

2^{ème} journée ESEP



Simuler, modéliser, détecter...

P. Coll, P.R. Mahaffy, C. Szopa, M. Cabane, C.R. Webster, P.D. Archer, S.K. Atreya, M. Benna, W.B. Brinckerhoff, A.E. Brunner, A. Buch, P.G. Conrad, D. Coscia, N. Dobson, J.P. Dworkin, J.L. Eigenbrode, K.A. Farley, G. Flesch, H.B. Franz, C. Freissinet, D.P. Glavin, S. Gorevan, J.P. Grotzinger, D.N. Harpold, J. Hengemihle, F. Jaeger, C.S. Johnson, M.S. Johnson, J.H. Jones, M.C. Lefavor, L.A. Leshin, E.I. Lyness, C.A. Malespin, H.L. Manning, D.K. Martin, A.C. McAdam, C.P. McKay, K. Miller, D.W. Ming, R.V. Morris, R. Navarro-González, P.B. Niles, T.J. Nolan, T.C. Owen, A.A. Pavolov, B.D. Prats, R.O. Pepin, E. Raaen, F. Raulin, A. Steele, J.C. Stern, S.W. Squyres, B. Sutter, R. E. Summons, D.Y. Sumner, F.W. Tan, S. Teinturier, M.G. Trainer, M.H. Wong, J.J. Wray and the MSL Science Team

**RECHERCHE DE MOLÉCULES ORGANIQUES À LA SURFACE/SOUS-SURFACE
DE MARS PENDANT LES 180 PREMIERS JOURS D'EXPLORATION PAR
CURIOSITY**





Jet Propulsion Laboratory

California Institute of Technology



Mars Science Laboratory

Curiosity: Could Mars Have Once Harbored Life?



LA FRANCE DÉBARQUE SUR MARS

Lancé par les Américains à la conquête de la planète rouge, le robot Curiosity comporte 50 % de technologie française

DE NOTRE ENVOYÉ SPÉCIAL À PASADENA ROMAIN CLERGEAT

Pour tous les scientifiques français présents sur place, l'enjeu est proportionnel à la fierté. Grâce à leur savoir-faire, des instruments perfectionnés révéleront peut-être qu'il y a bien eu de la vie ailleurs que sur Terre. La Nasa n'en fait pas une publicité démesurée, mais presque la moitié de la charge utile de l'engin le plus perfectionné jamais lancé vers une autre planète est française. Notamment ChemCam (Chemical Camera), le plus sophistiqué des engins embarqués à bord du Rover, le bébé de Sylvestre Maurice. Il a été réalisé par l'Irap (Institut de recherche en astrophysique et planétologie) sous l'égide du Cnes, l'agence française de l'espace. « Nous avons fait un deal en or, jubile son concepteur. ChemCam a coûté 25 millions d'euros et c'est la star d'un projet de 2,5 milliards ! » En outre, pour la première fois lors d'une mission de cette envergure, le commandement sera conjoint avec le Jet Propulsion Laboratory (JPL) à Pasadena. Durant les quatre-vingt-dix premiers jours, Américains et Français vont travailler, de nuit, pour déterminer les ordres de commande à envoyer vers Curiosity et étudier les résultats de la journée précédente. Car Curiosity ne se dirige pas au joystick en direct. Il dispose de son programme pour la journée et attend les nouvelles instructions avant d'accomplir d'autres tâches. Pour l'instant, exulte Sylvestre Maurice, il est « en safe mode et réagit comme prévu ».

L'autre instrument phare s'appelle SAM (Sample Analysis at Mars), et il est également français. Réalisé par Latmos (Laboratoire atmosphères, milieux, observations spatiales), c'est un vrai laboratoire de poche. Lorsque le bras articulé de Curiosity prélèvera une roche jugée « intéressante » par le travail de pulvérisation de ChemCam, il la portera jusqu'à SAM qui l'ingérera dans son four. Là, les échantillons seront vaporisés à plus de 1000 °C, puis envoyés pour analyse vers plusieurs instruments dont un chromatographe, français lui aussi, qui servira à séparer les différents composants présents dans le matériau.

Durant les premières heures, les techniciens se concentrent d'abord sur les vérifications de Curiosity, de ses dix instruments scientifiques et de ses cent ordinateurs embarqués. « Honnêtement, explique Sylvestre Maurice, il n'y aura pas grand-chose à faire, car ces séquences sont automatisées. Elles font partie de la descente. A sol 4 seulement, nous enverrons vers ChemCam les codes pour commencer à travailler. »

La Nasa, qui a toujours peur du mot « échec », a choisi de ne pas annoncer la date exacte du premier déplacement de l'engin et, ainsi, de se donner de la marge. Cela sera sans doute dans une quinzaine de jours. Alors, les six roues de Curiosity commenceront leur travail d'exploration autour du cratère de Gale. Gale a été choisi après une intense bataille, tous les spécialistes, géologues, mi-



Les quatre responsables français du programme Curiosity devant leurs équipes : (de g. à d.) Sylvestre Maurice, en charge du laser ChemCam, Yannick d'Escatha, le patron du Cnes, Michel Cabane, « père » de l'analyseur SAM, Alain Gaboriau, chef des contributions françaises, et Francis Ricard qui dirige le programme Système solaire au Cnes.

néralogistes, exobiologistes vantant tel ou tel endroit plus propice à des découvertes selon leur domaine de compétence. Celui-là, vieux de trois milliards d'années et demi, peut se résumer en un gros millefeuille de points géologiques dans lequel on devrait pouvoir lire l'histoire de Mars. John Grotzinger, à la tête du plus gros projet jamais développé pour la planète rouge, indique les points accidentés à éviter absolument et ajoute : « C'était un lac. Je ne peux pas l'affirmer publiquement, mais j'en suis sûr. Cet endroit était rempli d'eau il y a trois milliards d'années. C'est vraiment le spot idéal pour enfin savoir... » En parcourant 200 mètres par jour (4 centimètres par seconde), Curiosity sera capable d'escalader des pentes de 45 degrés et d'enjamber des obstacles de plus de 65 centimètres de haut. Le précédent robot, Opportunity, devait fonctionner trois mois et se déplacer sur quelques centaines de mètres. Il a survécu huit ans et a effectué 34 kilomètres. Pour Curiosity, on a visé l'année martienne (quatre-vingt-dix-huit semaines terrestres) et 20 kilomètres au total. Mais avec son moteur nucléaire, un nouveau record de longévité n'est pas à exclure...



L'ambition de la Nasa est sans précédent. Le budget martien de l'agence spatiale vient d'être amputé de 40 %. Il faut donc réussir. Et réussir. Faute de quoi, l'avenir du premier homme sur Mars à l'horizon 2030 sera définitivement bouché. Or, on ne s'assurera pas l'intérêt du Congrès, ni de ses subsides, sans un résultat clair. Oui ou non, y a-t-il eu de la vie sur la planète rouge ? Si tel est le cas, des micro-organismes ont-ils pu survivre sur un astre désormais glacé et inhospitalier ? Des indices laissant penser que l'eau a coulé sur Mars, et en abondance, sont désormais admis par la communauté scientifique. On a repéré des traces d'écoulement au sol, et les sulfates relevés sont la preuve d'une évaporation. Si la vie s'est manifestée sur Mars, il se pourrait que le phénomène soit intervenu il y a près de quatre milliards d'années, soit avant son apparition sur Terre. En poussant plus loin le raisonnement, une météorite venue de Mars et emportant la vie aurait très bien pu semer notre planète.

