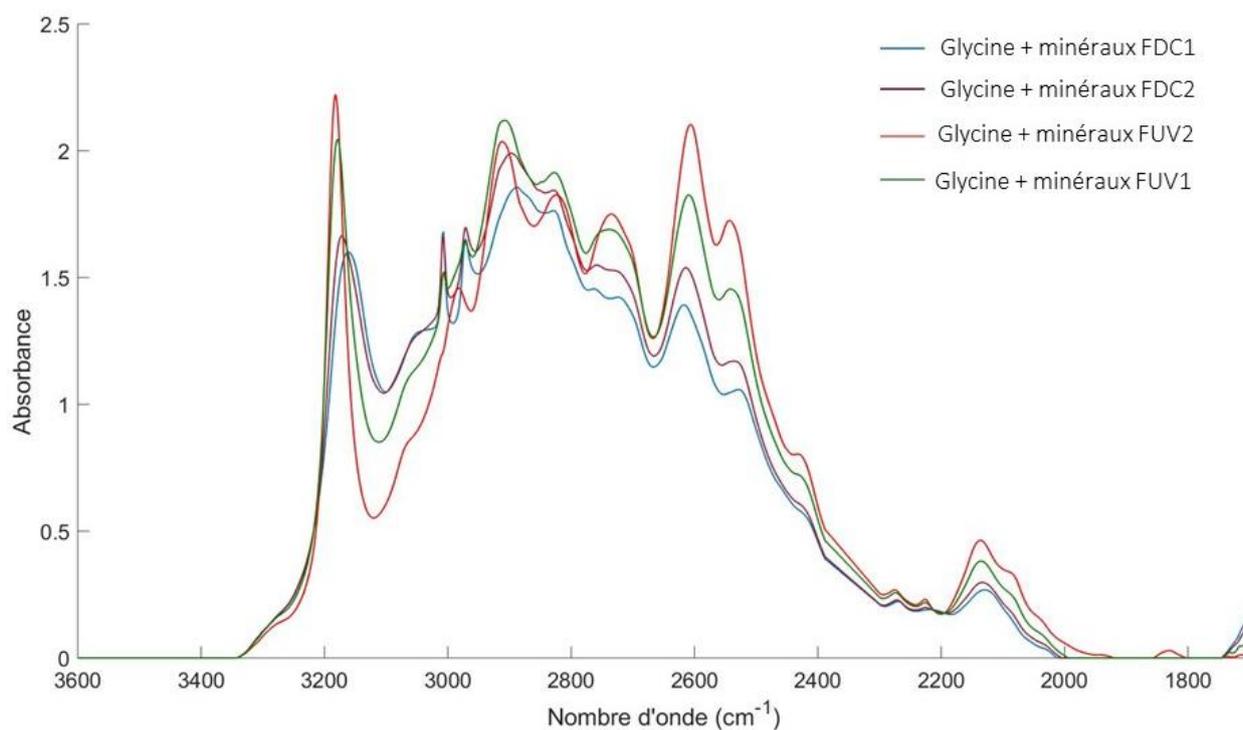
#### 1. Epaisseur des échantillons

L'épaisseur des échantillons a été calculée d'après la courbe de calibration établie par Olivier Poch, présentée dans le chapitre 2. La calibration indique que l'épaisseur  $e$  (en nm) peut être calculée selon l'équation :

$$e = 4,1482 x + 41,552 \quad (45)$$

Avec  $x$  l'aire de la bande d'absorption IR dans la gamme 3520-1705  $\text{cm}^{-1}$ . La **Figure 105** présente les spectres IR des quatre échantillons étudiés dans cette gamme de nombre d'onde.

Le **Tableau 25** présente les différentes épaisseurs calculées pour les dix échantillons de glycine. Les barres d'erreur sont les barres d'erreur maximales obtenues lors des mesures faites par Olivier Poch (soit 6,7% d'erreur relative). Cette variation prend en compte l'hétérogénéité d'épaisseur entre le centre et les bordures du dépôt de glycine. Les analyses IR sont faites sur le centre de l'échantillon alors que les mesures d'épaisseur ont été faites sur l'ensemble de l'échantillon, entraînant probablement une surestimation des barres d'erreur. Ces épaisseurs permettent de calculer le nombre de molécules initial dans l'échantillon et donc le rendement quantique de photodissociation expérimental. Les différences d'épaisseurs inter-échantillon permettent de comprendre les variations des temps de demi-vie calculés.



**Figure 105.** Spectres IR entre 3600 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  des quatre échantillons de glycine étudiés avant la mission.

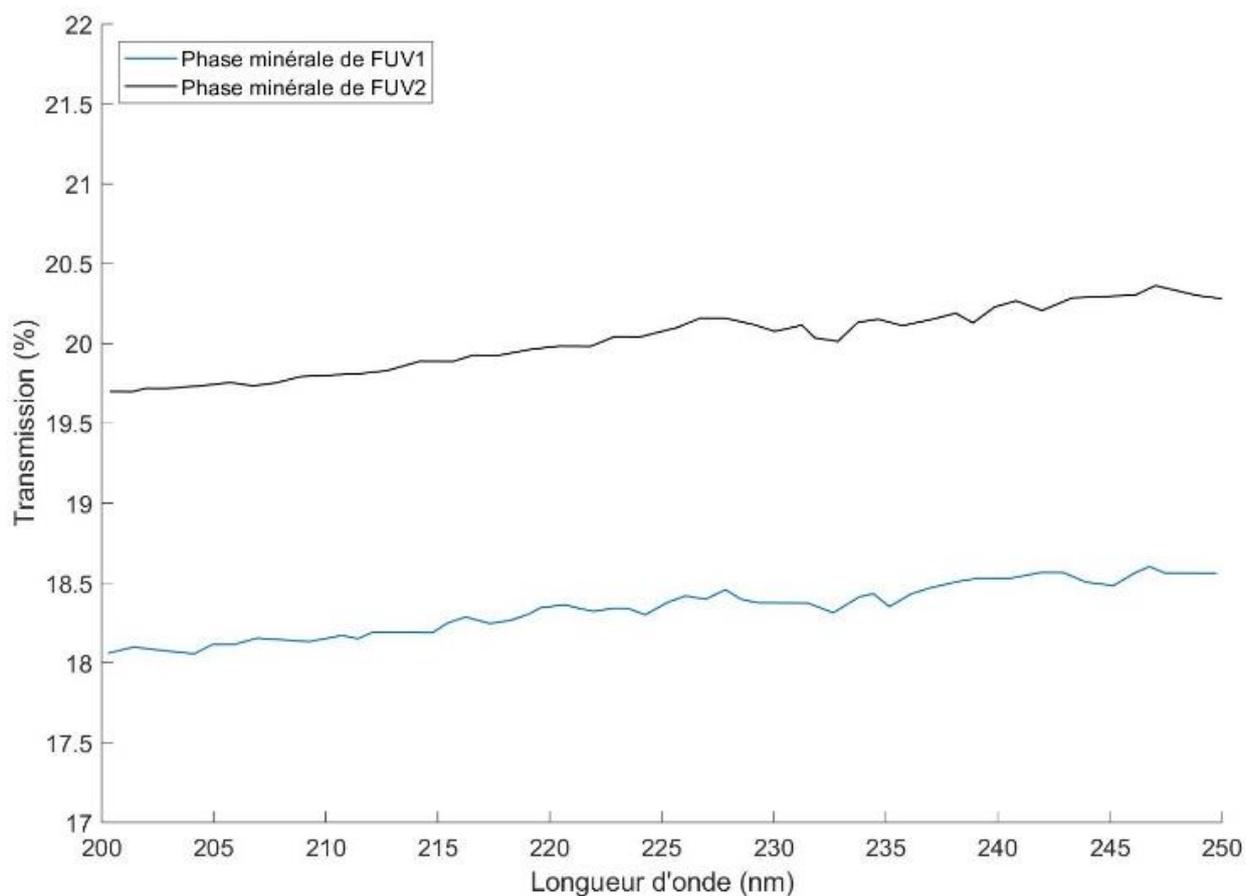
Echantillon	Type	Code	Intégration (cm <sup>-1</sup> )	Epaisseur (nm)
Glycine	Vol contrôle	FDC1	1275,8	5334 ± 1333
		FDC2	1224,1	5119 ± 1280
	Vol exposé	FUV1	1307,2	5464 ± 1366
		FUV2	1346,2	5626 ± 1406
	DLR 5°C	DLR51	897,8	3766 ± 941
		DLR52	989,8	4148 ± 1037
	DLR contrôle	DLRDC1	1660,5	6930 ± 1732
		DLRDC2	1082,9	4534 ± 1133
	DLR exposé	DLRUV1	1295,5	5416 ± 1354
		DLRUV2	1527,5	6378 ± 1594

**Tableau 25.** Epaisseur des échantillons de glycine (en nm) au début de l'expérience déduite d'après l'aire intégrée sur l'amas de bande 3500-1900 cm<sup>-1</sup>. D'après les travaux de thèse d'Olivier Poch.

## 2. Transmission UV

### a. Phase minérale

La transmission UV de la phase minérale (une phase amorphe riche en fer) a été mesurée avant la mission pour les quatre échantillons étudiés qui ont été exposés (**DLRUV** et **FUV**). Le but de ces mesures est de pouvoir déterminer qualitativement et quantitativement l'irradiance effective reçue par le film de glycine placé en dessous (voir **Figure 103**). La **Figure 106** présente les résultats de transmission obtenus entre 200 et 250 nm pour les échantillons exposés sur l'ISS. La phase minérale absorbe entre 79 et 82% des photons entre 200 et 300 nm, selon la longueur d'onde. Les échantillons de glycine sous une couche de phase minérale reçoivent donc environ 5 fois moins de photons que les échantillons de glycine pure.



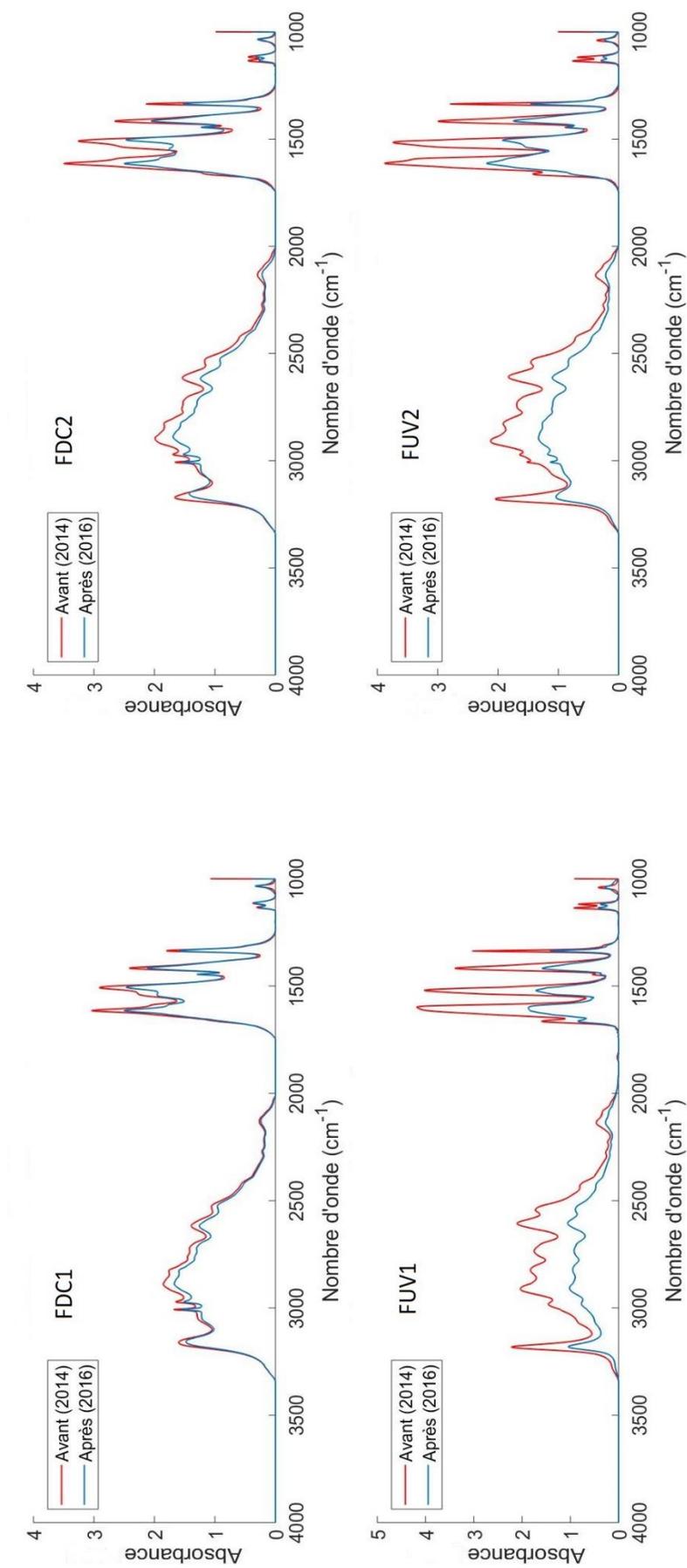
**Figure 106.** Transmission entre 200 et 250 nm de la phase minérale des échantillons de glycine exposés FUV1 et FUV2. Ces analyses permettent de calculer la part du flux de photons qui atteint l'échantillon qui va effectivement atteindre le film d'adénine.

## b. Echantillon organique

La **Figure 42** montre le spectre de transmission UV d'un échantillon de glycine d'environ 300 nm. Nos échantillons faisant plusieurs milliers de nanomètres, je considère que tous les photons reçus sont absorbés entre 200 et 280 nm.

### 3. Evolution qualitative

Afin de déterminer l'évolution photochimique des échantillons exposés, la **Figure 107** compare les spectres IR avant et après mission des quatre échantillons étudiés en orbite basse terrestre. Les bandes d'absorbance spécifiques à la glycine ont globalement diminué pour les quatre échantillons, et la diminution est plus importante pour les échantillons exposés. L'exposition aux photons UV semble donc avoir engendré une évolution de l'échantillon de glycine. Aucune bande ne semblant avoir augmenté en intensité, ce qui signifie que la glycine serait simplement dégradée sans former de nouveaux composés.



**Figure 107.** Spectres IR entre 4000 et 1000 cm<sup>-1</sup> des quatre échantillons étudiés avant et après la mission.

## 4. Evolution quantitative

### a. Cinétique de réaction

#### *Absorbance relative des échantillons*

A partir des spectres IR des dix échantillons, avant et après la mission, les absorbances relatives ont été calculées pour chaque échantillon. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 26**. La procédure suivie est identique à celle utilisée pour les échantillons d'adénine en présence de minéraux.  $A_0$  représente l'absorbance IR de l'échantillon dans la gamme 4000-1000  $\text{cm}^{-1}$  avant la mission et  $A_t$  après la mission.

De plus, à partir des échantillons contrôles, j'ai pu déduire la part d'absorbance perdue due au vol et/ou aux paramètres expérimentaux autres que les photons UV. Pour cela, j'ai calculé la moyenne de diminution d'absorbance relative sur les échantillons contrôle et je l'ai ajoutée à la valeur d'absorbance relative des échantillons exposés, et j'ai ainsi obtenu une absorbance relative corrigée. Les  $A_t/A_0$  corrigées présentées dans le **Tableau 26** pour les échantillons exposés correspondent aux valeurs d'absorbance relative après mission en prenant uniquement en compte la dégradation de molécules de glycine due aux photons UV.

#### Exemple avec l'échantillon vol FUV1 :

$$A_t/A_0 \text{ corrigée} = 100 - ((A_t/A_0 \text{ FDC1} + A_t/A_0 \text{ FDC2})/2) + A_t/A_0 \text{ FUV1}$$

$$A_t/A_0 \text{ corrigée} = 100 - 88,3 + 65,4$$

$$A_t/A_0 \text{ corrigée} = 11,7 + 65,4$$

$$A_t/A_0 \text{ corrigé} = 77,1 \%$$

Avec la part d'échantillon moyenne dégradée par d'autres paramètres que les photons UV qui vaut 11,7  $\pm$  3,0 %.

Echantillon	Type	Code	$A_t/A_0$ (%)	$\pm$	$A_t/A_0$ corrigée (%)	$\pm$
Glycine + minéraux	Vol contrôle	FDC1	85,3	1,5	-	-
		FDC2	91,2	1,0	-	-
	Vol exposé	FUV1	65,4	0,4	77,1	2,9
		FUV2	65,6	2,5	77,3	5
	DLR 5°C	DLR51	88,7	0,6	-	-
		DLR52	94,4	1,5	-	-
	DLR contrôle	DLRDC1	81,5	3,4	-	-
		DLRDC2	91,5	0,5	-	-
	DLR exposé	DLRUV1	55,3	1,2	63,8	7,2
		DLRUV2	57,7	0,1	66,2	6,1

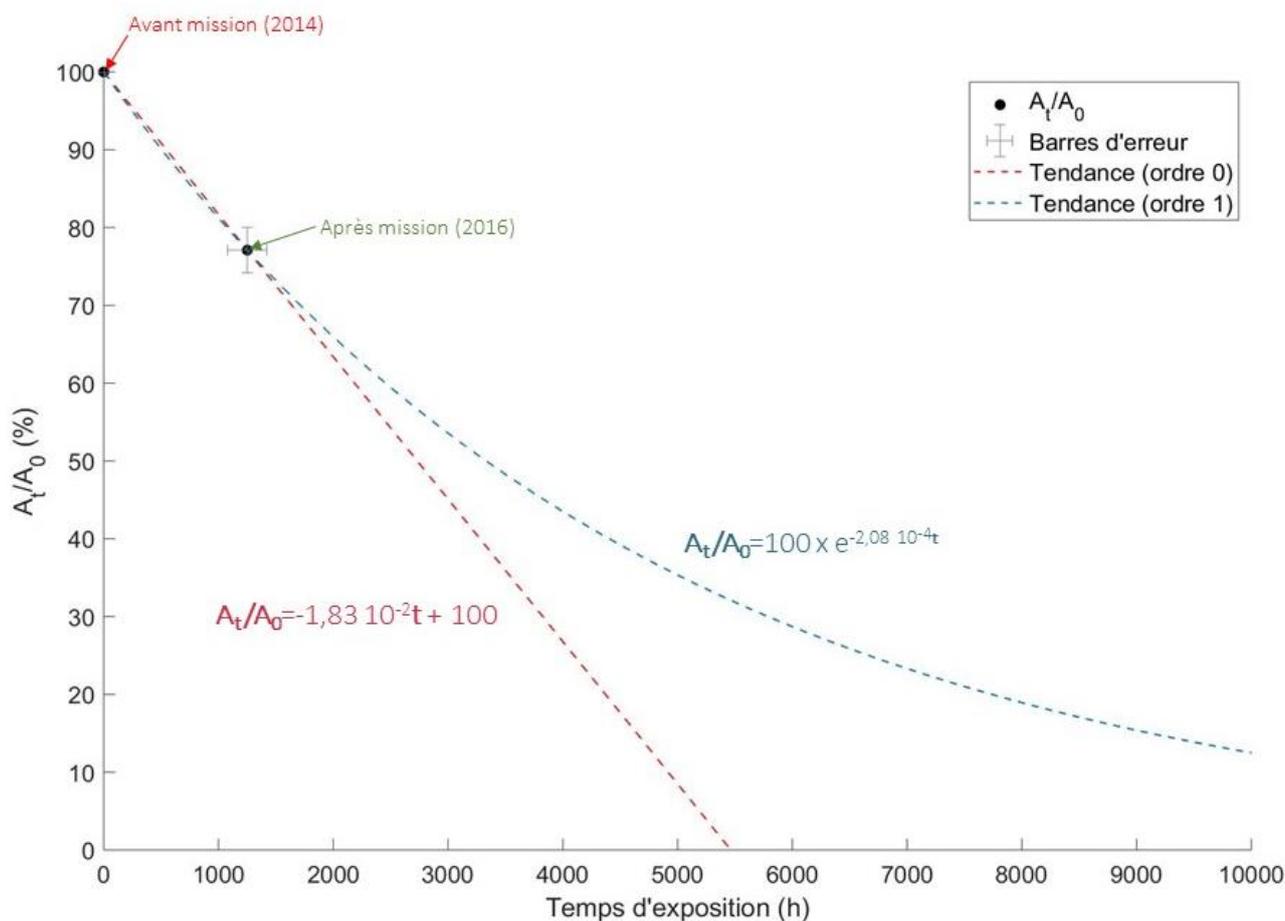
**Tableau 26.** Absorbance relative (%) des différents échantillons de glycine en présence de minéraux.

#### Détermination des temps de demi vie dans l'expérience

Les temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) des molécules de glycine ont été calculés pour les quatre échantillons exposés, à partir des absorbances relatives présentées dans le **Tableau 26**. Chaque échantillon a été exposé directement aux photons UV un temps qui lui est propre. Pour les échantillons **FUV**, il a été calculé d'après les données modélisées par l'entreprise redshift, présentées dans la partie du **chapitre 2.IV.3.e**. Pour les échantillons **DLRUV**, le temps d'exposition nous a été transmis par le DLR, et est de 1936,6 heures. Ces temps d'exposition spécifiques à chaque échantillon ont également été utilisés pour le calcul de temps de demi-vie.

A partir des valeurs d'absorbances relatives et des temps d'exposition connus, des temps de demi-vie ont été extraits pour chaque échantillon, par calcul et selon deux cinétiques chimiques : une cinétique d'ordre 0 et une cinétique d'ordre 1. La **Figure 108** montre les valeurs d'absorbances relatives pour l'échantillon **FUV1**, avant et après mission, ainsi que les deux tendances extrêmes calculées.

Les calculs qui ont permis de calculer les temps de demi-vie pour les quatre échantillons de glycine exposés aux photons UV sont présentés dans le **chapitre 3.II.4.b**, **équations 32 à 37**. Le **Tableau 27** montre les résultats.



**Figure 108.** Cinétique de dégradation de la glycine en présence de minéraux (échantillon FUV1) dans des conditions radiatives martiennes simulées en orbite basse terrestre. Les analyses avant et après mission permettent de définir deux points de mesure, et les tendances suivant une cinétique d'ordre 0 et 1 sont présentées en pointillés.

Code	T <sub>exp</sub> (h)	Ordre 1				Ordre 0			
		J (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (h)	t <sub>1/2</sub> (j)	t <sub>1/2</sub> moyen (j)	a (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (h)	t <sub>1/2</sub> (j)	t <sub>1/2</sub> moyen (j)
DLRUV1	1936,6	2,32E-04	2985 ± 507	124 ± 21	136 ± 17	1,87E-04	2674 ± 455	111 ± 19	115 ± 6
DLRUV1	1936,6	2,13E-04	3259 ± 489	148 ± 20		1,75E-04	2857 ± 429	119 ± 18	
FUV1	1251	2,08E-04	3336 ± 534	139 ± 22	142 ± 4	1,83E-04	2732 ± 437	114 ± 18	116 ± 3
FUV2	1288	2,00E-04	3467 ± 659	144 ± 27		1,77E-04	2825 ± 537	118 ± 22	

**Tableau 27.** Temps de demi-vie des échantillons de glycine exposés aux photons UV pendant la mission EXPOSE R2, selon une cinétique d'ordre 1 et 0.

## Extrapolation à Mars

La Station Spatiale Internationale se trouve à 1 U.A. du Soleil, où l'irradiance est plus importante qu'à la surface de Mars. Une extrapolation est nécessaire afin de déterminer les temps de demi-vie de l'adénine à la surface de Mars. Les flux à la surface de Mars considérés sont (1) un flux maximal : celui à midi, pendant l'été de l'hémisphère nord, à l'équateur, pour une faible quantité de poussière dans l'atmosphère ( $\tau=0,1$ ) (Patel, Zarnecki et al. 2002) et (2) un flux minimal : celui à midi, à l'équinoxe de printemps, à 60°N, en présence de poussière dans l'atmosphère ( $\tau=2.0$ ) (Cockell, Catling et al. 2000).

Dans la gamme 200-280 nm que je considère totalement absorbée par l'échantillon de glycine, le flux moyen calculé à 1 U. A. du Soleil (au niveau de l'ISS donc) est de  $6,39 \pm 0,05 \text{ W.m}^{-2}$  (voir **chapitre 2.IV.1.a**). Sur Mars, un maximum de  $6,78 \times 10^{-1}$  et un minimum de  $3,62 \times 10^{-2} \text{ W.m}^{-2}$  ont été calculés.

Le **Tableau 28** présente les temps de demi-vie de la glycine en présence d'une phase minérale dans des conditions radiatives UV martiennes simulées et sur Mars.

Glycine + minéraux	Ordre 1			Ordre 0			
	Type	$t_{1/2}$ moyen (j)	$t_{1/2}$ maximal sur Mars (j)	$t_{1/2}$ minimal sur Mars (j)	$t_{1/2}$ moyen (j)	$t_{1/2}$ maximal sur Mars (j)	$t_{1/2}$ minimal sur Mars (j)
	DLRUV	$136 \pm 17$	$1282 \pm 160$	$24007 \pm 3001$	$115 \pm 6$	$1084 \pm 57$	$20300 \pm 1059$
	FUV	$142 \pm 4$	$1338 \pm 38$	$25066 \pm 706$	$116 \pm 3$	$1093 \pm 28$	$20476 \pm 530$

**Tableau 28.** Temps de demi-vie de la glycine soumise à des photons UV (200-280) dans des conditions radiatives UV martiennes simulées.

En considérant une cinétique d'ordre 1, la glycine étudiée en orbite basse en présence d'une phase minérale amorphe riche en fer a un temps de demi-vie compris entre 1338 et 25066 jours sur Mars, selon le flux UV considéré. Poch, Kaci et al. (2014) ont étudié la glycine pure dans des conditions radiatives UV martiennes simulées dans l'expérience MOMIE. Ils ont étudié trois échantillons de glycine de 300 à 500 nm d'épaisseur qui présentent des temps de demi-vie de 13 à 23 jours ( $\pm 78\%$ ). Ce sont donc des temps

de demi-vie très inférieurs à ceux estimés dans nos échantillons. Cependant, nos échantillons faisaient plusieurs microns d'épaisseur et ont reçu environ 5 fois moins de photons que des échantillons purs. Afin de prendre en compte cette différence de flux et de s'abstenir des variations d'épaisseur, le calcul du rendement quantique de photodissociation est nécessaire.

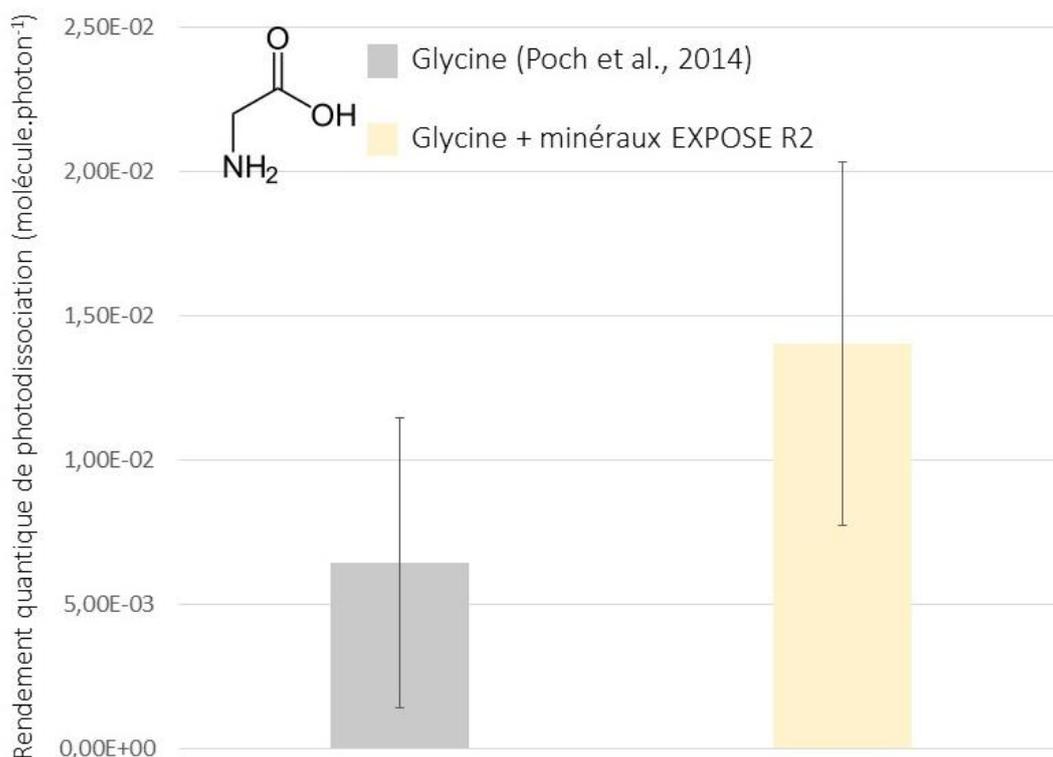
## b. Rendement quantique de photodissociation

Comme pour l'adénine (avec et sans phase minérale) et le chrysène, j'ai utilisé les **équations 38 à 41** pour calculer le rendement quantique de photodissociation pour chaque échantillon de glycine exposé aux photons UV, au DLR ou sur l'ISS. Dans le calcul du nombre de photons reçu par l'échantillon, j'ai cependant pris en compte le flux de photons absorbé par la phase minérale : pour cela, j'ai utilisé les spectres de transmission propres à chaque échantillon (comme ceux présentés en **Figure 106** pour les FUV).

