

Recherche d'indices de vie ou d'habitabilité sur Mars :

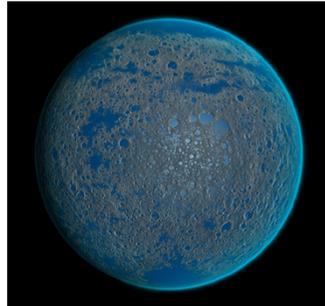
Simulation en laboratoire des processus d'évolution de molécules organiques à la surface de Mars

Olivier POCH

Directeurs de thèse : Patrice COLL et Cyril SZOPA



Molécules organiques sur Mars?



Chronologie de l'histoire de Mars:



changement global

4.5

Phyllosien

Theiikien

3.0

Siderikien

Ga

émergence
de la vie ?

sulfates

oxydes de fer anhydres

Apports de matière organique:

Sources exogènes (*micrométéorites, météorites etc.*)

Sources endogènes (*hydrothermalisme etc.*)

Processus d'évolution

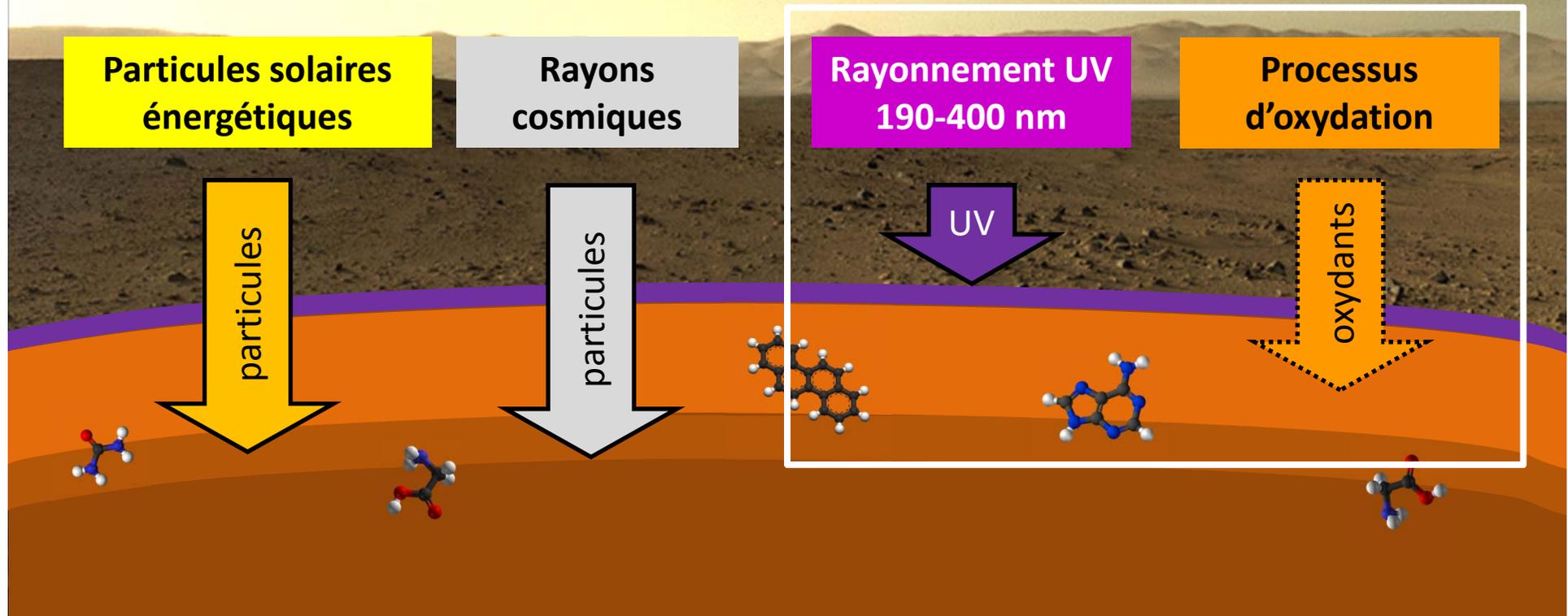
particules solaire et galactiques, UV, oxydation

Produits issus de l'évolution des molécules organiques sur Mars

?

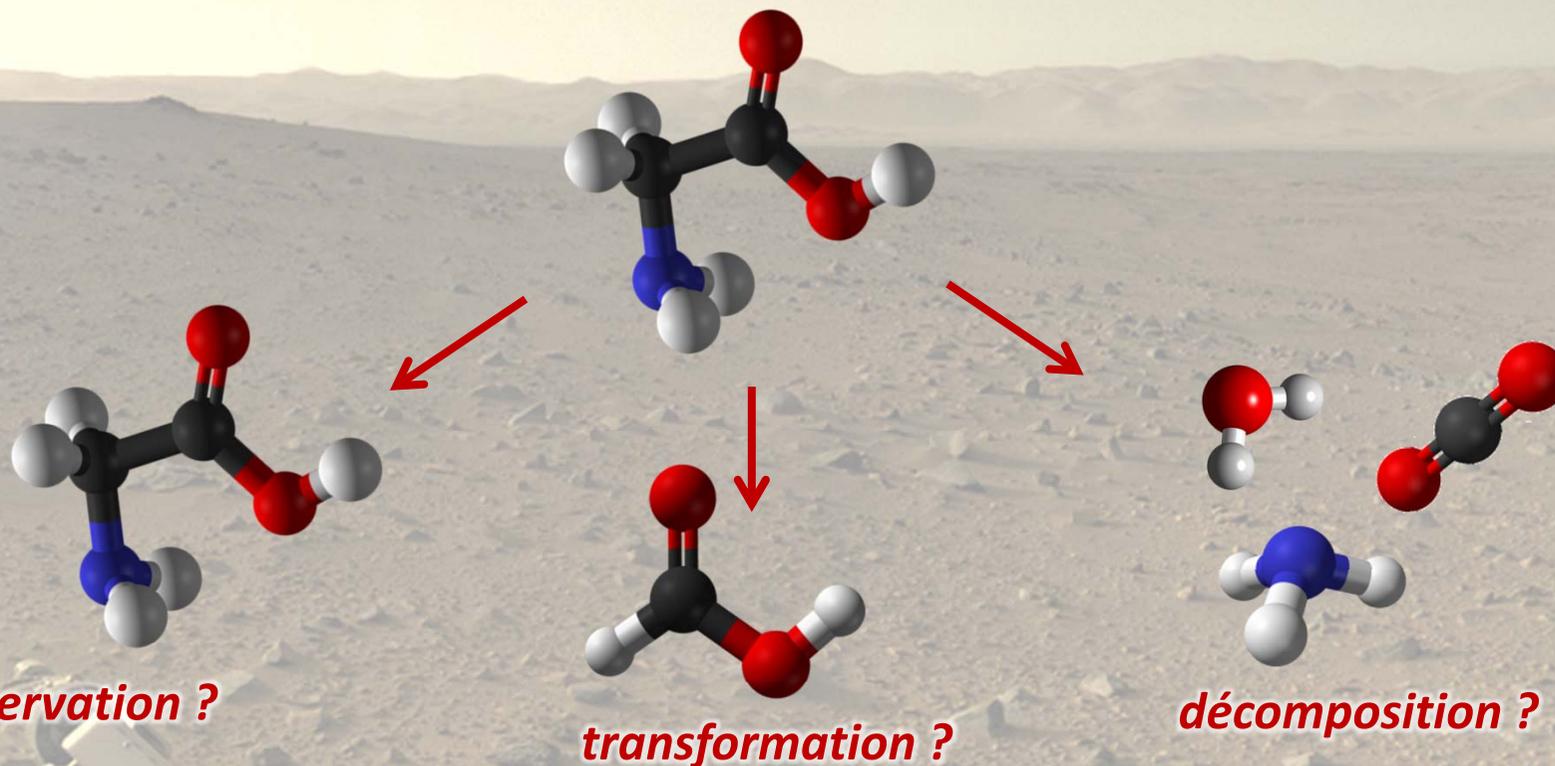
Conditions actuelles à la surface de Mars

Conditions environnementales pouvant générer des processus physico-chimiques faisant évoluer les molécules organiques :



Problématique de ma thèse

Quelle est l'évolution de molécules organiques choisies dans leur environnement minéral, soumises au rayonnement UV et à la chimie oxydante de la surface de Mars ?



Problématique de ma thèse

Quelle est l'évolution des molécules organiques dans les conditions actuelles de Mars ?

Méthodologie adoptée :

Simuler en laboratoire l'évolution de molécules organiques sélectionnées, dans une matrice minérale pertinente, dans les conditions environnementales de la surface de Mars

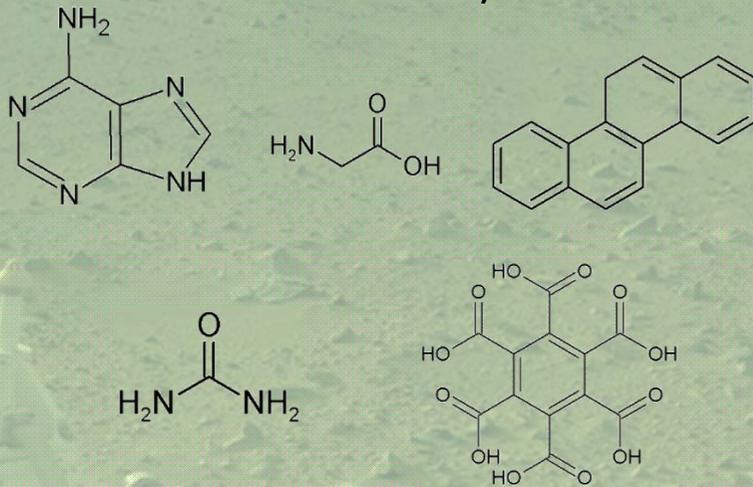
données qualitatives et quantitatives soutenant la recherche de molécules sur Mars.

Sélection des molécules et du minéral

Molécules organiques

Critères de choix:

ABONDANCE (dans les météorites, micrométéorites, production par des voies abiotiques) et/ou **RESISTANCE** (à l'oxydation, aux radiations):



Minéral

Phyllosilicates :

- grande surface de contact
- sur Terre: préservation
- sur Mars: évolution ou préservation?

Choix de la **nontronite** (Fe-smectite), abondante sur Mars

⇒ *nontronite détectée dans le cratère Gale:*

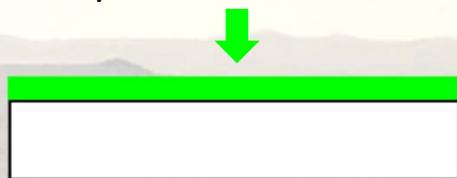


Milliken et al. (2010)

Préparation des échantillons

Type 1 :
molécule organique pure

dépôt de molécule



fenêtre en MgF_2

➤ **Dépôt par sublimation/recondensation**

épaisseur de **10 à 100 nm**

Type 2 :
**molécule organique
avec nontronite**



➤ **Dépôt par évaporation** d'une suspension de minéral dans une solution aqueuse de la molécule organique

épaisseur de **2 à 10 μm**

Evolution en conditions simulées

Type 1 :

évolution de **molécules organiques pures sous UV**

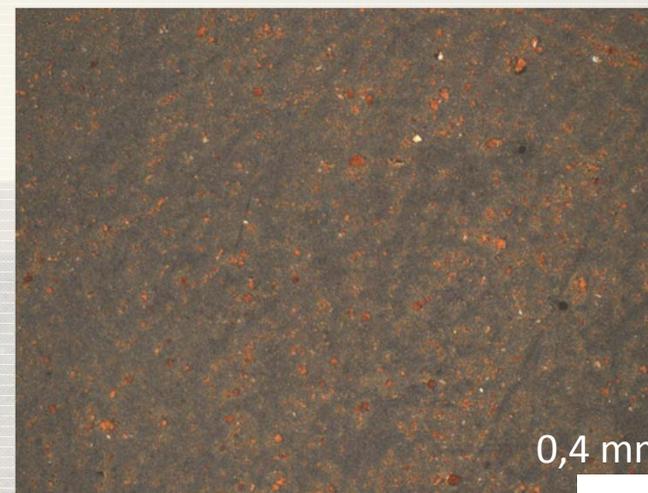


Photolyse directe :

molécule + $h\nu$ \rightarrow produits

Type 2 :

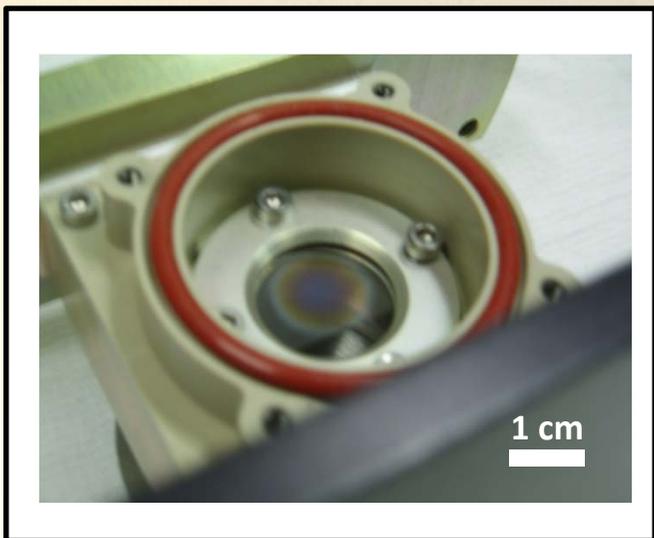
évolution de **molécules organiques avec nontronite sous UV et oxydation**



Effet de la nontronite :

- photoprotection ?
 - catalyse de la dégradation ?
 - processus d'oxydation ?
- molécule + OH^\bullet \rightarrow produits

Le dispositif expérimental MOMIE



réacteur MOMIE

cryothermostat
-55°C



circuit gaz
(pompage, MS)
6 mbar

lampe à arc
de Xénon
UV 190-400 nm

spectromètre IRTF
4000-1000 cm^{-1}

Objectif et résultats attendus

Quelle est l'évolution des molécules organiques dans ces conditions simulées de la surface de Mars ?