A l'approche de l'heure fatidique, Sylvestre Maurice affichait une saine excitation, parfois tempérée par une seule crainte : « C'est la séquence du parachute qui me fait peur. Celui du Rover a été plié il y a quatre ans. Moi, je

Deux mètres de haut, 900 kilos, gros comme une petite voiture, Curiosity est l'engin le plus sophistiqué jamais envoyé par l'homme sur une autre planète.

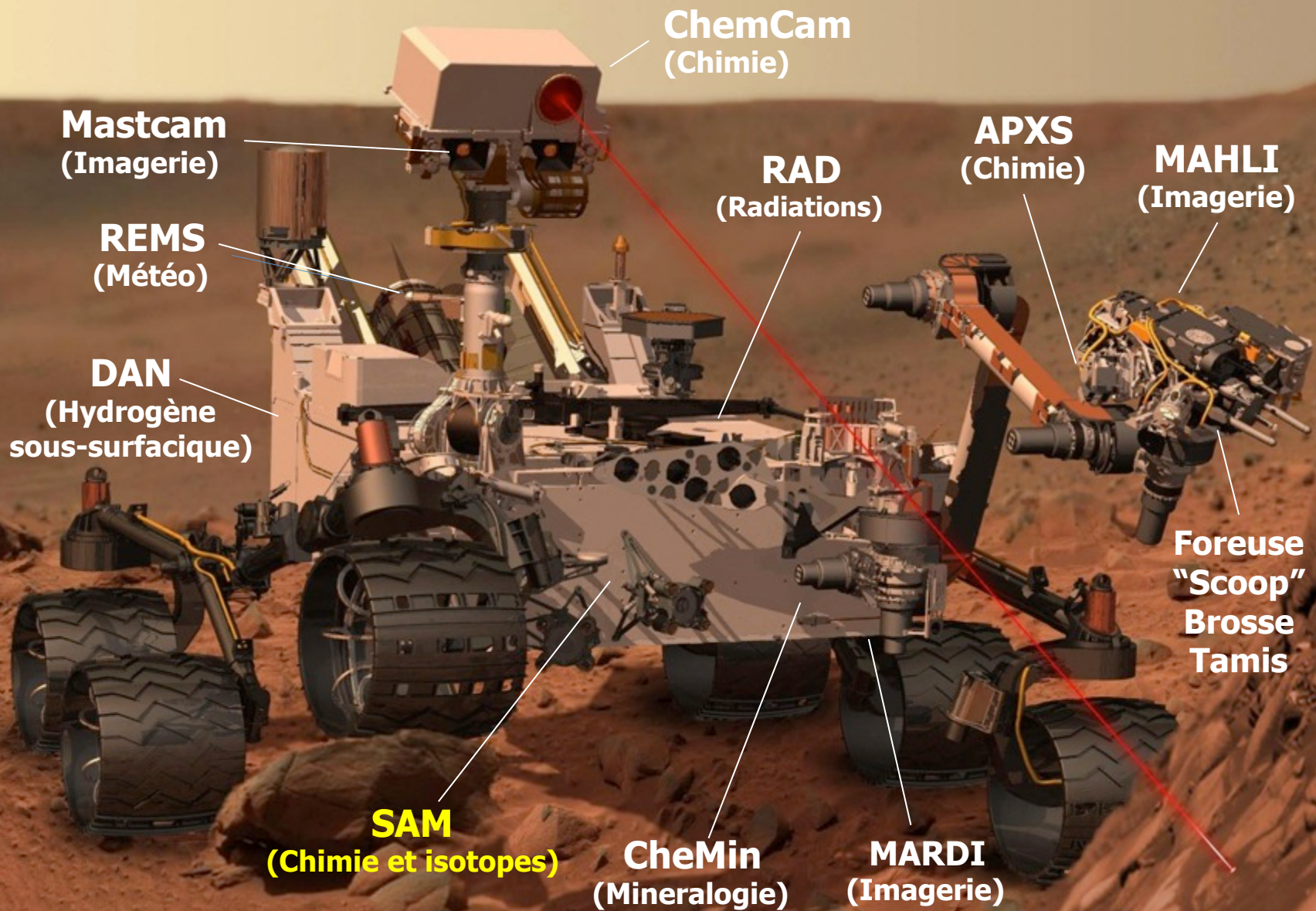
ne sauterais pas avec un parachute plié il y a quatre ans ! »

Ce moment, les Américains l'avaient baptisé : « les sept minutes de la terreur ». Un court instant où 2,5 milliards de dollars pouvaient s'écraser sans possibilité de rattrapage. Pire, le signal depuis Mars mettant quatorze minutes à revenir sur Terre, soit deux fois plus de temps que la descente effective, le robot aurait pu être déjà en miettes alors que le JPL s'inquiéterait encore de son sort.

« C'est le truc le plus compliqué qu'on ait fait depuis Apollo, disait Mike Griffin, patron de la Nasa lors du lancement du projet. Une mission à 20000 années homme. » En clair, si une seule personne avait dû porter toute la complexité du projet, il lui aurait fallu vingt mille ans pour en venir à bout.

Sylvestre Maurice est un scientifique, pas un vendeur de rêves. « Si vous vouliez savoir quel sera le résultat idéal, je vous dirais humblement que trouver une trace de vie grâce à ChemCam comblerait toutes mes attentes. Un exemple de chimie organique serait formidable ; un fossile non ambigu, extraordinaire. Mais si un lapin passe devant notre caméra, alors là... » ■

Les nouvelles images de la planète rouge sur PARISMATCH.COM



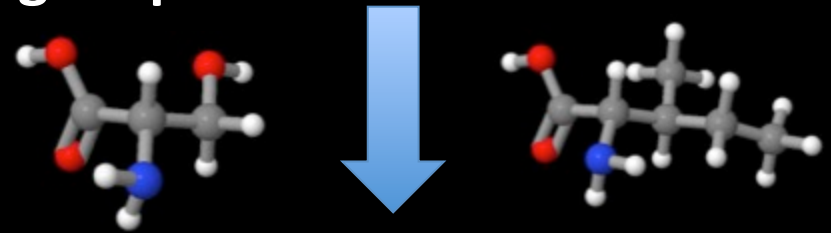
La charge utile de Curiosity

Sample Analysis at Mars (SAM)

intégré au Goddard Space Flight Center
PI: Dr. Paul Mahaffy



Le premier objectif de Curiosity est de juger de l'habitabilité en lien avec une vie passée ou présente, y compris le bilan en organiques.