Le **Tableau 29** montre les rendements quantiques de photodissociation expérimentaux calculés pour chaque échantillon. En moyenne, pour les échantillons de glycine en présence d'une phase minérale étudiés en laboratoire au DLR (**DLRUV**),  $\phi_{200-250}$  est de  $1,4 \pm 1,1 \times 10^{-2}$  molécule.photon<sup>-1</sup> et  $\phi_{200-280}$  est de  $2,4 \pm 2,0 \times 10^{-3}$  molécule.photon<sup>-1</sup>. Pour les échantillons exposés en orbite basse terrestre (**FUV**),  $\phi_{200-250}$  est en moyenne de  $1,3 \pm 0,9 \times 10^{-4}$  molécule.photon<sup>-1</sup> et  $\phi_{200-280}$  de  $2,3 \pm 1,2 \times 10^{-3}$  molécule.photon<sup>-1</sup>.

	$T_{exp}$ (h)	Flux photonique 200-250 nm (photons.s <sup>-1</sup> )	Flux photonique 200-280 nm (photons.s <sup>-1</sup> )	Nombre de molécules dégradées $N_{dégradées}$	Rendement photodissociation 200-250 nm (molécule/photons)	Rendement photodissociation 200-280 nm (molécule/photons)
DLRUV	1936,6	9,7 E+12	6,1 E+13	9,7 E+17	$1,4 \pm 0,6$ E-02	$2,3 \pm 1,0$ E-03
	1936,6	1,1 E+13	6,1 E+13	1,1 E+18	$1,4 \pm 0,5$ E-02	$2,5 \pm 1,0$ E-03
FUV	1251	9,8 E+12	5,8 E+13	6,2 E+17	$1,4 \pm 0,6$ E-02	$2,4 \pm 1,0$ E-03
	1288	1,1 E+13	6,3 E+13	6,3 E+17	$1,2 \pm 0,5$ E-02	$2,2 \pm 0,9$ E-03

**Tableau 29.** Rendements quantiques de photodissociation expérimentaux de la glycine en présence de minéraux dans des conditions radiatives martiennes simulées.  $T_{exp}$  : Temps d'exposition aux photons UV. Le flux photonique prend en compte l'absorption par la phase minérale.



**Figure 109.** Rendements quantiques de photodissociation expérimentaux calculés pour la glycine pure (Poch, Kaci et al. 2014) et en présence d'une phase minérale amorphe et riche en fer lors de la mission EXPOSE R2.

La **Figure 109** compare les rendements quantiques de photodissociation expérimentaux estimés sur des échantillons exposés à un flux UV martien simulé, d'une part en laboratoire pour des échantillons de glycine purs ( $\phi_{200-250}$  de  $6,4 \pm 5 \times 10^{-3}$  molécule.photons<sup>-1</sup>) et d'autre part en orbite basse terrestre pour des échantillons étudiés en présence de minéraux ; une phase minérale amorphe riche en fer. Les rendements quantiques de photodissociation de la glycine sont comparables avec ou sans phase minérale, en prenant en compte les barres d'erreur. Cela signifie donc que l'effet de la phase minérale amorphe sur la dégradation de la glycine est très limité. Cependant, les barres d'erreur considérées sont très grandes. Il est donc possible que la présence de la phase minérale augmente le rendement quantique de photodissociation de la glycine, mais ces grandes barres d'erreur nous empêchent de l'affirmer.

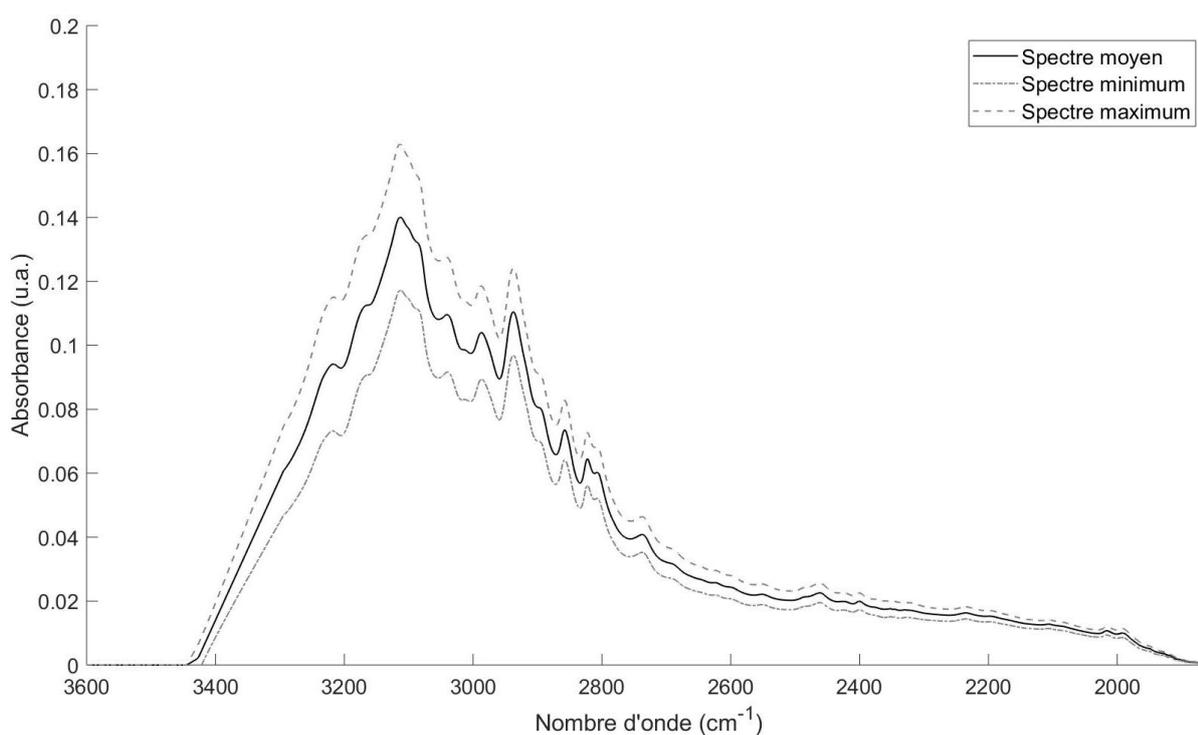
## IV. Evolution de l'uracile en conditions radiatives UV martiennes simulées et en présence de perchlorates

### 1. Epaisseur des échantillons

L'épaisseur des échantillons a été calculée d'après la courbe de calibration établie par Kafila Saiagh présentée dans le chapitre 2 et appliquée pour l'uracile pur (chapitre 3). La calibration indique que l'épaisseur  $e$  (en nm) peut être calculée selon l'équation :

$$e = 6,82 x \quad (46)$$

Avec  $x$  l'aire de la bande d'absorption IR dans la gamme 3500-1800  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 110.** Spectre IR d'un échantillon d'uracile fabriqué dans les mêmes conditions que l'échantillon étudié, utilisé pour calculer l'épaisseur du film d'uracile de l'échantillon. Les courbes en pointillé présentent les spectres maximum et minimum pour cet échantillon.

Un seul échantillon d'uracile a été étudié en présence de perchlorates. La **Figure 110** présente l'amas de bandes d'absorbance IR utilisé pour le calcul de l'épaisseur, c'est-à-dire entre 3500 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

1. Ce spectre n'est pas le spectre de l'échantillon étudié mais celui d'un échantillon préparé dans des conditions identiques, selon le même protocole (**chapitre 2.V.1.b.**).

A partir de ces spectres, l'épaisseur de l'échantillon d'uracile dont l'évolution a été étudiée en présence de perchlorate a été calculée. Elle a été estimée en moyenne à  $390 \pm 195$  nm, mais les valeurs minimale et maximale indiquent qu'elle peut valoir de 234 à 820 nm (**Tableau 30**).

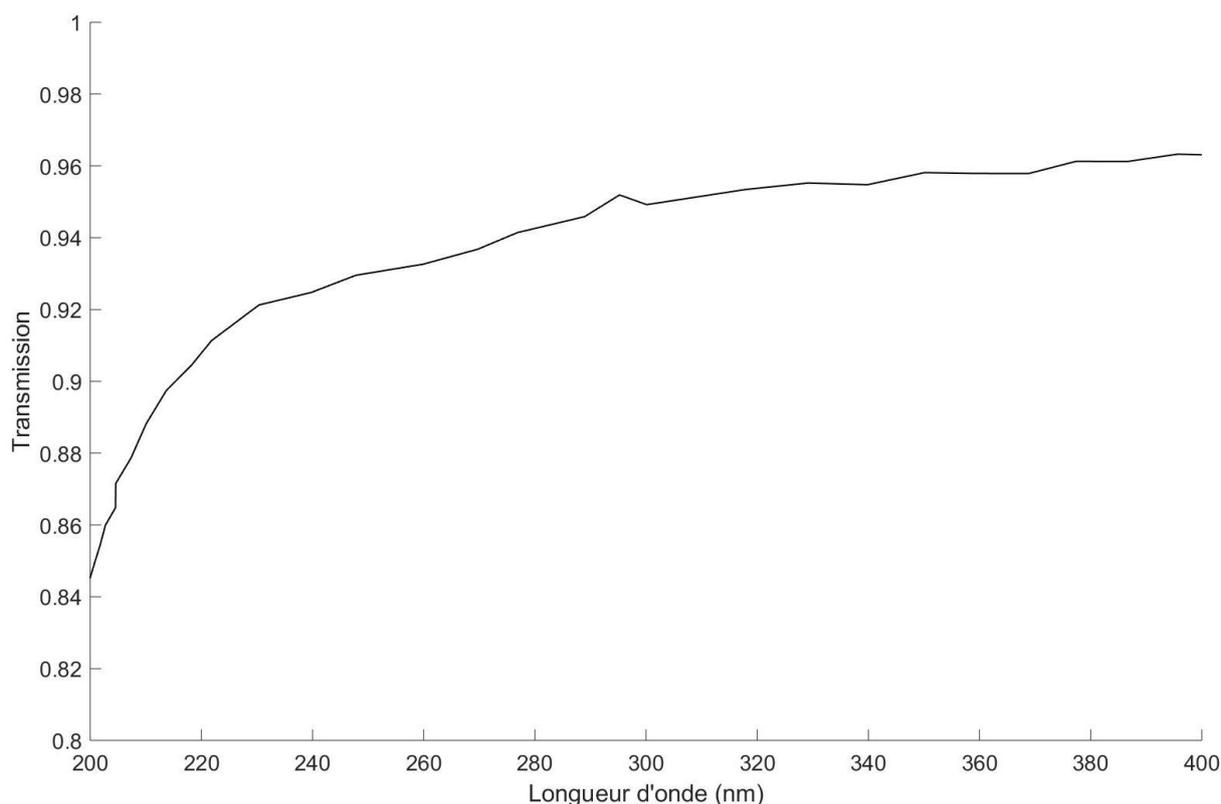
Echantillon	Valeur	Intégration ( $\text{cm}^{-1}$ )	Epaisseur (nm)
Uracile + perchlorates	moyenne	68,65	$468 \pm 234$
Uracile + perchlorates	minimum	57,19	$390 \pm 195$
Uracile + perchlorates	maximum	80,21	$547 \pm 274$

**Tableau 30.** Epaisseur moyenne, minimale et maximale de l'échantillon d'uracile étudié en présence de perchlorates dans des conditions radiatives martiennes simulées.

## 2. Transmission UV

### *Phase minérale*

La transmission UV du dépôt de perchlorates a été mesurée avant le dépôt d'uracile et l'exposition aux photons UV dans l'expérience MOMIE, afin de pouvoir mesurer le nombre de photons reçu par le film d'uracile placé en dessous. La **Figure 111** présente les résultats de transmission obtenus entre 200 et 250 nm. La phase minérale absorbe en moyenne  $12 \pm 3\%$  entre 200 et 250 nm. Les échantillons organiques qui se trouvent sous un dépôt de perchlorates recevront donc environ 88% du flux de photons reçu par un échantillon d'uracile pur.



**Figure 111.** Transmission (200-400 nm, résolution 3 nm) d'un dépôt de perchlorates de calcium.

### *Echantillon*

La transmission d'un film d'uracile a déjà été étudiée dans la partie du **chapitre 3.1.2**. Nous avons vu qu'entre 200 et 290 nm, plus de 98% des photons sont absorbés par un film d'uracile d'épaisseur comprise entre 300 et 520 ( $\pm 50\%$ ) (**Figure 65**). Je considérerai donc que la totalité des photons reçus dans la gamme 200-290 nm sont absorbés par l'échantillon.

### **3. Evolution qualitative**

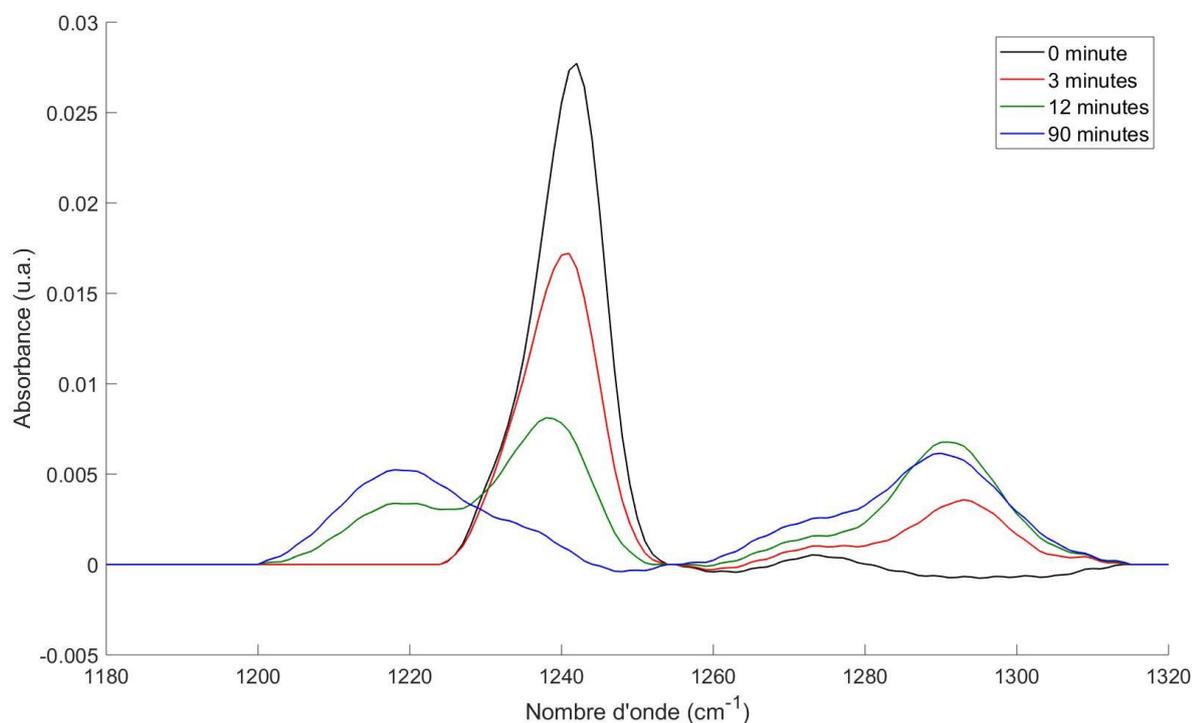
L'uracile pur en conditions radiatives martiennes évolue en de nouveaux composés. Dans le chapitre 3, j'ai présenté les résultats concernant l'uracile seul. Afin de pouvoir comparer les échantillons purs avec ceux présentant des perchlorates de calcium, j'ai étudié l'évolution des mêmes bandes d'absorbance IR : la bande à  $1240\text{ cm}^{-1}$ , spécifique à l'uracile (élongation du cycle) et la bande autour de  $1290\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à une liaison C-O simple, liée à des produits d'évolution de l'uracile en conditions martiennes simulées. La **Figure 112** présente ces deux bandes, ainsi qu'une autre bande qui apparaît

autour de  $1220\text{ cm}^{-1}$ , à quatre temps de l'expérience, entre le début de celle-ci et 90 minutes. La **Figure 113** résume les voies chimiques proposées pour l'uracile et ses photoproduits, ainsi que les correspondances en signal IR pour les bandes étudiées.

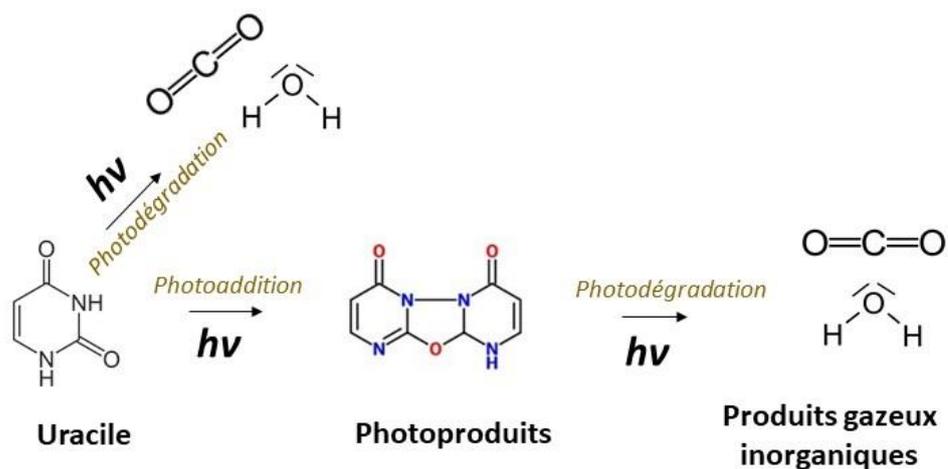
On peut voir que la bande à  $1240\text{ cm}^{-1}$ , spécifique à l'uracile, diminue au cours de l'expérience jusqu'à disparaître à 90 minutes. Cela s'explique par la transformation progressive et totale de l'uracile dans les conditions de l'expérience (photoaddition et photodégradation de l'uracile, voir **Figure 113**).

La bande attribuée au C-O simple à  $1290\text{ cm}^{-1}$  augmente progressivement au cours de l'expérience jusqu'à 12 minutes et a légèrement diminué entre 12 et 90 minutes. Cela s'explique par la formation de photoproduits par photoaddition, possiblement ceux proposés pour l'uracile étudié pur, puis leur photodégradation (**Figure 113**).

La bande à  $1220\text{ cm}^{-1}$ , que je n'ai pas étudiée de manière approfondie, augmente et atteint son maximum à 90 minutes. Elle peut correspondre à un produit s'accumulant dans l'échantillon, possédant possiblement un cycle similaire à celui de l'uracile.



**Figure 112.** Bandes d'absorbance IR étudiée afin de suivre la diminution du nombre de molécules d'uracile dans l'échantillon (bande à  $1240\text{ cm}^{-1}$ , stretching du cycle de l'uracile) et la formation de nouveaux composés (bande à  $1290\text{ cm}^{-1}$ , stretching de la liaison C-O simple).



**Figure 113.** Proposition de voies chimiques d'évolution de l'uracile et de ses photoproduits dans l'expérience MOMIE, en conditions radiatives UV martiennes simulées, en accord avec les observations faites en spectroscopie IR. La bande à 1240 cm<sup>-1</sup>, spécifique au cycle de l'uracile, diminue continuellement durant les 90 minutes jusqu'à disparaître, alors que l'uracile se dégrade. La bande à 1290 cm<sup>-1</sup>, attribuée à une liaison simple C-O spécifique à des dimères d'uracile proposés comme photoproduits, augmente jusqu'à 12 minutes puis diminue. Les photoproduits semblent donc se former puis être dégradés.

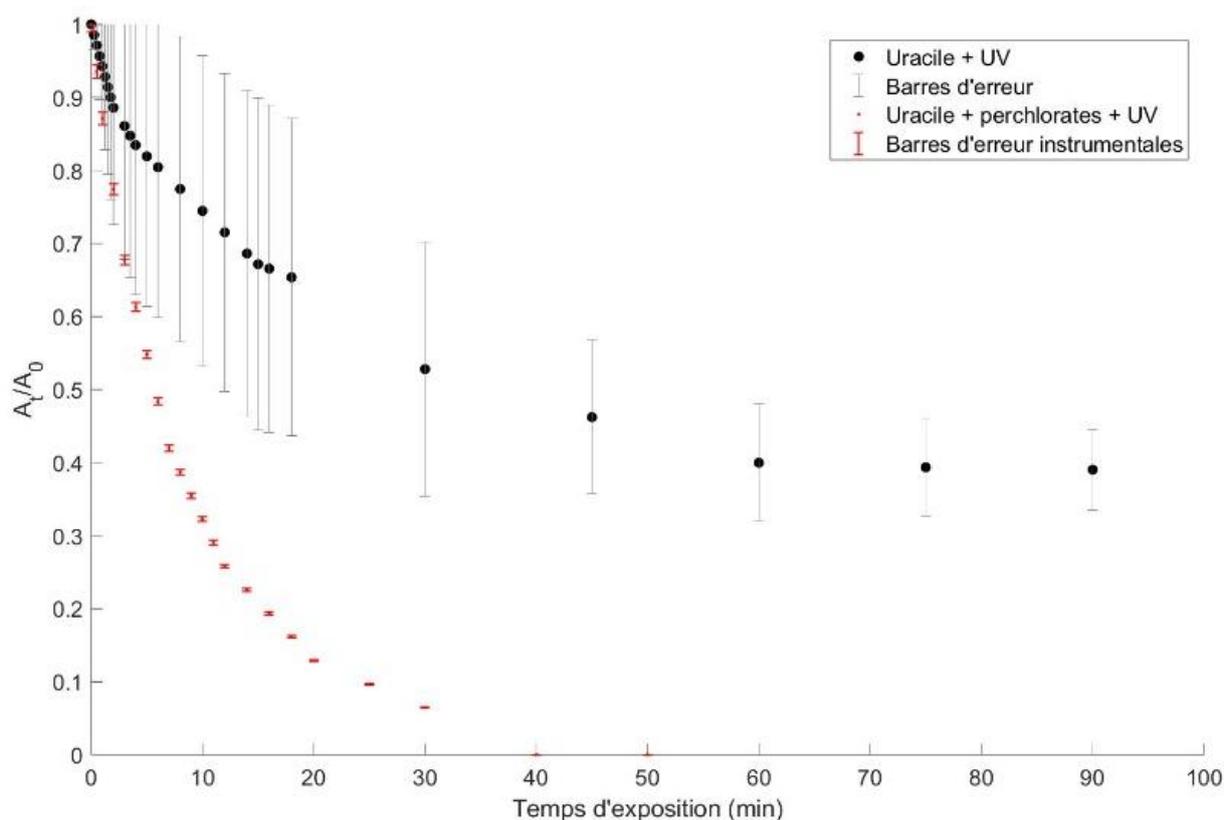
Les signaux IR montrent que les mêmes transformations semblent se dérouler pour l'uracile en conditions radiatives martiennes simulées, avec et sans perchlorates. Dans le cas des échantillons avec perchlorates, dès 90 minutes la bande spécifique au cycle de l'uracile n'apparaît plus, suggérant qu'il n'y a alors plus d'uracile dans l'échantillon. Une bande proche légèrement décalée (1220 cm<sup>-1</sup>, voir **Figure 112**) apparaît et peut correspondre à un cycle similaire à celui de l'uracile, porté par des photoproduits, possiblement des dimères comme ceux identifiés dans les échantillons d'uracile purs soumis aux conditions martiennes de surface.

#### 4. Evolution quantitative

##### *Cinétique de réaction*

Afin de suivre la transformation de l'uracile en présence de perchlorates, j'ai suivi l'absorbance de la bande à  $1240\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation du cycle de l'uracile. Comme nous l'avons vu, cette bande diminue jusqu'à disparaître, suggérant une transformation totale de l'échantillon d'uracile.

La **Figure 114** montre l'évolution de l'absorbance relative de cette bande dans deux conditions : sous des conditions radiatives martiennes avec ou sans perchlorates. La cinétique de réaction de l'uracile sans perchlorates correspond au résultat présenté dans le chapitre 3, qui était moyenné sur quatre échantillons. Dans le cas de l'uracile en présence de perchlorates, un seul échantillon a été étudié. Les barres d'erreur sont les barres d'erreur inhérentes à l'instrument d'analyse et correspondent au maximum à 2% de la valeur mesurées.

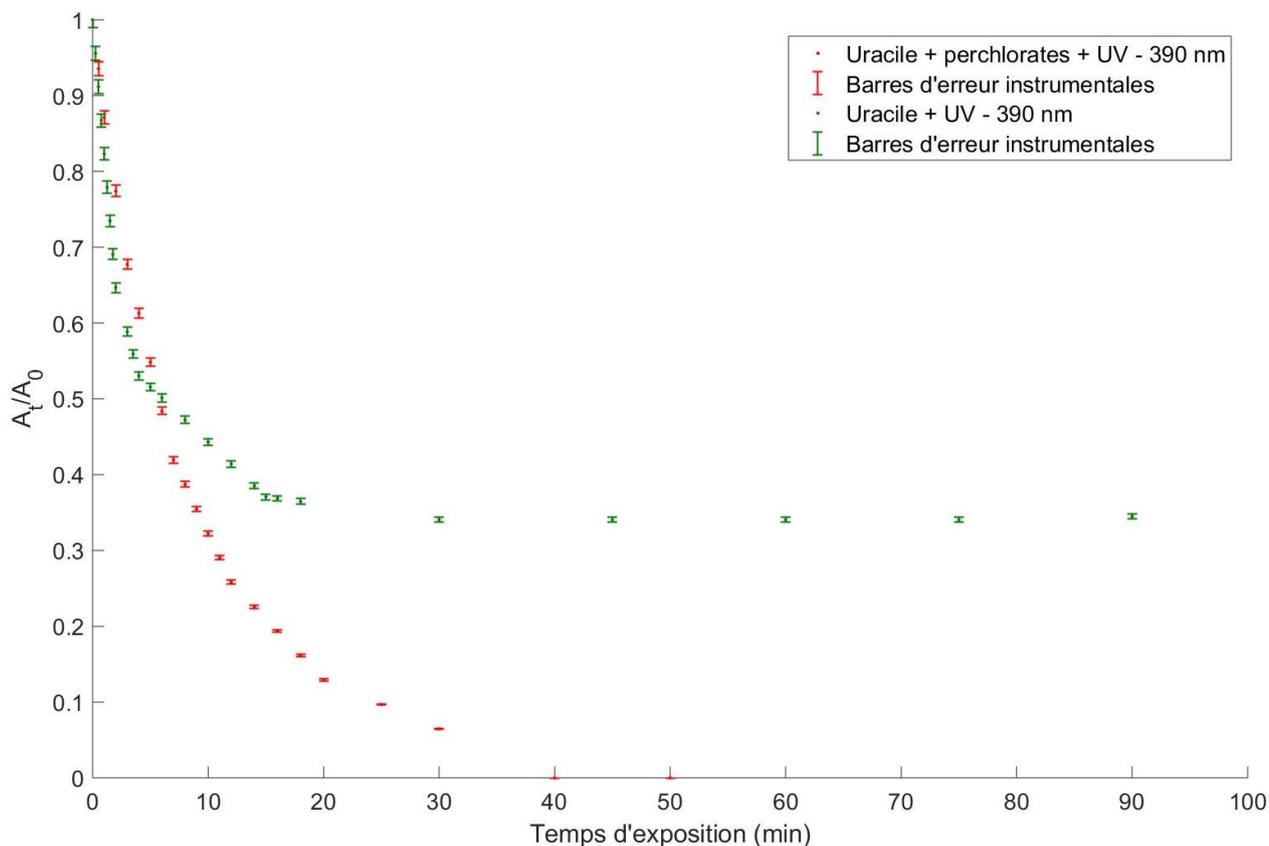


**Figure 114.** Cinétique de réaction de l'uracile dans des conditions radiatives martiennes simulées seul (établie sur quatre échantillon) ou en présence de perchlorates de calcium (établi sur un échantillon).