⇒ **Analyse des photo-produits, solides et gazeux**



Proposition de cibles à rechercher dans le sol, dans l'atmosphère ?

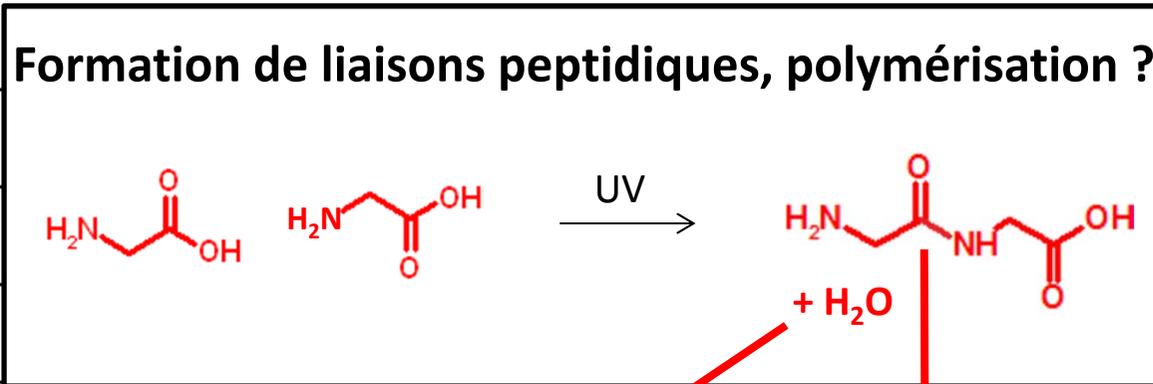
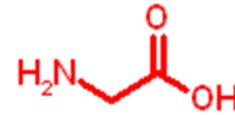
⇒ **Cinétique de dégradation ou d'évolution**



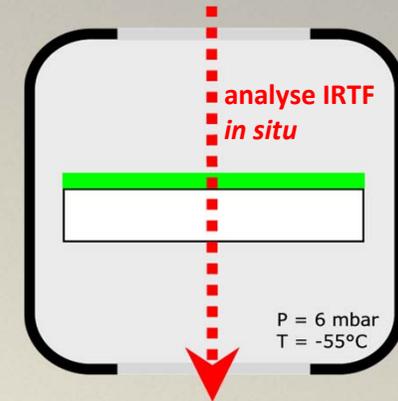
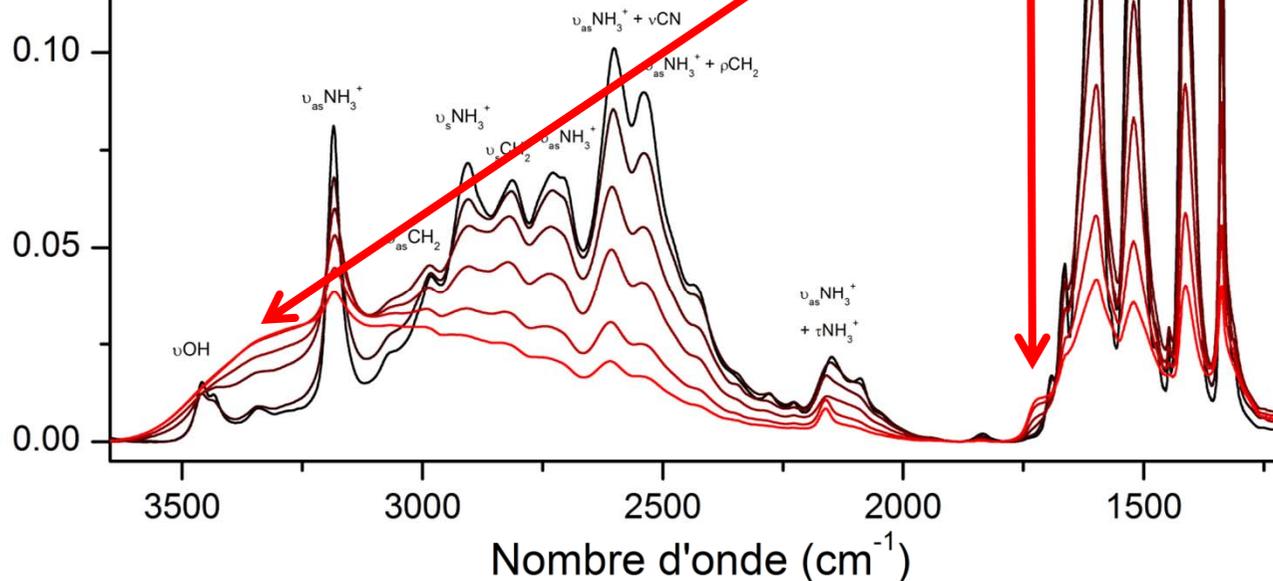
Stabilité dans l'environnement martien ? temps de vie extrapolés ?

Evolution de la glycine sous irradiation UV

Evolution de la glycine suivie par IRTF



Absorbance



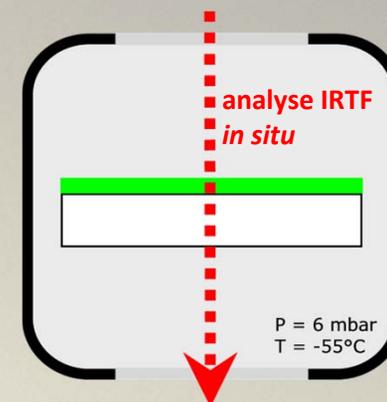
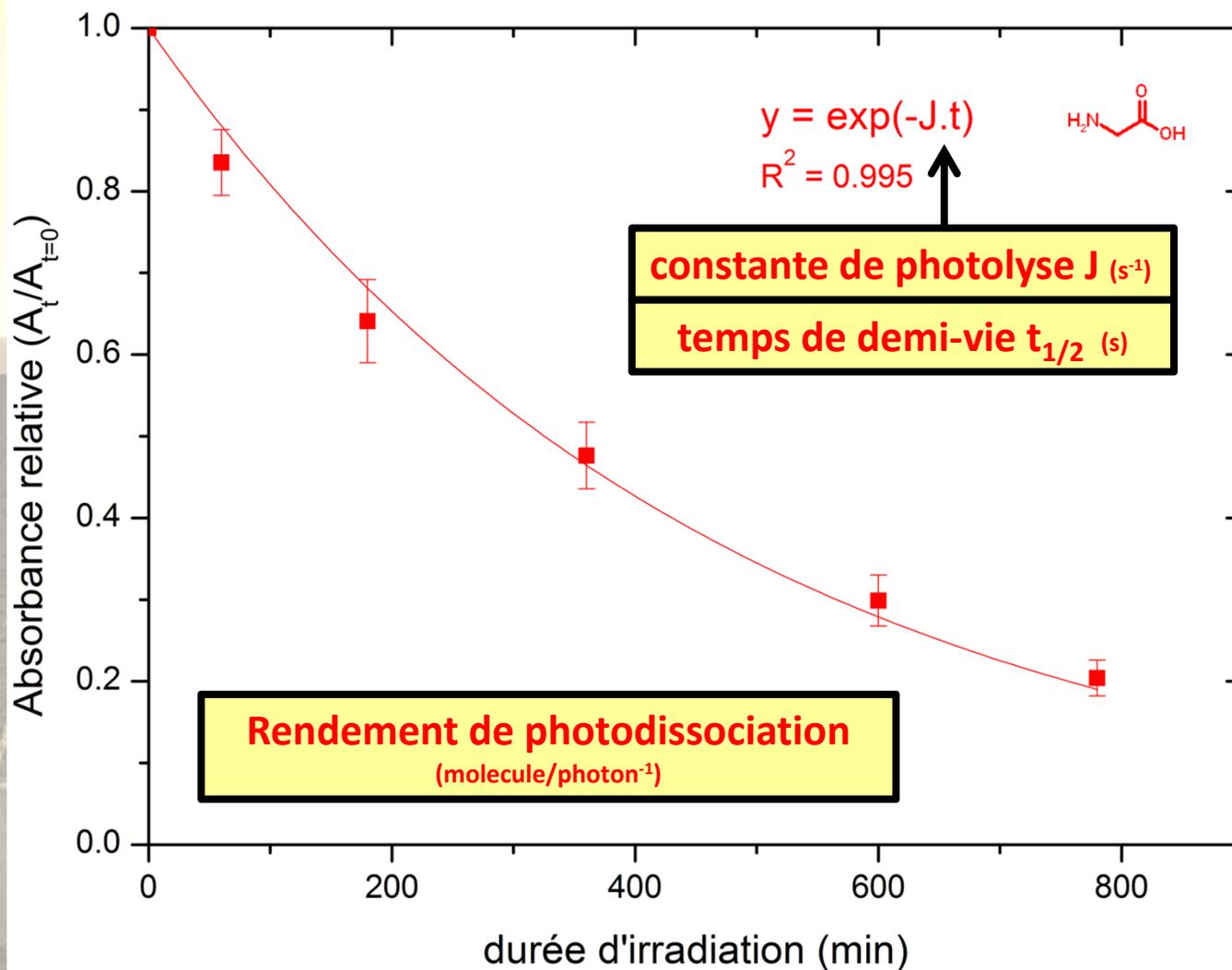
Production de données :

Qualitatives :
chimie de la phase solide lors de la simulation

Quantitatives:
cinétique de dégradation

Evolution de la glycine sous irradiation UV

Cinétique de dégradation de la glycine suivie par IRTF



Production de données :