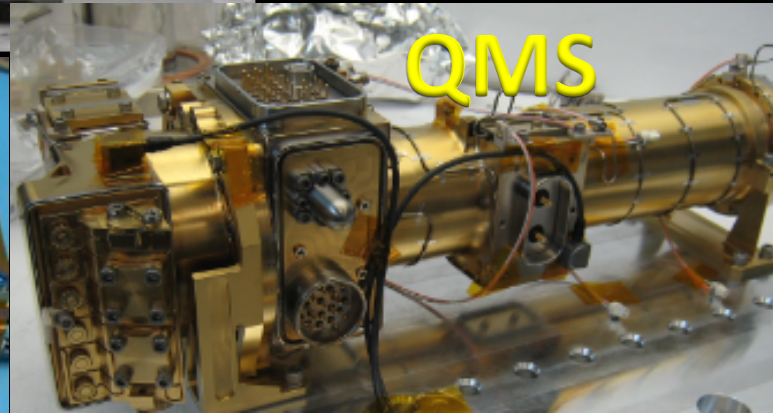
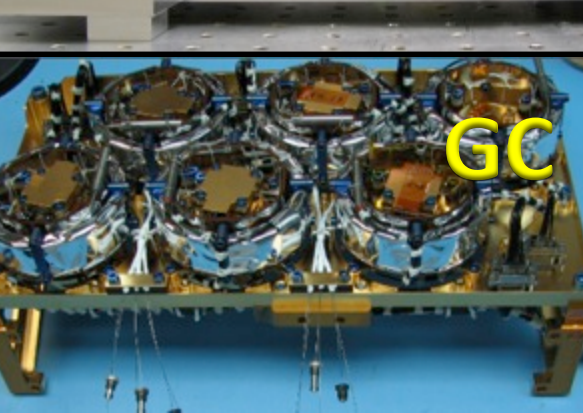
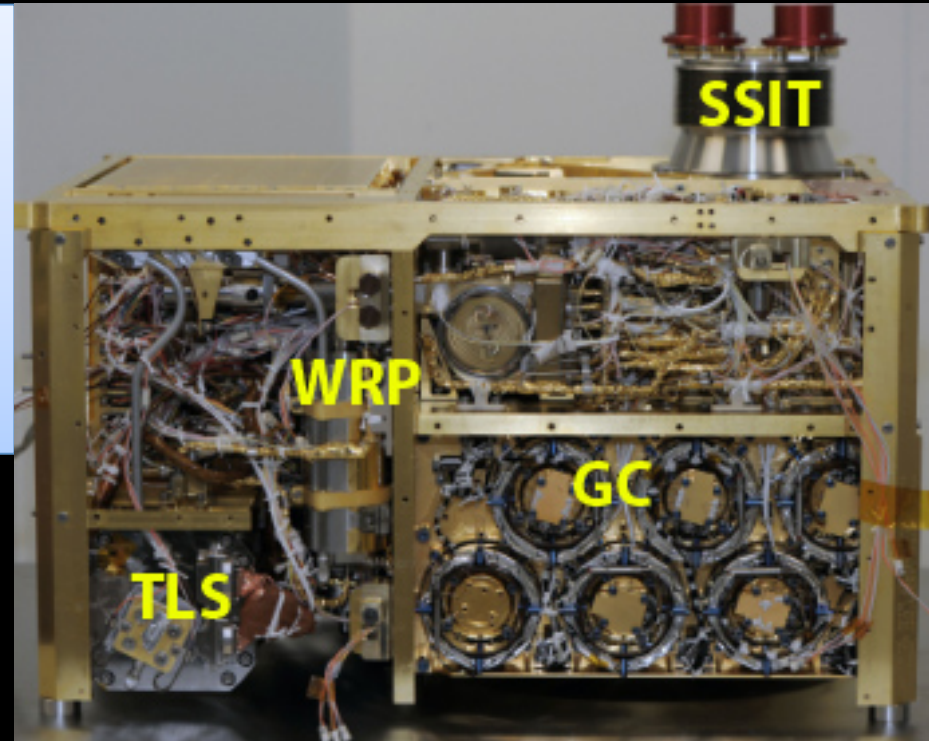


SAM est le meilleur outil de Curiosity pour rechercher les molécules organiques et investiguer la composition de la surface

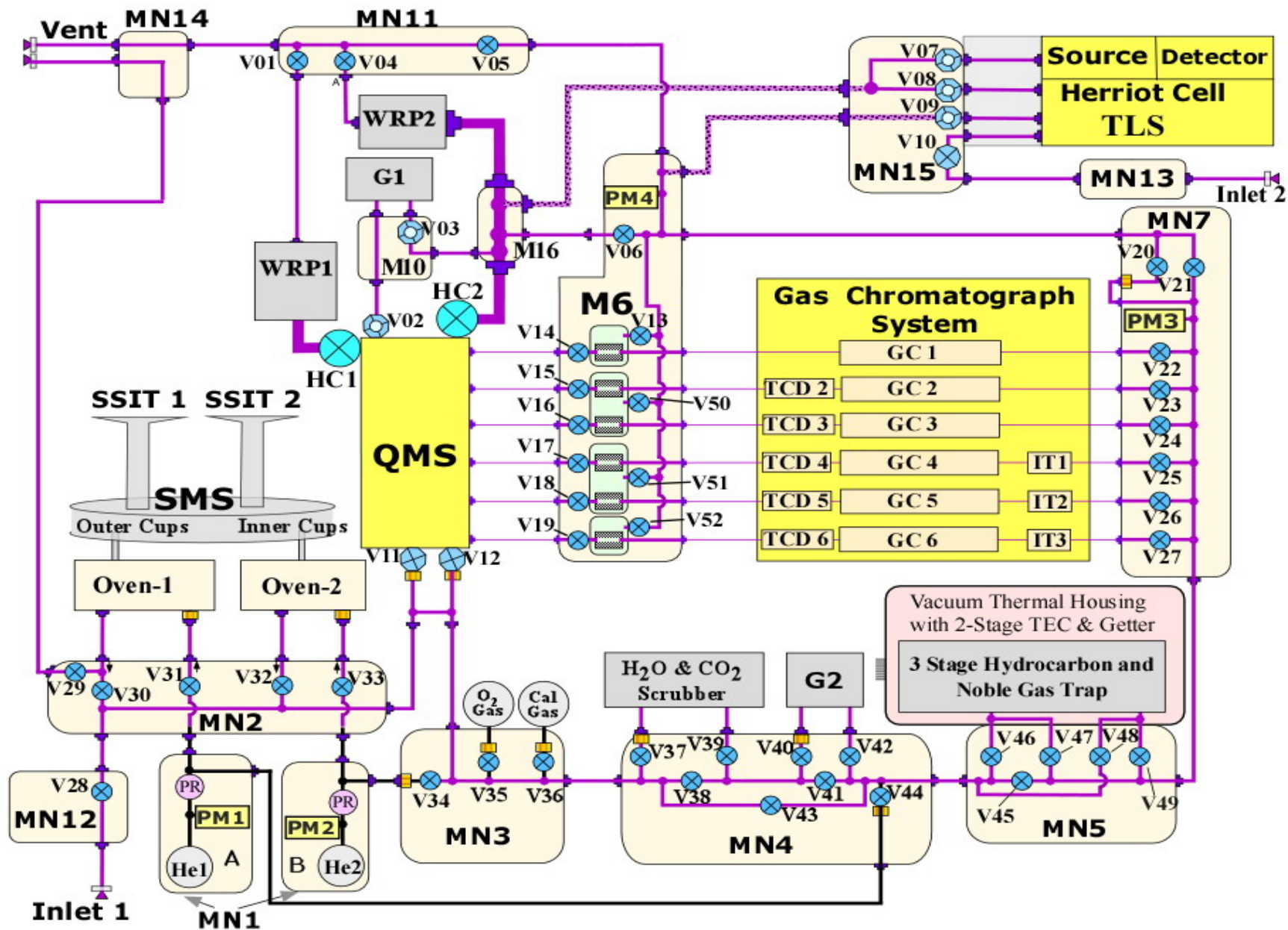
L'ensemble instrumental SAM

Les instruments de SAM et les principaux s-syst:

- Quadrupole Mass Spectrometer
- Gas Chromatograph (6 colonnes)
- Tunable Laser Spectrometer (2 canaux)
- Gas Processing System
- Sample Manipulation System

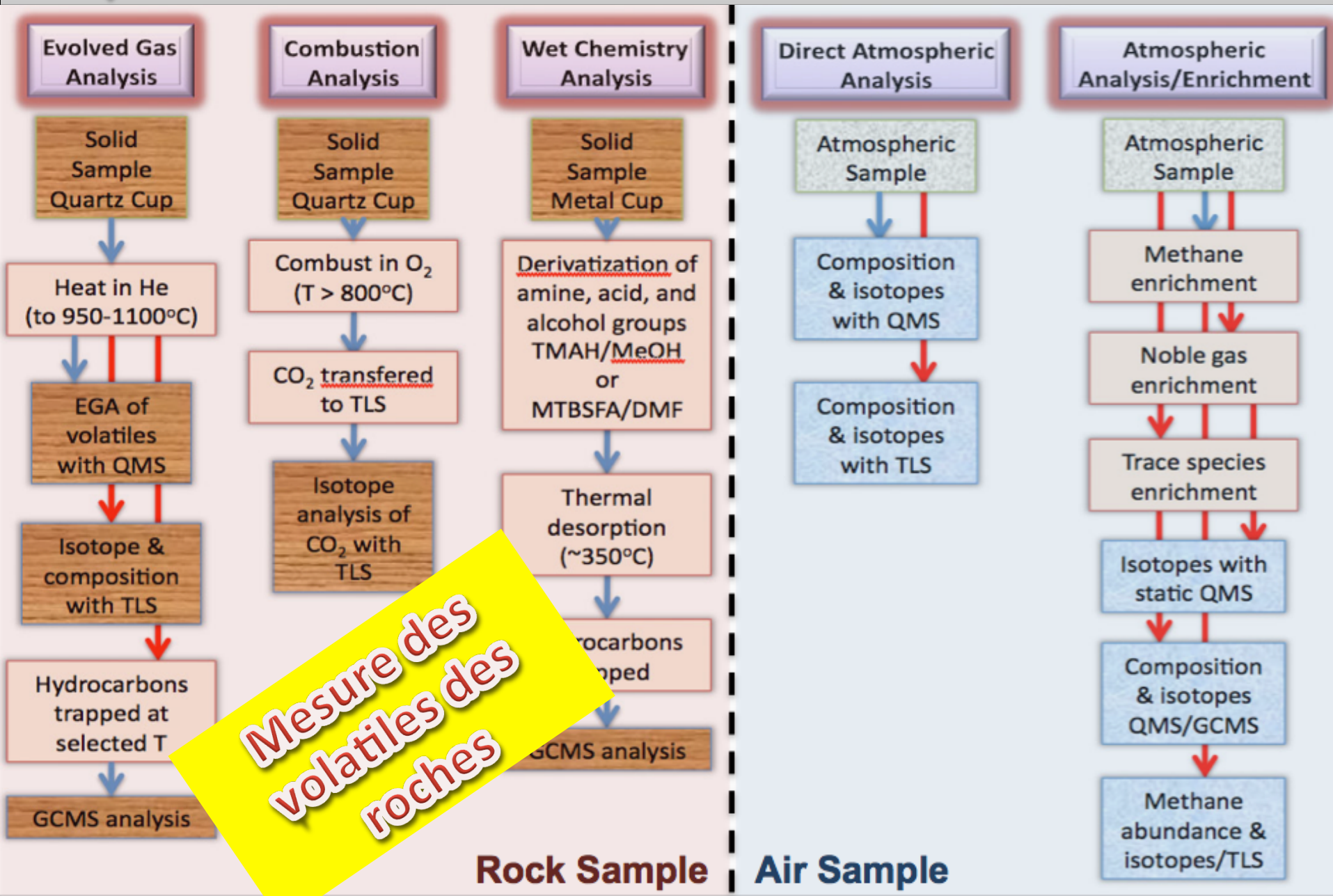


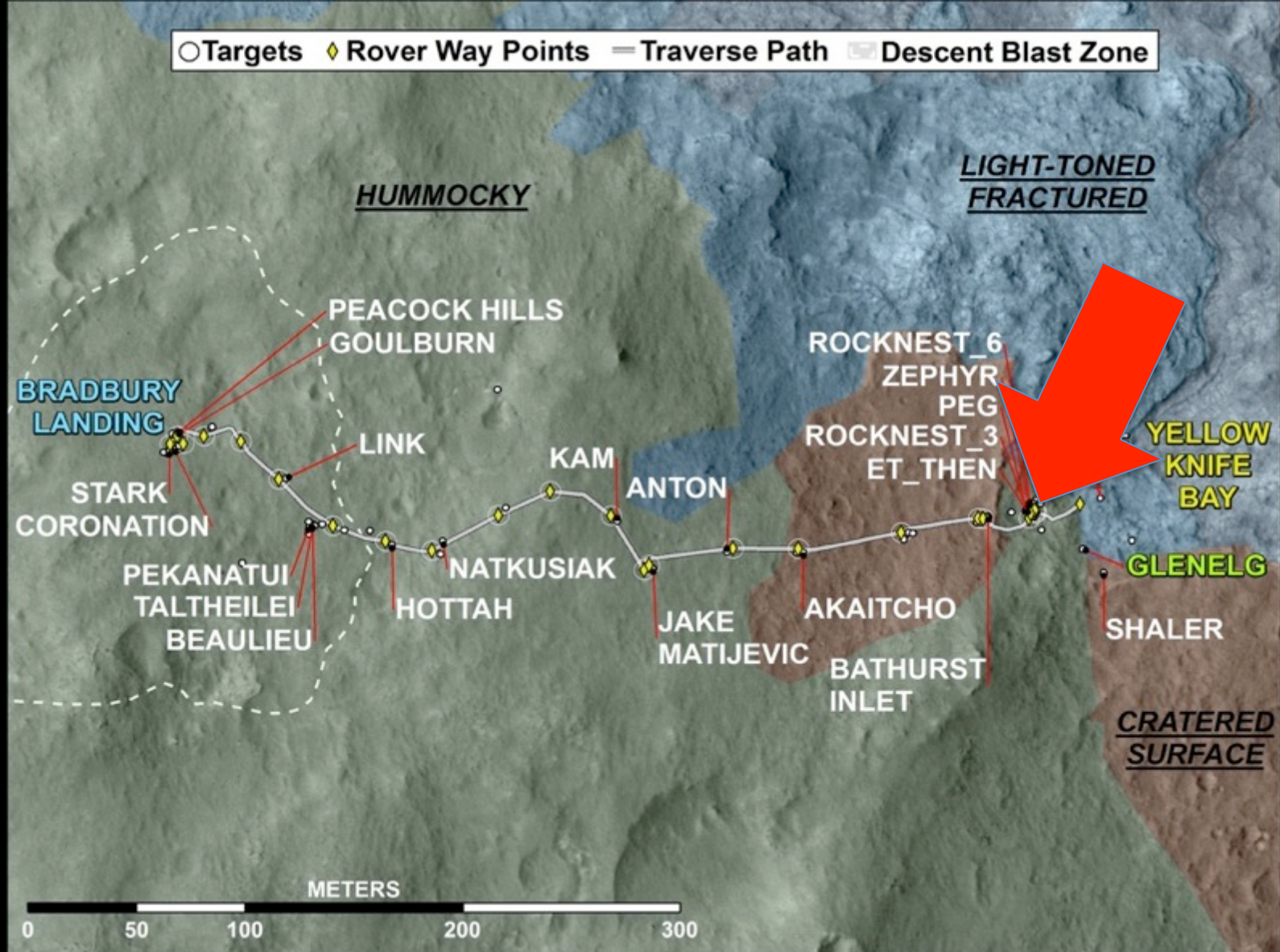
Le diagramme fluide de SAM



Les modes de mesure de SAM

Des SCRIPTS de commande à bord contrôlent chaque séquence