La comparaison des cinétiques de réaction de l'uracile sous conditions radiatives martiennes simulées avec et sans perchlorates montre que la transformation est beaucoup plus rapide en présence de perchlorates. Au bout de 50 minutes, la totalité de l'uracile a disparu. L'épaisseur de l'échantillon pouvant jouer un rôle dans la rapidité de la transformation de l'échantillon, j'ai comparé cet échantillon avec l'échantillon d'uracile pur **ura3**, d'épaisseur similaire. La **Figure 115** présente les deux cinétiques de réaction.

La réaction est plus rapide au début de l'exposition pour l'échantillon d'uracile pur **ura3**, qui reçoit plus de photons UV (une partie étant absorbée par les perchlorates pour l'autre échantillon). Cependant, assez rapidement l'échantillon d'uracile pur évolue très lentement alors que l'échantillon avec perchlorates ne comporte plus de molécules d'uracile (dès 50 minutes). Les perchlorates semblent avoir un effet amplificateur sur la transformation de l'uracile, bien que l'échantillon avec perchlorates reçoive un flux UV moins important.

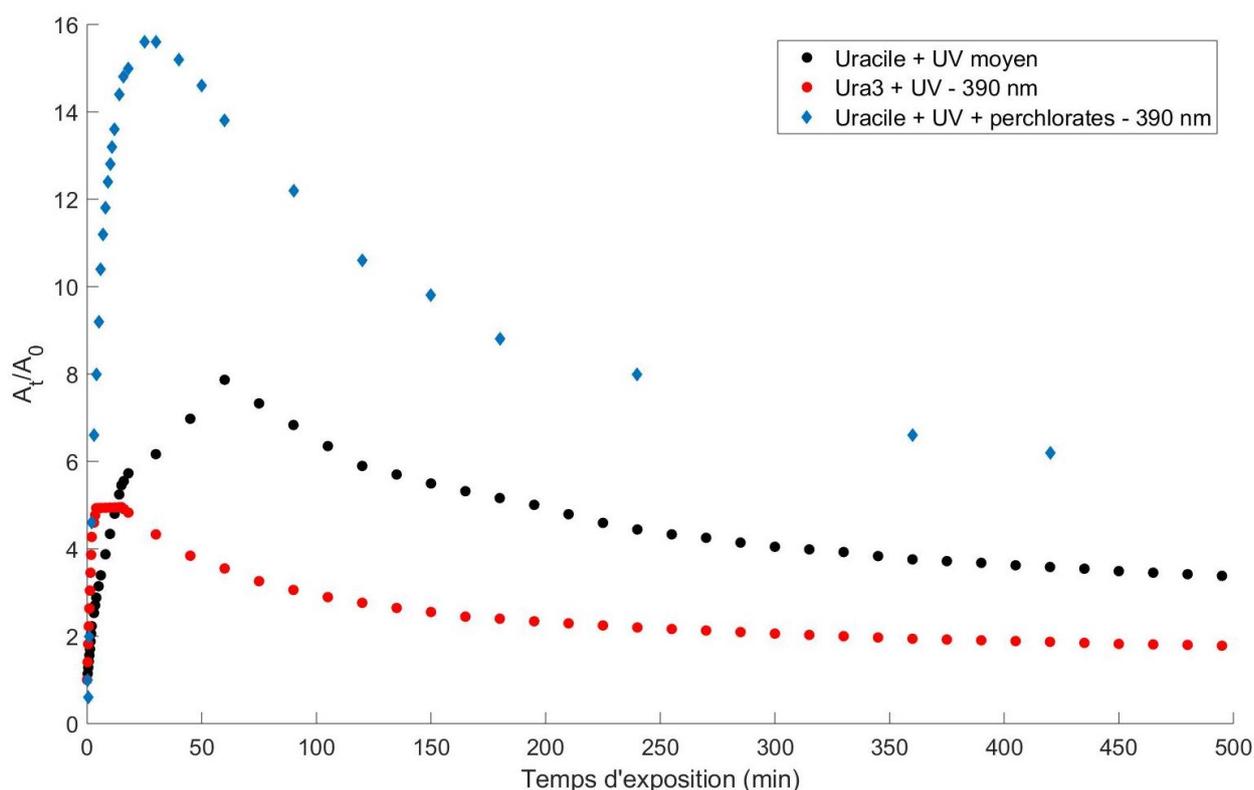
De même, Naila Chaouche et moi-même avons étudié l'évolution de la bande attribuée à la liaison simple C-O à  $1290\text{ cm}^{-1}$ , et nous l'avons comparée à son évolution pour les échantillons d'uracile pur. La **Figure 116** présente les résultats : l'évolution moyenne de la bande sur les quatre échantillons d'uracile pur, l'évolution de l'échantillon **ura3** dont l'épaisseur est similaire à l'échantillon avec perchlorates, et l'évolution de l'échantillon d'uracile en présence de perchlorates.



**Figure 115.** Cinétique de réaction de deux échantillons d'uracile de même épaisseur, pur ou en présence de perchlorates.

La **Figure 116** montre que l'intensité de la bande à  $1290\text{ cm}^{-1}$  (C-O) pour l'échantillon avec perchlorates est près du double de l'intensité moyenne des échantillons d'uracile pur, et près de quatre fois l'intensité d'un échantillon de même épaisseur. Cela signifie que de deux à quatre fois plus de fonctions C-O simples sont formées, donc possiblement deux à quatre fois plus de molécules photoproduites. En comparant les deux échantillons de même épaisseur (**ura3** et l'échantillon avec perchlorates), on peut noter que la formation est plus rapide pour l'échantillon pur. Cela s'explique par la quantité de photons reçus, qui est plus importante sans une couche de perchlorates physiquement protectrice. Globalement, la présence de perchlorates favorise la transformation de l'uracile et la formation de photoproduits (**Figure 82**).

Il est notable que dès lors qu'il n'y a plus d'uracile dans l'échantillon (autour de 50 minutes, voir **Figure 114**), l'absorbance de la bande C-O commence à décroître. Tant que l'uracile se transforme en photoproduits, ceux-ci s'accumulent, puis dès lors que l'uracile n'est plus disponible, leur destruction par les photons est la réaction majoritaire et ils diminuent en nombre (**Figure 116**).



**Figure 116.** Absorbance relative de la bande à  $1290\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation de liaison C-O simple, absente dans la molécule d'uracile, présente dans la structure des photoproduits de l'uracile. Les barres d'erreur instrumentales ne sont pas visibles sur la figure, elles sont de 1%.

Pour conclure, les réactions de transformation de l'uracile en conditions martiennes simulées sont amplifiées par la présence de perchlorates. En présence de perchlorate, même un film relativement épais (quelques centaines de nanomètres) d'uracile ne peut pas être préservé plus d'une heure en conditions martiennes simulées.

### *Rendement quantique*

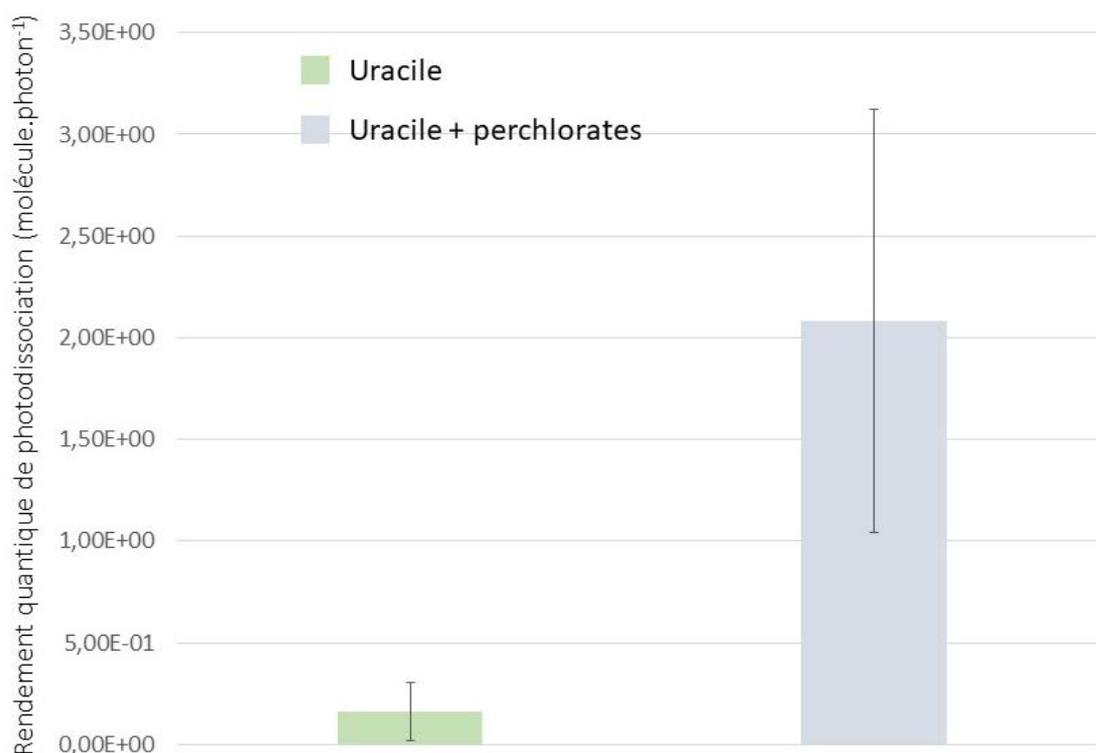
Le nombre de molécules initial dans l'échantillon a été calculé à partir de l'épaisseur de l'échantillon. Le nombre de molécules d'uracile dégradées a été calculé en utilisant les **équations 39** et **40**.

Le flux de photons par unité de temps dans la gamme 200-290 nm a été calculé à partir du spectre de la lampe MOMIE mesuré (voir **chapitre 2.III.1.c**) et de la surface de l'échantillon ( $1,28 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ) et est de  $4,45 \times 10^{14} \text{ photons.s}^{-1}$ , comme pour les échantillons d'uracile pur. Le dépôt de perchlorate absorbe en moyenne  $12 \pm 3\%$  dans la gamme 200-250 nm (**Figure 111**). J'ai utilisé cette valeur pour estimer le flux de photons qui atteint le dépôt d'uracile. Il est de  $3,92 \times 10^{14} \text{ photons.s}^{-1}$ .

Le rendement quantique expérimental a été calculé sur les 30 premières secondes de l'expérience, afin de s'abstenir au mieux de l'effet protecteur des photoproduits de l'uracile qui se forment au cours de l'expérience et de leur contribution dans l'absorbance IR de l'échantillon. Le résultat est présenté dans le **Tableau 31**.

Echantillon	Flux de photons (photons.s <sup>-1</sup> )	Durée d'exposition (s)	Nombre de molécules dégradées	Rendement quantique expérimental (molécules.photon <sup>-1</sup> )
Uracile + perchlorates	3,92 E+14	30	2,44 E+16	2,08 ± 1,04

**Tableau 31.** Rendement quantique expérimental de l'uracile en présence de perchlorates.



**Figure 117.** Rendements quantiques de photodissociation expérimentaux de l'uracile seul et en présence de perchlorates étudiés dans l'expérience MOMIE.

La **Figure 117** montre les rendements quantiques de photodissociation expérimentaux estimés pour l'uracile étudié seul et en présence de perchlorates dans l'expérience MOMIE. En présence de perchlorates, l'uracile est dégradé environ 12 fois plus vite que directement exposé aux photons UV. Pourtant, nous avons vu dans la partie **I.2.** que les perchlorates sont stables dans l'expérience, et ne formeraient donc pas des radicaux oxydants. Il est possible que les perchlorates jouent un rôle de catalyseur dans les réactions photochimiques qui se déroulent.

Des expériences complémentaires sont nécessaires, puisque seul un échantillon a été étudié. Il serait pertinent de réaliser à nouveau ces expériences afin de confirmer ces résultats et de mieux comprendre le rôle des perchlorates dans l'évolution de l'uracile.

## 5. Identification de produits d'évolution

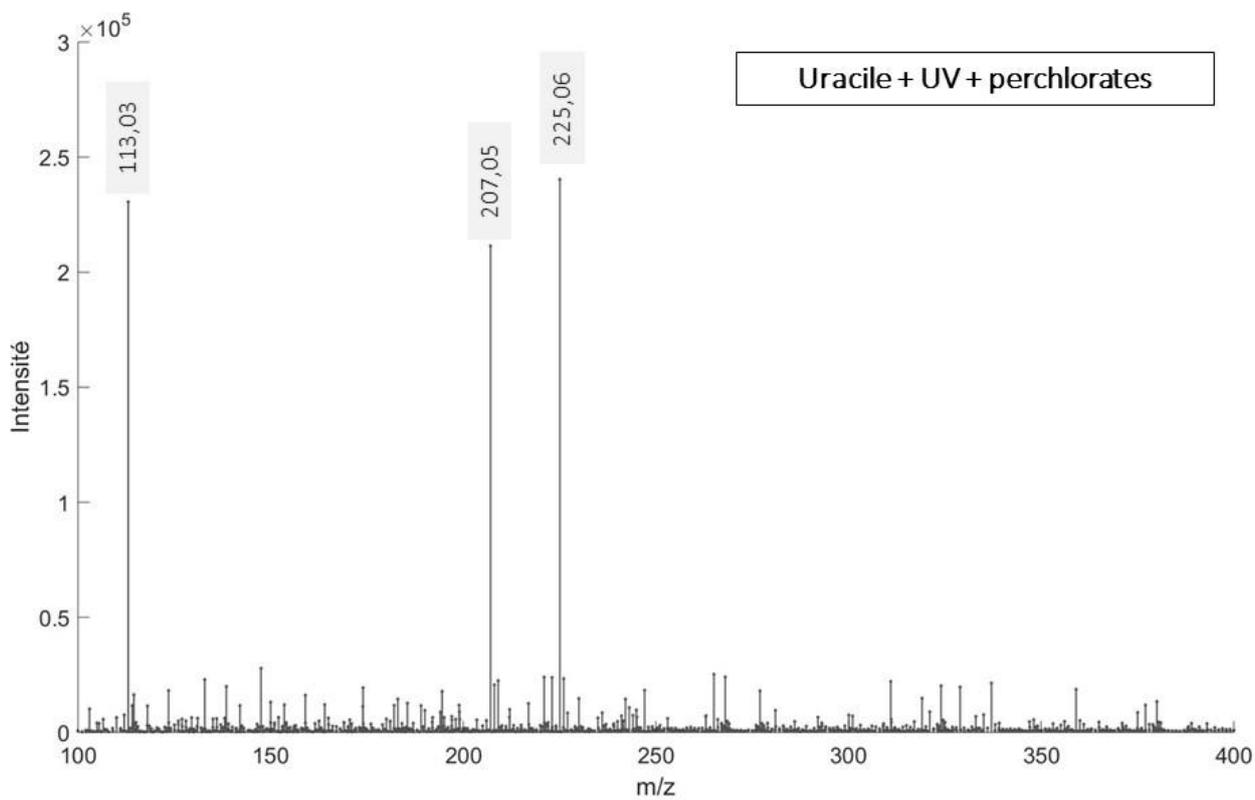
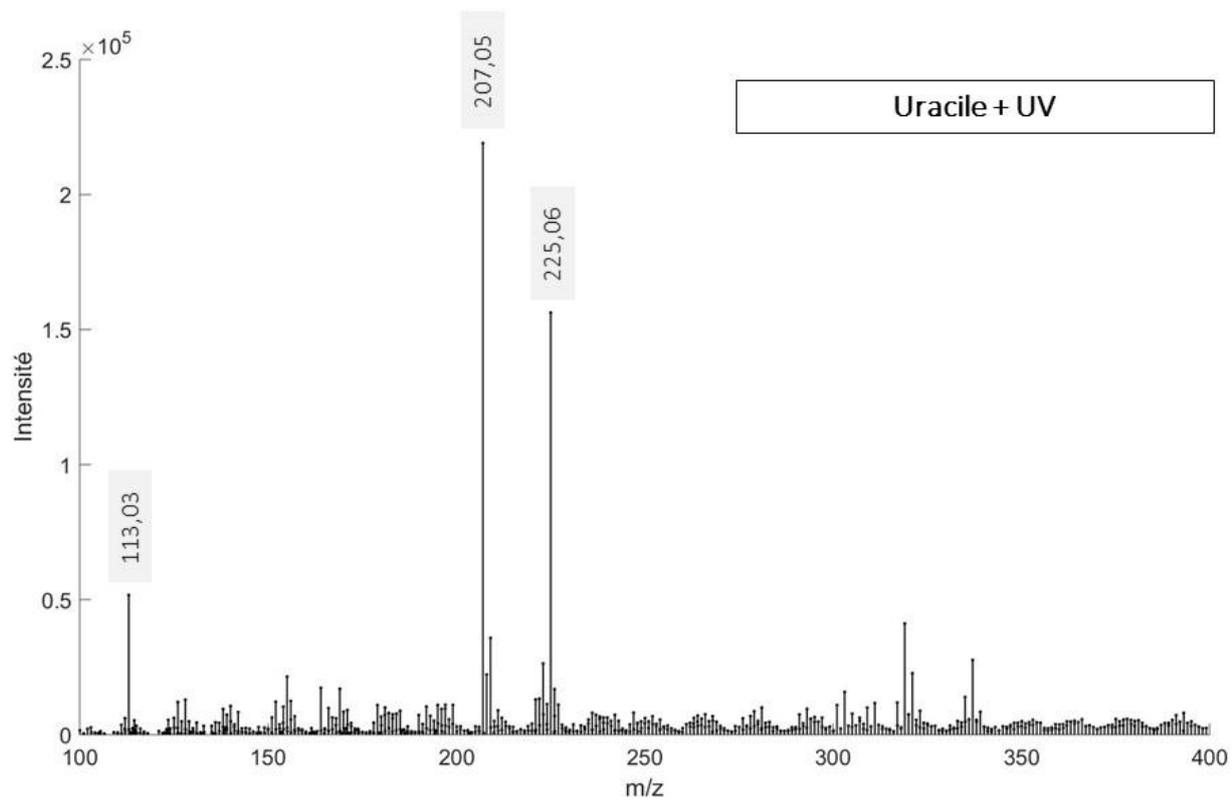
L'échantillon d'uracile exposé aux conditions martiennes de surface en présence de perchlorates a été analysé en HRMS-HPLC afin de déterminer les produits d'évolution de l'uracile dans de telles conditions. La procédure est décrite dans le **chapitre 2.V.3**.

La comparaison des spectres de masse d'un échantillon d'uracile exposé aux photons UV dans l'expérience MOMIE et d'un échantillon d'uracile ayant subi les mêmes conditions mais en présence de perchlorates est présentée en **Figure 118**. Les pics de masse détectés pour l'échantillon exposé en présence de perchlorates sont les mêmes que sans perchlorates. Aucun nouveau produit n'est détecté.

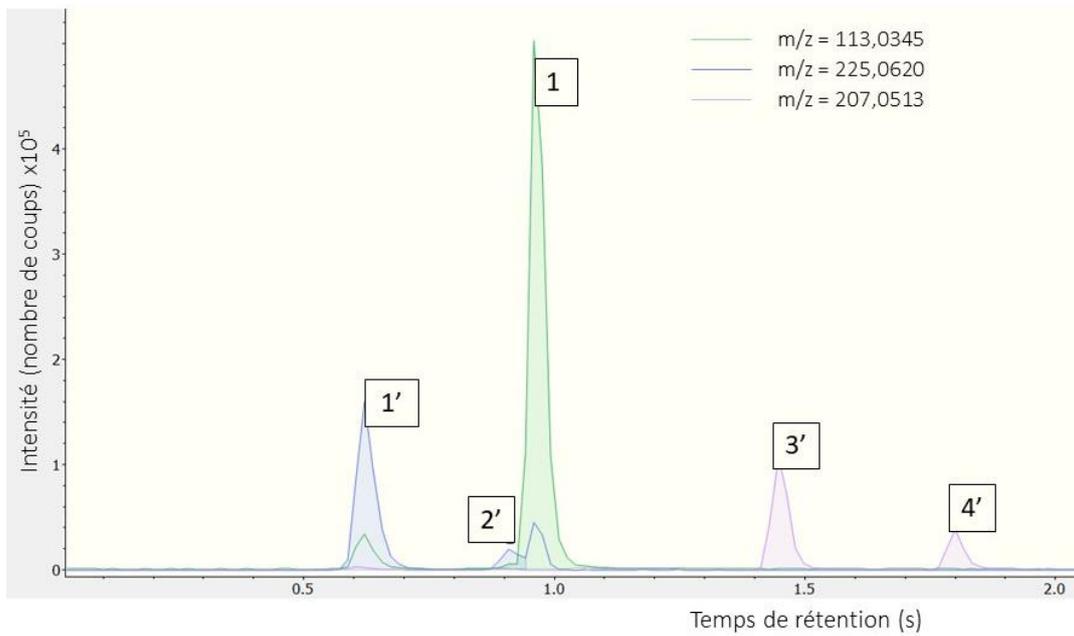
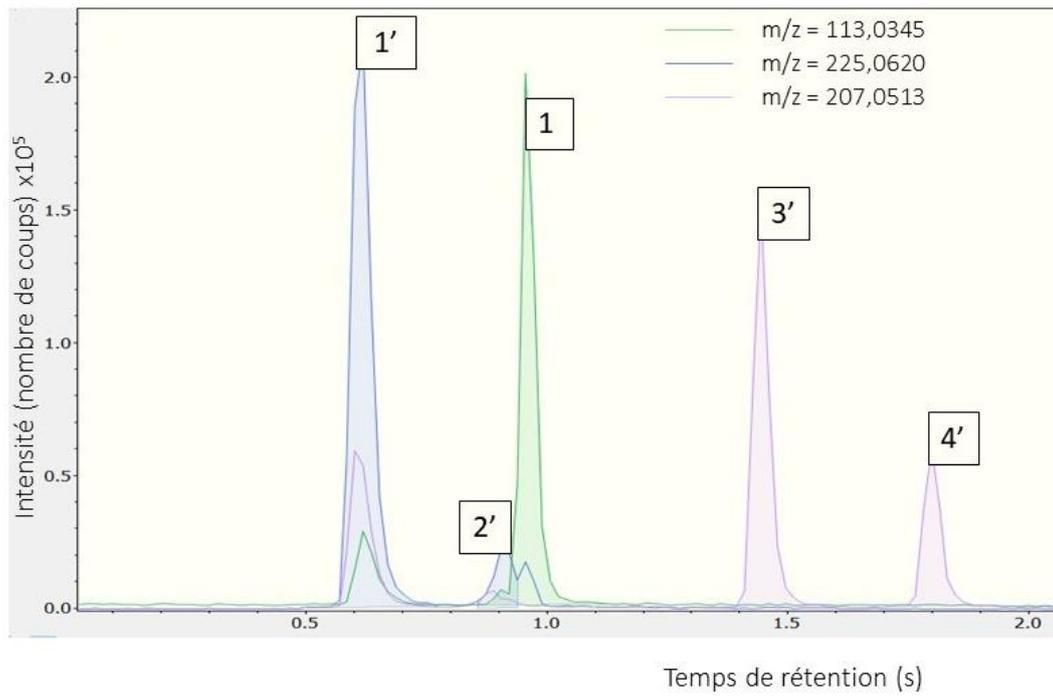
De plus, de l'uracile est toujours présent dans l'échantillon exposé en présence de perchlorates, alors que les résultats IR montrent qu'il n'y a plus d'uracile dans l'échantillon. Ce sont deux échantillons différents qui ont été analysés en IR et en HRMS : l'échantillon analysé en HPLC-HRMS n'a été irradié que quelques minutes, la totalité de l'échantillon d'uracile n'a semble-t-il pas été transformé. Cela explique la détection d'uracile dans l'analyse en masse.

Une analyse en HPLC couplée à de la HRMS a été réalisée sur un échantillon d'uracile exposé aux photons UV en présence de perchlorates. Les résultats sont présentés en **Figure 119**, ainsi qu'une comparaison avec les résultats pour l'uracile pur. Les résultats sont identiques à ceux présentés au chapitre 3, d'une analyse d'uracile exposé aux photons UV sans perchlorates (voir interprétation **chapitre 3.I.5**). Il semble que les mêmes dimères d'uracile se forment lorsque l'uracile est en présence de perchlorates, soit deux isomères de masse  $207,05 \text{ g.mol}^{-1}$  et deux de masse  $225,06 \text{ g.mol}^{-1}$ .

En résumé, les molécules formées lors d'exposition de l'uracile à des photons UV sont identiques, en présence ou en l'absence de perchlorates. Aucun nouveau composé n'est apparu pour l'échantillon contenant des perchlorates.



**Figure 118.** Spectres de masse d'un échantillon d'uracile exposé plus de 40 jours aux conditions radiatives martiennes de surface (en haut) et d'un échantillon soumis aux mêmes conditions quelques minutes, en présence de perchlorates (en bas).



**Figure 119.** Chromatogramme d'un échantillon d'uracile exposé aux conditions martiennes de surface en présence de perchlorates de calcium (en haut) et d'uracile pur exposé aux mêmes conditions (en bas).

Dans ce chapitre, j'ai présenté les résultats de mes travaux de thèse sur l'étude de l'évolution de molécules organiques en conditions radiatives UV martiennes simulées et en présence d'une phase minérale. Les phases minérales étudiées sont la nontronite, qui fait partie de la famille des phyllosilicates et les perchlorates. La nontronite s'est dégradée pendant l'expérience, et s'est transformée en une phase minérale amorphe riche en fer. Cette dernière a engendré l'accélération de la dégradation de l'adénine. Concernant la glycine, il est difficile de conclure à cause des larges barres d'erreur des résultats, mais il est possible que la dégradation de la glycine soit également accélérée en présence de cette phase minérale. Les perchlorates, eux, sont stables dans l'expérience MOMIE. Leur effet a été étudié sur l'uracile, et il semble qu'ils jouent le rôle de catalyseur dans les réactions de transformation de l'uracile sous un flux de photons UV. La présence de perchlorates accélère la transformation de l'uracile en photoproduits, identifiés comme des dimères d'uracile, comme dans le cas d'uracile étudié seul.

Le chapitre suivant dressera un bilan de ses résultats et estimera les apports et pertes des trois molécules étudiées pure dans les conditions de la surface de Mars, ainsi que les trois molécules étudiées en présence d'une phase minérale. Le but final étant de conclure quant à la possibilité de détecter ces molécules *in situ*.



# **Chapitre 5 : Estimations des apports et des pertes de molécules organiques exposées aux conditions radiatives UV martiennes de surface**

<b>I.</b>	<b>TEMPS DE DEMI-VIE .....</b>	<b>262</b>
<b>II.</b>	<b>RENDEMENTS QUANTIQUES DE PHOTODISSOCIATION .....</b>	<b>263</b>
<b>III.</b>	<b>CAPACITE DE PRESERVATION DES MOLECULES ORGANIQUES EN SURFACE DIRECTE DE MARS .....</b>	<b>265</b>
1.	ESTIMATION DES APPORTS .....	265
2.	ESTIMATION DES PERTES .....	266
3.	BILAN .....	268
<b>IV.</b>	<b>CAPACITE DE PRESERVATION DES MOLECULES ORGANIQUES EN PRESENCE D'UNE PHASE MINERALE .....</b>	<b>269</b>

*Dumbledore to Harry*

*« The truth... It is a beautiful and terrible thing, and should therefore be treated with great  
caution »*

*J. K. Rowling, Harry Potter and the Sorcerer's Stone*

Dans le chapitre précédent, j'ai présenté les résultats expérimentaux que j'ai obtenus quant à l'évolution chimique de l'uracile, de l'adénine et du chrysène dans des conditions radiatives UV simulées de la surface de Mars. Autrement dit, j'ai cherché à appréhender la dégradation et/ou la transformation chimique de ces molécules lorsqu'elles sont apportées et directement exposées à la surface de Mars.