Qualitatives :

chimie de la phase solide lors de la simulation

Quantitatives:

cinétique de dégradation

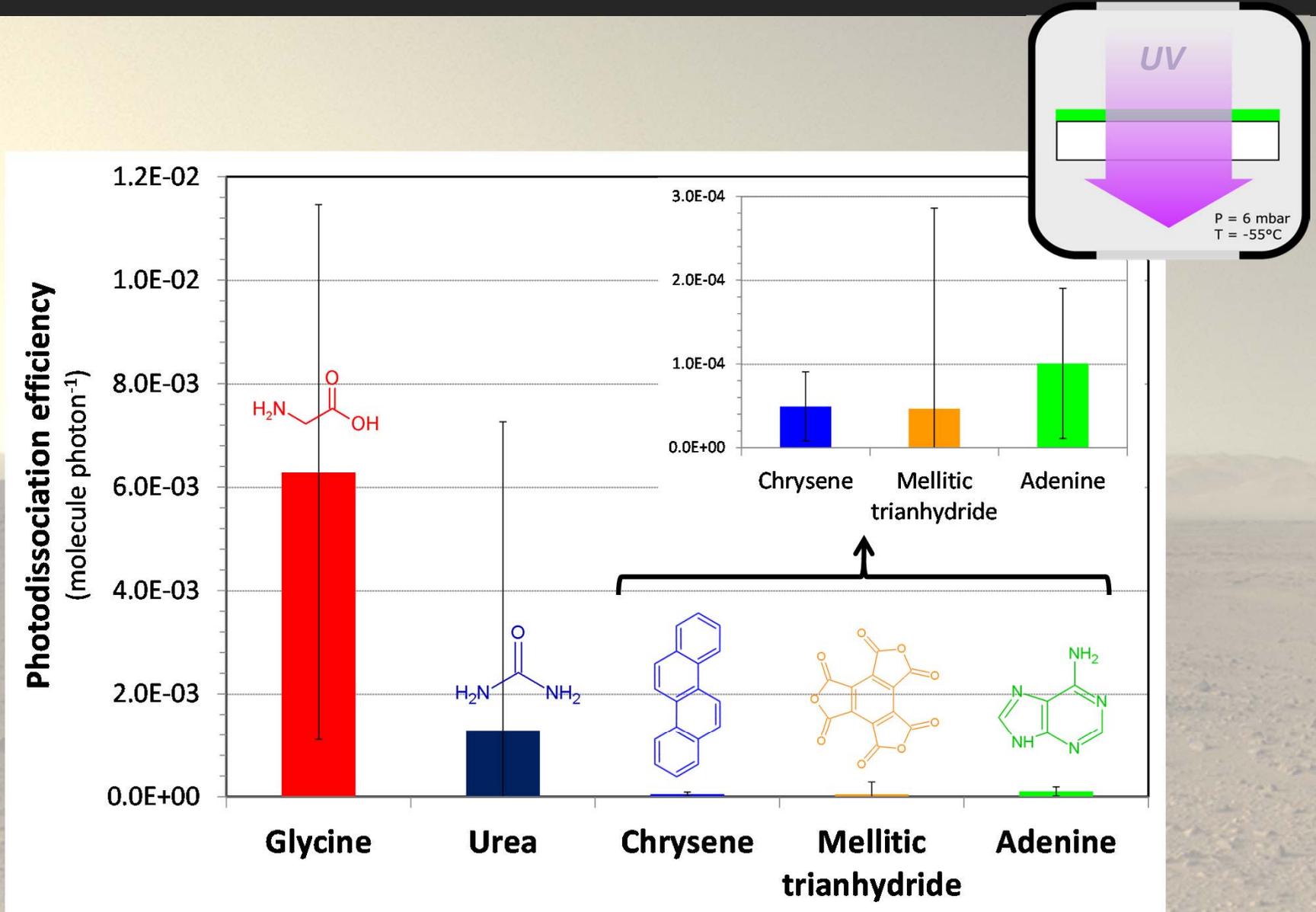
Temps de demi-vie extrapolés sur Mars

Poch et al., *Icarus* 242, 50-63, 2014

Molécule	Épaisseur de l'échantillon (nm)	Constante de photolyse $J (s^{-1})$	Temps de demi vie $t_{1/2}$ (heures)	Rendement de photodissociation 200-250 nm (molécule photon ⁻¹)
Glycine	295 ± 19	1,4 ± 1,1 × 10 ⁻⁶	310 ± 230	4,6 ± 3,4 × 10 ⁻³
	295 ± 19	1,7 ± 1,3 × 10 ⁻⁶	310 ± 240	4,1 ± 3,2 × 10 ⁻³
	295 ± 19	2,0 ± 1,7 × 10 ⁻⁶	330 ± 280	9,0 ± 7,6 × 10 ⁻³
	295 ± 19	1,8 ± 1,5 × 10 ⁻⁶	300 ± 240	7,0 ± 5,7 × 10 ⁻³
	322 ± 80	1,6 ± 1,3 × 10 ⁻⁶	330 ± 260	7,1 ± 6,2 × 10 ⁻³
	499 ± 80	9,1 ± 7,1 × 10 ⁻⁷	550 ± 430	6,0 ± 4,9 × 10 ⁻³
Urée	119 ± 257	1,5 ± 1,1 × 10 ⁻⁶	320 ± 250	1,5 ± 7,5 × 10 ⁻³
	164 ± 257	8,4 ± 6,5 × 10 ⁻⁷	590 ± 470	1,1 ± 4,5 × 10 ⁻³
Adénine	27 ± 32	N.D.	380 ± 290 *	8,2 ± 27 × 10 ⁻⁵
	70 ± 32	N.D.	1910 ± 1500 *	1,1 ± 1,0 × 10 ⁻⁴
	100 ± 3	N.D.	4420 ± 3440 *	1,10 ± 0,9 × 10 ⁻⁴
	1300	N.D.	N.D.	1,0 ± 0,9 × 10 ⁻⁴
Chrysène	35 ± 7	3,7 ± 2,9 × 10 ⁻⁷	1280 ± 990	4,9 ± 4,1 × 10 ⁻⁵
Trianhydride mellitique	33 ± 70	6,0 ± 4,6 × 10 ⁻⁷	780 ± 600	4,7 ± 24 × 10 ⁻⁵

⇒ Temps de demi-vie de l'ordre de 10 à 1000 heures sur Mars

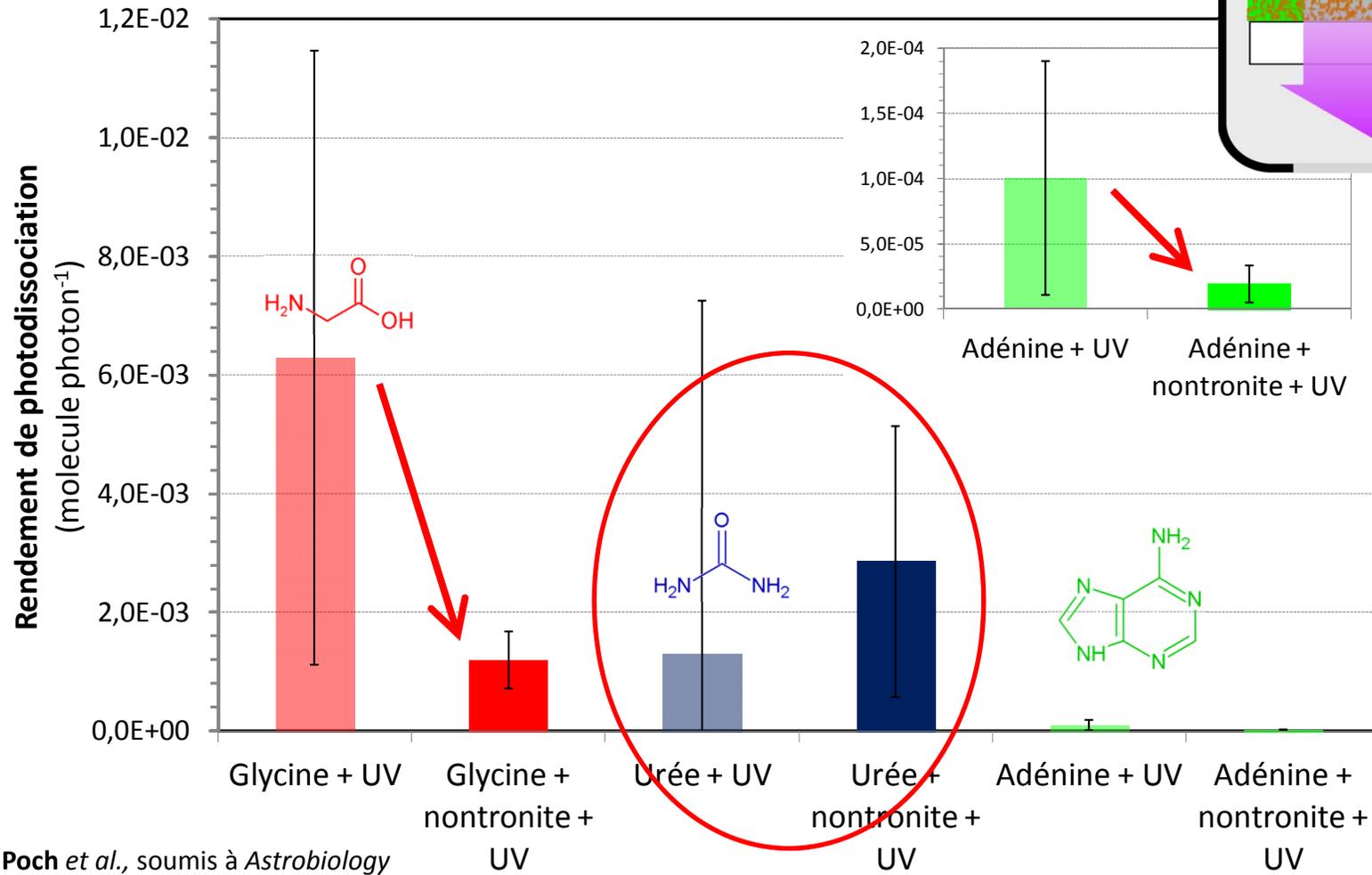
Rendements de photodissociation



⇒ Les structures aromatiques sont 10 à 100 fois plus résistantes à la surface de Mars

Quel est l'effet de la nontronite sur l'évolution ?

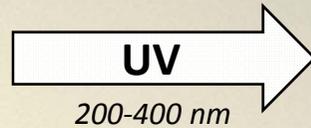
Comparaison des rendements sans / avec nontronite



⇒ Effets de la nontronite : photoprotection pour la glycine et l'adénine, catalyse la décomposition de l'urée ?

Produits des molécules exposées aux UV sur Mars

molécule organique

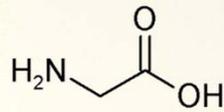


fragmentation

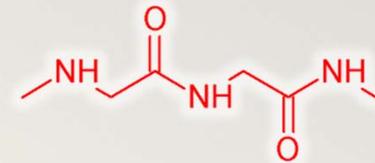
et / ou

polymérisation

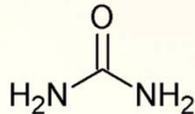
glycine



CO₂ CH₄ HCN ? NH₃ ?



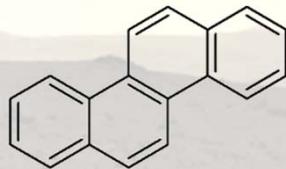
urée



$N\equiv C-O^-$ NH_4^+

à préciser

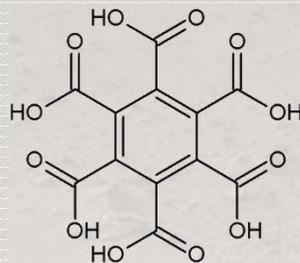
chrysène



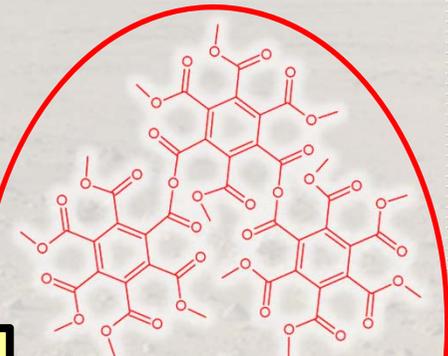
CH₄ C_xH_y ?

non détectée

acide mellitique

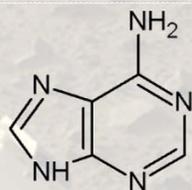


H₂O CO ? CO₂ ?

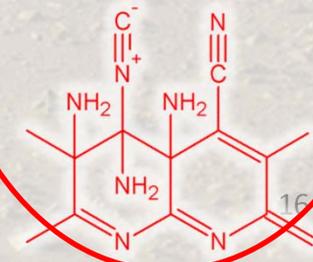


⇒ Produits solides, cibles à rechercher à la surface de Mars

adénine



CH₄ HCN ? NH₃ ?