NASA/JPL-Caltech/Univ. of Arizona



Curiosity explore la baie de Yellowknife,
un bassin dans la région de Glenelg

Auto-portrait de Curiosity à Rocknest

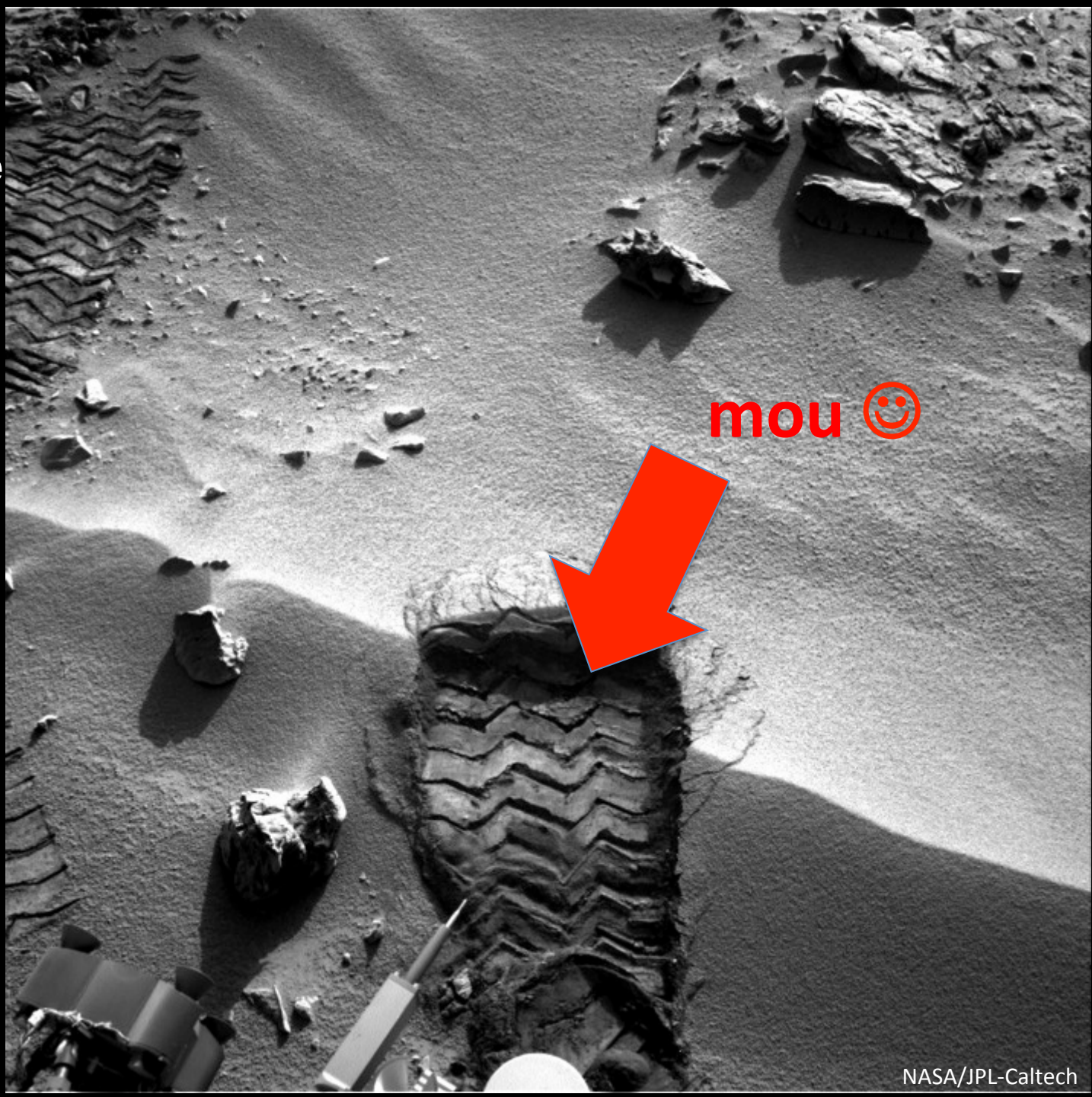
Assemblé à partir de
55 images MAHLI

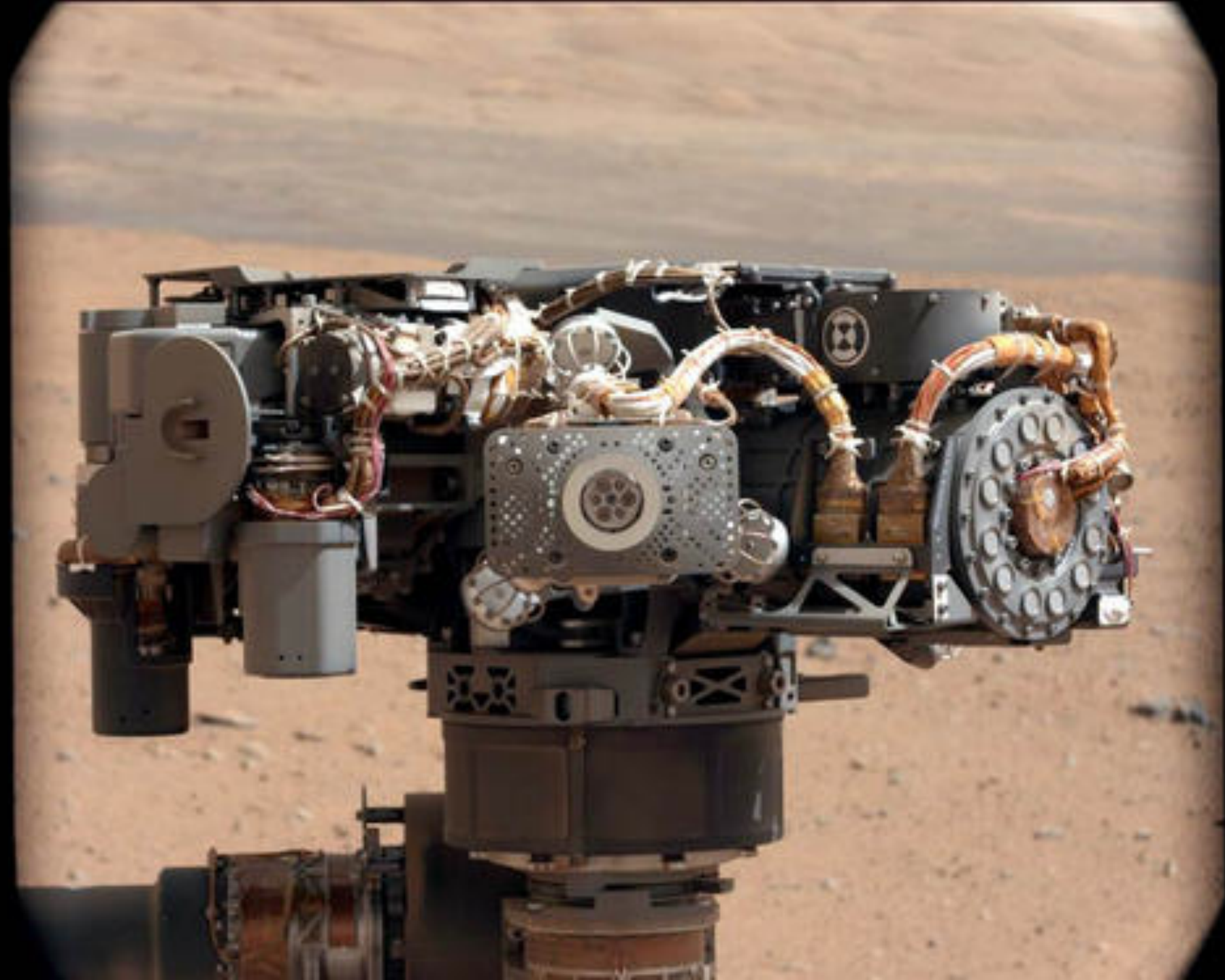
Traces de 4
prélèvements et d'un
“dérapage”