Ce chapitre permet de dresser un bilan des résultats obtenus pour les trois molécules organiques étudiés pures, directement exposées à un flux de photons UV : je présenterai donc un bilan sur les temps de demi-vie obtenus, ainsi que sur les rendements quantiques de photodissociation expérimentaux calculés, qui permettent d'estimer les pertes de ces molécules organiques sur Mars. L'objectif final étant de déterminer les possibilités de détection de ces composés à la surface de Mars par les robots des missions martiennes, je finirai par une modélisation simple des apports et pertes estimés de ces molécules à la surface de Mars pour conclure quant à leur possibilité de détection.

## I. Temps de demi-vie

Les temps de demi-vie de l'uracile, de l'adénine et du chrysène ont été calculés. Le **Tableau 32** présente les résultats obtenus en considérant une cinétique de réaction d'ordre 1 et un flux maximal à la surface de Mars (Patel, Zarnecki et al. 2002). Dans ce même tableau, je les compare avec les résultats obtenus dans l'expérience de laboratoire MOMIE pendant les travaux de thèse d'Olivier Poch (Poch 2013), qui présentent les mêmes caractéristiques (flux UV et cinétique considérée).

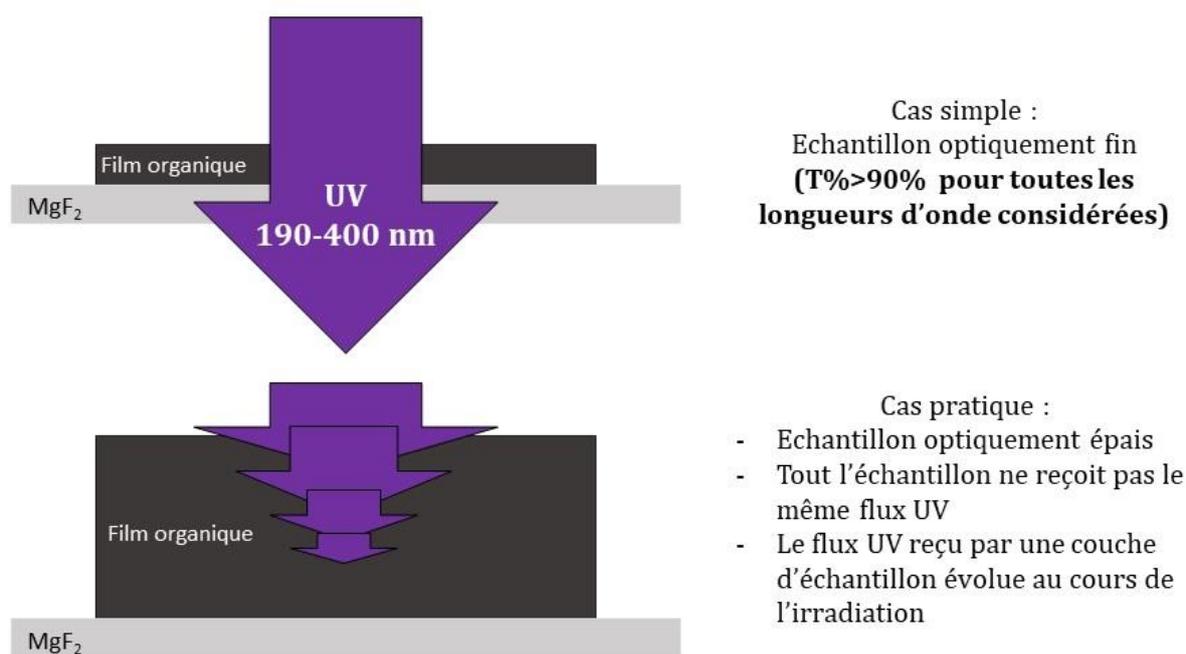
Il est à noter que ces temps calculés dans cette étude et par Olivier Poch sont éloignés des temps de demi-vie moléculaires car les films ne sont pas exposés de manière homogène au flux de photons : ils sont optiquement épais, et chaque couche optiquement fine de molécule reçoit un flux de photons qui décroît avec la profondeur de l'échantillon (**Figure 120**).

Durant ses travaux de thèse, Olivier Poch a montré que les temps de demi-vie et les constantes de photolyse sont fortement dépendants de l'épaisseur du film moléculaire (Poch 2013). On peut voir que les temps de demi-vie et les constantes de photolyse obtenus pour l'adénine et le chrysène ne sont pas les mêmes dans les deux études, et sont même très éloignés (différence de l'ordre de  $10^2$ ), ce qui s'explique par les différences d'épaisseurs des échantillons étudiés (**Tableau 32**).

Molécule	Cette étude			Poch et al., 2015		
	$t_{1/2}$ (jours)	Constante de photolyse $J (s^{-1})$	Epaisseur moyenne (nm)	$t_{1/2}$ (jours)	Constante de photolyse $J (s^{-1})$	Epaisseur (nm)
Uracile	$\sim 2 E-2$	$\sim 2,14 E-2$	$648 \pm 181$	-	-	-
Adénine	$3867 \pm 1121$	$\sim 7,18 E-05$	$398 \pm 43$	$184 \pm 143$	N. D.	$100 \pm 3$
Chrysène	$4889 \pm 3667$	$\sim 6,34 E-05$	$945 \pm 302$	$53 \pm 41$	$3,7 \pm 2,9 E-7$	$35 \pm 7$

**Tableau 32.** Temps de demi-vie et constantes de photolyse calculés pour l'uracile, l'adénine et le chrysène et comparaison avec les résultats obtenus lors de la thèse d'Olivier Poch pour l'adénine et le chrysène.

Les temps de demi-vie par mesure directe lors de l'expérience ne sont donc pas des données facilement interprétables, c'est pourquoi les calculs des rendements quantiques de photodissociation, qui ne dépendent pas de l'épaisseur de l'échantillon, semblent bien plus adaptés. De plus, nous avons vu que les rendements quantiques de photodissociations calculés pour l'adénine et le chrysène sont en accord avec ceux calculés par Olivier Poch (voir **chapitre 3.II.4.b** pour l'adénine et **chapitre 3.III.4.b** pour le chrysène).



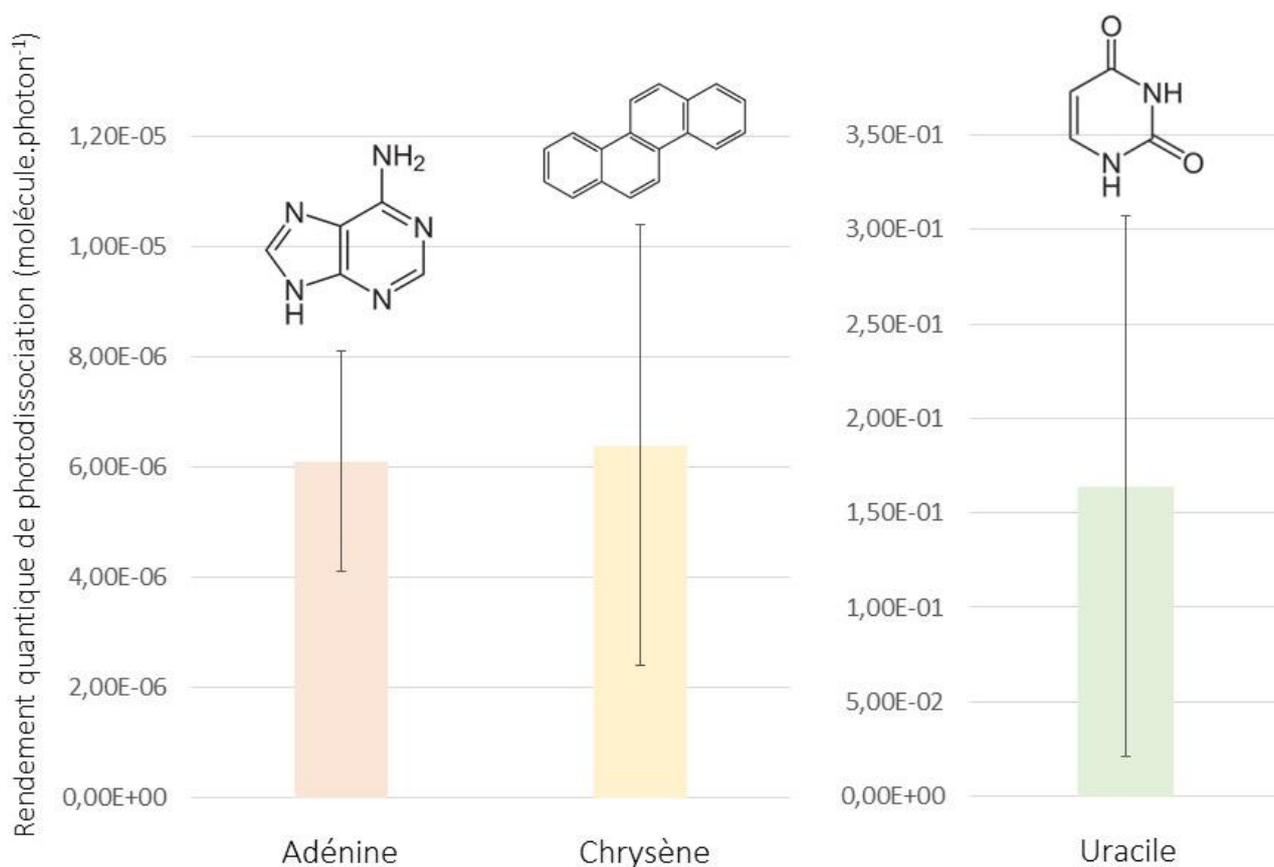
**Figure 120.** Schémas d'un échantillon de film organique optiquement fin (en haut) qui reçoit un flux de photons uniforme et constant arrivant à sa surface, et d'un échantillon de film organique optiquement épais (en bas), qui reçoit un flux de photons décroissant avec la profondeur de l'échantillon. De plus, quand l'échantillon optiquement épais évolue, il peut voir son épaisseur diminuer ou augmenter, ou même changer de nature moléculaire, ce qui va modifier ses propriétés d'absorption et de transmission, et ainsi modifier au cours de l'expérience le flux de photons reçu par les différentes couches de molécules.

## II. Rendements quantiques de photodissociation

L'impact de l'environnement radiatif martien sur l'évolution des molécules organiques a été étudié sur trois molécules pures : l'uracile, l'adénine et le chrysène. Les rendements quantiques de photodissociation ont été calculés pour les trois molécules dans la gamme dans laquelle elles absorbent

la totalité des photons UV : 200-280 nm pour l'adénine et le chrysène et 200-290 pour l'uracile. Ils sont présentés dans la **Figure 121**.

On peut voir que le rendement quantique de l'uracile est le plus élevé ( $1,64 \times 10^{-1}$  molécule.photon<sup>-1</sup>, calculé d'après les travaux réalisés sur MOMIE) par rapport à l'adénine ( $6,1 \times 10^{-6}$  molécule.photon<sup>-1</sup>) et au chrysène ( $6,40 \times 10^{-6}$  molécule.photons<sup>-1</sup>). L'uracile est la molécule la plus sensible aux photons UV et, à flux égal, la plus susceptible d'être transformée. Cependant, l'uracile n'est pas simplement dégradée : elle forme des dimères d'uracile. Il est à noter que si l'on considère les photons dans la gamme 200-290 nm pour toutes les molécules, ce qui n'est pas déraisonnable aux vues des spectres UV (**Figure 84**, **Figure 85**, **Figure 90**, et **Figure 91**), alors le rendement quantique de l'adénine et du chrysène est légèrement plus faible (il est alors de  $4,0 \pm 1,7 \times 10^{-6}$  molécule.photon<sup>-1</sup> pour l'adénine et  $4,2 \pm 3 \times 10^{-6}$  molécule.photons<sup>-1</sup> pour le chrysène) mais toujours largement inférieur à celui de l'uracile.



**Figure 121.** Rendements quantiques de photodissociation expérimentaux (gamme 200-290 pour l'uracile et 200-290 pour l'adénine et le chrysène) de l'adénine, du chrysène et de l'uracile.

### III. Capacité de préservation des molécules organiques en surface directe de Mars

#### 1. Estimation des apports

Afin de déterminer la capacité de l'uracile, de l'adénine et du chrysène à être préservés à la surface de Mars, j'ai estimé les apports de ces molécules sur Mars.

J'ai utilisé les abondances de ces molécules dans les chondrites carbonées telles que les météorites de Murchison, de Murray ou d'Orgueil (Pering and Ponnampertuma 1971, Stoks and Schwartz 1979, Botta, Glavin et al. 2002, Callahan, Smith et al. 2011) afin d'estimer la contenance des chondrites carbonées en chacune de ces molécules. Aux vues des mesures réalisées, j'ai utilisé des estimations maximales suivantes :

- 50 ng d'uracile par g de chondrite carbonées ( $C_{\text{uracile}}$ )
- 100 ng d'adénine par g de chondrite carbonées ( $C_{\text{adénine}}$ )
- 20  $\mu\text{g}$  de chrysène par g de chondrite carbonées ( $C_{\text{chrysène}}$ )

De plus, j'ai considéré que 4,6% des météorites sont des chondrites carbonées (Bischoff and Geiger 1995) et que le flux météoritique ( $F_{\text{météoritique}}$ ) à la surface de Mars est de  $2,4 \times 10^6 \text{ kg/an}$  (Flynn 1996), bien que ce flux ne prenne en considération que les corps de tailles inférieures à  $1240 \mu\text{m}$ , qui sont majoritaires. J'ai pu ainsi calculer le flux de chondrites carbonées ( $F_{\text{CC}}$ ).

$$F_{\text{CC}} = F_{\text{météoritique}} \times 0,046 = 1,10 \times 10^5 \text{ kg.an}^{-1} \quad (47)$$

En prenant en compte les conteneances de chacune des trois molécules organiques dans les chondrites carbonées ( $C_{\text{MO}}$ ), le flux de chondrite carbonées ( $F_{\text{CC}}$ ) et la masse molaire de chaque molécule organique ( $M_{\text{MO}}$ ), j'ai pu calculer des apports de ces molécules ( $A_{\text{MO}}$  en molécules.an<sup>-1</sup>).

$$A_{\text{MO}} = C_{\text{MO}} \times F_{\text{CC}} \times \frac{Na}{M_{\text{MO}}} \quad (48)$$

Avec :

Nombre d'Avogadro ( $Na$ ) =  $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

$M_{\text{uracile}} = 112,0868 \text{ g.mol}^{-1}$ .

$M_{\text{adenine}} = 135,1267 \text{ g.mol}^{-1}$ .

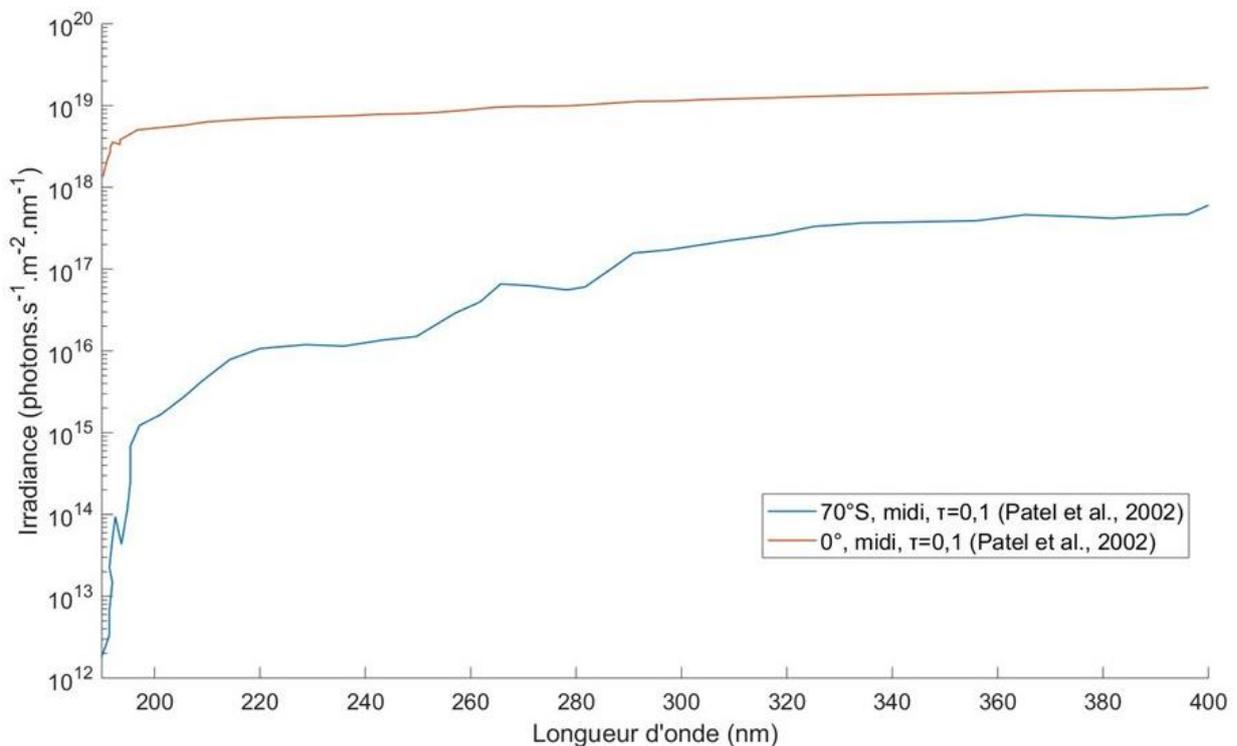
$M_{\text{chrysène}} = 228,2879 \text{ g.mol}^{-1}$ .

J'ai pu donc calculer les apports suivants :

- **$2,97 \cdot 10^{22} \text{ molécules.an}^{-1}$  pour l'uracile**
- **$4,92 \cdot 10^{22} \text{ molécules.an}^{-1}$  pour l'adénine**
- **$5,82 \cdot 10^{24} \text{ molécules.an}^{-1}$  pour le chrysène**

## 2. Estimation des pertes

J'ai également estimé le nombre de photons reçus à la surface de Mars sur un an, en considérant deux extrêmes : le nombre de photons reçus à la surface de Mars pour une irradiance équivalente à celle de l'équateur (nombre de photons maximal) et pour une irradiance équivalente à celle à 70°S pendant l'été de l'hémisphère nord (Patel, Zarnecki et al. 2002). La **Figure 122** montre les flux de photons que j'ai calculés à partir des modélisations de Patel, Zarnecki et al. (2002) et de l'**équation 38**, pour les deux extrêmes, à midi, c'est-à-dire le flux maximal sur une journée.



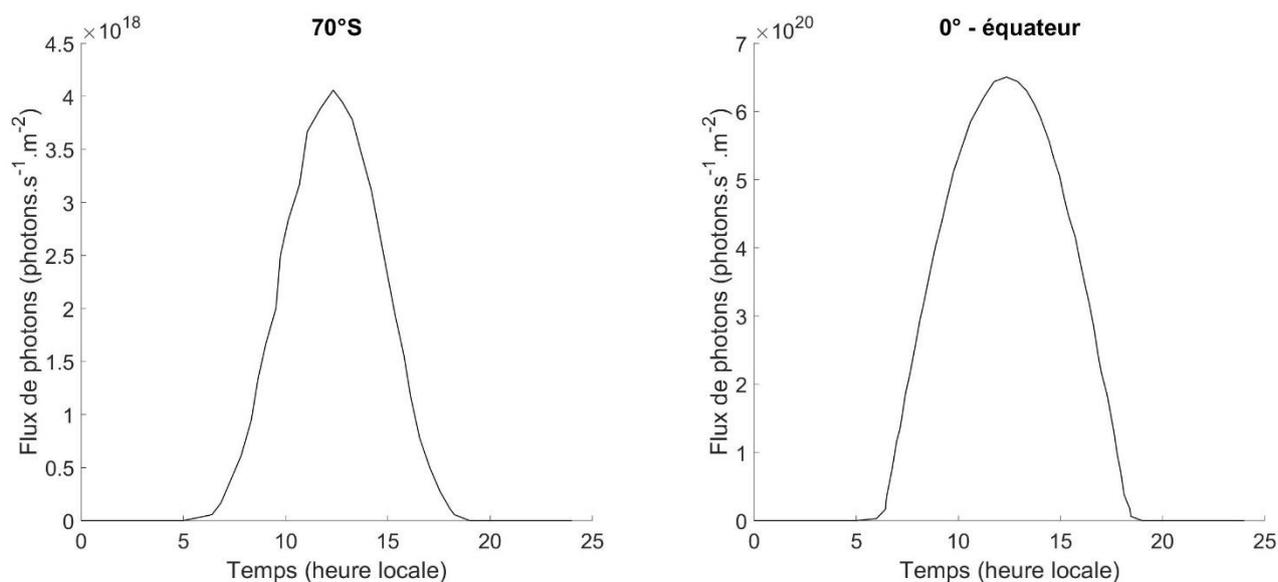
**Figure 122.** Flux de photons à la surface de Mars à deux localités pendant l'été de l'hémisphère nord : à l'équateur et proche du pôle sud, à midi, avec un faible taux de poussière dans l'atmosphère. Les données sont adaptées des résultats de Patel, Zarnecki et al. (2002)

J'ai calculé le flux total de photons solaires atteignant la surface ( $F_{total}$  en photons.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) entre 190 et 280 nm à midi (**Figure 122**) pour les deux irradiances extrêmes (équateur et 70°S durant l'été de l'hémisphère nord).

$$F_{total} = \int_{190}^{280} F_{\lambda} d\lambda \quad (49)$$

De plus, à partir des variations journalières d'irradiance fournies ( $I_t$ ) par Patel, Zarnecki et al. (2002), j'ai pu établir la variation du flux de photons sur la journée ( $F_t$ ), en considérant que le maximum est à midi ( $F_{midi}$ ) et que la variation du flux de photons n'est pas dépendante de la longueur d'onde au cours de la journée. Les résultats sont présentés en **Figure 123**.

$$F_t = \frac{I_t}{I_{midi}} \times F_{midi} \quad (50)$$



**Figure 123.** Variation journalière du flux de photons à 70°S et à l'équateur, adapté des données de Patel, Zarnecki et al. (2002).

Ainsi, j'ai pu calculer le flux de photons total entre 190 et 280 nm sur une journée ( $F_{journalier}$ ) dans ces deux localités. Ils sont de **4,26 x 10<sup>22</sup> photons.m<sup>-2</sup>** à 70°S et de **1,79 x 10<sup>25</sup> photons.m<sup>-2</sup>** proche de l'équateur.

$$F_{journalier} = \int_0^{25} F_t dt \quad (51)$$

En considérant un flux aussi élevé qu'à l'équateur sur l'ensemble de la surface de Mars et des variations journalières identiques à celles de l'équateur, une limite supérieure au flux global peut être établie. Ce flux global correspond au nombre total de photons qui atteignent la surface de Mars en un an. Mars ayant une superficie de  $1,444 \times 10^{14} \text{ m}^2$  (Sotin, Grasset et al. 2009), la limite supérieure du flux de photons (190-280 nm) reçu sur la surface de Mars est de  **$9,43 \times 10^{41}$  photons sur une année terrestre** (365 jours). De même, la limite inférieure est de  **$1,78 \times 10^{39}$  photons.an<sup>-1</sup>**.

$$F_{\text{annuel total}} = F_{\text{journalier}} \times 365 \times S_{\text{Mars}} \quad (52)$$

Avec :

Surface de Mars ( $S_{\text{Mars}}$ ) :  $1,444 \times 10^{14} \text{ m}^2$ .

### 3. Bilan

J'ai donc estimé :

- Les rendements quantiques des molécules organiques étudiées.
- Les apports de ces molécules organiques sur Mars via le flux météoritique.
- Le nombre total de photons arrivant en surface de Mars qui sont totalement absorbés par ces molécules organiques et donc susceptible d'engendrer une photolyse de la molécule organique en accord avec le rendement quantique de photodissociation.

En considérant les rendements quantiques de photodissociation expérimentaux des trois molécules d'intérêt, le **Tableau 33** montre le nombre de molécules d'uracile, d'adénine et de chrysène qui seraient photolysées si elles sont exposées directement en surface de Mars (autrement dit, les pertes). Ainsi, en considérant les apports calculés précédemment, on peut voir que l'accumulation de molécules d'uracile, d'adénine et de chrysène en surface directe de Mars est impossible. Les pertes sont, au minimum,  $10^{10}$  fois plus importantes que les apports (pour le chrysène), et au maximum  $10^{19}$  (pour l'uracile).

Ces résultats montrent l'impossibilité de préservation de ces molécules organiques si ces molécules sont directement exposées aux UV après leur dépôt à la surface de Mars. Cela ne prend pas en compte le temps d'érosion du matériel météoritique dans lequel elles sont apportées. Ils vont dans le sens des missions martiennes futures : la recherche de molécule organique dans le sol est à privilégier. Sachant cela, l'étude de la réactivité du proche sous-sol martien est d'une importance capitale. Pendant mes travaux de thèse, j'ai étudié l'effet d'une phase minérale amorphe et riche en oxydes de fer ainsi que l'effet des perchlorates sur les molécules organiques exposées à un flux de photons UV, simulant ainsi les

premiers micromètres de la surface de Mars. La partie suivante dresse un bilan apport/perte de ces résultats.

Molécule	Rendement quantique (molécule. photon <sup>-1</sup> )	Nombre de photons (200-280 nm) reçus à la surface de Mars en un an ( $F_{\text{annuel total}}$ )	PERTES Nombre de molécules photolysées en un an	APPORTS Nombre de molécules accumulées
Uracile	1,64 E-01		2,92 E+38 - 1,55 E+41	2,97 E+22
Adénine	6,10 E-06	1,78 E+39 - 9,43 E+41	1,09 E+34 - 5,75 E+36	4,92E+22
Chrysène	6,40 E-06		1,14 E+34 - 6,04 E+36	5,82E+24

**Tableau 33** . Pertes et apports des molécules d'uracile, d'adénine et de chrysène à la surface de Mars accumulées en un an, en considérant que les molécules sont directement exposées au flux UV du Soleil, en surface directe de Mars.

#### IV. Capacité de préservation des molécules organiques en présence d'une phase minérale

Selon les mêmes calculs décrit précédemment et en considérant un apport de glycine de 1 µg par g de chondrite carbonée, j'ai pu évaluer les pertes et apports pour l'uracile, l'adénine et la glycine en présence d'une phase minérale (perchlorates pour l'uracile, et une phase minérale amorphe riche en fer pour les deux autres molécules). Ainsi, ces calculs considèrent que les molécules organiques apportées sont enfouies sous quelques microns de phase minérale. Les résultats sont présentés en **Tableau 34**. Ils montrent que ce type de minéraux (perchlorates et phase minérale amorphe et riches en fer), répandus sur Mars, ne sont pas favorables à la préservation des molécules organiques dans les premiers microns de profondeur.

Molécule (Phase minérale en présence)	Rendement quantique (molécule. photon <sup>-1</sup> )	Nombre de photons (200-280 nm) reçus à la surface de Mars en un an ( $F_{\text{annuel total}}$ )	Atténuation du flux par la phase minérale	PERTES Nombre de molécules photolysées en un an	APPORTS Nombre de molécules accumulées
Uracile (Perchlorates)	2,1		12%	3,29 E+39 - 1,74 E+42	2,97 E+22
Adénine (Phase minérale amorphe riche en fer)	2,8 E-05	1,78 E+39 - 9,43 E+41	80%	1,00 E+34 - 5,28 E+36	4,92E+22
Glycine (Phase minérale amorphe riche en fer)	2,3 E-03		80%	8,18 E+35 - 4,34 E+38	4,92E+23

**Tableau 34.** Pertes et apports des molécules d'uracile, d'adénine et de glycine à la surface de Mars accumulées en un an, s'ils sont enfouis sous quelques microns de perchlorates (pour l'uracile) ou d'une phase minérale amorphe riche en fer (pour l'adénine et la glycine).