Bilan des résultats obtenus

Poch, O., et al., PSS 85, 2013
 Poch, O., et al., Icarus 242, 2014

Temps de demi-vie extrapolés sur Mars et rendements de photodissociation :

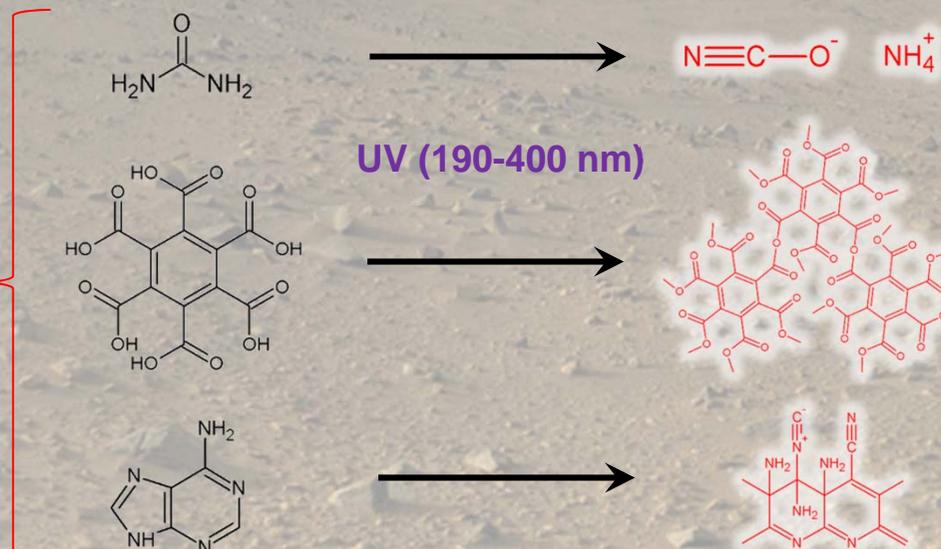
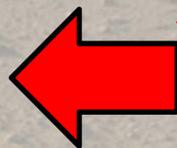
➤ molécule pure + UV :

➤ molécule + nontronite + UV :

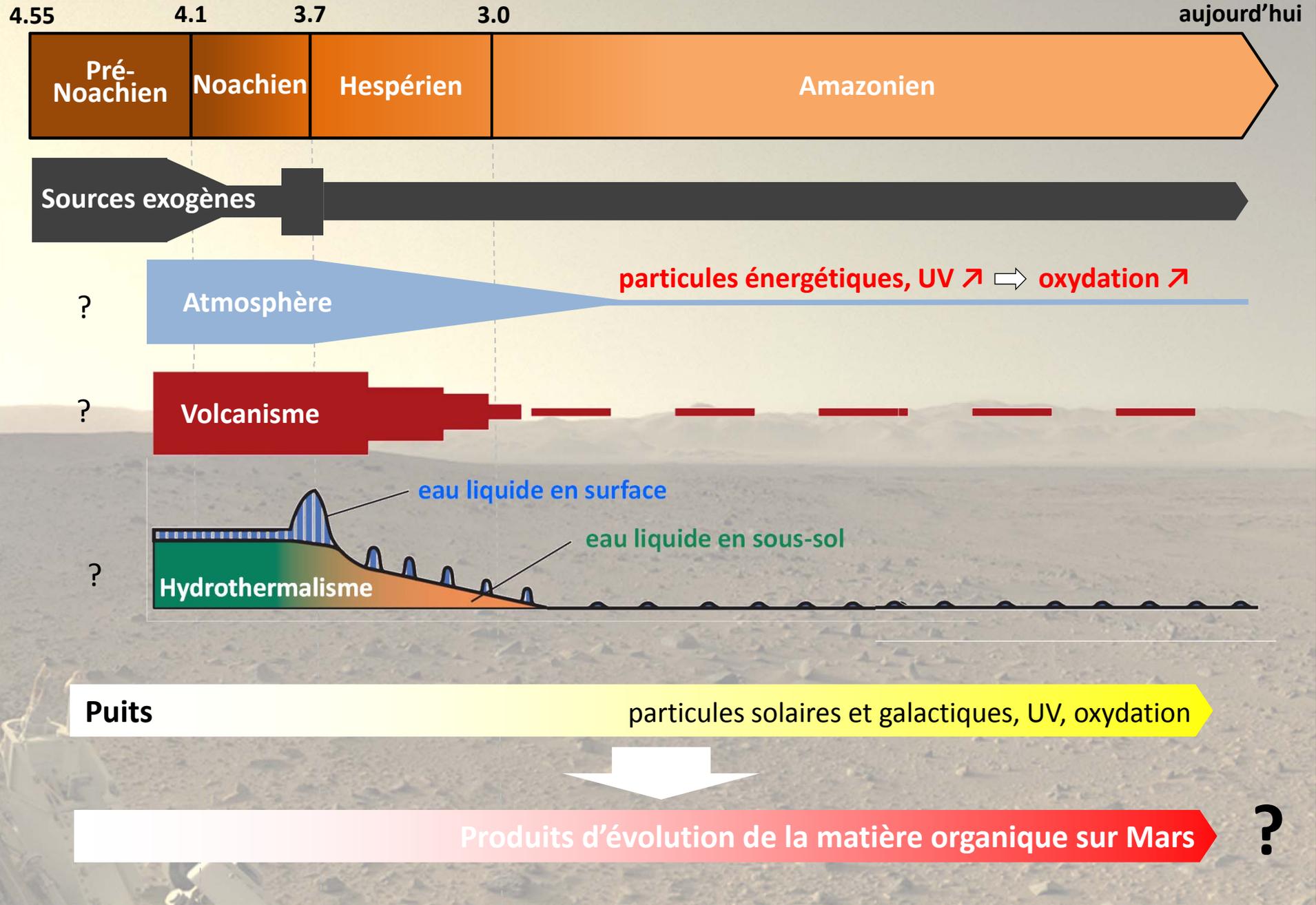
molécule	$t_{1/2}$ sur Mars (h)	rendements (molécule/photon)	rendements (molécule/photon)
glycine	310 ± 230	$6,3 \pm 5,2 \times 10^{-3}$	$1,2 \pm 0,5 \times 10^{-3}$
urée	320 ± 250	$< 7,3 \times 10^{-3}$	$3,0 \pm 2,3 \times 10^{-3}$
adénine	380 ± 290	$1,0 \pm 0,9 \times 10^{-4}$	$2,0 \pm 1,4 \times 10^{-5}$
chrysène	1280 ± 990	$4,9 \pm 4,1 \times 10^{-5}$	N.D.

pas d'effet catalytique observé sur la dégradation de la glycine et de l'adénine en présence de l'argile nontronite

Evolution chimique sur Mars, molécules cibles à rechercher



BACKUP SLIDES

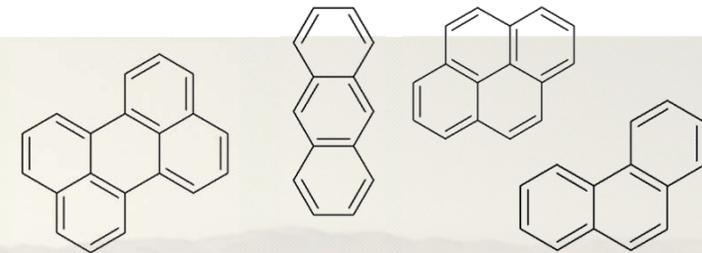


Sélection des cibles organiques et minérales

Molécules organiques issues des sources endogènes :

➤ Synthèse dans le magma

**Refroidissement d'un magma
contenant CO, CO₂, H₂**



**Formation d'une phase carbonée
macromoléculaire à base
d'hydrocarbures aromatiques
(MMC)**

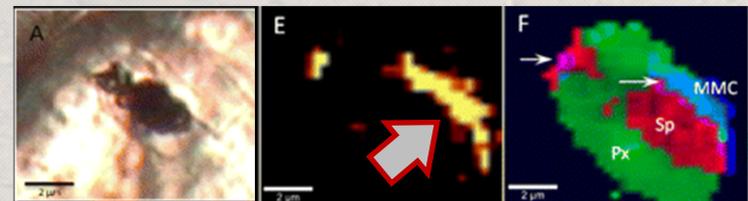
Localisation :

➤ sur toute la surface de Mars

Période :

➤ depuis -4,5 Ga jusqu'à aujourd'hui

MMC dans la météorite martienne DaG 476



Steele (2012)

Sélection des cibles organiques et minérales

Molécules organiques issues des sources endogènes :

➤ Production atmosphérique

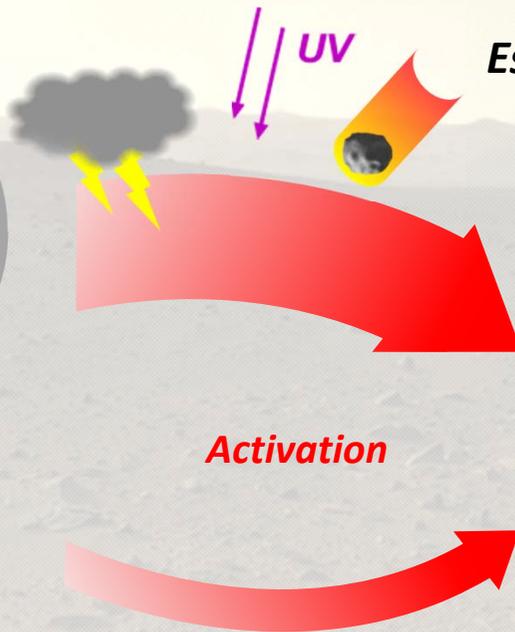
Atmosphère

➤ réductrice :

H₂
CH₄
NH₃
H₂O
ou

➤ neutre :

CO₂
H₂O
N₂



Espèces réactives

HCN

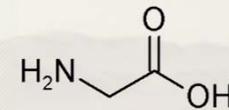
H₂CO

H-C≡C-C≡N

C₅H₁₂

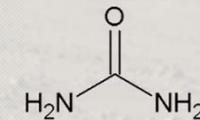
etc.

Produits dans l'eau, à la surface :



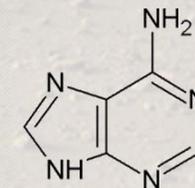
acides aminés

urée



bases azotées

polymères
insolubles



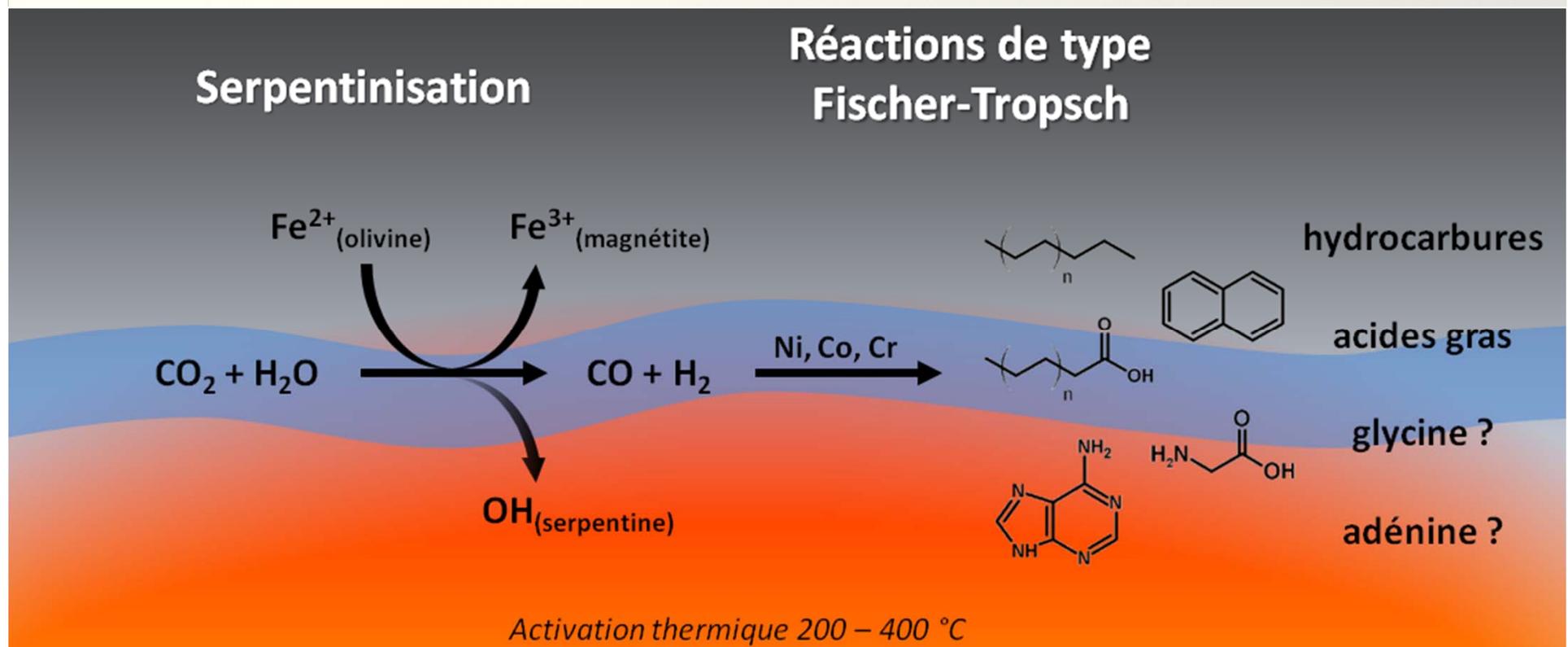
etc.

➤ composition de l'atmosphère il y a plus de 3,8 Ga inconnue !