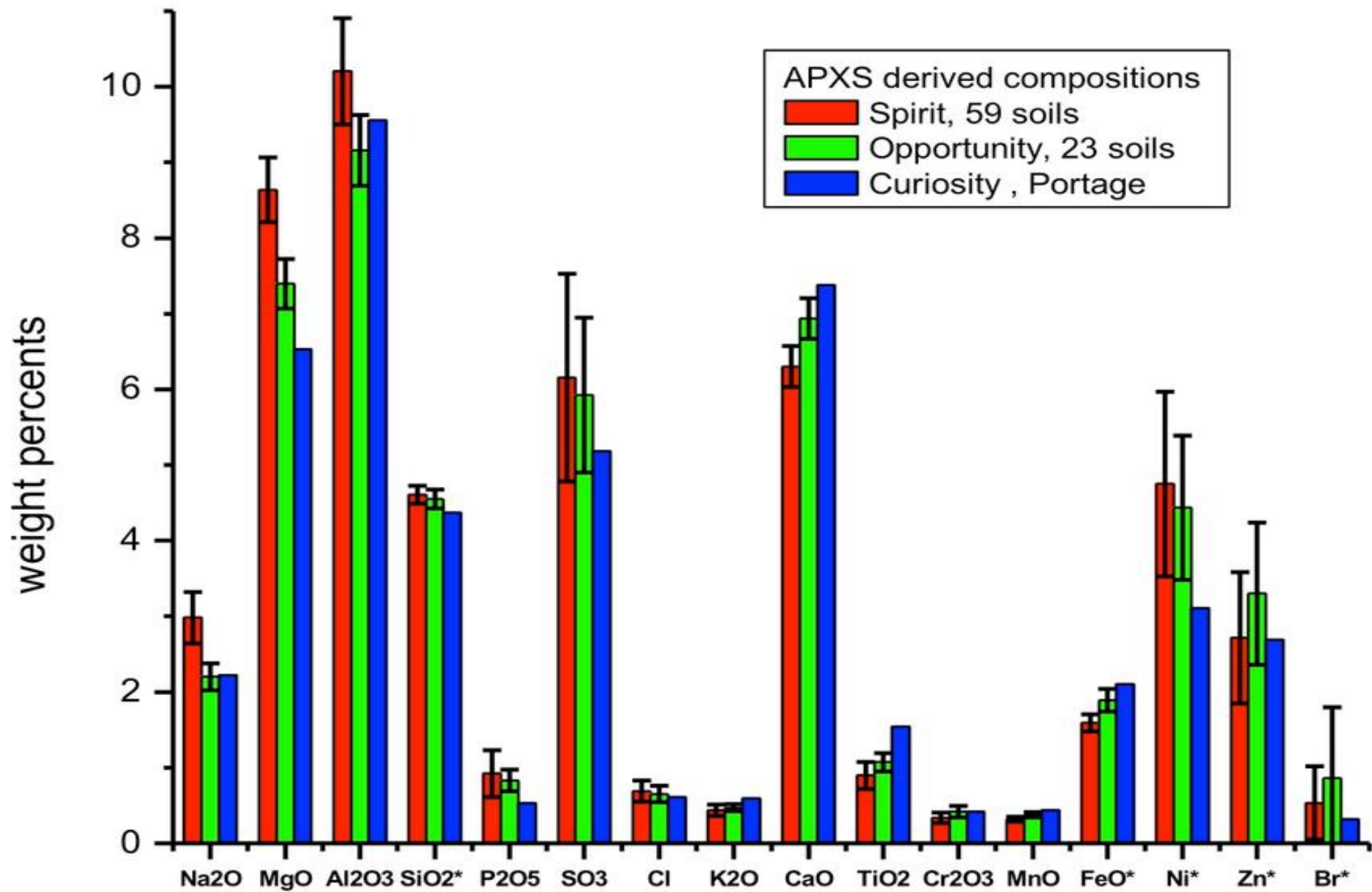


Eraflure de roue
pour garantir la
sécurité de
l'échantillonnage

mou 😊

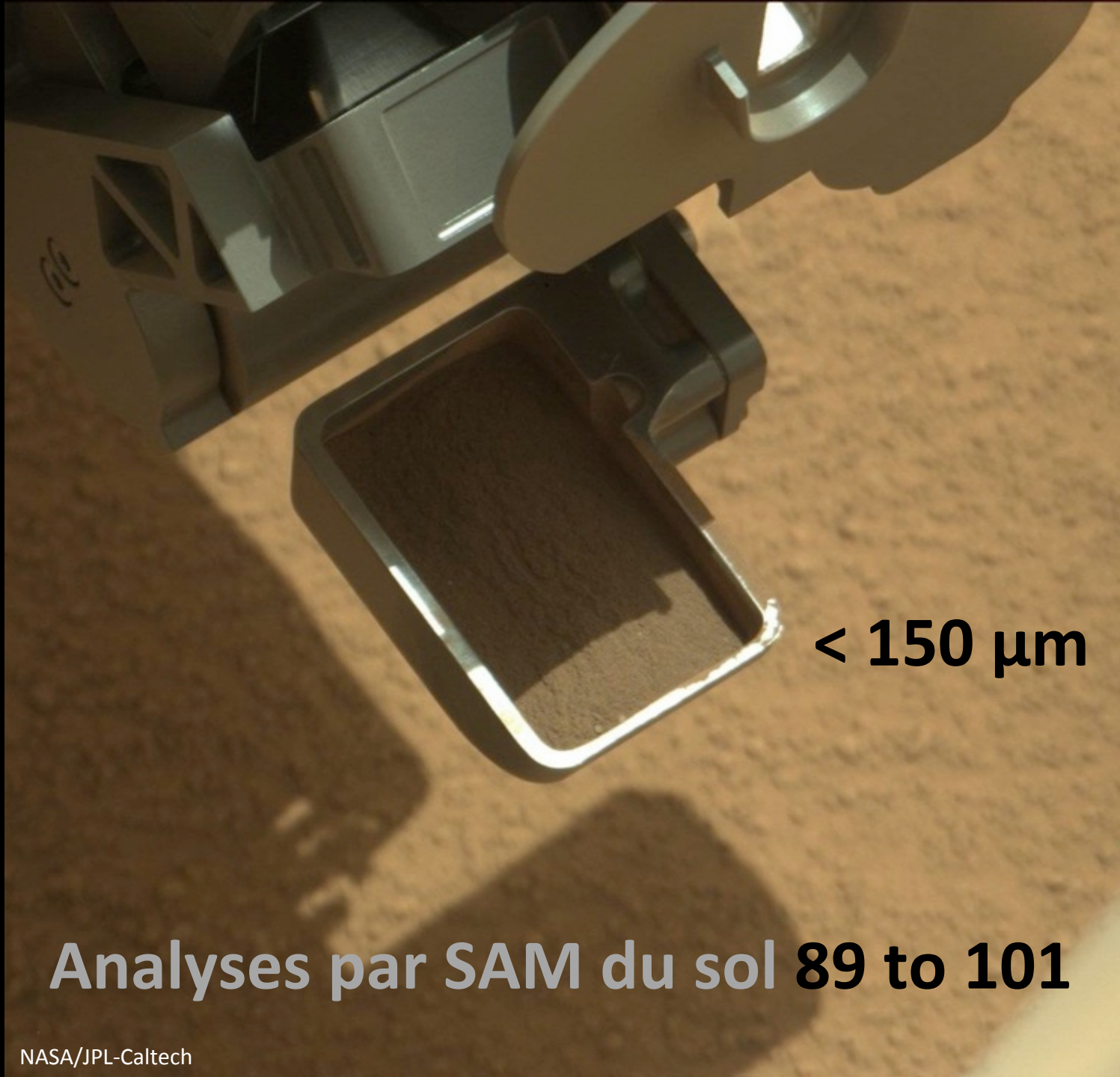






L'analyse élémentaire par APXS révèle une composition des particules fines martiennes similaires lors des 3 dernières missions