# Chapitre 6 : Conclusions et perspectives

I. PRESERVATION DE MOLECULES ORGANIQUES EN CONDITIONS RADIATIVES UV MARTIENNES SIMULEES : BILAN QUALITATIF .....	274
II. PRESERVATION DE MOLECULES ORGANIQUES EN CONDITIONS RADIATIVES UV MARTIENNES SIMULEES : ROLE DES MINERAUX.....	276
III. PERSPECTIVES .....	276

*Harry to James*

*« You'll stay with me ? »*

*James to Harry*

*« Until the very end. »*

*J. K. Rowling, Harry Potter and the Deathly Hallows*

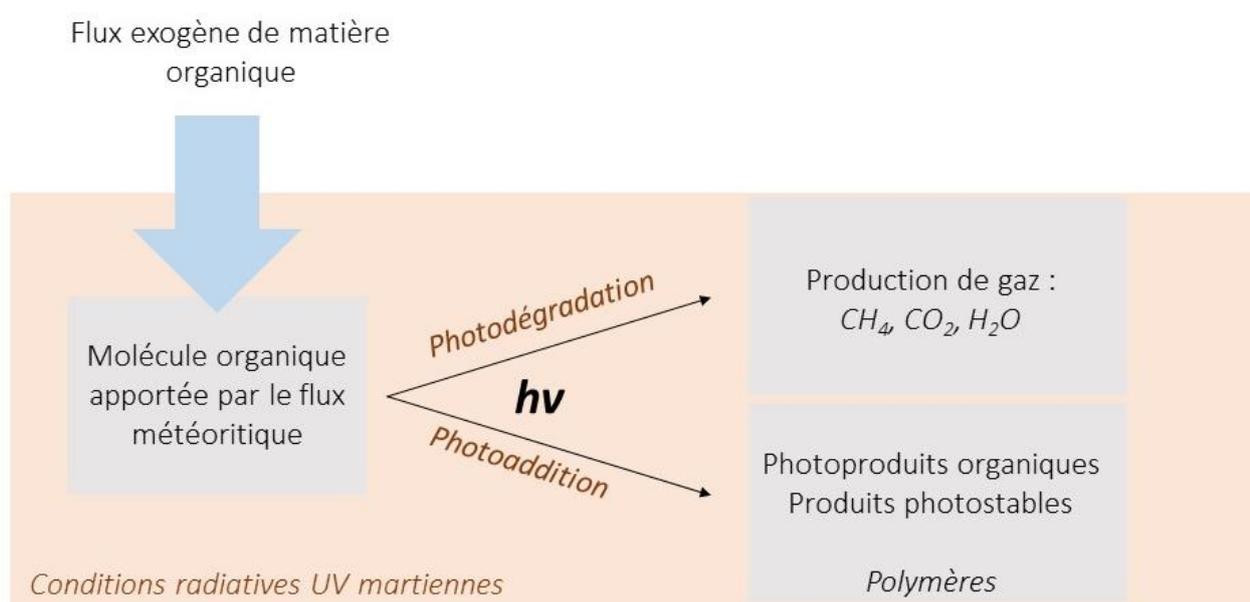
Les molécules organiques, briques du vivant, sont continuellement apportées sur Mars via le flux météoritique (Kvenvolden, Lawless et al. 1970, Stoks and Schwartz 1979, Stoks and Schwartz 1981, Cronin, Pizzarello et al. 1993, Ehrenfreund, Glavin et al. 2001, Botta and Bada 2002, Schmitt-Kopplin, Gabelica et al. 2010). Depuis les années 70, des missions martiennes ont été en partie dédiées à la recherche de molécules organiques à la surface de Mars : les atterrisseurs *Viking*, *Phoenix*, et *Curiosity*. *Viking* a rapporté des résultats encore controversés (Biemann 1979, Navarro-González, Rainey et al. 2003), et *Phoenix* n'a pas détecté de molécules organiques sur Mars (Boynton, Ming et al. 2009, Ming, Lauer et al. 2009). *Curiosity* et son instrument SAM ont permis la détection de composés organiques chlorés (Freissinet, Glavin et al. 2015) et soufrés (Eigenbrode, Summons et al. 2018) dans le cratère de Gale. Ces molécules organiques détectées ne sont pas représentatives des quantités et variétés de molécules organiques apportées par le flux météoritique, et témoignent très probablement de l'altération subit par celles-ci en surface de Mars.

Afin de mieux comprendre l'impact de l'environnement martien sur la préservation des molécules organiques, de nombreux travaux expérimentaux ont étudié l'évolution de molécules organiques en conditions radiatives martiennes simulées (Oro and Holzer 1979, Stoker, Mancinelli et al. 1989, Stoker and Bullock 1997, Ten Kate, Garry et al. 2005, Ten Kate, Garry et al. 2006, Dartnell, Desorgher et al. 2007, Stalport, Coll et al. 2008, Archer, Imanaka et al. 2009, Hintze, Buhler et al. 2010, Johnson and Pratt 2010, Shkrob, Chemerisov et al. 2010, Stalport, Yong Guan et al. 2010, Ten Kate, Cardiff et al. 2010, Shkrob, Marin et al. 2011, Poch, Noblet et al. 2013, Poch, Kaci et al. 2014, Poch, Jaber et al. 2015, dos Santos, Patel et al. 2016, Fornaro, Boosman et al. 2018, Noblet, Coll et al. en révision). Ils ont permis de montrer que la plupart des molécules organiques se dégradent en surface directe de Mars, et que certaines produisent de nouveaux composés, possiblement photostables. Ils montrent également que certains types de minéraux composant la surface martienne sont plus susceptibles que d'autres de permettre la préservation des molécules organiques.

J'ai étudié l'évolution de plusieurs molécules organiques en conditions martiennes radiatives UV simulées. D'une part, des molécules organiques exposées directement au flux UV martien simulé, et d'autre part, des molécules organiques sous quelques microns de minéraux exposées à ce même flux. Ce chapitre final dresse le bilan quant aux capacités de préservation de l'uracile, l'adénine, le chrysène et la glycine en conditions radiatives martiennes simulées. Il permet également de conclure quant à l'effet des minéraux étudiés sur l'évolution de ces molécules.

## I. Préservation de molécules organiques en conditions radiatives UV martiennes simulées : bilan qualitatif

Les molécules organiques étudiées ne sont pas stables en conditions radiatives martiennes simulées. Elles évoluent toutes. Plusieurs voies d'évolution sont possibles selon la nature de la molécule : (1) la molécule organique se dégrade/se fragmente (possiblement en produits inorganiques) et (2) la molécule organique forme des composés plus complexes possiblement photostables. La **Figure 124** schématise ces deux voies.



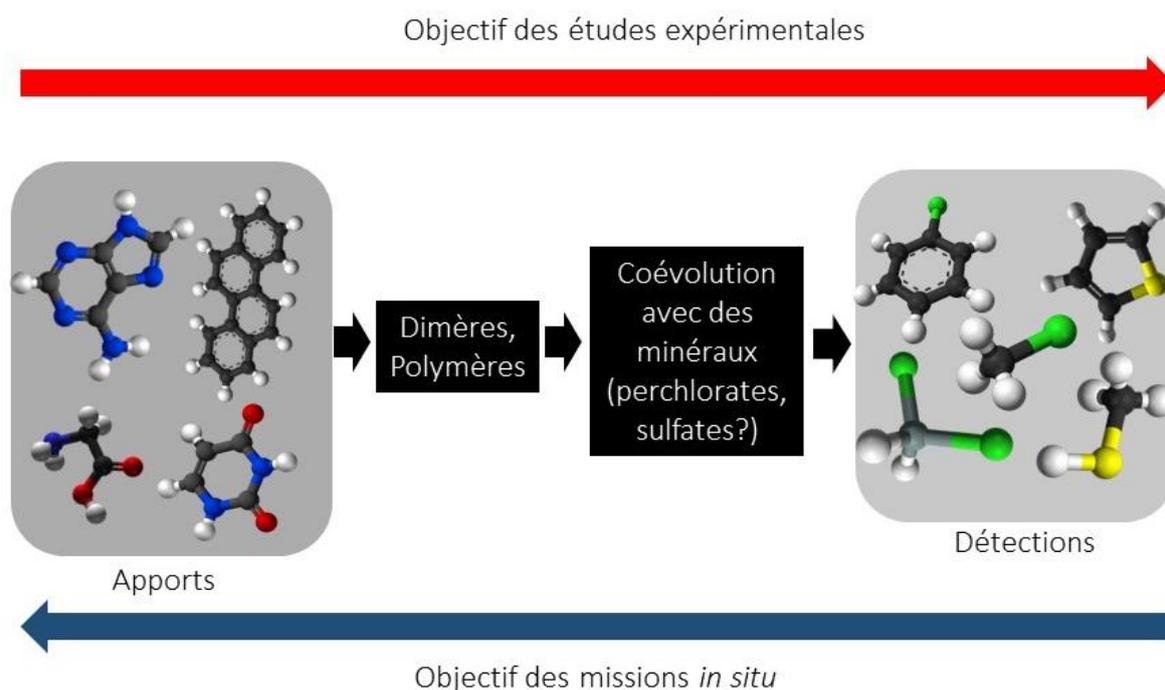
**Figure 124.** Voies photochimiques suivies par les molécules organiques à la surface et proche surface de Mars, sous un flux de photons UV représentatif de celui de la surface martienne.

Parmi les molécules organiques que j'ai étudiées, trois semblent emprunter la voie d'évolution (1) et se photodégrader : l'adénine, le chrysène et la glycine. Aucun photoproduit solide, dans les limites de détection des instruments analytiques que j'ai utilisés, n'a été identifié, laissant penser que ces molécules organiques pourraient se photodégrader en composés gazeux. Parmi ces composés, la littérature propose des molécules telles que le  $CO_2$  et le  $CH_4$ , qui peuvent être émis dans la basse atmosphère martienne. L'uracile, au contraire, semble suivre au moins en partie la voie (2) et forme des polymères (des dimères), bien que la formation de composés gazeux puisse être aussi possible.

Les produits d'évolution solides des molécules organiques apportées par le flux exogène à la surface de Mars sont donc des cibles à privilégier dans la recherche de molécules organiques *in situ*. A

partir des produits gazeux, il est difficile de modéliser les molécules organiques d'origine et donc de comprendre leur évolution, sauf dans le cas d'une production suffisamment importante pour être détecté par les instruments analytiques in situ ou en orbite basse. A ce titre, le CH<sub>4</sub>, détecté dans l'atmosphère martienne pourrait être le produit de molécules organiques plus complexes même si d'autres sources inorganiques sont possibles. La détection de molécules solides sous forme de polymères par exemple rendrait plus simple la capacité à revenir à l'unité moléculaire initiale, et même potentiellement à son origine biologique ou non. Cependant, à partir de polymères, il est plus simple de revenir à l'unité moléculaire initiale.

Finalement, l'objectif des études expérimentales cherchant à appréhender l'évolution de molécules organiques en conditions radiatives UV martiennes simulées est de comprendre les schémas chimiques suivis par les molécules exogènes et endogènes (et donc possiblement biotiques) et les détections faites (**Figure 125**). Ces travaux vont de pair avec les missions spatiales qui, elles, cherchent à retrouver l'origine des molécules organiques détectées.



**Figure 125.** Evolution des molécules apportées à la surface de Mars vers les composés organiques détectées.

La **Figure 125** montre par exemple les molécules que j'ai étudiées et qui sont apportées (uracile, glycine, adénine et chrysène), qui ont permis de montrer qu'au moins l'uracile forme des dimères en conditions radiatives martiennes. Ces dimères font donc partie des étapes d'altération de l'uracile

apportée sur Mars. Aucun autre photoproduit dû à la présence de phase minérale n'a pu être identifié dans ces travaux, mais il est possible que certains minéraux comme les perchlorates et les sulfates participent respectivement soit à l'altération soit à la préservation de certaines molécules organiques, et expliquerait la détection de composés chlorés et soufrés.

## **II. Préservation de molécules organiques en conditions radiatives UV martiennes simulées : rôle des minéraux**

Le rôle de deux types de phases minérales a été étudié pendant mes travaux de thèse : la nontronite, qui s'est oxydée en une phase amorphe et riche en fer, et les perchlorates. Ces deux phases minérales entraînent l'accélération de la dégradation des molécules organiques étudiées.

Les oxydes de fer sont largement détectés à la surface de Mars (Christensen, Bandfield et al. 2003, Christensen, Ruff et al. 2004) qui leur doit sa couleur « rouille ». Ce type de sol n'est pas favorable à la préservation de molécules organiques, comme l'ont montré des études précédentes (Johnson and Pratt 2010, dos Santos, Patel et al. 2016, Fornaro, Boosman et al. 2018) et comme le confirme celle-ci.

Les perchlorates, détectés à la surface de Mars et supposés largement répandus, semblent stables sous un flux UV similaire à celui de la surface de Mars. Cependant, les particules chargées peuvent entraîner leur décomposition (Quinn, F.H. Martucci et al. 2013). Que ce soit sous un flux UV (comme dans cette étude) ou bien sous un flux de particules chargées (Góbi, J Abplanalp et al. 2016), les perchlorates accélèrent la dégradation des molécules organiques étudiées. De plus, rappelons que les perchlorates, présents dans les échantillons de sol analysés in situ par les instruments, se décomposent à haute température et donc pendant l'analyse instrumentale (François, Szopa et al. 2016). Il est donc primordial de comprendre l'action des perchlorates décomposés ou non sur l'altération des molécules organiques à travers une plus grande variété et quantité d'expériences menées en ce sens.

## **III. Perspectives**

Les objectifs primordiaux des expériences de simulation qui peuvent potentiellement accompagner les missions spatiales sont :

- (1) Déterminer les paramètres environnementaux de la surface de Mars (sources de rayonnement divers, phases minérales, atmosphère, température) susceptibles d'impacter l'évolution de la matière organique à la surface de Mars. Cette liste évolue à mesure que les missions spatiales à destination de Mars fournissent de plus en plus de données.
- (2) Déterminer les composés organiques susceptibles d'être présents sur Mars et stables dans cet environnement.
- (3) Déterminer la nature des produits d'évolution chimique de ces molécules organiques susceptibles d'être présentes sur Mars.
- (4) Dresser un bilan de la matière organique présente sur Mars et sa répartition selon la latitude et la profondeur et ainsi être dans la capacité de déterminer l'origine (biotique ou abiotique) d'un composé organique à la surface de Mars. Le développement d'un programme simulant la répartition de la matière organique sur Mars a d'ailleurs débuté en 2015 au LISA avec les premiers profils d'abondance.

Ainsi, dans la suite de mes travaux de thèse, l'expérience MOMIE continuera de tester l'évolution d'un nombre toujours plus grand de familles chimiques dans des conditions toujours plus représentatives de la surface de Mars : en présence de perchlorates, de phases minérales analogues martiennes... etc. A ce titre, l'étude des phases minérales argileuses et sulfatées semblent la voie à suivre. En effet, ces phases minérales protègent les molécules organiques (Poch, Jaber et al. 2015, dos Santos, Patel et al. 2016). Les sulfates ainsi que les perchlorates sont également intéressants pour une autre raison : ils comportent respectivement des fonctions soufrées et chlorées qui peuvent expliquer la détection de composés soufrés et chlorés.

D'autres sources d'irradiation sont aussi à considérer telles que le rayonnement X et gamma. A ce titre, j'ai participé à la fin de ma thèse à une expérience d'exposition de molécules organiques au rayonnement X dur (15-25 KeV) au synchrotron SOLEIL sur la ligne PSICHE. Les premiers résultats montrent que la matière organique ne semble pas affectée par un rayonnement X dur sur la durée des expériences. L'utilisation de sources X à plus basse énergie sera abordée à la suite de ces travaux.

Je suggère également d'étendre ces études à une plus grande variété de molécules organiques : des dipeptides tels que la diglycine, des dimères de bases azotées et d'autres composés aromatiques polycycliques. De même, la recherche de molécules organiques étant motivée par la recherche de traces de vie, je pense que l'étude des biosignatures, telles que les hopanoïdes (composés formé uniquement par voie biologique et se trouvant dans les parois des bactéries) ou les nucléotides (comme ceux étudiés par Fornaro, Boosman et al. (2018)), en conditions radiatives martiennes simulées, est un secteur intéressant.

Pour finir, toutes les données cumulées grâce au programme MOMIE permettront une meilleure interprétation des résultats qui seront obtenus in situ par la future mission martienne de l'ESA, ExoMars 2020 dans laquelle le LISA est impliqué via l'instrument MOMA. Cet instrument couple un système de pyrolyse d'échantillons solides, un chromatographe en phase gazeuse capable de séparer les molécules d'un mélange gazeux complexe, un laser de désorption capable de sublimer un échantillon solide et un spectromètre de masse qui caractérisera tous les composés gazeux. Le véhicule motorisé de la mission ExoMars est équipé d'une foreuse qui permettra le prélèvement d'échantillons jusqu'à 2 m de profondeur. Il est donc important de prendre en compte l'ensemble des paramètres susceptibles de dégrader la matière organique à la surface et proche surface de Mars pour accompagner cette future mission.



# Annexe 1 : Liste alphabétique des molécules organiques citées et leurs formules chimiques

Molécule organique	Formule chimique
Acétate d'ammonium	$C_2H_7NO_2$
Acide 1,2,4-benzène tricarboxylique	$C_9H_6O_7$
Acide 3,5-dinitrobenzoïque	$C_7H_4N_2O_6$
Acide amino-isobutyrique (AIB)	$C_4H_9NO_2$
Acide benzoïque	$C_7H_6O_2$
Acide méllitique	$C_{12}H_6O_{12}$
Acide octadécanoïque	$C_{18}H_{36}O_2$
Acide oxalique	$C_2H_2O_4$
Acide phtalique	$C_8H_6O_4$
Acide trimésique	$C_9H_6O_6$
Adénine	$C_5H_5N_5$
Alanine	$C_3H_7NO_2$
Adénosine Mono-Phosphate (AMP)	$C_{10}H_{14}N_5O_7P$
Anthracène	$C_{14}H_{10}$
Adénosine Tri-Phosphate (ATP)	$C_{10}H_{16}N_5O_{13}P_3$
Chrysène	$C_{18}H_{12}$
Décaphénone	$C_{16}H_{24}O$
Diploptène	$C_{30}H_{50}$
Glucose	$C_6H_{12}O_6$
Glycine	$C_2H_5NO_2$
Hopane	$C_{30}H_{52}$
Méthane	$CH_4$
Naphtalène	$C_{10}H_8$
Octadécane	$C_{18}H_{38}$
Pérylène	$C_{20}H_{12}$
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$
Pyrène	$C_{16}H_{10}$
Pyrimidine	$C_4H_4N_2$
Sérine	$C_3H_7NO_3$
Trianhydride mellitique	$C_{12}O_9$
Tryptophane	$C_{11}H_{12}N_2O_2$
Uracile	$C_4H_4N_2O_2$
Uridine Mono-Phosphate (UMP)	$C_9H_{13}N_2O_9P$
Urée	$CH_4N_2O$



# Annexe 2 : Liste alphabétique des phases minérales citées et leurs formules chimiques

Phase minérale	Formule chimique
Antigorite	$(\text{Mg,Fe}^{2+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH,Cl,F})$
Augite	$((\text{Si,Al})_2\text{O}_6)(\text{Ca,Mg,Fe,Ti,Al})_2$
Enstatite	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Forstérite	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$
Goethite	$\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})$
Hématite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
JSC Mars-1	majoritaires : $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$
Labradorite	$(\text{Na,Ca})(\text{Al,Si})_4\text{O}_8$
Lizardite	$(\text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Natrolite	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Perchlorates de calcium	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$
Perchlorates de magnésium	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$
Smectite : Montmorillonite	$(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Smectite : Nontronite	$\text{Na}_{0,3}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Smectite : Saponite	$\text{Ca}_{0,25}(\text{Mg,Fe})\text{OH}(\text{OH})_2$
Sulfate : Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Sulfate : Jarosite	$\text{K}^+\text{Fe}^{3+}_3(\text{OH}^-)_6(\text{SO}_4^{2-})_2$



# Bibliographie

- Abdel-Shafy, H. I. and M. S. M. Mansour (2016). "A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation." *Egyptian Journal of Petroleum* **25**(1): 107-123.
- Acuna, M. H., J. E. Connerney, R. P. Lin, D. Mitchell, H. Reme, C. Mazelle, D. Vignes, N. F. Ness and P. Cloutier (2001). "The Magnetic Field of Mars - A Window into Mars' Past." *AGU Fall Meeting Abstracts* **41**: 06.
- Aharonson, O., M. T. Zuber and D. H. Rothman (2001). "Statistics of Mars' topography from the Mars Orbiter Laser Altimeter: Slopes, correlations, and physical Models." *Journal of Geophysical Research: Planets* **106**(E10): 23723-23735.
- Allen, C. C., R. V. Morris, K. M. Jager, D. C. Golden, D. J. Lindstrom, M. M. Lindstrom and J. P. Lockwood (1998). "Martian Regolith Simulant JSC Mars-1." *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts* **29**: 1690.
- Allwood, A. C., M. R. Walter, B. S. Kamber, C. P. Marshall and I. W. Burch (2006). "Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia." *Nature* **441**(7094): 714-718.
- Altwegg, K., H. Balsiger, A. Bar-Nun, J.-J. Berthelier, A. Bieler, P. Bochslers, C. Briois, U. Calmonte, M. R. Combi, H. Cottin, J. De Keyser, F. Dhooghe, B. Fiethe, S. A. Fuselier, S. Gasc, T. I. Gombosi, K. C. Hansen, M. Haessig, A. Jäckel, E. Kopp, A. Korth, L. Le Roy, U. Mall, B. Marty, O. Mousis, T. Owen, H. Rème, M. Rubin, T. Sémon, C.-Y. Tzou, J. Hunter Waite and P. Würz (2016). "Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko." *Science Advances* **2**(5).
- Amador, E. S., J. L. Bandfield and N. H. Thomas (2018). "A search for minerals associated with serpentinization across Mars using CRISM spectral data." *Icarus* **311**: 113-134.
- Amelin, Y., A. N. Krot, I. D. Hutcheon and A. A. Ulyanov (2002). "Lead Isotopic Ages of Chondrules and Calcium-Aluminum-Rich Inclusions." *Science* **297**(5587): 1678-1683.
- Anders, E. and N. Grevesse (1989). "Abundances of the elements: Meteoritic and solar." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**(1): 197-214.
- Andrews-Hanna, J. C., M. T. Zuber and W. B. Banerdt (2008). "The Borealis basin and the origin of the martian crustal dichotomy." *Nature* **453**: 1212.
- Archer, P. D., H. Imanaka, M. A. Smith, D. W. Ming, W. V. Boynton and P. H. Smith (2009). *UV Photolysis of Mellitic Acid -- A Possible Organic at the Mars Phoenix Landing Site*. Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts.
- Ashley, J. W., M. P. Golombek, P. R. Christensen, S. W. Squyres, T. J. McCoy, C. Schröder, I. Fleischer, J. R. Johnson, K. E. Herkenhoff and T. J. Parker (2011). "Evidence for mechanical and chemical alteration of iron-nickel meteorites on Mars: Process insights for Meridiani Planum." *Journal of Geophysical Research: Planets* **116**(E7).
- Aubrey, A., H. J. Cleaves, J. H. Chalmers, A. M. Skelley, R. A. Mathies, F. J. Grunthaner, P. Ehrenfreund and J. L. Bada (2006). "Sulfate minerals and organic compounds on Mars." *Geology* **34**(5): 357-360.
- Aubrey, A. D., H. J. Cleaves and J. L. Bada (2009). "The Role of Submarine Hydrothermal Systems in the Synthesis of Amino Acids." *Origins of Life and Evolution of Biospheres*

39(2): 91-108.

Bach, W., H. Paulick, C. J. Garrido, B. Ildefonse, W. P. Meurer and S. Humphris (2006). Unraveling the sequence of serpentinization reactions: Petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274).

Barabash, S., A. Fedorov, R. Lundin and J.-A. Sauvaud (2007). "Martian Atmospheric Erosion Rates." *Science* **315**(5811): 501-503.

Barbatti, M. and S. Ullrich (2011). Ionization potentials of adenine along the internal conversion pathways.

Belloche, A. (2017). "Exploring Molecular Complexity in the Interstellar Medium with Alma." 72nd International Symposium on Molecular Spectroscopy.

Belloche, A., R. T. Garrod, H. S. P. Müller and K. M. Menten (2014). "Detection of a branched alkyl molecule in the interstellar medium: *iso*-propyl cyanide." *Science* **345**(6204): 1584-1587.

Benner, S. A., K. G. Devine, L. N. Matveeva and D. H. Powell (2000). "The missing organic molecules on Mars." *PNAS* **97**(6): 2425-2430.

Bibring, J. P., Y. Langevin, J. F. Mustard, F. Poulet, R. Arvidson, A. Gendrin, B. Gondet, N. Mangold, P. Pinet and F. Forget (2006). "Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data." *Science* **312**: 400-404.

Biemann, K. (1979). "The implications and limitations of the findings of the Viking organic analysis experiment." *Journal of Molecular Evolution* **14**: 65-70.

Biemann, K., J. Oro, P. Toulmin, III, L. E. Orgel, A. O. Nier, D. M. Anderson, D. Flory, A. V. Diaz, D. R. Rushneck and P. G. Simmonds (1976). "Search for organic and volatile inorganic compounds in two surface samples from the Chryse Planitia region of Mars." *Science* **194**: 72-76.

Biemann, K., J. Oro, P. Toulmin, L. E. Orgel, A. O. Nier, D. M. Anderson, P. G. Simmonds, D. Flory, A. V. Diaz, D. R. Rushneck, J. E. Biller and L. Lafleur (1977). "The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars." *Journal of Geophysical Research* **82**(28): 4641-4658.

Biondi, E., L. Howell and S. Benner (2016). Opal Absorbs and Stabilizes RNA – A Hierarchy of Prebiotic Silica Minerals.

Bischoff, A. and T. Geiger (1995). Meteorites for the Sahara: Find locations, shock classification, degree of weathering and pairing.

Blackburn, G. M. and R. J. H. Davies (1966). "The structure of uracil photo-dimer." *Tetrahedron Letters* **7**(37): 4471-4475.

Blackmond, D. G. (2011). "The origin of biological homochirality." *Phil. Trans. R. Soc. B* **366**: 2878-2884.

Bland, P. A. and T. B. Smith (2000). "Meteorite Accumulations on Mars." *Icarus* **144**: 21-26.

Bland, P. A. and T. B. Smith (2000). "Meteorite Accumulations on Mars." *Icarus* **144**(1): 21-26.

Bland, P. A., T. B. Smith, A. J. T. Jull, F. J. Berry, A. W. R. Bevan, S. Cloudt and C. T. Pillinger (1996). "The flux of meteorites to the Earth over the last 50,000 years." *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **283**: 551.

Bleeker, W. (2003). "The late Archean record: a puzzle in ca. 35 pieces." *Lithos* **71**(2): 99-134.

Bockelée-Morvan, D. and N. Biver (2017). The composition of cometary ices.

Borg, L. E., L. E. Nyquist, H. Wiesmann, C.-Y. Shih and Y. Reese (2003). "The age of Dar al Gani 476 and the differentiation history of the martian meteorites inferred from their radiogenic isotopic systematics." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(18): 3519-3536.

Botta, O. and J. L. Bada (2002). "Extraterrestrial Organic Compounds in Meteorites." Surveys in Geophysics **23**(5): 411-467.

Botta, O., D. P. Glavin, E. Pierazzo, P. Ehrenfreund and J. L. Bada (2002). Exogenous material delivery to Earth-like planets and moons. Earth-like Planets and Moons.

Bouvier, A. and M. Wadhwa (2010). "The age of the Solar System redefined by the oldest Pb–Pb age of a meteoritic inclusion." Nature Geoscience **3**: 637.

Boynton, W. V., D. W. Ming, S. P. Kounaves, S. M. M. Young, R. E. Arvidson, M. H. Hecht, J. Hoffman, P. B. Niles, D. K. Hamara, R. C. Quinn, P. H. Smith, B. Sutter, D. C. Catling and R. V. Morris (2009). "Evidence for Calcium Carbonate at the Mars Phoenix Landing Site." Science **325**(5936): 61-64.

Boynton, W. V., D. W. Ming, B. Sutter, R. E. Arvidson, J. Hoffman, P. B. Niles, P. Smith and P. S. Team (2009). "Evidence for Calcium Carbonate at the Phoenix Landing Site." Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts **40**: 2434.

Brasier, M. D., O. R. Green, A. P. Jephcoat, A. K. Klepepe, M. J. Van Kranendonk, J. F. Lindsay, A. Steele and N. V. Grassineau (2002). "Questioning the evidence for Earth's oldest fossils." Nature **416**: 76.