Sélection des cibles organiques et minérales

Molécules organiques issues des sources endogènes :

➤ Synthèses hydrothermales



Sélection des cibles organiques et minérales

Molécules organiques issues des sources endogènes :

➤ Synthèses hydrothermales

Serpentinisation

Fe^{2+}
(olivine)

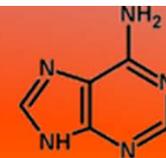
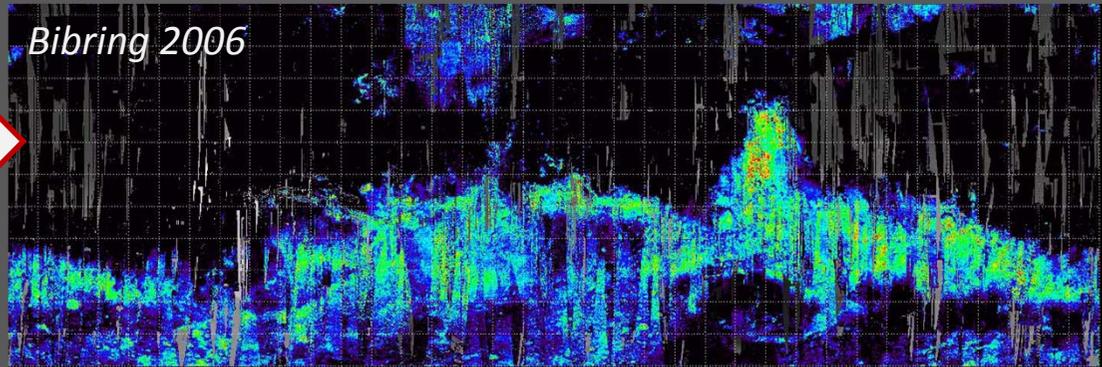
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

CO

OH
(serpentine)

Pyroxènes à la surface de Mars (OMEGA)

Bibring 2006



glycine ?

adénine ?

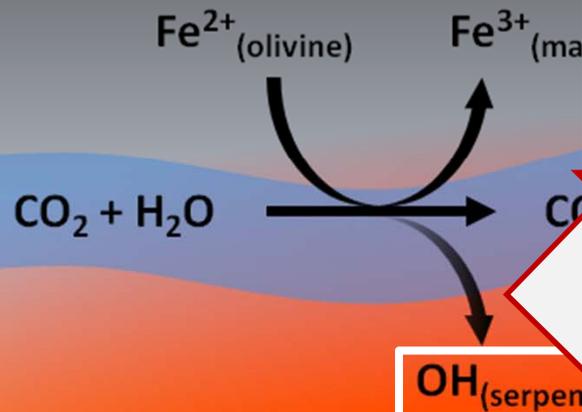
Activation thermique 200 – 400 °C

Sélection des cibles organiques et minérales

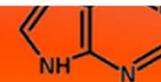
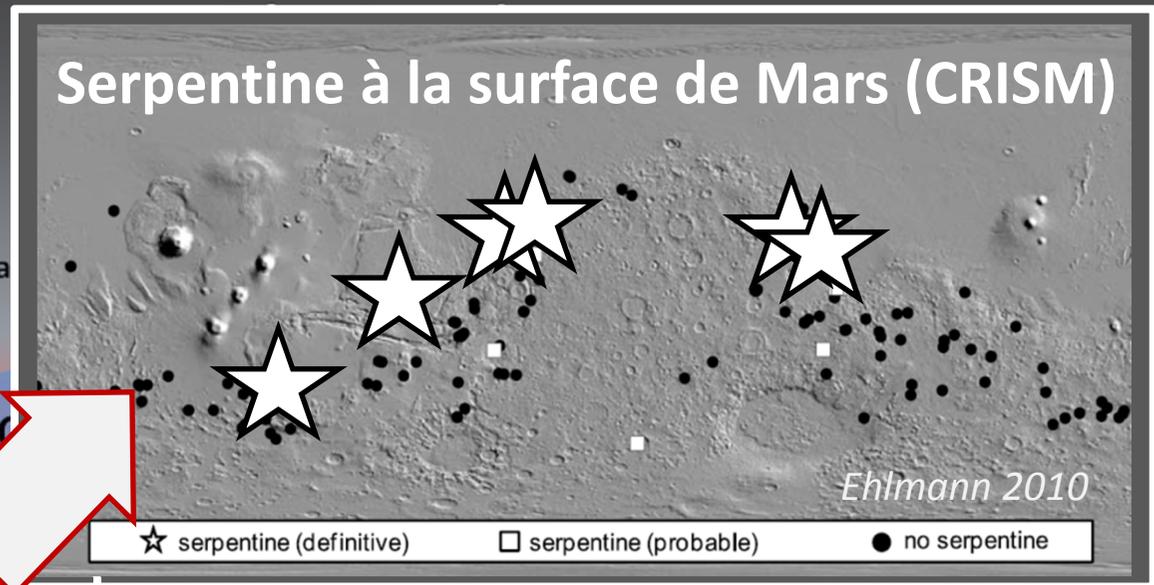
Molécules organiques issues des sources endogènes :

➤ Synthèses hydrothermales

Serpentinisation



Serpentine à la surface de Mars (CRISM)



adénine ?

Activation thermique 200 – 400 °C

Sélection des cibles organiques et minérales

Molécules organiques issues des sources endogènes :

➤ Synthèses hydrothermales

Environnement hydrothermal exploré *in situ* par Spirit



Activation thermique 200 – 400 °C

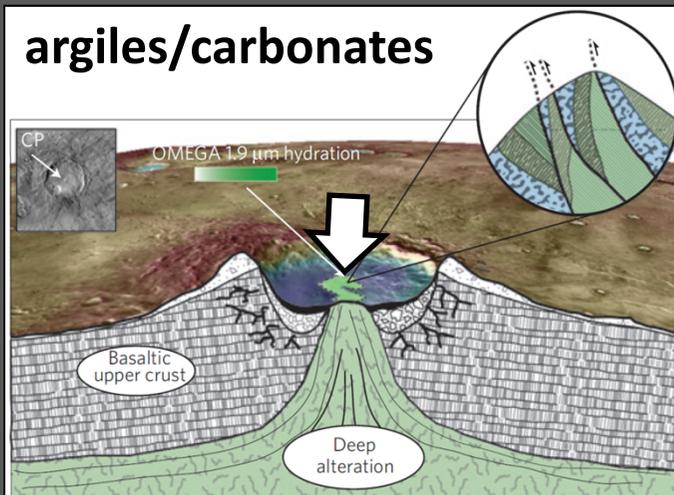
Sélection des cibles organiques et minérales

Molécules organiques issues des sources endogènes :

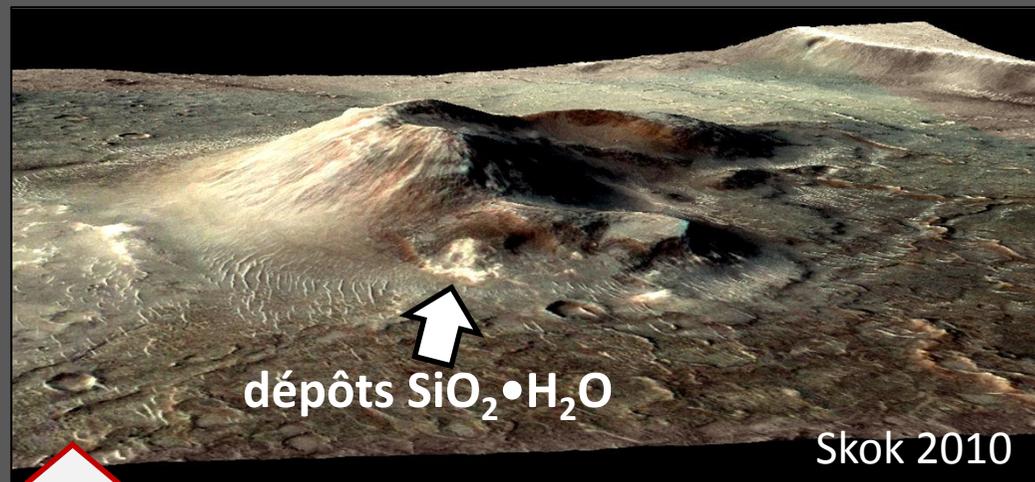
➤ Synthèses hydrothermales

Des indices d'hydrothermalisme ailleurs sur Mars :

argiles/carbonates



Michalski 2010

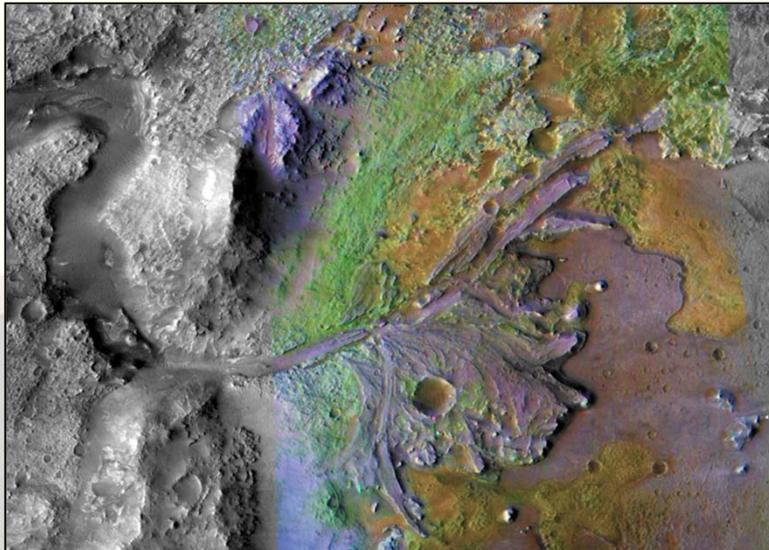


Skok 2010

Activation thermique 200 – 400 °C

Sélection des cibles minérales

Minéraux formés dans l'eau, détectés à la surface de Mars



- **Environnements sédimentaires**
argiles, carbonates etc.



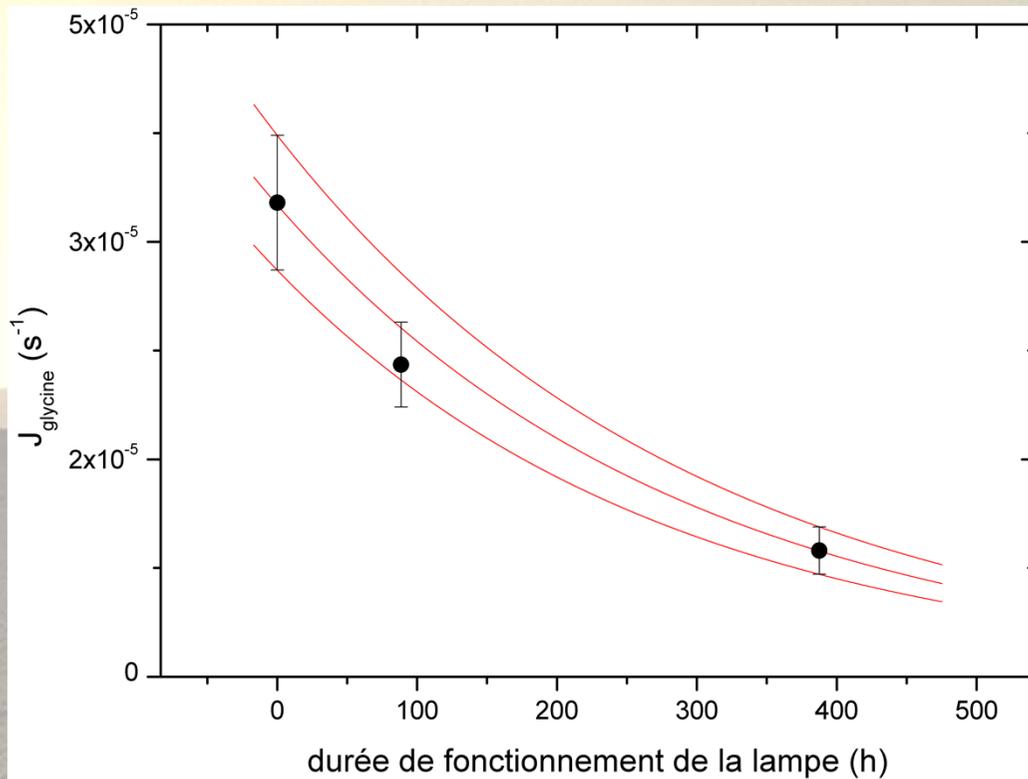
- **Environnements hydrothermaux**
silice, serpentine, zéolithes, argiles etc.



- **Environnements évaporitiques**
sulfates, halites etc.