**une “louche”
de fines
particules
martiennes**



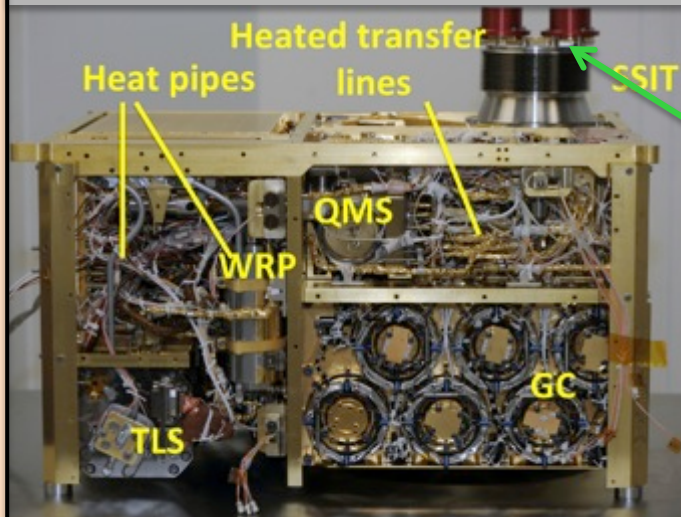
< 150 μm

Analyses par SAM du sol 89 to 101



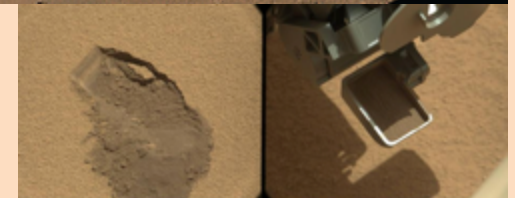
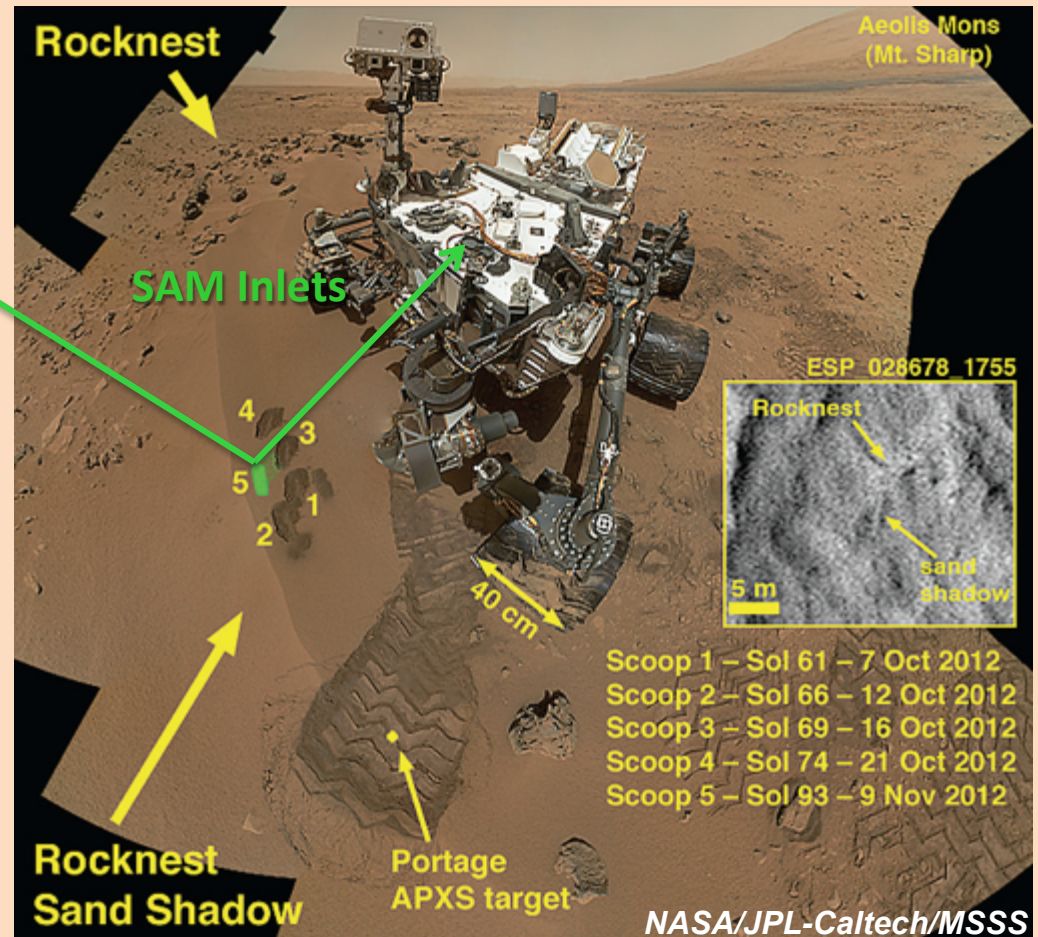
Analyse d'échantillons de la dune Rocknest