Bridges, J. C., D. C. Catling, J. M. Saxton, T. D. Swindle, I. C. Lyon and M. M. Grady (2001). "Alteration Assemblages in Martian Meteorites: Implications for Near-Surface Processes." Space Science Reviews **96**: 365-392.

Brinton, K. L. F., C. Engrand, D. P. Glavin, J. L. Bada and M. Maurette (1998). "A Search for Extraterrestrial Amino Acids in Carbonaceous Antarctic Micrometeorites." Origins of Life and Evolution of the Biosphere **28**: 413-424.

Brocks, J. J., G. A. Logan, R. Buick and R. E. Summons (1999). "Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes." Science **285**(5430): 1033-1036.

Brough, S., B. Hubbard and A. Hubbard (2016). "Former extent of glacier-like forms on Mars." Icarus **274**: 37-49.

Brownlee, D. E. (1985). "Cosmic Dust: Collection and Research." Annual Review of Earth and Planetary Sciences **13**(1): 147-173.

Brugel, W., A. Katritzky and A. Katritzky (1962). An Introduction to Infrared Spectroscopy, London, England, Methuen & Company Limited.

Cabrol, N. A., E. A. Grin, H. E. Newsom, R. Landheim and C. P. McKay (1999). "Hydrogeologic Evolution of Gale Crater and Its Relevance to the Exobiological Exploration of Mars." Icarus **139**(2): 235-245.

Callahan, M. P., K. E. Smith, H. J. Cleaves, J. Ruzicka, J. C. Stern, D. P. Glavin, C. H. House and J. P. Dworkin (2011). "Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases." Proceedings of the National Academy of Sciences **108**(34): 13995-13998.

Cannon, K., B. Sutter, D. W. Ming, W. Boynton and R. Quinn (2012). Perchlorate induced low temperature carbonate decomposition in the Mars Phoenix Thermal and Evolved Gas Analyzer (TEGA).

Capaccioni, F., A. Coradini, G. Filacchione, S. Erard, G. Arnold, P. Drossart, M. C. De Sanctis, D. Bockelee-Morvan, M. T. Capria, F. Tosi, C. Leyrat, B. Schmitt, E. Quirico, P. Cerroni, V. Mennella, A. Raponi, M. Ciarniello, T. McCord, L. Moroz, E. Palomba, E. Ammannito, M. A. Barucci, G. Bellucci, J. Benkhoff, J. P. Bibring, A. Blanco, M. Blecka, R. Carlson, U. Carsenty, L. Colangeli, M. Combes, M. Combi, J. Crovisier, T. Encrenaz, C. Federico, U. Fink, S. Fonti, W. H. Ip, P. Irwin, R. Jaumann, E. Kuehrt, Y. Langevin, G. Magni, S. Mottola, V. Orfino, P. Palumbo, G. Piccioni, U. Schade, F. Taylor, D. Tiphene, G. P. Tozzi, P. Beck, N. Biver, L. Bonal, J.-P. Combe, D. Despan, E. Flamini, S. Fornasier, A. Frigeri, D. Grassi, M. Gudipati, A. Longobardo, K. Markus, F. Merlin, R. Orosei, G. Rinaldi, K. Stephan, M. Cartacci, A. Cicchetti, S. Giuppi,

Y. Hello, F. Henry, S. Jacquino, R. Noschese, G. Peter, R. Politi, J. M. Reess and A. Semery (2015). "The organic-rich surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by VIRTIS/Rosetta." Science **347**(6220).

Carr, M. H. and J. Head (2002). Oceans on Mars: An assessment of the observational evidence and possible fate.

Carroll, J. D. (2009). "A new definition of life." Chirality **21**(3): 354-358.

Carter, J., F. Poulet, J. P. Bibring, N. Mangold and S. Murchie (2013). "Hydrous minerals on Mars as seen by the CRISM and OMEGA imaging spectrometers: Updated global view." Journal of Geophysical Research: Planets **118**(4): 831-858.

Cavosie, A., J. Valley and S. Wilde (2007). Chapter 2.5 The Oldest Terrestrial Mineral Record: A Review of 4400 to 4000 Ma Detrital Zircons from Jack Hills, Western Australia.

Charlou, J. L., J. P. Donval, Y. Fouquet, P. Jean-Baptiste and N. Holm (2002). "Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR)." Chemical Geology **191**(4): 345-359.

Charnay, B., F. Forget, R. Wordsworth, J. Leconte, E. Millour, F. Codron and A. Spiga (2013). Exploring the faint young Sun problem and the possible climates of the Archean Earth with a 3-D GCM.

Chen, Y., Y.-H. Zhang and L.-J. Zhao (2004). "ATR-FTIR spectroscopic studies on aqueous LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, and Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> solutions." Physical Chemistry Chemical Physics **6**(3): 537-542.

Christensen, P. R., J. L. Bandfield, J. F. Bell, N. Gorelick, V. E. Hamilton, A. Ivanov, B. M. Jakosky, H. H. Kieffer, M. D. Lane, M. C. Malin, T. McConnochie, A. S. McEwen, H. Y. McSween, G. L. Mehall, J. E. Moersch, K. H. Nealson, J. W. Rice, M. I. Richardson, S. W. Ruff, M. D. Smith, T. N. Titus and M. B. Wyatt (2003). "Morphology and Composition of the Surface of Mars: Mars Odyssey THEMIS Results." Science **300**: 2056-2061.

Christensen, P. R., S. W. Ruff, R. L. Fergason, A. T. Knudson, S. Anwar, R. E. Arvidson, J. L. Bandfield, D. L. Blaney, C. Budney, W. M. Calvin, T. D. Glotch, M. P. Golombek, N. Gorelick, T. G. Graff, V. E. Hamilton, A. Hayes, J. R. Johnson, H. Y. McSween, G. L. Mehall, L. K. Mehall, J. E. Moersch, R. V. Morris, A. D. Rogers, M. D. Smith, S. W. Squyres, M. J. Wolff and M. B. Wyatt (2004). "Initial Results from the Mini-TES Experiment in Gusev Crater from the Spirit Rover." Science **305**: 837-842.

Chyba, C. F. and C. Sagan (1992). "Endogenous production, exogenous delivery, and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life." Nature **355**: 125-132.

Citron, R. I., M. Manga and D. J. Hemingway (2018). "Timing of oceans on Mars from shoreline deformation." Nature **555**: 643.

Cockell, C. S., D. C. Catling, W. L. Davis, K. Snook, R. L. Kepner, P. Lee and C. P. McKay (2000). "The Ultraviolet Environment of Mars: Biological Implications Past, Present, and Future." Icarus **146**(2): 343-359.

Cottin, H., M. C. Gazeau and F. Raulin (1999). "Cometary organic chemistry: a review from observations, numerical and experimental simulations." Planetary and Space Science **47**: 1141-1162.

Cottin, H., J. M. Kotler, K. Bartik, H. J. Cleaves II, C. C. S., J.-P. P. de Vera, P. Ehrenfreund, S. Leuko, I. L. Ten Kate, Z. Martins, R. Pascal, R. Quinn, P. Rettberg and F. Westall (2017). "Astrobiology and the Possibility of Life on Earth and Elsewhere...." Space Science Reviews **209**(1-4): 1-42.

Cottin, H., J. M. Kotler, D. Billi, C. Cockell, R. Demets, P. Ehrenfreund, A. Elsaesser, L. d'Hendecourt, J. J. W. A. van Loon, Z. Martins, S. Onofri, R. C. Quinn, E. Rabbow, P. Rettberg, A. J. Ricco, K. Slenzka, R. de la Torre, J.-P. de Vera, F. Westall, N. Carrasco, A. Fresneau, Y. Kawaguchi, Y. Kebukawa, D. Nguyen, O. Poch, K. Saiagh, F. Stalport, A. Yamagishi, H. Yano

and B. A. Klamm (2017). "Space as a Tool for Astrobiology: Review and Recommendations for Experimentations in Earth Orbit and Beyond." Space Science Reviews **209**(1): 83-181.

Cottin, H., A. Noblet, Y. Y. Guan, O. Poch, K. Saiagh, M. Cloix, F. Macari, M. Jérôme, P. Coll, F. Raulin, F. Stalport, C. Szopa, M. Bertrand, A. Chabin, F. Westall, D. Chaput, R. Demets and A. Brack (2012). "The PROCESS experiment: an astrochemistry laboratory for solid and gaseous organic samples in low Earth orbit." Astrobiology **12**: xx.

Cronin, J. R., S. Pizzarello, S. Epstein and R. V. Krishnamurthy (1993). "Molecular and isotopic analyses of the hydroxy acids, dicarboxylic acids, and hydroxydicarboxylic acids of the Murchison meteorite." Geochimica et Cosmochimica Acta **57**(19): 4745-4752.

Dachev, T., N. Bankov, D. Häder, G. Horneck and G. Reitz (2015). ISS radiation environment as observed by liulin type-r3dr2 instrument in october-november 2014.

Dartnell, L. R., L. Desorgher, J. M. Ward and A. J. Coates (2007). "Modelling the surface and subsurface Martian radiation environment: Implications for astrobiology." Geophysical Research Letters **34**(2).

Dartnell, L. R., L. Desorgher, J. M. Ward and A. J. Coates (2007). "Modelling the surface and subsurface Martian radiation environment: Implications for astrobiology." Geophysical Research Letters **34**: 02207.

Dartois, E., C. Engrand, R. Brunetto, J. Duprat, T. Pino, E. Quirico, L. Remusat, N. Bardin, G. Briani, S. Mostefaoui, G. Morinaud, B. Crane, N. Szewc, L. Delauche, F. Jamme, C. Sandt and P. Dumas (2013). "UltraCarbonaceous Antarctic micrometeorites, probing the Solar System beyond the nitrogen snow-line." Icarus **224**(1): 243-252.

Derenne, S. and F. Robert (2010). "Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite." Meteoritics & Planetary Science **45**(9): 1461-1475.

Derrick, M. R., D. Stulik and J. M. Landry (1999). Infrared Spectroscopy in Conversation Science. Los Angeles, USA, The Getty Conservation Institute

Di Achille, G. and B. M. Hynek (2010). "Ancient ocean on Mars supported by global distribution of deltas and valleys." Nature Geoscience **3**: 459.

Dole, M., L. L. Mack and R. L. Hines (1968). "Molecular Beams of Macroions." The Journal of Chemical Physics **49**(5): 2240-2249.

dos Santos, R., M. Patel, J. Cuadros and Z. Martins (2016). "Influence of mineralogy on the preservation of amino acids under simulated Mars conditions." Icarus **277**: 342-353.

Duprat, J., E. Dobrică, C. Engrand, J. Aléon, Y. Marrocchi, S. Mostefaoui, A. Meibom, H. Leroux, J.-N. Rouzaud, M. Gounelle and F. Robert (2010). "Extreme Deuterium Excesses in Ultracarbonaceous Micrometeorites from Central Antarctic Snow." Science **328**(5979): 742-745.

Ehlmann, B. L., J. F. Mustard, C. I. Fassett, S. C. Schon, J. W. Head Iii, D. J. Des Marais, J. A. Grant and S. L. Murchie (2008). "Clay minerals in delta deposits and organic preservation potential on Mars." Nature Geoscience **1**: 355.

Ehlmann, B. L., J. F. Mustard and S. L. Murchie (2010). "Geologic setting of serpentine deposits on Mars." Geophysical Research Letters **37**(6).

Ehrenfreund, P. and S. B. Charnley (2000). "Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth." Annual Review of Astronomy and Astrophysics **38**(1): 427-483.

Ehrenfreund, P., D. P. Glavin, O. Botta, G. Cooper and J. L. Bada (2001). "Extraterrestrial amino acids in Orgueil and Ivuna: Tracing the parent body of CI type carbonaceous chondrites." Proceedings of the National Academy of Sciences **98**(5): 2138-2141.

Ehrenfreund, P., D. P. Glavin, O. Botta, G. Cooper and J. L. Bada (2001). "Extraterrestrial amino acids in Orgueil and Ivuna: Tracing the parent body of CI type carbonaceous chondrites." PNAS **98**(5): 2138-2141.

Ehresmann, B., C. J. Zeitlin, D. M. Hassler, D. Matthiä, J. Guo, R. F. Wimmer-Schweingruber, J. K. Appel, D. E. Brinza, S. C. R. Rafkin, S. I. Böttcher, S. Burmeister, H. Lohf, C. Martin, E. Böhm and G. Reitz (2017). "The charged particle radiation environment on Mars measured by MSL/RAD from November 15, 2015 to January 15, 2016." Life Sciences in Space Research **14**: 3-11.

Eigenbrode, J. L., R. E. Summons, A. Steele, C. Freissinet, M. Millan, R. Navarro-González, B. Sutter, A. C. McAdam, H. B. Franz, D. P. Glavin, P. D. Archer, P. R. Mahaffy, P. G. Conrad, J. A. Hurowitz, J. P. Grotzinger, S. Gupta, D. W. Ming, D. Y. Sumner, C. Szopa, C. Malespin, A. Buch and P. Coll (2018). "Organic matter preserved in 3-billion-year-old mudstones at Gale crater, Mars." Science **360**(6393): 1096-1101.

Elsila, J. E., D. P. Glavin and J. P. Dworkin (2009). "Cometary glycine detected in samples returned by Stardust." Meteoritics and Planetary Science **44**: 1323-1330.

Encrenaz, T., B. Bézard, T. K. Greathouse, M. J. Richter, J. H. Lacy, S. K. Atreya, A. S. Wong, S. Lebonnois, F. Lefèvre and F. Forget (2004). "Hydrogen peroxide on Mars: evidence for spatial and seasonal variations." Icarus **170**: 424-429.

Encrenaz, T., T. K. Greathouse, F. Lefèvre and S. K. Atreya (2012). "Hydrogen peroxide on Mars: Observations, interpretation and future plans." Planetary and Space Science **68**(1): 3-17.

Encrenaz, T., E. Lellouch, S. K. Atreya and A. S. Wong (2004). "Detectability of minor constituents in the martian atmosphere by infrared and submillimeter spectroscopy." Planetary and Space Science **52**(11): 1023-1037.

Engel, M. H. and S. A. Macko (1997). "Isotopic evidence for extraterrestrial non- racemic amino acids in the Murchison meteorite." Nature **389**: 265.

Engrand, C., K. Benzerara, H. Leroux, J. Duprat, E. Dartois, N. Bardin and L. Delauche (2015). "Carbonaceous phases and mineralogy of ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites identified by C- and N-XANES/STXM and TEM." 46th Lunar and Planetary Science Conference.

Fassett, C. I. and J. W. Head (2008). "The timing of martian valley network activity: Constraints from buffered crater counting." Icarus **195**(1): 61-89.

Fassett, C. I. and J. W. Head (2008). "Valley network-fed, open-basin lakes on Mars: Distribution and implications for Noachian surface and subsurface hydrology." Icarus **198**(1): 37-56.

Feldman, W. C., T. H. Prettyman, S. Maurice, J. J. Plaut, D. L. Bish, D. T. Vaniman, M. T. Mellon, A. E. Metzger, S. W. Squyres, S. Karunatillake, W. V. Boynton, R. C. Elphic, H. O. Funsten, D. J. Lawrence and R. L. Tokar (2004). "Global distribution of near-surface hydrogen on Mars." Journal of Geophysical Research: Planets **109**(E9).

Fenton, H. J. (1884). "Oxidative properties of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> system and its application." Journal of the Chemical society **65**: 889-899.

Fleischer, I., J. Brückner, C. Schröder, W. Farrand, E. Tréguier, R. V. Morris, G. Klingelhöfer, K. Herkenhoff, D. Mittlefehldt, J. Ashley, M. Golombek, J. R. Johnson, B. Jolliff, S. W. Squyres, C. Weitz, R. Gellert, P. A. d. Souza and B. A. Cohen (2010). "Mineralogy and chemistry of cobbles at Meridiani Planum, Mars, investigated by the Mars Exploration Rover Opportunity." Journal of Geophysical Research: Planets **115**(E7).

Fleury, B., N. Carrasco, M. Millan, L. Vettier and C. Szopa (2017). "Organic chemistry in a CO<sub>2</sub> rich early Earth atmosphere." Earth and Planetary Science Letters **479**: 34-42.

Florián, J. and V. Hrouda (1993). "Scaled quantum mechanical force fields and vibrational spectra of solid state nucleic acid constituents V: thymine and uracil." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **49**(7): 921-938.

Flynn, G. J. (1996). "The Delivery of Organic Matter from Asteroids and Comets to the Early Surface of Mars." *Earth Moon and Planets* **72**: 469-474.

Flynn, G. J. and D. S. McKay (1990). "An assessment of the meteoritic contribution to the Martian soil." *Journal of Geophysical Research* **95**: 14497-14509.

Forget, F., F. Hourdin, R. Fournier, C. Hourdin and O. Talagrand (1999). "Improved general circulation models of the Martian atmosphere from the surface to above 80 km." *Journal of Geophysical Research: Planets* **104**(E10): 24155-24175.

Formisano, V., S. Atreya, T. Encrenaz, N. Ignatiev and M. Giuranna (2004). "Detection of Methane in the Atmosphere of Mars." *Science* **306**: 1758-1761.

Fornaro, T., A. Boosman, J. R. Brucato, I. L. ten Kate, S. Siljeström, G. Poggiali, A. Steele and R. M. Hazen (2018). "UV irradiation of biomarkers adsorbed on minerals under Martian-like conditions: Hints for life detection on Mars." *Icarus* **313**: 38-60.

François, P., C. Szopa, A. Buch, P. Coll, A. C. McAdam, P. R. Mahaffy, C. Freissinet, D. P. Glavin, R. Navarro-Gonzalez and M. Cabane (2016). "Magnesium sulfate as a key mineral for the detection of organic molecules on Mars using pyrolysis." *Journal of Geophysical Research: Planets* **121**(1): 61-74.

Franz, H. B., A. C. McAdam, D. W. Ming, C. Freissinet, P. R. Mahaffy, D. L. Eldridge, W. W. Fischer, J. P. Grotzinger, C. H. House, J. A. Hurowitz, S. M. McLennan, S. P. Schwenzer, D. T. Vaniman, P. D. Archer Jr, S. K. Atreya, P. G. Conrad, J. W. Duttin Iii, J. L. Eigenbrode, K. A. Farley, D. P. Glavin, S. S. Johnson, C. A. Knudson, R. V. Morris, R. Navarro-González, A. A. Pavlov, R. Plummer, E. B. Rampe, J. C. Stern, A. Steele, R. E. Summons and B. Sutter (2017). "Large sulfur isotope fractionations in Martian sediments at Gale crater." *Nature Geoscience* **10**: 658.

Fray, N., A. Bardyn, H. Cottin, K. Altwegg, D. Baklouti, C. Briois, L. Colangeli, C. Engrand, H. Fischer, A. Glasmachers, E. Grün, G. Haerendel, H. Henkel, H. Höfner, K. Hornung, E. K. Jessberger, A. Koch, H. Krüger, Y. Langevin, H. Lehto, K. Lehto, L. Le Roy, S. Merouane, P. Modica, F.-R. Orthous-Daunay, J. Paquette, F. Raulin, J. Rynö, R. Schulz, J. Silén, S. Siljeström, W. Steiger, O. Stenzel, T. Stephan, L. Thirkell, R. Thomas, K. Torkar, K. Varmuza, K.-P. Wanczek, B. Zaprudin, J. Kissel and M. Hilchenbach (2016). "High-molecular-weight organic matter in the particles of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko." *Nature* **538**: 72-74.

Freissinet, C., D. Glavin, P. Mahaffy, K. E. Miller, J. Eigenbrode, R. E. Summons, A. E. Brunner, A. Buch, C. Szopa, P. D. Archer, H. B. Franz, A. Sudhir, W. Brinckerhoff, M. Cabane, P. Coll, P. Conrad, D. Des Marais, J. Dworkin, A. Fairén and R. G. Dlr Collaborator (2015). *Organic molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale Crater, Mars.*

Furukawa, Y., H. Nakazawa, T. Sekine, T. Kobayashi and T. Kakegawa (2015). "Nucleobase and amino acid formation through impacts of meteorites on the early ocean." *Earth and Planetary Science Letters* **429**: 216-222.

Furukawa, Y., T. Samejima, H. Nakazawa and T. Kakegawa (2014). "Experimental investigation of reduced volatile formation by high-temperature interactions among meteorite constituent materials, water, and nitrogen." *Icarus* **231**: 77-82.

Furukawa, Y., T. Sekine, M. Oba, T. Kakegawa and H. Nakazawa (2008). "Biomolecule formation by oceanic impacts on early Earth." *Nature Geoscience* **2**: 62.

Gaillard, F. and B. Scaillet (2009). "The sulfur content of volcanic gases on Mars." Earth and Planetary Science Letters **279**(1): 34-43.

Gargaud, M. (2003). Les traces du vivant.

Gargaud, M., H. Martin, P. Lopez-Garcia, T. Montmerle and R. Pascal (2009). Le Soleil, la Terre... la vie : la quête des origines. Paris, France, Belin.

Gendrin, A., N. Mangold, J.-P. Bibring, Y. Langevin, B. Gondet, F. Poulet, G. Bonello, C. Quantin, J. Mustard, R. Arvidson and S. LeMouélic (2005). "Sulfates in Martian Layered Terrains: The OMEGA/Mars Express View." Science **307**(5715): 1587-1591.

Gerakines, P. A. and R. L. Hudson (2013). "Glycine's Radiolytic Destruction in Ices: First in situ Laboratory Measurements for Mars." Astrobiology **13**(7): 647-655.

Glavin, D. P. and J. P. Dworkin (2009). "Enrichment of the amino acid -isovaline by aqueous alteration on CI and CM meteorite parent bodies." Proceedings of the National Academy of Sciences **106**(14): 5487-5492.

Glavin, D. P., C. Freissinet, K. E. Miller, J. L. Eigenbrode, A. E. Brunner, A. Buch, B. Sutter, P. D. Archer, S. K. Atreya, W. B. Brinckerhoff, M. Cabane, P. Coll, P. G. Conrad, D. Coscia, J. P. Dworkin, H. B. Franz, J. P. Grotzinger, L. A. Leshin, M. G. Martin, C. McKay, D. W. Ming, R. Navarro-González, A. Pavlov, A. Steele, R. E. Summons, C. Szopa, S. Teinturier and P. R. Mahaffy (2013). "Evidence for perchlorates and the origin of chlorinated hydrocarbons detected by SAM at the Rocknest aeolian deposit in Gale Crater." Journal of Geophysical Research: Planets **118**(10): 1955-1973.

Góbi, S., M. J. Abplanalp and R. Kaiser (2016). Effect of Perchlorates on Electron Radiolysis of Glycine with Application to Mars.

Góbi, S., L. Zhao, B. Xu, U. Ablikim, M. Ahmed and R. I. Kaiser (2018). "A vacuum ultraviolet photoionization study on the thermal decomposition of ammonium perchlorate." Chemical Physics Letters **691**: 250-257.

Goesmann, F., H. Rosenbauer, J. H. Bredehöft, M. Cabane, P. Ehrenfreund, T. Gautier, C. Giri, H. Krüger, L. Le Roy, A. J. MacDermott, S. McKenna-Lawlor, U. J. Meierhenrich, G. M. M. Caro, F. Raulin, R. Roll, A. Steele, H. Steininger, R. Sternberg, C. Szopa, W. Thiemann and S. Ulamec (2015). "Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry." Science **349**(6247).

Goldman, N., E. J. Reed, L. E. Fried, I. F. William Kuo and A. Maiti (2010). "Synthesis of glycine-containing complexes in impacts of comets on early Earth." Nature Chemistry **2**: 949.

Gomes, R., H. F. Levison, K. Tsiganis and A. Morbidelli (2005). "Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets." Nature **435**: 466.

Gomez-Elvira, J., C. Armiens, I. Carrasco, M. Genzer, F. Gómez, A.-M. Harri, R. Haberle, H. Kahanpää, M. A. Hahre, O. Kempainen, A. Lepinette, J. Martinez-Frias, F. J. Martín-Torres, M. Mishna, L. Mora, C. Newman, S. Navarro Lopez, M. de Pablo, V. Peinado and M.-P. Zorzano (2013). Rover Environmental Monitoring Station. Overview of First 100 Sols on Mars.

Gómez-Elvira, J., C. Armiens, L. Castañer, M. Domínguez, M. Genzer, F. Gómez, R. Haberle, A.-M. Harri, V. Jiménez, H. Kahanpää, L. Kowalski, A. Lepinette, J. Martín, J. Martínez-Frías, I. McEwan, L. Mora, J. Moreno, S. Navarro, M. A. d. Pablo, V. Peinado, A. Peña, J. Polkko, M. Ramos, N. O. Renno, J. Ricart, M. Richardson, J. Rodríguez-Manfredi, J. R. Sebastián, J. Serrano, M. d. I. T. Juárez, J. T. Torrero, R. Urquí, L. Vázquez, T. Velasco, J. Verdasca, M.-P. Zorzano and J. Martín-Torres (2012). "REMS: The Environmental Sensor Suite for the Mars Science Laboratory Rover." Space Science Reviews **170**(1-4): 583-640.

Goryl, M., L. Marynowski, J. J. Brocks, I. Bobrovskiy and A. Derkowski (2018). "Exceptional preservation of hopanoid and steroid biomarkers in Ediacaran sedimentary rocks of the East European Craton." *Precambrian Research* **316**: 38-47.

Gounelle, M. (2017). *Une belle histoire des météorites.*

Gounelle, M., S. Pavel and A. B. Philip (2006). "The orbit and atmospheric trajectory of the Orgueil meteorite from historical records." *Meteoritics & Planetary Science* **41**(1): 135-150.

Greeley, R. and B. D. Schneid (1991). "Magma Generation on Mars: Amounts, Rates, and Comparisons with Earth, Moon, and Venus." *Science* **254**(5034): 996-998.

Grotzinger, J. P., D. Y. Sumner, L. C. Kah, K. Stack, S. Gupta, L. Edgar, D. Rubin, K. Lewis, J. Schieber, N. Mangold, R. Milliken, P. G. Conrad, D. DesMarais, J. Farmer, K. Siebach, F. Calef, J. Hurowitz, S. M. McLennan, D. Ming, D. Vaniman, J. Crisp, A. Vasavada, K. S. Edgett, M. Malin, D. Blake, R. Gellert, P. Mahaffy, R. C. Wiens, S. Maurice, J. A. Grant, S. Wilson, R. C. Anderson, L. Beegle, R. Arvidson, B. Hallet, R. S. Sletten, M. Rice, J. Bell, J. Griffes, B. Ehlmann, R. B. Anderson, T. F. Bristow, W. E. Dietrich, G. Dromart, J. Eigenbrode, A. Fraeman, C. Hardgrove, K. Herkenhoff, L. Jandura, G. Kocurek, S. Lee, L. A. Leshin, R. Leveille, D. Limonadi, J. Maki, S. McCloskey, M. Meyer, M. Minitti, H. Newsom, D. Oehler, A. Okon, M. Palucis, T. Parker, S. Rowland, M. Schmidt, S. Squyres, A. Steele, E. Stolper, R. Summons, A. Treiman, R. Williams, A. Yingst and M. S. Team (2014). "A Habitable Fluvio-Lacustrine Environment at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars." *Science* **343**(6169).

Guan, Y.-H., J. Ma, X.-C. Li, J.-Y. Fang and L.-W. Chen (2011). "Influence of pH on the Formation of Sulfate and Hydroxyl Radicals in the UV/Peroxymonosulfate System." *Environmental Science & Technology* **45**(21): 9308-9314.

Haberle, R. M., Clancy, R. T., Forget, F., Smith, M. D., Zurek, R. W. (2017). *The Atmosphere and Climate of Mars.* Cambridge, Cambridge University Press.

Hahn, J. H., R. Zenobi, J. L. Bada and R. N. Zare (1988). "Application of Two-Step Laser Mass Spectrometry to Cosmogeochimistry: Direct Analysis of Meteorites." *Science* **239**: 1523-1525.

Hartmann, W. K. and G. Neukum (2001). "Cratering Chronology and the Evolution of Mars." *Space Science Reviews* **96**: 165-194.

Hauck, S. A. and R. J. Phillips (2002). "Thermal and crustal evolution of Mars." *Journal of Geophysical Research: Planets* **107**(E7): 6-1-6-19.

Hayes, J. M., R. Takigiku, R. Ocampo, H. J. Callot and P. Albrecht (1987). "Isotopic compositions and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel shale." *Nature* **329**: 48.