Prise en compte de la variabilité du flux UV

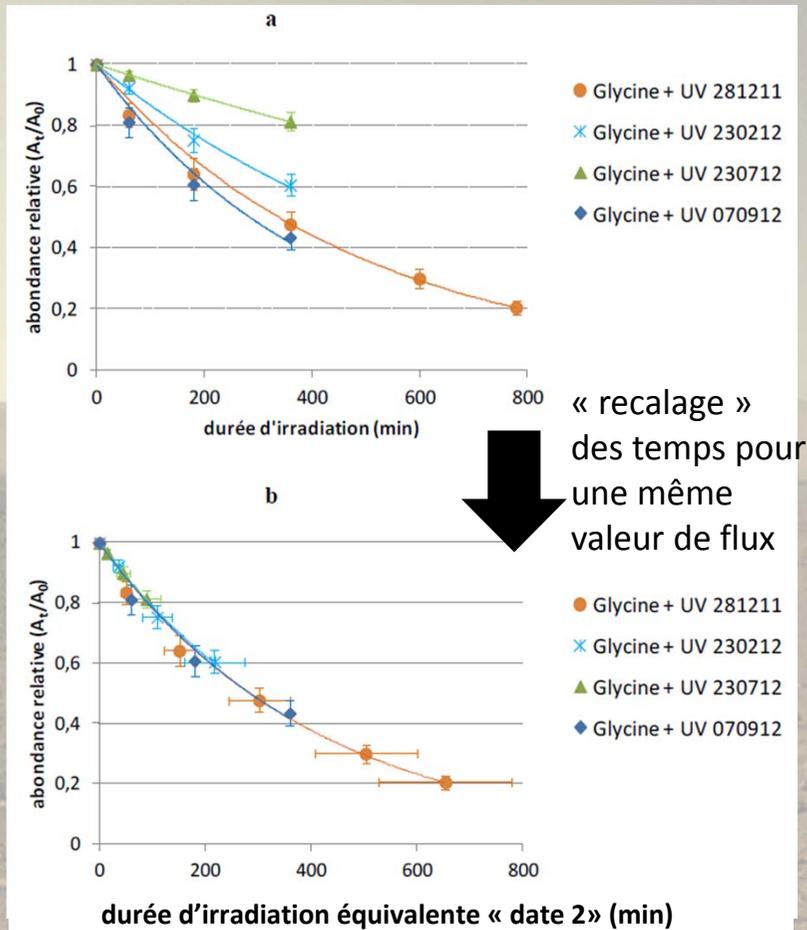
Constante de photodissociation $J_{glycine}$ d'échantillons étalons de glycine



Hypothèse :

$$J_{glycine} = \Phi_{glycine} \cdot \sigma_{glycine} \cdot F_{200-250\text{ nm}}$$

Recalage des cinétiques pour une même valeur de flux de photons

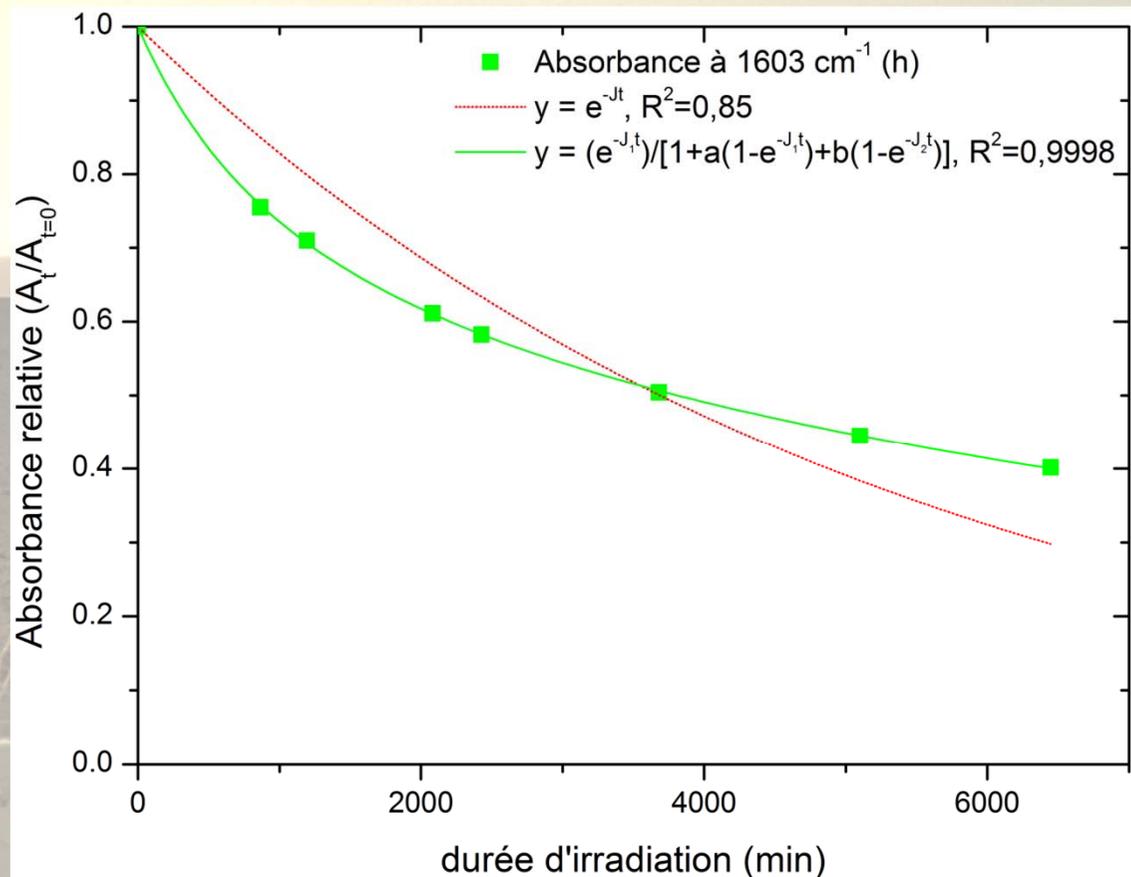


« recalage »
des temps pour
une même
valeur de flux

$$t_{irradiation\ date2} = t_{irradiation\ date1} \times \frac{J_{glycine\ date1}}{J_{glycine\ date2}}$$

Evolution de l'adénine sous irradiation UV

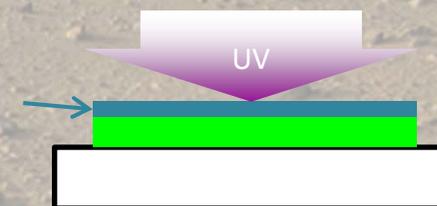
Cinétique d'évolution de l'adénine et de son photoproduit via IRTF



⇒ La cinétique de transformation de l'adénine n'est pas d'ordre 1 contrairement à toutes les autres molécules étudiées

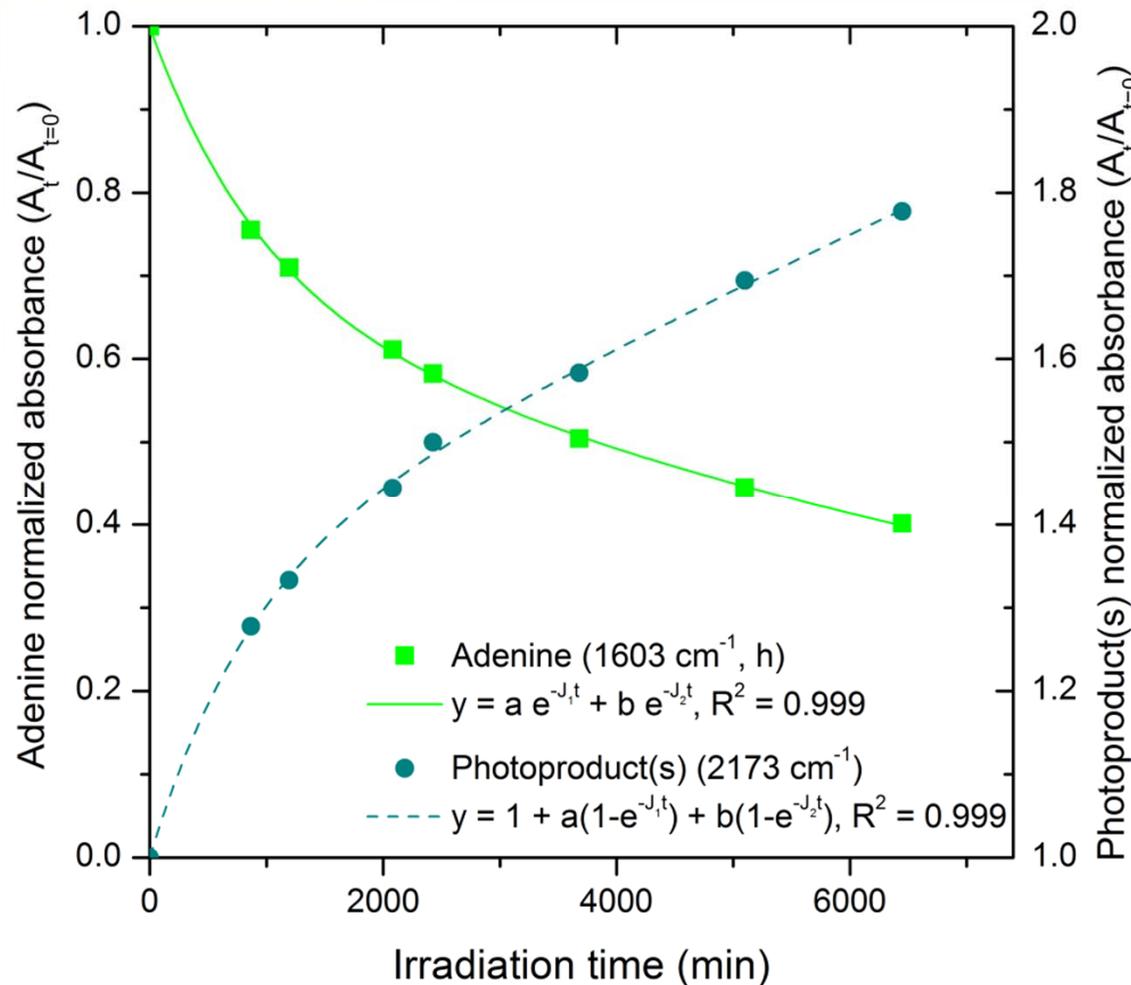
⇒ Corrélation possible avec une fonction prenant en compte l'effet photoprotecteur induit par le photoproduit

⇒ Ou avec une somme de 2 exponentielles décroissantes : 2 processus à l'œuvre simultanément : à la surface du dépôt et en profondeur ?



Evolution de l'adénine sous irradiation UV

Cinétique d'évolution de l'adénine et de son photoproduit via IRTF

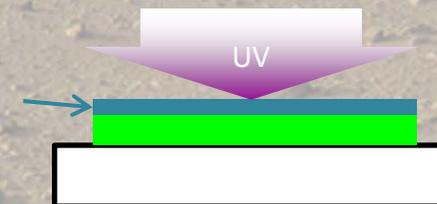


⇒ La cinétique de transformation de l'adénine n'est pas d'ordre 1 contrairement à toutes les autres molécules étudiées

⇒ Corrélation possible avec une fonction prenant en compte l'effet photoprotecteur induit par le photoproduit

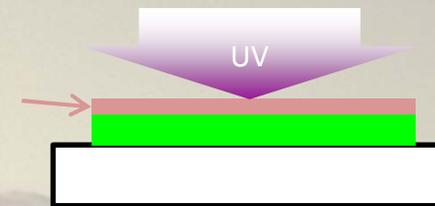
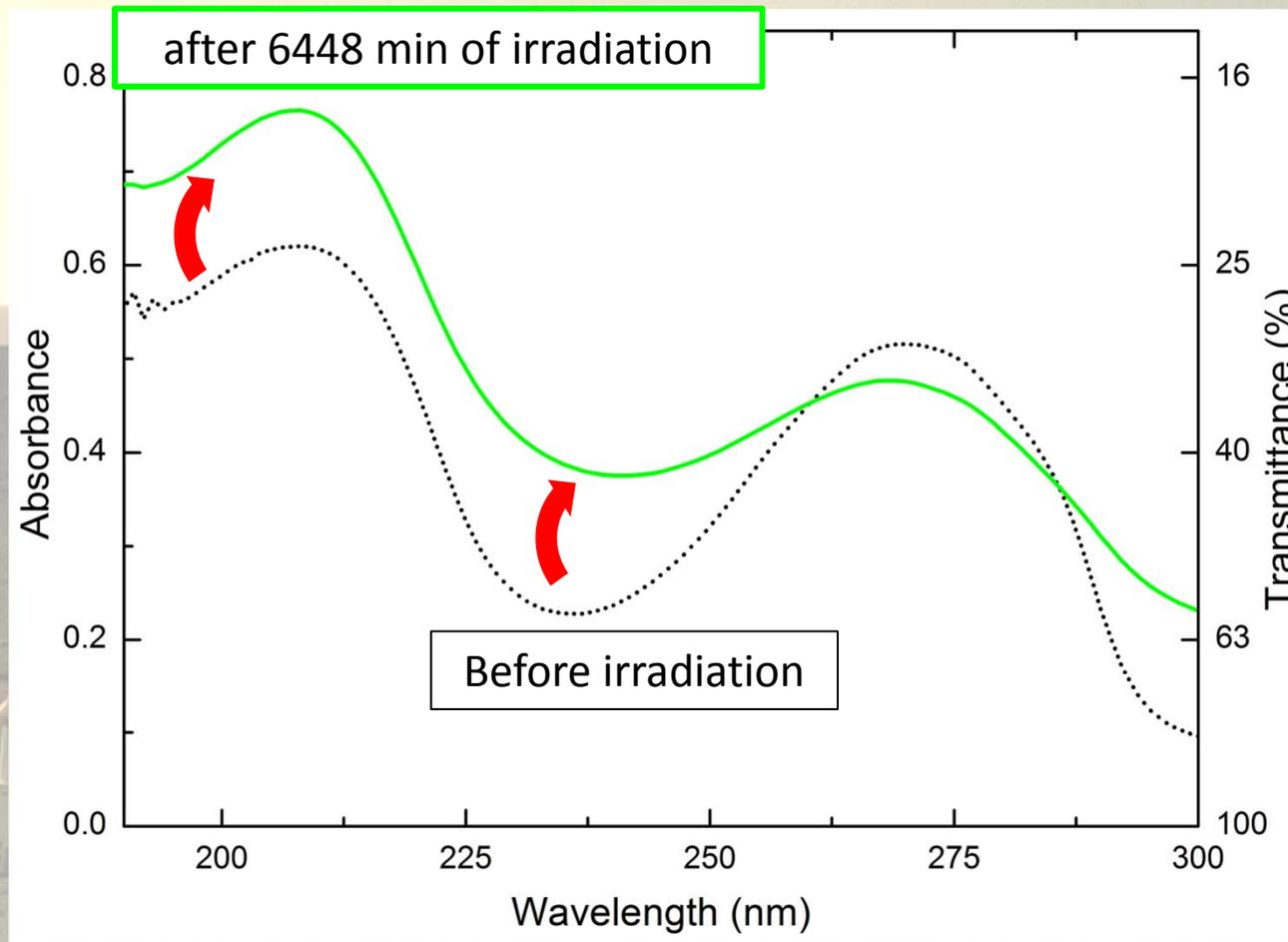
$$y = (e^{-J_1 t})/[1+a(1-e^{-J_1 t})+b(1-e^{-J_2 t})], R^2=0,9998$$

⇒ Ou avec une somme de 2 exponentielles décroissantes : **2 processus** à l'œuvre simultanément : **à la surface du dépôt et en profondeur ?**



Evolution de l'adénine sous irradiation UV

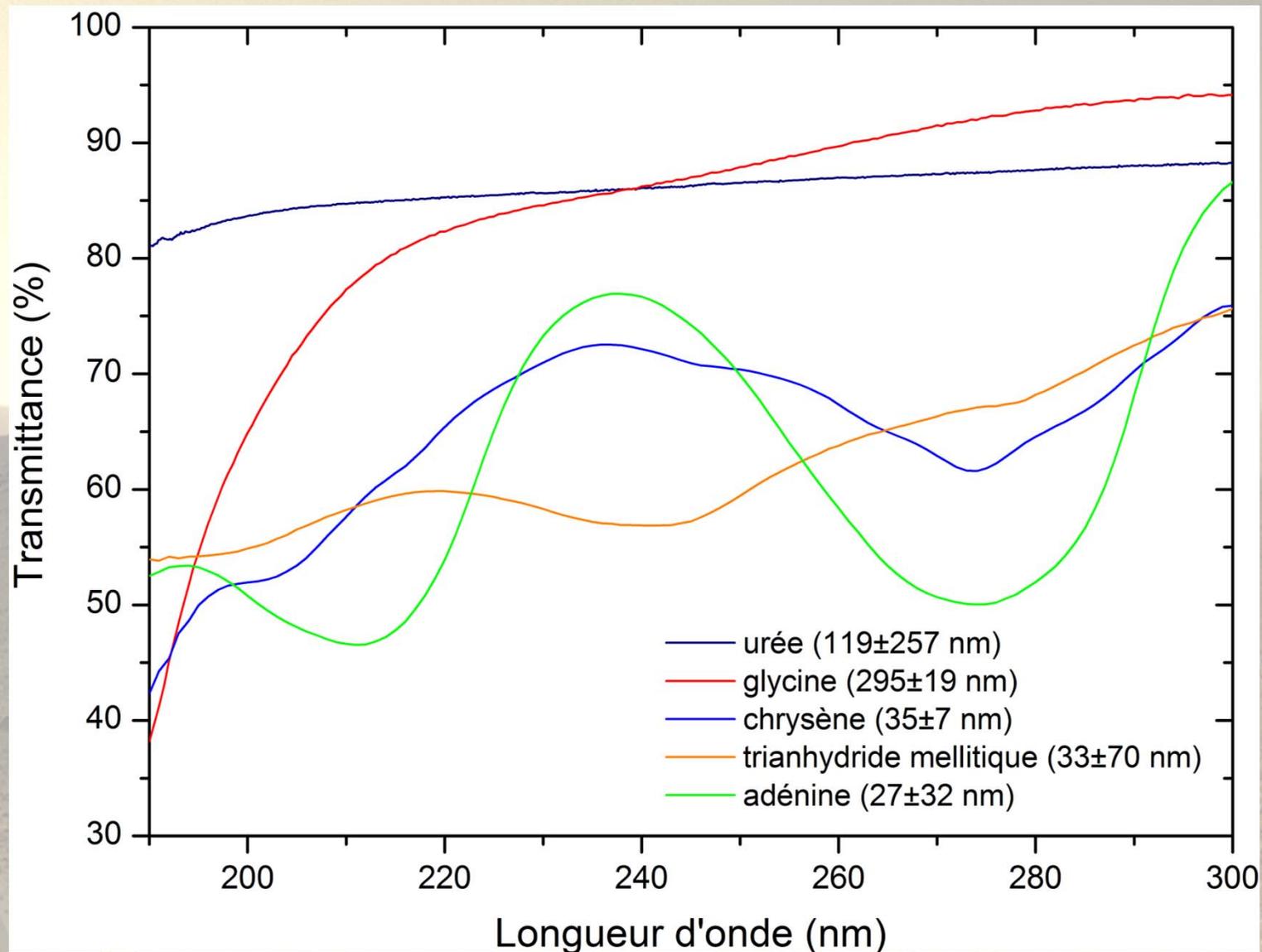
Augmentation de l'absorbance UV (190-250 nm) du résidu



formation d'un photoproduit ayant une forte absorbance dans l'UV

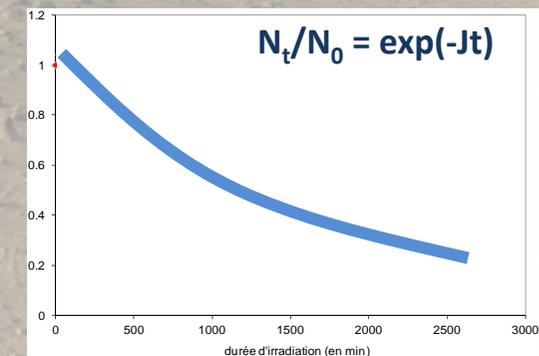
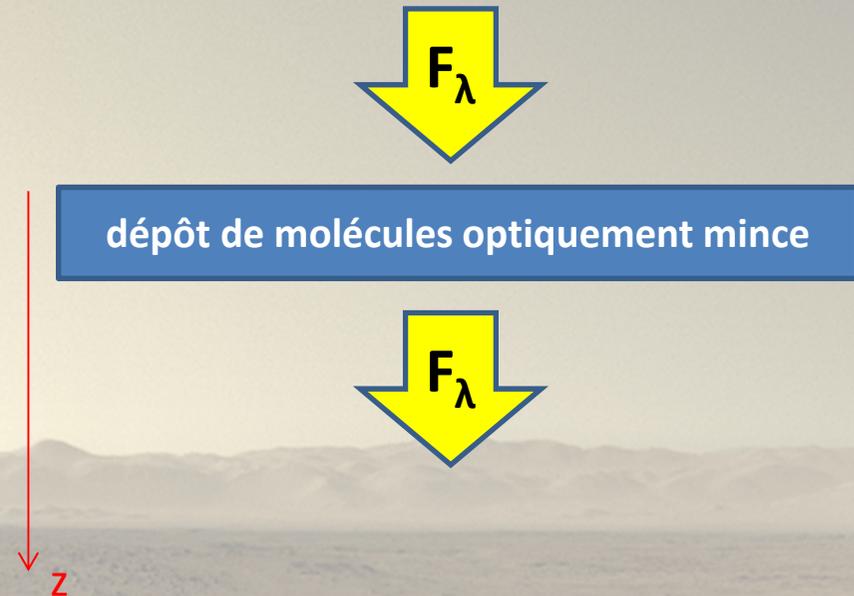
⇒ photoprotection

Spectres UV des dépôts de molécules



- Le dépôt est suffisamment mince pour que l'on puisse faire l'hypothèse que **toutes les molécules voient le même flux de photons**
- N : nombre total de molécules dans le dépôt
- dN : nombre de molécules photodissociées durant dt
- $J = \int_{\lambda} \Phi_{\lambda} \cdot \sigma_{\lambda} \cdot F_{\lambda} \cdot d\lambda$
 - Φ_{λ} : rendement quantique de photodissociation ($\text{molecule} \cdot \text{photon}^{-1}$)
 - σ_{λ} : section efficace d'absorption de la molécule ($\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$)
 - F_{λ} : flux de photons ($\text{photon} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$)

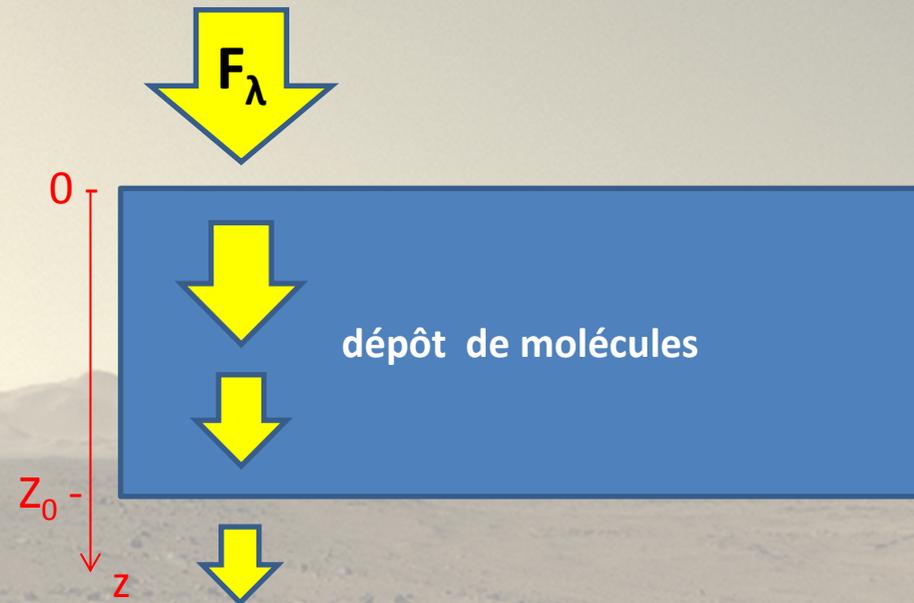
$$dN = -J \cdot N \cdot dt \Rightarrow N(t) = N(0) \cdot \exp(-Jt)$$



Cas « non-optiquement mince »

⇒ le flux F_λ varie selon z

- Le flux de photons vu par les molécules situées sur les couches supérieures du dépôt est plus important que celui vu par les molécules situées dans les couches inférieures.