Head, J. W., D. R. Marchant and G. J. Ghatan (2004). "Glacial deposits on the rim of a Hesperian-Amazonian outflow channel source trough: Mangala Valles, Mars." *Geophysical Research Letters* **31**(10).

Hecht, M. H., S. P. Kounaves, R. C. Quinn, S. J. West, S. M. M. Young, D. W. Ming, D. C. Catling, B. C. Clark, W. V. Boynton, J. Hoffman, L. P. DeFlores, K. Gospodinova, J. Kapit and P. H. Smith (2009). "Detection of Perchlorate and the Soluble Chemistry of Martian Soil at the Phoenix Lander Site." *Science* **325**(5936): 64-67.

Hedges, S. B. (2002). "The origin and evolution of model organisms." *Nature Reviews Genetics* **3**: 838.

Herbst, E. and E. F. v. Dishoeck (2009). "Complex Organic Interstellar Molecules." *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **47**(1): 427-480.

Hickman-Lewis, K., B. Cavalazzi, F. Foucher and F. Westall (2018). "Most ancient evidence for life in the Barberton greenstone belt: Microbial mats and biofabrics of the ~3.47 Ga Middle Marker horizon." *Precambrian Research* **312**: 45-67.

Hintze, P. E., C. R. Buhler, A. C. Schuerger, L. M. Calle and C. I. Calle (2010). "Alteration of five organic compounds by glow discharge plasma and UV light under simulated Mars conditions." *Icarus* **208**(2): 749-757.

Iribarne, J. V. and B. A. Thomson (1976). "On the evaporation of small ions from charged droplets." *The Journal of Chemical Physics* **64**(6): 2287-2294.

J. R. Johnson, J. F. B., O. Gasnault, S. Le Mouelic, W. Rapin, J. Bridges, D. F. Wellington (2014). "First Iron Meteorites Observed By the Mars Science Laboratory (MSL) Rover Curiosity." *American Geophysical Union, Fall Meeting 2014*: abstract id.P51E-3989.

Jacobson, S. A., A. Morbidelli, S. N. Raymond, D. P. O'Brien, K. J. Walsh and D. C. Rubie (2014). "Highly siderophile elements in Earth's mantle as a clock for the Moon-forming impact." *Nature* **508**: 84.

Jakosky, B. M., M. Slipski, M. Benna, P. Mahaffy, M. Elrod, R. Yelle, S. Stone and N. Alsaeed (2017). "Mars' atmospheric history derived from upper-atmosphere measurements of  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ." *Science* **355**(6332): 1408-1410.

Johnson, A. P. and L. M. Pratt (2010). "Metal-catalyzed degradation and racemization of amino acids in iron sulfate brines under simulated martian surface conditions." *Icarus* **207**(1): 124-132.

Jouannic, G., J. Gargani, F. Costard, G. G. Ori, C. Marmo, F. Schmidt and A. Lucas (2012). "Morphological and mechanical characterization of gullies in a periglacial environment: The case of the Russell crater dune (Mars)." *Planetary and Space Science* **71**(1): 38-54.

Kadish, S. J., J. W. Head, J. L. Fastook and D. R. Marchant (2014). "Middle to Late Amazonian tropical mountain glaciers on Mars: The ages of the Tharsis Montes fan-shaped deposits." *Planetary and Space Science* **91**: 52-59.

Kadish, S. J., J. W. Head, R. L. Parsons and D. R. Marchant (2008). "The Ascraeus Mons fan-shaped deposit: Volcano-ice interactions and the climatic implications of cold-based tropical mountain glaciation." *Icarus* **197**(1): 84-109.

Kasting, J. F., M. T. Howard, K. Wallmann, J. Veizer, G. Shields and J. Jaffrés (2006). "Paleoclimates, ocean depth, and the oxygen isotopic composition of seawater." *Earth and Planetary Science Letters* **252**(1): 82-93.

Kelley, D. S., J. A. Karson, G. L. Früh-Green, D. R. Yoerger, T. M. Shank, D. A. Butterfield, J. M. Hayes, M. O. Schrenk, E. J. Olson, G. Proskurowski, M. Jakuba, A. Bradley, B. Larson, K. Ludwig, D. Glickson, K. Buckman, A. S. Bradley, W. J. Brazelton, K. Roe, M. J. Elend, A. Delacour, S. M. Bernasconi, M. D. Lilley, J. A. Baross, R. E. Summons and S. P. Sylva (2005). "A Serpentinite-Hosted Ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field." *Science* **307**(5714): 1428-1434.

Kennedy, M. J., D. R. Pevear and R. J. Hill (2002). "Mineral Surface Control of Organic Carbon in Black Shale." *Science* **295**(5555): 657-660.

Kissel, J., D. E. Brownlee, K. Büchler, B. C. Clark, H. Fechtig, E. Grün, K. Hornung, E. B. Igenbergs, E. K. Jessberger, F. R. Krueger, H. Kuczera, J. A. M. McDonnell, G. M. Morfill, J. Rahe, G. H. Schwehm, Z. Sekanina, N. G. Utterback, H. J. völk and H. A. Zook (1986). "Composition of comet Halley dust particles from Giotto observations." *Nature* **321**: 336.

Kite, E. S., J.-P. Williams, A. Lucas and O. Aharonson (2014). "Low palaeopressure of the martian atmosphere estimated from the size distribution of ancient craters." *Nature Geoscience* **7**: 335.

Kleinböhl, A., J. T. Schofield, D. M. M. Kass, W. A. A. Abdou, C. R. R. Backus, B. Sen, J. H. Shirley, W. G. Lawson, M. I. Richardson, F. W. Taylor, N. A. Teanby and D. M. McCleese (2009). "Mars Climate Sounder limb profile retrieval of atmospheric temperature, pressure, and dust and water ice opacity." *Journal of Geophysical Research: Planets* **114**(E10).

Koeppen, W. C. and V. E. Hamilton (2008). Global distribution, composition, and abundance of olivine on the surface of Mars from thermal infrared data.

Kolb, V. (2009). Oxidation of organic materials with perchlorates: Relevance to the chemistry on the Martian surface.

Konn, C., J. L. Charlou, J. P. Donval, N. G. Holm, F. Dehairs and S. Bouillon (2009). "Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents." Chemical Geology **258**(3): 299-314.

Kopitzky, R., H. Grothe and H. Willner (2002). Chlorine Oxide Radicals ClO<sub>x</sub> (x=1-4) Studied by Matrix Isolation Spectroscopy.

Kounaves, S. P., N. A. Chaniotakis, V. F. Chevrier, B. L. Carrier, K. E. Folds, V. M. Hansen, K. M. McElhoney, G. D. O'Neil and A. W. Weber (2014). "Identification of the perchlorate parent salts at the Phoenix Mars landing site and possible implications." Icarus **232**: 226-231.

Kuhn, W. R. and S. K. Atreya (1979). "Solar radiation incident on the Martian surface." Journal of Molecular Evolution **14**: 57-64.

Kurosawa, K., S. Sugita, K. Ishibashi, S. Hasegawa, Y. Sekine, N. O. Ogawa, T. Kadono, S. Ohno, N. Ohkouchi, Y. Nagaoka and T. Matsui (2013). "Hydrogen Cyanide Production due to Mid-Size Impacts in a Redox-Neutral N<sub>2</sub>-Rich Atmosphere." Origins of Life and Evolution of Biospheres **43**(3): 221-245.

Kvenvolden, K., J. Lawless, K. Pering, E. Peterson, J. Flores, C. Ponnampereuma, I. R. Kaplan and C. Moore (1970). "Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite." Nature **228**: 923-926.

Kwok, S. (2015). "Organic Compounds in Circumstellar and Interstellar Environments." Origins of Life and Evolution of Biospheres **45**(1-2): 113-121.

Lammer, H., E. Chassefière, Ö. Karatekin, A. Morschhauser, P. B. Niles, O. Mousis, P. Odert, U. V. Möstl, D. Breuer, V. Dehant, M. Grott, H. Gröller, E. Hauber and L. B. S. Pham (2013). "Outgassing History and Escape of the Martian Atmosphere and Water Inventory." Space Science Reviews **174**(1-4): 113-154.

Langevin, Y., F. Poulet, J.-P. Bibring and B. Gondet (2005). "Sulfates in the North Polar Region of Mars Detected by OMEGA/Mars Express." Science **307**: 1584-1586.

Lasne, J., A. Noblet, C. Szopa, R. Navarro-González, M. Cabane, O. Poch, F. Stalport, P. François, S. K. Atreya and P. Coll (2016). "Oxidants at the Surface of Mars: A Review in Light of Recent Exploration Results." Astrobiology **16**(12): 977-996.

Lavikainen, L. (2016). The structure and surfaces of 2:1 phyllosilicate clay minerals, University of Eastern Finland.

Leś, A., L. Adamowicz, M. J. Nowak and L. Lapinski (1992). "The infrared spectra of matrix isolated uracil and thymine: An assignment based on new theoretical calculations." Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy **48**(10): 1385-1395.

Levin, G. V. and P. A. Straat (1976). "Labeled release - an experiment in radiorespirometry." Origins of Life **7**: 293-311.

Levin, G. V. and P. A. Straat (1976). "Viking labeled release biology experiment - Interim results." Science **194**: 1322-1329.

Levin, G. V. and P. A. Straat (1981). "A search for a nonbiological explanation of the Viking Labeled Release life detection experiment." Icarus **45**: 494-516.

Levison, H. F., L. Dones, C. R. Chapman, S. A. Stern, M. J. Duncan and K. Zahnle (2001). "Could the Lunar "Late Heavy Bombardment" Have Been Triggered by the Formation of Uranus and Neptune?" Icarus **151**(2): 286-306.

Lippert, E. (1960). "The Strengths of Chemical Bonds, von T. L. Cottrell. Butterworths Publications Ltd., London 1958. 2. Aufl., X, 317 S., geb.t—/32/—." Angewandte Chemie **72**(16): 602-602.

Lowenstam, H. and E. Goldberg (1974). "The Sea." Ed. (Wiley, New York) 5: 715.

Luo, W., X. Cang and A. D. Howard (2017). "New Martian valley network volume estimate consistent with ancient ocean and warm and wet climate." Nature Communications 8: 15766.

Mahaffy, P., C. R. Webster, A. Sudhir, H. Franz, M. Wong, P. Conrad, D. Harpold, J. J. Jones, L. A. Leshin, H. Manning, T. Owen, R. O. Pepin, S. Squyres, M. Trainer, M. S. L. Science Team, O. Kempainen, N. Bridges, J. R. Johnson, M. Minitti and Vaniman (2013). Abundance and Isotopic Composition of Gases in the Martian Atmosphere from the Curiosity Rover.

Mahaffy, P. R., C. R. Webster, M. Cabane, P. G. Conrad, P. Coll, S. K. Atreya, R. Arvey, M. Barciniak, M. Benna, L. Bleacher, W. B. Brinckerhoff, J. L. Eigenbrode, D. Carignan, M. Cascia, R. A. Chalmers, J. P. Dworkin, T. Errigo, P. Everson, H. Franz, R. Farley, S. Feng, G. Frazier, C. Freissinet, D. P. Glavin, D. N. Harpold, D. Hawk, V. Holmes, C. S. Johnson, A. Jones, P. Jordan, J. Kellogg, J. Lewis, E. Lyness, C. A. Malespin, D. K. Martin, J. Maurer, A. C. McAdam, D. McLennan, T. J. Nolan, M. Noriega, A. A. Pavlov, B. Prats, E. Raaen, O. Sheinman, D. Sheppard, J. Smith, J. C. Stern, F. Tan, M. Trainer, D. W. Ming, R. V. Morris, J. Jones, C. Gundersen, A. Steele, J. Wray, O. Botta, L. A. Leshin, T. Owen, S. Battel, B. M. Jakosky, H. Manning, S. Squyres, R. Navarro-González, C. P. McKay, F. Raulin, R. Sternberg, A. Buch, P. Sorensen, R. Kline-Schoder, D. Coscia, C. Szopa, S. Teinturier, C. Baffes, J. Feldman, G. Flesch, S. Forouhar, R. Garcia, D. Keymeulen, S. Woodward, B. P. Block, K. Arnett, R. Miller, C. Edmonson, S. Gorevan and E. Mumm (2012). "The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite." Space Science Reviews 170(1): 401-478.

Malin, M. C. and K. S. Edgett (2000). "Evidence for Recent Groundwater Seepage and Surface Runoff on Mars." Science 288(5475): 2330-2335.

Marinova, M. M., O. Aharonson and E. Asphaug (2008). "Mega-impact formation of the Mars hemispheric dichotomy." Nature 453: 1216.

Martín-Torres, F. J., M.-P. Zorzano, P. Valentín-Serrano, A.-M. Harri, M. Genzer, O. Kempainen, E. G. Rivera-Valentin, I. Jun, J. Wray, M. Bo Madsen, W. Goetz, A. S. McEwen, C. Hardgrove, N. Renno, V. F. Chevrier, M. Mischna, R. Navarro-González, J. Martínez-Frías, P. Conrad, T. McConnochie, C. Cockell, G. Berger, A. R. Vasavada, D. Sumner and D. Vaniman (2015). "Transient liquid water and water activity at Gale crater on Mars." Nature Geoscience 8: 357.

Martins, Z., O. Botta, M. Fogel, M. Sephton, D. Glavin and J. Watson (2009). Extraterrestrial Nucleobases in the Murchison Meteorite.

Martins, Z., O. Botta, M. L. Fogele, M. A. Sephton, D. P. Glavin, J. S. Watson, J. P. Dworkin, A. W. Schwartz, P. Ehrenfreund and (2008). "Extraterrestrial nucleobases in the Murchison meteorite." Earth and Planetary Science Letters 270: 130-136.

Martins, Z., M. C. Price, N. Goldman, M. A. Sephton and M. J. Burchell (2013). "Shock synthesis of amino acids from impacting cometary and icy planet surface analogues." Nature Geoscience 6: 1045.

Marzo, G. A., A. F. Davila, L. L. Tornabene, J. M. Dohm, A. G. Fairén, C. Gross, T. Kneissl, J. L. Bishop, T. L. Roush and C. P. McKay (2010). "Evidence for Hesperian impact-induced hydrothermalism on Mars." Icarus 208(2): 667-683.

McCollom, T. M. and J. S. Seewald (2006). "Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions." Earth and Planetary Science Letters 243: 74-84.

McEwen, A. S., B. S. Preblich, E. P. Turtle, N. A. Artemieva, M. P. Golombek, M. Hurst, R. L. Kirk, D. M. Burr and P. R. Christensen (2005). "The rayed crater Zunil and interpretations of small impact craters on Mars." Icarus 176(2): 351-381.

McNamara, M. E., P. J. Orr, S. L. Kearns, L. Alcalá, P. Anadón and E. Peñalver-Mollá (2006). "High-fidelity organic preservation of bone marrow in ca. 10 Ma amphibians." Geology **34**(8): 641-644.

Meunier, A. (2000). Argiles, Gordon Breach Edition.

Michalski, J. R., J. Cuadros, J. L. Bishop, M. Darby Dyar, V. Dekov and S. Fiore (2015). "Constraints on the crystal-chemistry of Fe/Mg-rich smectitic clays on Mars and links to global alteration trends." Earth and Planetary Science Letters **427**: 215-225.

Millan, M., C. Szopa, A. Buch, I. Belmahdi, D. P. Glavin, C. Freissinet, J. L. Eigenbrode, P. D. Archer, Jr., B. Sutter and P. Mahaffy (2017). "Influence of Oxychlorine Phases During the Pyrolysis of Organic Molecules: Implications for the Quest of Organics on Mars with the SAM Experiment Onboard the Curiosity Rover." Lunar and planetary science and exploration.

Miller, S. L. (1953). "A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions." Science **117**: 528-529.

Ming, D. W., P. D. Archer, D. P. Glavin, J. L. Eigenbrode, H. B. Franz, B. Sutter, A. E. Brunner, J. C. Stern, C. Freissinet, A. C. McAdam, P. R. Mahaffy, M. Cabane, P. Coll, J. L. Campbell, S. K. Atreya, P. B. Niles, J. F. Bell, D. L. Bish, W. B. Brinckerhoff, A. Buch, P. G. Conrad, D. J. Des Marais, B. L. Ehlmann, A. G. Fairén, K. Farley, G. J. Flesch, P. Francois, R. Gellert, J. A. Grant, J. P. Grotzinger, S. Gupta, K. E. Herkenhoff, J. A. Hurowitz, L. A. Leshin, K. W. Lewis, S. M. McLennan, K. E. Miller, J. Moersch, R. V. Morris, R. Navarro-González, A. A. Pavlov, G. M. Perrett, I. Pradler, S. W. Squyres, R. E. Summons, A. Steele, E. M. Stolper, D. Y. Sumner, C. Szopa, S. Teinturier, M. G. Trainer, A. H. Treiman, D. T. Vaniman, A. R. Vasavada, C. R. Webster, J. J. Wray and R. A. Yingst (2014). "Volatile and Organic Compositions of Sedimentary Rocks in Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars." Science **343**(6169).

Ming, D. W., H. V. Lauer, P. D. Archer, B. Sutter, D. C. Golden, R. V. Morris, P. Niles and W. Boynton (2009). Combustion of Organic Molecules by the Thermal Decomposition of Perchlorate Salts: Implications for Organics at the Mars Phoenix Scout Landing Site.

Morris, R. V., D. T. Vaniman, D. F. Blake, R. Gellert, S. J. Chipera, E. B. Rampe, D. W. Ming, S. M. Morrison, R. T. Downs, A. H. Treiman, A. S. Yen, J. P. Grotzinger, C. N. Achilles, T. F. Bristow, J. A. Crisp, D. J. Des Marais, J. D. Farmer, K. V. Fendrich, J. Frydenvang, T. G. Graff, J.-M. Morookian, E. M. Stolper and S. P. Schwenzer (2016). "Silicic volcanism on Mars evidenced by tridymite in high-SiO<sub>2</sub> sedimentary rock at Gale crater." Proceedings of the National Academy of Sciences **113**(26): 7071-7076.

Mouginot, J., A. Pommerol, P. Beck, W. Kofman and S. M. Clifford (2012). "Dielectric map of the Martian northern hemisphere and the nature of plain filling materials." Geophysical Research Letters **39**(2).

Mumma, M. J., G. L. Villanueva, R. E. Novak, T. Hewagama, B. P. Bonev, M. A. DiSanti, A. M. Mandell and M. D. Smith (2009). "Strong Release of Methane on Mars in Northern Summer 2003." Science **323**: 1041-.

Mustard, J. F., S. L. Murchie, S. M. Pelkey, B. L. Ehlmann, R. E. Milliken, J. A. Grant, J. P. Bibring, F. Poulet, J. Bishop, E. N. Dobreá, L. Roach, F. Seelos, R. E. Arvidson, S. Wiseman, R. Green, C. Hash, D. Humm, E. Malaret, J. A. McGovern, K. Seelos, T. Clancy, R. Clark, D. D. Marais, N. Izenberg, A. Knudson, Y. Langevin, T. Martin, P. McGuire, R. Morris, M. Robinson, T. Roush, M. Smith, G. Swayze, H. Taylor, T. Titus and M. Wolff (2008). "Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument." Nature **454**: 305.

Nam, I., H. G. Nam and R. N. Zare (2018). "Abiotic synthesis of purine and pyrimidine ribonucleosides in aqueous microdroplets." Proceedings of the National Academy of Sciences **115**(1): 36-40.

Naraoka, H., A. Shimoyama, M. Komiya, H. Yamamoto and K. Harada (1988). "Hydrocarbons in the Yamato-791198 Carbonaceous Chondrite from Antarctica." Chemistry Letters **17**(5): 831-834.

Navarro-González, R., F. A. Rainey, P. Molina, D. R. Bagaley, B. J. Hollen, J. de la Rosa, A. M. Small, R. C. Quinn, F. J. Grunthaler, L. Cáceres, B. Gomez-Silva and C. P. McKay (2003). "Mars-Like Soils in the Atacama Desert, Chile, and the Dry Limit of Microbial Life." Science **302**(5647): 1018-1021.

Navarro-González, R., E. Vargas, J. de la Rosa, A. C. Raga and C. P. McKay (2010). "Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars." Journal of Geophysical Research (Planets) **115**: 12010.

Neumann, G. A., M. T. Zuber, M. A. Wieczorek, P. J. McGovern, F. G. Lemoine and D. E. Smith (2004). "Crustal structure of Mars from gravity and topography." Journal of Geophysical Research: Planets **109**(E8).

Nimmo, F., S. D. Hart, D. G. Korycansky and C. B. Agnor (2008). "Implications of an impact origin for the martian hemispheric dichotomy." Nature **453**: 1220.

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

Noblet, A., F. Stalport, Y. Y. Guan, O. Poch, P. Coll, C. Szopa, M. g. Cloix, F. d. r. Macari, F. Raulin, D. Chaput and H. Cottin (2012). "The PROCESS Experiment: Amino and Carboxylic Acids Under Mars-Like Surface UV Radiation Conditions in Low-Earth Orbit." Astrobiology **12**: 436-444.

Norman, M. D., R. A. Duncan and J. J. Huard (2006). "Identifying impact events within the lunar cataclysm from <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar ages and compositions of Apollo 16 impact melt rocks." Geochimica et Cosmochimica Acta **70**(24): 6032-6049.

Nuevo, M., Y. J. Chen, W. J. Hu, J. M. Qiu, S. R. Wu, H. S. Fung, C. C. Chu, T. S. Yih, W. H. Ip and C. Y. Wu (2014). "Irradiation of pyrimidine in pure H<sub>2</sub>O ice with high-energy ultraviolet photons." Astrobiology **14**(2): 119-131.

Nuevo, M., S. Milam and S. A. Sandford (2012). Nucleobases and Prebiotic Molecules in Organic Residues Produced from the Ultraviolet Photo-Irradiation of Pyrimidine in NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub> Ices.

Nuevo, M., S. N. Milam, S. A. Sandford, J. E. Elsila and J. P. Dworkin (2009). "Formation of Uracil from the Ultraviolet Photo-Irradiation of Pyrimidine in Pure H<sub>2</sub>O Ices." Astrobiology **9**(7): 683-695.

Nyquist, L. E., D. D. Bogard, C.-Y. Shih, A. Greshake, D. Stöffler and O. Eugster (2001). "Ages and Geologic Histories of Martian Meteorites." Space Science Reviews **96**(1): 105-164.

O. Gough, D. (1981). Solar Interior Structure and Luminosity Variations.

O'Malley, C. E., W. I. Ausich and Y.-P. Chin (2014). "Isolation and characterization of the earliest taxon-specific organic molecules (Mississippian, Crinoidea): REPLY." Geology **42**(3): e322-e322.

Oro, J. and G. Holzer (1979). "The Photolytic Degradation and Oxidation of Organic Compounds Under Simulated Martian Conditions." Journal of Molecular Evolution **14**: 153-160.

Oró, J. and G. Holzer (1979). The effects of ultraviolet light on the degradation of organic compounds: A possible explanation for the absence of organic matter on Mars. Life Sciences and Space Research, Pergamon: 77-86.

Orosei, R., S. E. Lauro, E. Pettinelli, A. Cicchetti, M. Coradini, B. Cosciotti, F. Di Paolo, E. Flamini, E. Mattei, M. Pajola, F. Soldovieri, M. Cartacci, F. Cassenti, A. Frigeri, S. Giuppi, R. Martufi, A. Masdea, G. Mitri, C. Nenna, R. Noschese, M. Restano and R. Seu (2018). "Radar evidence of subglacial liquid water on Mars." Science.

Osinski, G. R., L. L. Tornabene, N. R. Banerjee, C. S. Cockell, R. Flemming, M. R. M. Izawa, J. McCutcheon, J. Parnell, L. J. Preston, A. E. Pickersgill, A. Pontefract, H. M. Sapers and G. Southam (2013). "Impact-generated hydrothermal systems on Earth and Mars." Icarus **224**(2): 347-363.

Owen, T., K. Biemann, D. R. Rushneck, J. E. Biller, D. W. Howarth, and A. L. Lafleur (1977). "The composition of the atmosphere at the surface of Mars." Journal of Geophysical Research **82**(28): 4635-4639.

Parker, D. R. (2009). Perchlorate in the environment: The emerging emphasis on natural occurrence.

Parkinson, W. H. and K. Yoshino (2003). "Absorption cross-section measurements of water vapor in the wavelength region 181–199 nm." Chemical Physics **294**(1): 31-35.

Pasquon, K., J. Gargani, M. Massé and S. J. Conway (2016). "Present-day formation and seasonal evolution of linear dune gullies on Mars." Icarus **274**: 195-210.

Patel, M. R., J. C. Zarnecki and D. C. Catling (2002). "Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor." Planetary and Space Science **50**: 915-927.

Paul Knauth, L. and D. R. Lowe (2003). High Archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of cherts in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup, South Africa.

Pavlov, A. A., G. Vasilyev, V. M. Ostryakov, A. K. Pavlov and P. Mahaffy (2012). "Degradation of the organic molecules in the shallow subsurface of Mars due to irradiation by cosmic rays." Geophysical Research Letters **39**(13).

Pering, K. L. and C. Ponnampertuma (1971). "Aromatic Hydrocarbons in the Murchison Meteorite." Science **173**(3993): 237-239.

Perron, J. T., J. X. Mitrovica, M. Manga, I. Matsuyama and M. A. Richards (2007). "Evidence for an ancient martian ocean in the topography of deformed shorelines." Nature **447**: 840-843.

Perun, S., A. L. Sobolewski and W. Domcke (2005). "Photostability of 9H-adenine: mechanisms of the radiationless deactivation of the lowest excited singlet states." Chemical Physics **313**: 107-112.

Pilorget, C. and F. Forget (2015). "Formation of gullies on Mars by debris flows triggered by CO<sub>2</sub> sublimation." Nature Geoscience **9**: 65.

Pizzarello, S., G. W. Cooper and G. J. Flynn (2006). "The Nature and Distribution of the Organic Material in Carbonaceous Chondrites and Interplanetary Dust Particles." Meteorites and the Early Solar System II: 625-651.

Pizzarello, S. and W. Holmes (2009). "Nitrogen-containing compounds in two CR2 meteorites: 15N composition, molecular distribution and precursor molecules." Geochimica et Cosmochimica Acta **73**(7): 2150-2162.

Poch, O. (2013). Recherche d'indices de vie ou d'habitabilité sur Mars : Simulation en laboratoire des processus d'évolution de molécules organiques à la surface de Mars. PhD, Université Paris Diderot, Paris 7.

Poch, O., M. Jaber, F. Stalport, S. Nowak, T. Georgelin, J.-F. Lambert, C. Szopa and P. Coll (2015). "Effect of Nontronite Smectite Clay on the Chemical Evolution of Several Organic Molecules under Simulated Martian Surface Ultraviolet Radiation Conditions." Astrobiology **15**: 221-237.

Poch, O., S. Kaci, F. Stalport, C. Szopa and P. Coll (2014). "Laboratory insights into the chemical and kinetic evolution of several organic molecules under simulated Mars surface UV radiation conditions." Icarus **242**: 50-63.

Poch, O., A. Noblet, F. Stalport, J. J. Correia, N. Grand, C. Szopa and P. Coll (2013). "Chemical evolution of organic molecules under Mars-like UV radiation conditions simulated in the laboratory with the "Mars organic molecule irradiation and evolution" (MOMIE) setup." Planetary and Space Science **85**: 188-197.

Poulet, F., J. P. Bibring, J. F. Mustard, A. Gendrin, N. Mangold, Y. Langevin, R. E. Arvidson, B. Gondet, C. Gomez and T. The Omega (2005). "Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate." Nature **438**: 623.

Priestley Toulmin III, A. K. Baird, B. C. Clark, K. Keil, H. J. Rose, R. P. Christian, P. H. Evans and W. C. Kelliher (1977). "Geochemical and mineralogical interpretation of the Viking inorganic chemical results." Journal of Geophysical Research **82**(28): 4625-4634.

Primm, K. M., R. V. Gough, V. F. Chevrier and M. A. Tolbert (2017). "Freezing of perchlorate and chloride brines under Mars-relevant conditions." Geochimica et Cosmochimica Acta **212**: 211-220.

Puget, J. L. and A. Léger (1989). "A New Component of the Interstellar Matter: Small Grains and Large Aromatic Molecules." Annual Review of Astronomy and Astrophysics **27**(1): 161-198.