- $F_\lambda(z) = F_\lambda(z=0) \cdot \exp(-\sigma_\lambda \cdot d \cdot z)$

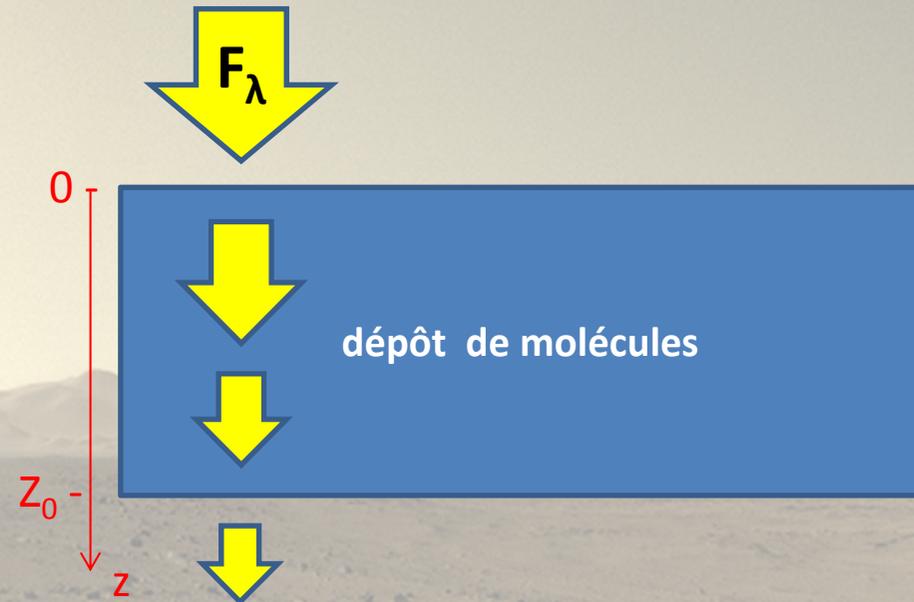
- σ_λ : section efficace d'absorption de la molécule ($\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$)
- d : densité en molécule ($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$)

- **Cas optiquement mince** : si σ_λ ou d ou Z_0 proches de zéro
- **Cas intermédiaire « non-optiquement mince »** : si σ_λ ou d ou Z_0 non négligeables, il faut prendre en compte la variation du flux selon l'épaisseur z .
- **Cas optiquement épais** : si σ_λ ou d ou Z_0 tendent vers $+\infty$ ($F_\lambda(Z_0)=0$)

Quelle sera la cinétique de photolyse ?

Quelle sera la cinétique de photolyse d'un dépôt « non-optiquement mince » ?

- **Objectif** : modéliser la perte de matière au cours de l'irradiation d'un dépôt non-optiquement mince
- **Proposition** : réalisation d'un calcul itératif



Quelle sera la cinétique de photolyse ?

Quelle sera la cinétique de photolyse d'un dépôt « non-optiquement mince » ?

- **Objectif** : modéliser la perte de matière au cours de l'irradiation d'un dépôt non-optiquement mince
- **Proposition** : réalisation d'un calcul itératif

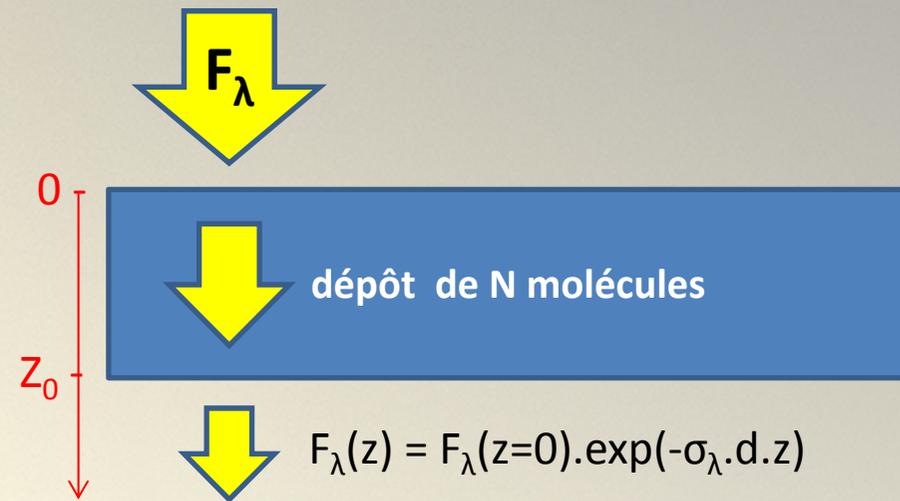
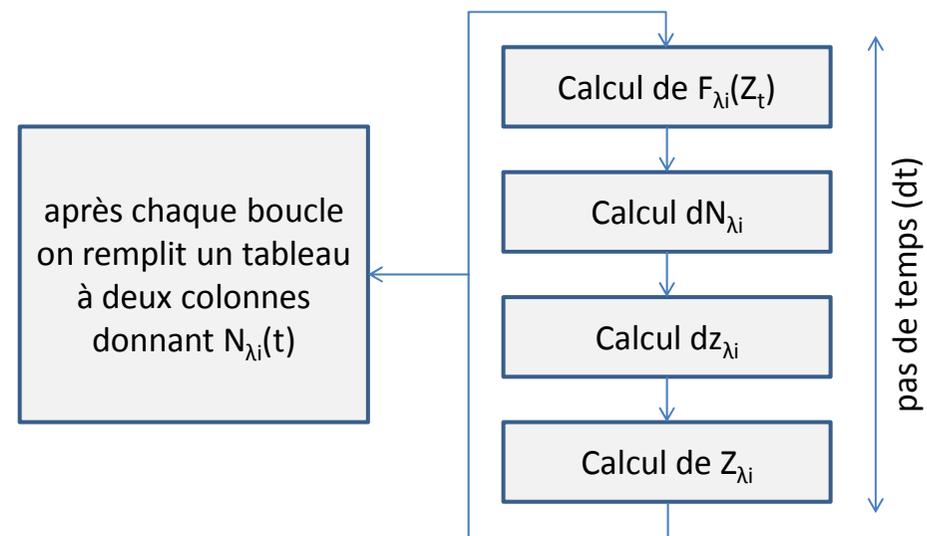
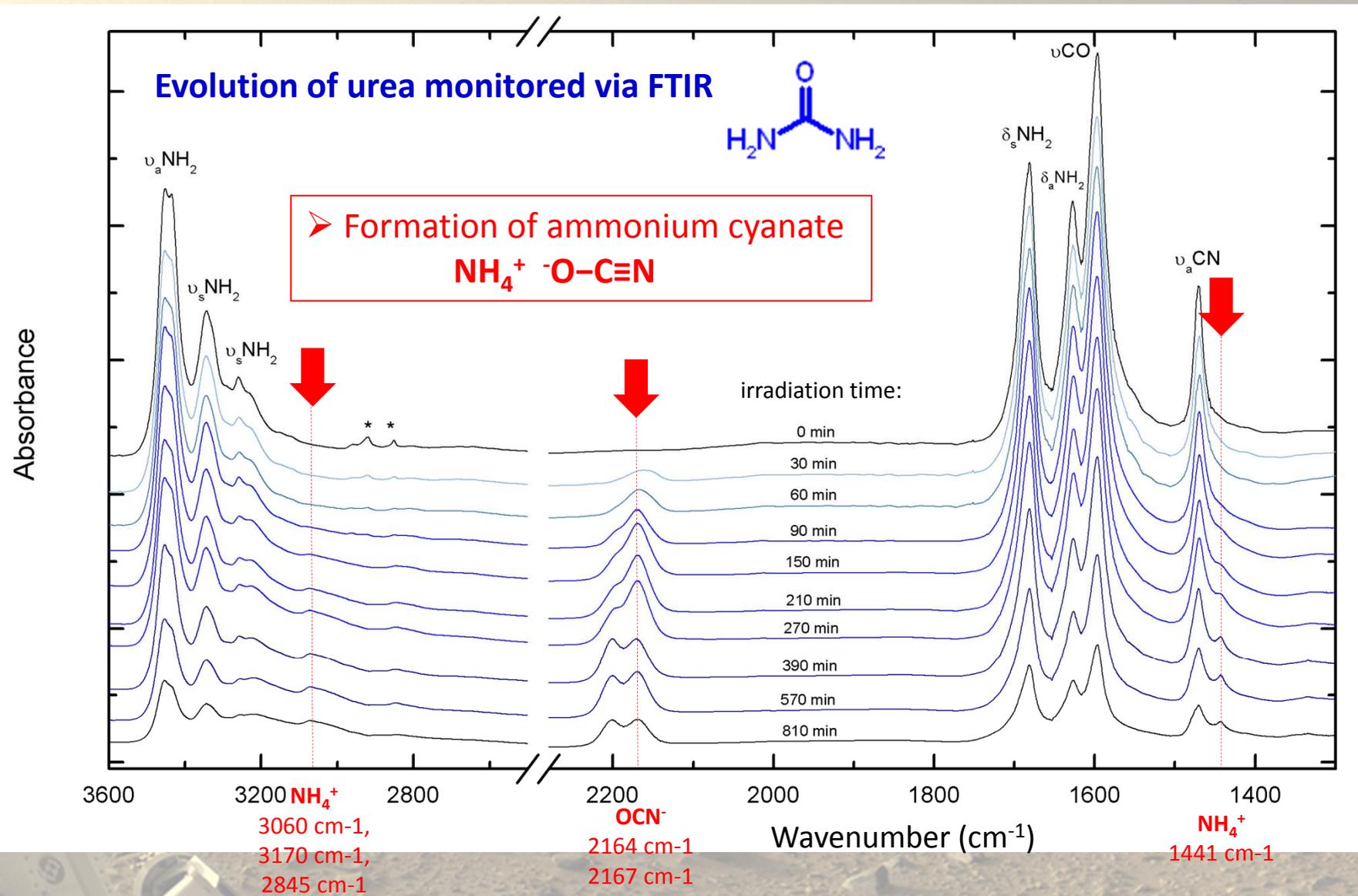


Schéma de principe du calcul

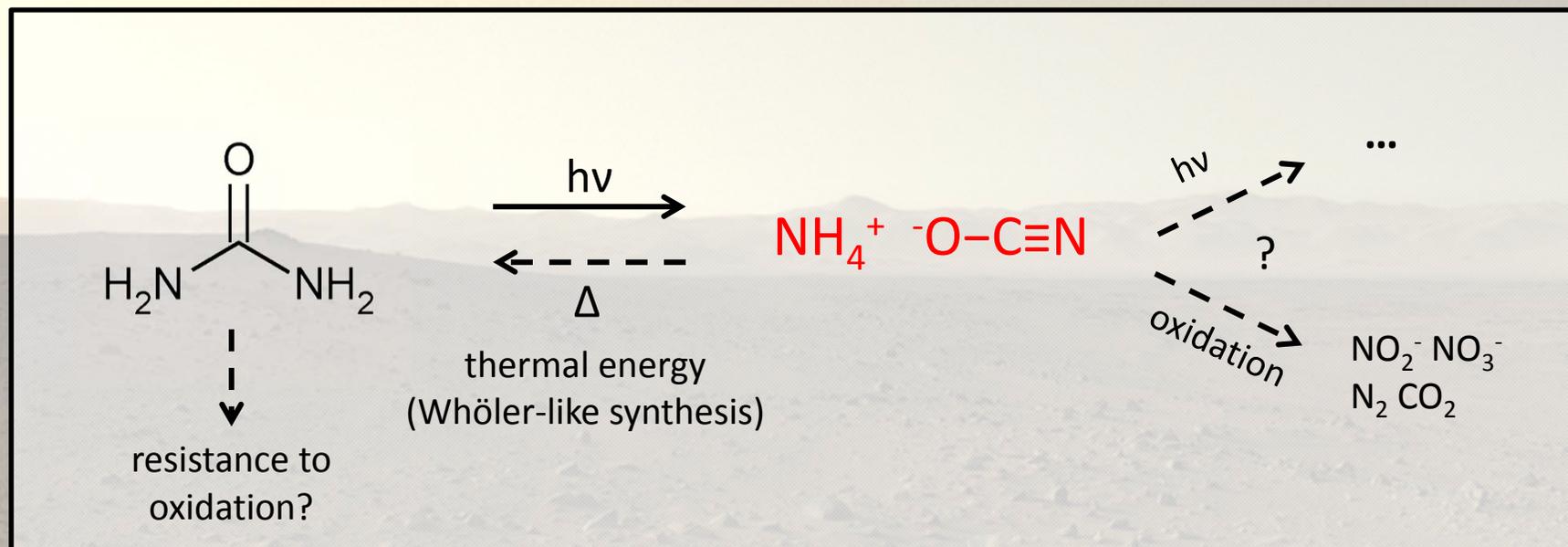


Evolution of pure urea (Urea + UV)



Evolution of pure urea

What is the evolution of ammonium cyanate in the Martian environment?



Thermal equilibrium between **urea** \rightleftharpoons **ammonium cyanate** under Martian temperature? Nitrates as oxidation end-products?

Evolution of pure adenine (Adenine + UV)

Adenine evolution kinetic via FTIR