Quantin, C., P. Allemand, N. Mangold and C. Delacourt (2004). "Ages of Valles Marineris (Mars) landslides and implications for canyon history." Icarus **172**(2): 555-572.

Quinn, R., H. F.H. Martucci, S. R. Miller, C. Bryson, F. J. Grunthaner and P. J. Grunthaner (2013). Perchlorate Radiolysis on Mars and the Origin of Martian Soil Reactivity.

Rabbow, E., P. Rettberg, A. Parpart, C. Panitz, W. Schulte, F. Molter, E. Jaramillo, R. Demets, P. Weiß and R. Willnecker (2017). "EXPOSE-R2: The Astrobiological ESA Mission on Board of the International Space Station." Frontiers in Microbiology **8**(1533).

Rampe, E. B., D. W. Ming, D. F. Blake, T. F. Bristow, S. J. Chipera, J. P. Grotzinger, R. V. Morris, S. M. Morrison, D. T. Vaniman, A. S. Yen, C. N. Achilles, P. I. Craig, D. J. Des Marais, R. T. Downs, J. D. Farmer, K. V. Fendrich, R. Gellert, R. M. Hazen, L. C. Kah, J. M. Morookian, T. S. Peretyazhko, P. Sarrazin, A. H. Treiman, J. A. Berger, J. Eigenbrode, A. G. Fairén, O. Forni, S. Gupta, J. A. Hurowitz, N. L. Lanza, M. E. Schmidt, K. Siebach, B. Sutter and L. M. Thompson (2017). "Mineralogy of an ancient lacustrine mudstone succession from the Murray formation, Gale crater, Mars." Earth and Planetary Science Letters **471**: 172-185.

Ricca, A., C. W. Bauschlicher and E. L. O. Bakes (2001). "A Computational Study of the Mechanisms for the Incorporation of a Nitrogen Atom into Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Titan Haze." Icarus **154**(2): 516-521.

Rishpon, A. B. (1979). "Smectite clays in Mars soil: Evidence for their presence and role in Viking biology experimental results." Journal of Molecular Evolution **14**(1-3): 133-152.

Robert, F. and M. Chaussidon (2006). "A palaeotemperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts." Nature **443**: 969.

Röling, W. F. M., J. W. Aerts, C. H. L. Patty, I. L. ten Kate, P. Ehrenfreund and S. O. L. Direito (2015). "The Significance of Microbe-Mineral-Biomarker Interactions in the Detection of Life on Mars and Beyond." Astrobiology **15**(6): 492-507.

Rouquerol, F., J. Rouquerol and K. Sing (1999). CHAPTER 1 - Introduction. Adsorption by Powders and Porous Solids. F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing. London, Academic Press: 1-26.

Rumble, J. (2018). Handbook of Chemistry and Physics, CRC.

Sagan, C. (1972). "Interstellar Organic Chemistry." Nature **238**: 77.

Saiagh, K. (2014). Photochimie de la matière organique dans le système solaire : application aux grains cométaires, Université Paris-Est.

Saiagh, K., M. Cloix, N. Fray and H. Cottin (2014). "VUV and mid-UV photoabsorption cross sections of thin films of adenine: Application on its photochemistry in the solar system." Planetary and Space Science **90**: 90-99.

Saiagh, K., H. Cottin, A. Aleian and N. Fray (2015). VUV and Mid-UV Photoabsorption Cross Sections of Thin Films of Guanine and Uracil: Application on Their Photochemistry in the Solar System.

Salama, F. (2008). PAHs in astronomy - A review.

Sander, S. P., D. M. Golden, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, P. H. Wine, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, B. J. Finlayson-Pitts, R. E. Huie and V. L. Orkin (2006). "Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation number 15." JPL publication 06(2).

Schaefer, L. and B. Fegley (2010). "Chemistry of atmospheres formed during accretion of the Earth and other terrestrial planets." Icarus 208(1): 438-448.

Scherer, P., L. Schultz, U. Neupert, M. Knauer, S. Neumann, I. Leya, R. Michel, J. Mokoš, M. E. Lipschutz, K. Metzler, M. Suter and P. W. Kubik (1997). "Allan Hills 88019: An Antarctic H-chondrite with a very long terrestrial age." Meteoritics & Planetary Science 32(6): 769-773.

Schmitt-Kopplin, P., Z. Gabelica, R. D. Gougeon, A. Fekete, B. Kanawati, M. Harir, I. Gebefuegi, G. Eckel and N. Hertkorn (2010). "High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall." Proceedings of the National Academy of Sciences 107(7): 2763-2768.

Schopf, J. (1993). Microfossils of the Early Archean Apex Chert: New Evidence of the Antiquity of Life.

Schopf, J. and B. M. Packer (1987). Early Archean (3.3-Billion to 3.5-Billion-Year-Old) Microfossils from Warrawoona Group, Australia.

Schopf, J. W., A. B. Kudryavtsev, A. D. Czaja and A. B. Tripathi (2007). "Evidence of Archean life: Stromatolites and microfossils." Precambrian Research 158(3): 141-155.

Schröder, C., P. A. Bland, M. P. Golombek, J. W. Ashley, N. H. Warner and J. A. Grant (2016). "Amazonian chemical weathering rate derived from stony meteorite finds at Meridiani Planum on Mars." Nature Communications 7: 13459.

Schröder, C., D. S. Rodionov, T. J. McCoy, B. L. Jolliff, R. Gellert, L. R. Nittler, W. H. Farrand, J. R. Johnson, S. W. Ruff, J. W. Ashley, D. W. Mittlefehldt, K. E. Herkenhoff, I. Fleischer, A. F. C. Haldemann, G. Klingelhöfer, D. W. Ming, R. V. Morris, P. A. d. Souza, S. W. Squyres, C. Weitz, A. S. Yen, J. Zipfel and T. Economou (2008). "Meteorites on Mars observed with the Mars Exploration Rovers." Journal of Geophysical Research: Planets 113(E6).

Schuerger, A. C., D. C. Golden and D. W. Ming (2012). "Biototoxicity of Mars soils: 1. Dry deposition of analog soils on microbial colonies and survival under Martian conditions." Planetary and Space Science 72(1): 91-101.

Schulze-Makuch, D., J. M. Dohm, C. Fan, A. G. Fairén, J. A. P. Rodriguez, V. R. Baker and W. Fink (2007). "Exploration of hydrothermal targets on Mars." Icarus 189(2): 308-324.

Sears, D. W. G. (2004). Chondrites and their main properties. The Origin of Chondrules and Chondrites. Cambridge, Cambridge University Press: 49-72.

Segura, T. L., O. B. Toon, A. Colaprete and K. Zahnle (2002). "Environmental Effects of Large Impacts on Mars." Science 298(5600): 1977-1980.

Sephton, M. (2002). Organic Compounds in Carbonaceous Meteorites.

Setlow, R. B. (1966). "Cyclobutane-Type Pyrimidine Dimers in Polynucleotides." Science 153(37-34): 379-386.

Setlow, R. B. and W. L. Carrier (1966). "Pyrimidine dimers in ultraviolet-irradiated DNA's." Journal of Molecular Biology 17(1): 237-254.

Sherwood Lollar, B., S. K. Frape, S. M. Weise, P. Fritz, S. A. Macko and J. A. Welhan (1993). "Abiogenic methanogenesis in crystalline rocks." Geochimica et Cosmochimica Acta 57(23): 5087-5097.

Sherwood Lollar, B., T. D. Westgate, J. A. Ward, G. G. Slater and G. Lacrampe-Couloume (2002). Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs.

- Shkrob, I., T. Marin, A. Adhikary and M. Sevilla (2011). Photooxidation of Nucleic Acids on Metal Oxides: Physicochemical and Astrobiological Perspectives.
- Shkrob, I. A. and S. D. Chemerisov (2009). "Light Induced Fragmentation of Polyfunctional Carboxylated Compounds on Hydrated Metal Oxide Particles: From Simple Organic Acids to Peptides." The Journal of Physical Chemistry C **113**(39): 17138-17150.
- Shkrob, I. A., S. D. Chemerisov and T. W. Marin (2010). "Photocatalytic Decomposition of Carboxylated Molecules on Light-Exposed Martian Regolith and Its Relation to Methane Production on Mars." Astrobiology **10**: 425-436.
- Shkrob, I. A., S. D. Chemerisov and T. W. Marin (2010). "Photocatalytic Decomposition of Carboxylated Molecules on Light-Exposed Martian Regolith and Its Relation to Methane Production on Mars." Astrobiology **10**(4): 425-436.
- Shoemaker, E. M. (1977). Astronomically observable crater-formed projectiles. Impact and Explosion Cratering. D. J. Roddy, R. O. Pepin and M. R. B. Pergamon, New York: 617 – 628.
- Sinninghe Damsté, J. S., M. E. L. Kohnen and B. Horsfield (1998). "Origin of low-molecular-weight alkylthiophenes in pyrolysates of sulphur-rich kerogens as revealed by micro-scale sealed vessel pyrolysis." Organic Geochemistry **29**(8): 1891-1903.
- Siu, K. W. M., R. Guevremont, J. C. Y. Le Blanc, R. T. O'Brien and S. S. Berman (1993). "Is droplet evaporation crucial in the mechanism of electrospray mass spectrometry?" Organic Mass Spectrometry **28**(5): 579-584.
- Smith, I. W. M. (2011). "Laboratory Astrochemistry: Gas-Phase Processes." Annual Review of Astronomy and Astrophysics **49**(1): 29-66.
- Smith, M. D. (2004). "Interannual variability in TES atmospheric observations of Mars during 1999–2003." Icarus **167**(1): 148-165.
- Smith, M. D., M.-P. Zorzano, M. Lemmon, J. Martín-Torres and T. Mendaza de Cal (2016). "Aerosol optical depth as observed by the Mars Science Laboratory REMS UV photodiodes." Icarus **280**: 234-248.
- Smith, P. H., L. K. Tamppari, R. E. Arvidson, D. Bass, D. Blaney, W. V. Boynton, A. Carswell, D. C. Catling, B. C. Clark, T. Duck, E. DeJong, D. Fisher, W. Goetz, H. P. Gunnlaugsson, M. H. Hecht, V. Hipkin, J. Hoffman, S. F. Hviid, H. U. Keller, S. P. Kounaves, C. F. Lange, M. T. Lemmon, M. B. Madsen, W. J. Markiewicz, J. Marshall, C. P. McKay, M. T. Mellon, D. W. Ming, R. V. Morris, W. T. Pike, N. Renno, U. Staufer, C. Stoker, P. Taylor, J. A. Whiteway and A. P. Zent (2009). " $H_2O$  at the Phoenix Landing Site." Science **325**(5936): 58-61.
- Soderblom, L. A. and J. F. Bell III (2008). Exploration of the Martian surface: 1992-2007.
- Solomon, S. C., O. Aharonson, J. M. Aurnou, W. B. Banerdt, M. H. Carr, A. J. Dombard, H. V. Frey, M. P. Golombek, S. A. Hauck, J. W. Head, B. M. Jakosky, C. L. Johnson, P. J. McGovern, G. A. Neumann, R. J. Phillips, D. E. Smith and M. T. Zuber (2005). "New Perspectives on Ancient Mars." Science **307**(5713): 1214-1220.
- Som, S. M., R. Buick, J. W. Hagadorn, T. S. Blake, J. M. Perreault, Jelte P. Harnmeijer and D. C. Catling (2016). "Earth's air pressure 2.7 billion years ago constrained to less than half of modern levels." Nature Geoscience **9**: 448.
- Som, S. M., D. C. Catling, J. P. Harnmeijer, P. M. Polivka and R. Buick (2012). "Air density 2.7 billion years ago limited to less than twice modern levels by fossil raindrop imprints." Nature **484**: 359.
- Sotin, C., O. Grasset and G. Tobie (2009). Planétologie : géologie des planètes et des satellites Paris.
- Squyres, S. W., R. E. Arvidson, J. F. Bell, J. Brückner, N. A. Cabrol, W. Calvin, M. H. Carr, P. R. Christensen, B. C. Clark, L. Crumpler, D. J. D. Marais, C. d'Uston, T. Economou, J. Farmer, W. Farrand, W. Folkner, M. Golombek, S. Gorevan, J. A. Grant, R. Greeley, J. Grotzinger, L. Haskin, K. E. Herkenhoff, S. Hviid, J. Johnson, G. Klingelhöfer, A. H. Knoll, G.

Landis, M. Lemmon, R. Li, M. B. Madsen, M. C. Malin, S. M. McLennan, H. Y. McSween, D. W. Ming, J. Moersch, R. V. Morris, T. Parker, J. W. Rice, L. Richter, R. Rieder, M. Sims, M. Smith, P. Smith, L. A. Soderblom, R. Sullivan, H. Wänke, T. Wdowiak, M. Wolff and A. Yen (2004). "The Opportunity Rover's Athena Science Investigation at Meridiani Planum, Mars." Science **306**(5702): 1698-1703.

Stalport, F. (2007). Recherche d'indices de la vie sur Mars : détermination de signatures spécifiques de biominéraux et étude expérimentale de l'évolution de molécules organiques dans des conditions environnementales martiennes.

Stalport, F., P. Coll, C. Szopa, H. Cottin and F. Raulin (2009). "Investigating the Photostability of Carboxylic Acids Exposed to Mars Surface Ultraviolet Radiation Conditions." Astrobiology **9**: 543-549.

Stalport, F., P. Coll, C. Szopa and F. Raulin (2008). "Search for organic molecules at the Mars surface: The "Martian Organic Material Irradiation and Evolution" (MOMIE) project." Advances in Space Research **42**(12): 2014-2018.

Stalport, F., Y. Y. Guan, P. Coll, C. Szopa, F. Macari, F. Raulin, D. Chaput and H. Cottin (2010). "UVolution, a Photochemistry Experiment in Low Earth Orbit: Investigation of the Photostability of Carboxylic Acids Exposed to Mars Surface UV Radiation Conditions." Astrobiology **10**: 449-461.

Stalport, F., Y. Yong Guan, N. Audrey, P. Coll, C. Szopa, F. Macari, A. Person, D. Chaput, F. Raulin and H. Cottin (2010). "UVolution, a photochemistry experiment in low earth orbit: Investigation of the photostability of carbonates exposed to martian-like UV radiation conditions." Planetary and Space Science **58**(12): 1617-1624.

Stephens, W. E. (1946). "A pulsed mass spectrometer with time dispersion." Bull Am Phys Soc **21**(2): 22.

Stöffler, D., G. Ryder, B. Ivanov, N. A Artemieva, M. Cintala and R. Grieve (2006). Cratering history and lunar chronology.

Stoker, C. R. and M. A. Bullock (1997). "Organic degradation under simulated Martian conditions." Journal of Geophysical Research **102**: 10881-10888.

Stoker, C. R., R. Mancinelli, F. D. Tsay, S. S. Kim and J. Sculley (1989). Degradation of Organic Compounds Under Simulated Martian Conditions. Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts.

Stoks, P. G. and A. W. Schwartz (1979). "Uracil in carbonaceous meteorites." Nature **282**: 709.

Stoks, P. G. and A. W. Schwartz (1981). "Nitrogen-heterocyclic compounds in meteorites: significance and mechanisms of formation." Geochimica et Cosmochimica Acta **45**(4): 563-569.

Stoks, P. G. and A. W. Schwartz (1982). "Basic nitrogen-heterocyclic compounds in the Murchison meteorite." Geochimica et Cosmochimica Acta **46**(3): 309-315.

Susi, H. and J. S. Ard (1971). "Vibrational spectra of nucleic acid constituents: Planar vibrations of uracil." Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy **27**: 1549-1562.

Tanaka, K. L., N. K. Isbell, D. H. Scott, R. Greeley and J. E. Guest (1988). "Tectonic history of the Syria Planum province of Mars." Journal of Geophysical Research: Solid Earth **93**(B12): 14893-14917.

Ten Kate, I. L., E. H. Cardiff, J. P. Dworkin, S. H. Feng, V. Holmes, C. Malespin, J. G. Stern, T. D. Swindle and D. P. Glavin (2010). "VAPoR – Volatile Analysis by Pyrolysis of Regolith – an instrument for in situ detection of water, noble gases, and organics on the Moon." Planetary and Space Science **58**: 1007-1017.

Ten Kate, I. L., J. R. C. Garry, Z. Peeters, B. Foing and P. Ehrenfreund (2006). "The effects of Martian near surface conditions on the photochemistry of amino acids." Planetary and Space Science **54**: 296-302.

Ten Kate, I. L., J. R. C. Garry, Z. Peeters, R. Quinn, B. Foing and P. Ehrenfreund (2005). "Amino acid photostability on the Martian surface." Meteoritics and Planetary Science **40**: 1185.

Trainer, M. G., P. A. A., D. H. L., J. J. L., M. C. P., T. O. B. and T. M. A. (2006). "Organic haze on Titan and the early Earth." Proc Natl Acad Sci **103**(48): 18035-18042.

Trokhimovskiy, A., A. Fedorova, O. Korablev, F. Montmessin, J.-L. Bertaux, A. Rodin and M. D. Smith (2015). "Mars' water vapor mapping by the SPICAM IR spectrometer: Five martian years of observations." Icarus **251**: 50-64.

Turbet, M., F. Forget, J. W. Head and R. Wordsworth (2017). "3D modelling of the climatic impact of outflow channel formation events on early Mars." Icarus **288**: 10-36.

Turner, A. M., M. J. Abplanalp and R. Kaiser (2016). Mechanistic studies on the radiolytic decomposition of perchlorates on the martian surface.

Valley, J. W., A. J. Cavosie, T. Ushikubo, D. A. Reinhard, D. F. Lawrence, D. J. Larson, P. H. Clifton, T. F. Kelly, S. A. Wilde, D. E. Moser and M. J. Spicuzza (2014). "Hadean age for a post-magma-ocean zircon confirmed by atom-probe tomography." Nature Geoscience **7**: 219.

Villanueva, G. L., M. J. Mumma, R. E. Novak, H. U. Käufel, P. Hartogh, T. Encrenaz, A. Tokunaga, A. Khayat and M. D. Smith (2015). "Strong water isotopic anomalies in the martian atmosphere: Probing current and ancient reservoirs." Science **348**(6231): 218-221.

Vollhardt, P. and N. Schore (2014). Organic Chemistry; Palgrave version: Structure and Function. New-York, Etats-Unis.

Walling, C. (1975). "Fenton's reagent revisited " Accounts of Chemical Research **8**: 125-131.

Walsh, M. W. (1992). "Microfossils and possible microfossils from the early archean onverwacht group, Barberton mountain land, South Africa." Precambrian Research **54**(2): 271-293.

Webster, C. R., P. R. Mahaffy, S. K. Atreya, G. J. Flesch, M. A. Mischna, P.-Y. Meslin, K. A. Farley, P. G. Conrad, L. E. Christensen, A. A. Pavlov, J. Martín-Torres, M.-P. Zorzano, T. H. McConnochie, T. Owen, J. L. Eigenbrode, D. P. Glavin, A. Steele, C. A. Malespin, P. D. Archer, B. Sutter, P. Coll, C. Freissinet, C. P. McKay, J. E. Moores, S. P. Schwenzer, J. C. Bridges, R. Navarro-Gonzalez, R. Gellert and M. T. Lemmon (2015). "Mars methane detection and variability at Gale crater." Science **347**(6220): 415-417.

Webster, C. R., P. R. Mahaffy, S. K. Atreya, J. E. Moores, G. J. Flesch, C. Malespin, C. P. McKay, G. Martinez, C. L. Smith, J. Martin-Torres, J. Gomez-Elvira, M.-P. Zorzano, M. H. Wong, M. G. Trainer, A. Steele, D. Archer, B. Sutter, P. J. Coll, C. Freissinet, P.-Y. Meslin, R. V. Gough, C. H. House, A. Pavlov, J. L. Eigenbrode, D. P. Glavin, J. C. Pearson, D. Keymeulen, L. E. Christensen, S. P. Schwenzer, R. Navarro-Gonzalez, J. Pla-García, S. C. R. Rafkin, Á. Vicente-Retortillo, H. Kahanpää, D. Viudez-Moreiras, M. D. Smith, A.-M. Harri, M. Genzer, D. M. Hassler, M. Lemmon, J. Crisp, S. P. Sander, R. W. Zurek and A. R. Vasavada (2018). "Background levels of methane in Mars' atmosphere show strong seasonal variations." Science **360**(6393): 1093-1096.

Welten, K. C., C. Alderliesten, K. Borg, L. Lindner, T. Loeken and L. Schultz (1997). "Lewis Cliff 86360: An Antarctic L-chondrite with a terrestrial age of 2.35 million years." Meteoritics & Planetary Science **32**(6): 775-780.

Westall, F. (2016). "Microbial palaeontology and the origin of life: a personal approach." Bollettino della Società Paleontologica Italiana, **55**(2): 85-103.

Westall, F., K. A. Campbell, J. G. Bréhéret, F. Foucher, P. Gautret, A. Hubert, S. Sorieul, N. Grassineau and D. M. Guido (2015). "Archean (3.33 Ga) microbe-sediment systems were diverse and flourished in a hydrothermal context." Geology **43**(7): 615-618.

Westall, F., F. Foucher, B. Cavalazzi, S. T. de Vries, W. Nijman, V. Pearson, J. Watson, A. Verchovsky, I. Wright, J.-N. Rouzaud, D. Marchesini and S. Anne (2011). "Volcaniclastic habitats for early life on Earth and Mars: A case study from ~3.5Ga-old rocks from the Pilbara, Australia." Planetary and Space Science **59**(10): 1093-1106.

Wilde, S. A., J. W. Valley, W. H. Peck and C. M. Graham (2001). "Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago." Nature **409**: 175.

Wilhelms, D. E. and S. W. Squyres (1984). "The martian hemispheric dichotomy may be due to a giant impact." Nature **309**: 138.

Williams, R. M. E., J. P. Grotzinger, W. E. Dietrich, S. Gupta, D. Y. Sumner, R. C. Wiens, N. Mangold, M. C. Malin, K. S. Edgett, S. Maurice, O. Forni, O. Gasnault, A. Ollila, H. E. Newsom, G. Dromart, M. C. Palucis, R. A. Yingst, R. B. Anderson, K. E. Herkenhoff, S. Le Mouélic, W. Goetz, M. B. Madsen, A. Koefoed, J. K. Jensen, J. C. Bridges, S. P. Schwenzer, K. W. Lewis, K. M. Stack, D. Rubin, L. C. Kah, J. F. Bell, J. D. Farmer, R. Sullivan, T. Van Beek, D. L. Blaney, O. Pariser and R. G. Deen (2013). "Martian Fluvial Conglomerates at Gale Crater." Science **340**(6136): 1068-1072.

Wise, D., M. P. Golombek and G. E. McGill (1979). Tectonic evolution of Mars.

Wulff, D. L. and G. Fraenkel (1961). "On the nature of thymine photoproduct." Biochimica et Biophysica Acta **51**(2): 332-339.

Wyatt, M. B. and H. Y. McSween Jr (2002). "Spectral evidence for weathered basalt as an alternative to andesite in the northern lowlands of Mars." Nature **417**: 263.

Yamashita, M. and J. B. Fenn (1984). "Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme." The Journal of Physical Chemistry **88**(20): 4451-4459.

Yen, A. S., S. S. Kim, M. H. Hecht, M. S. Frant and B. Murray (2000). "Evidence That the Reactivity of the Martian Soil Is Due to Superoxide Ions." Science **289**: 1909-1912.

Zhong, S. and M. T. Zuber (2001). "Degree-1 mantle convection and the crustal dichotomy on Mars." Earth and Planetary Science Letters **189**(1): 75-84.

Zuber, M. T., S. C. Solomon, R. J. Phillips, D. E. Smith, G. L. Tyler, O. Aharonson, G. Balmino, W. B. Banerdt, J. W. Head, C. L. Johnson, F. G. Lemoine, P. J. McGovern, G. A. Neumann, D. D. Rowlands and S. Zhong (2000). "Internal Structure and Early Thermal Evolution of Mars from Mars Global Surveyor Topography and Gravity." Science **287**(5459): 1788-1793.



# Résumé

La recherche et la détection de molécules organiques à la surface de Mars sont parmi les objectifs des missions martiennes actuelles (*MSL, Mars Science Laboratory*) et futures (*ExoMars 2020*). Plusieurs sources de matière organique peuvent être considérées telles que les sources abiotiques (milieu interplanétaire, hydrothermalisme, synthèses atmosphériques...) mais également les sources biotiques telles qu'une potentielle activité biologique martienne passée. A ce titre, le rover *Curiosity* de la mission *MSL* a permis la détection de composés organiques d'origine martienne chlorés et soufrés, bien que ces molécules ne soient pas liées à une quelconque activité biologique ou bien ne reflètent pas la diversité moléculaire de sources abiotiques avérées telles que le milieu interplanétaire.

L'une des hypothèses pour expliquer cette faible diversité consiste à considérer que l'environnement martien n'est pas favorable à la préservation de la matière organique. Afin de comprendre l'évolution des molécules organiques à la surface de Mars et donc de guider et aider les interprétations des analyses menées *in situ*, j'ai travaillé sur deux expériences de simulation simulant certains paramètres de la surface de Mars (rayonnement UV, pression, température, composition minérale). La première, MOMIE (Mars Organic Matter Irradiation and Evolution), est une simulation de laboratoire mise en place au LISA (Créteil, France). La seconde est l'expérience PSS (Photochemistry on the Space Station), mise en place sur la plateforme EXPOSE R2 sur la Station Spatiale Internationale (ISS) en orbite basse terrestre, utilisant directement le flux de photons UV du Soleil filtré.

J'ai étudié l'évolution de quatre molécules organiques susceptibles d'être présentes sur Mars, pures ou en présence de phases minérales analogues martiennes : la glycine (un acide aminé), l'adénine et l'uracile (deux bases azotées), et le chrysène (un hydrocarbure aromatique polycyclique). La glycine, l'adénine et le chrysène se dégradent en surface directe de Mars avec des rendements quantiques de photodissociation  $\phi_{200-280}$  compris entre  $6,4 \pm 1,4 \times 10^{-6}$  et  $2,3 \pm 1,0 \times 10^{-3}$  molécule.photon<sup>-1</sup>. L'uracile forme des photoproduits plus stables, selon un rendement de production élevé de  $1,64 \pm 1,43 \times 10^{-1}$  molécule.photon<sup>-1</sup>. Quatre dimères d'uracile ont pu être identifiés comme des photoproduits. Pour finir, l'ajout de phases minérales amorphes et riches en fer ou bien de perchlorates accélère la dégradation ou l'évolution des molécules organiques.

# Abstract

Organic molecule detection at Mars is one of the main goals of the current and future Mars exploration space missions, *Mars Science Laboratory* (MSL, NASA) and *ExoMars 2020* (ESA). Several organic sources exist : abiotic sources (interplanetary medium, hydrothermalism and atmospheric synthesis) but also biotic sources such as potential past biological activity. *Curiosity* from the *MSL* mission detected chlorinated and sulfur organic compounds. However these compounds can not be linked to any biological activity and do not represent the meteoritical organic diversity.

The main hypothesis to explain the low diversity of detected organic compounds at Mars is that the martian environment degrade organic matter. In order to understand organic molecule evolution at the Martian surface and be able to guide and help interpret *in situ* analysis, I worked on two experimental simulations mimicking some of the martian environmental conditions (UV radiation, pressure, temperature and mineral composition). MOMIE, for Mars Organic Matter Irradiation at Mars, is a laboratory experiment set up at the LISA laboratory (Créteil, France). PSS, for Photochemistry on the Space Station, has been set up on the International Space Station (ISS) in low Earth orbit, using directly filtered UV photons from the Sun.

I studied the evolution of four organic molecules likely to be present at Mars with or without a mineral phase : glycine (an amino acid), adenine and uracil (two nucleobases), and chrysene (a polycyclic aromatic hydrocarbon). Glycine, adenine and chrysene are degraded at Mars surface with quantum efficiencies of photodecomposition from  $6,4 \pm 1,4 \times 10^{-6}$  to  $2,3 \pm 1,0 \times 10^{-3}$  molecule.photon<sup>-1</sup>. Uracil evolve into more stable photoproducts with a production efficiency of  $1,64 \pm 1,43 \times 10^{-1}$  molécule.photon<sup>-1</sup>. Four uracil dimers have been identified as uracil photoproducts. Finally, the studied mineral phases, an amorphous iron-rich phase and perchlorates, accelerate organics evolution or degradation.