Sample Analysis at Mars (SAM) Instrument Suite

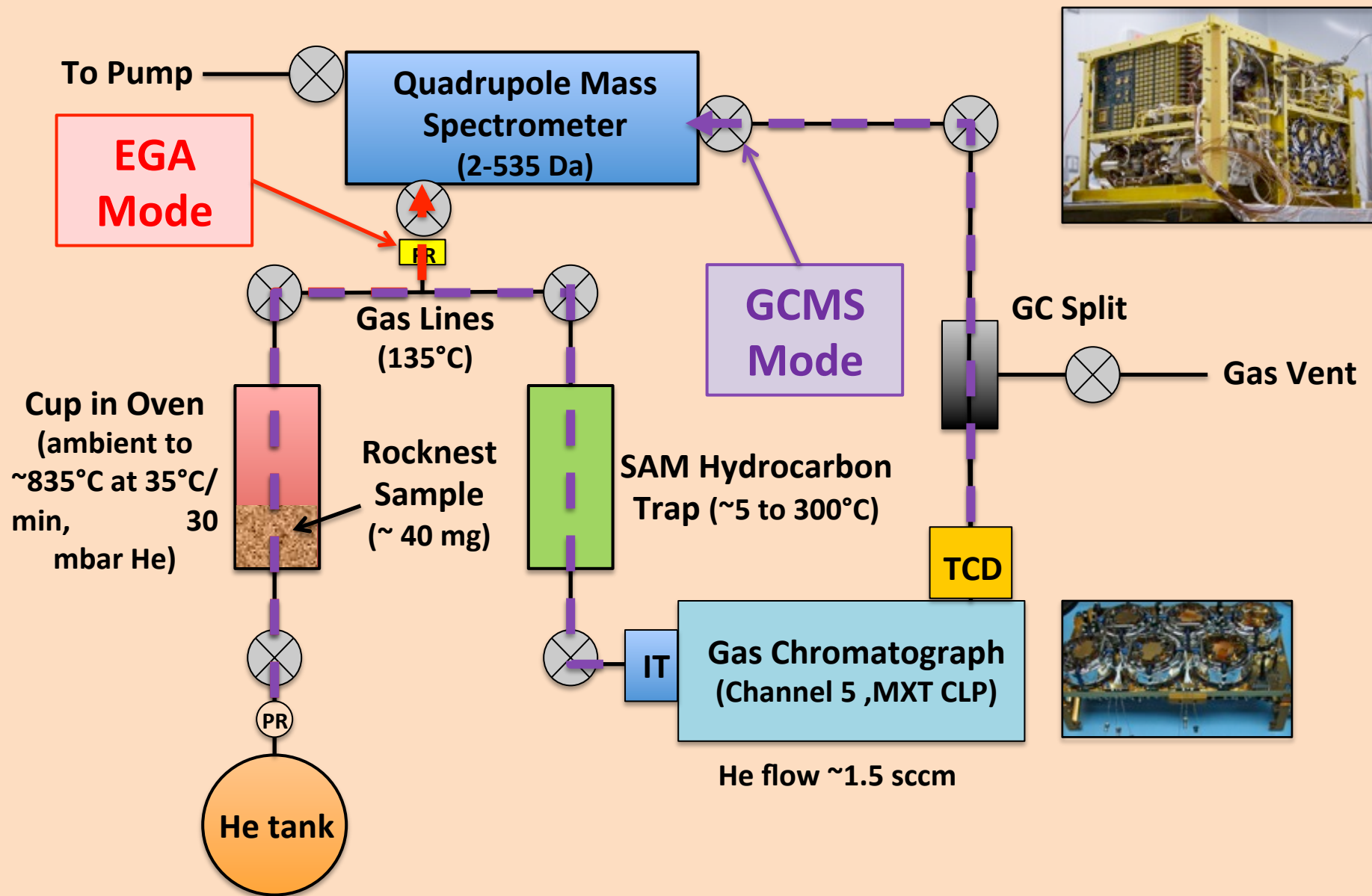


First four scoops of Rocknest sand used to clean interior surfaces of sample handling system prior to SAM analyses on the 5th scoop.

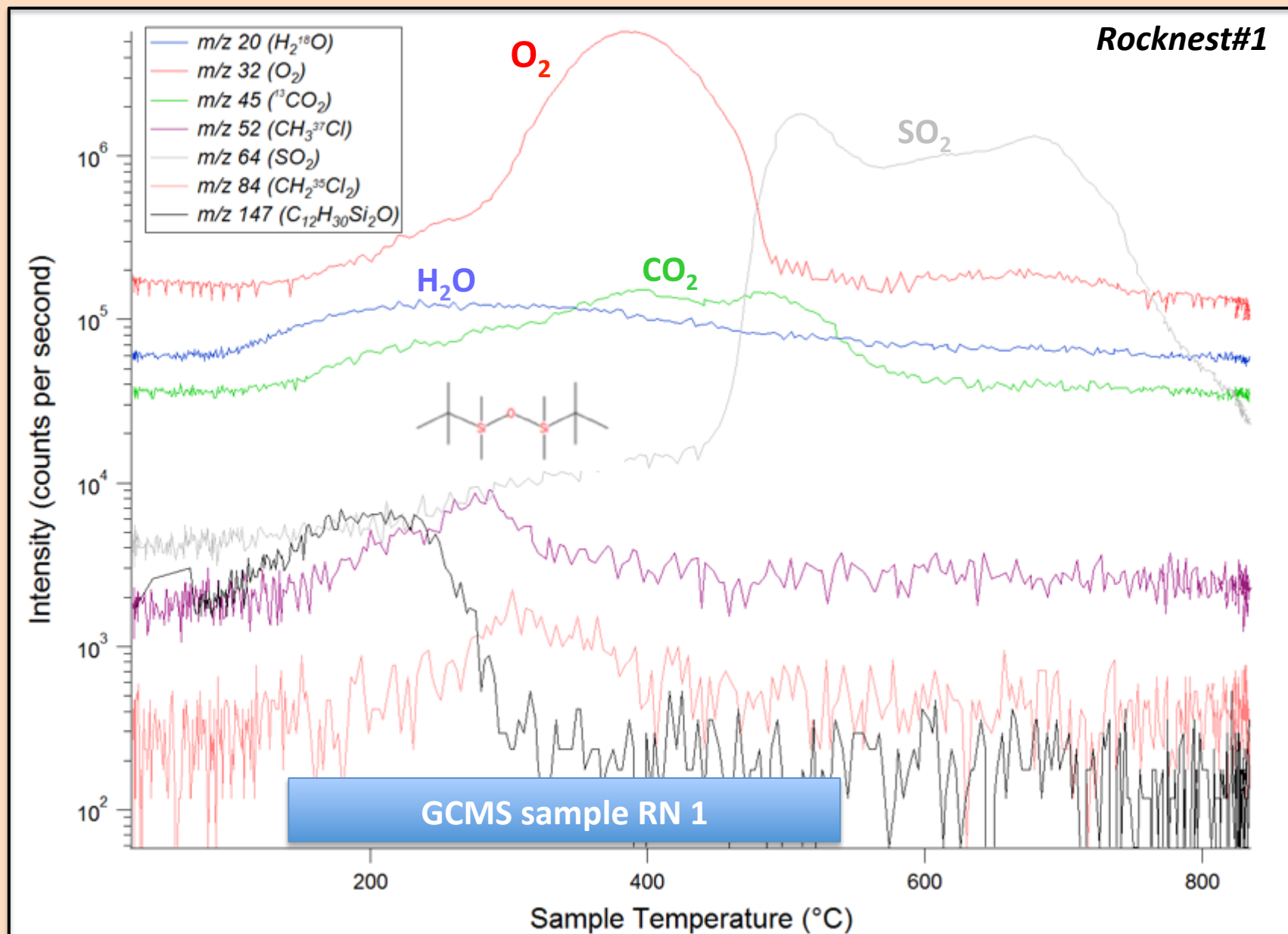
SAM received four separate portions ($< 76 \text{ mm}^3$) of < 150 micron fines for evolved gas analysis (EGA) and gas chromatography mass spectrometry (GCMS)



Version de SAM réellement... simplifiée

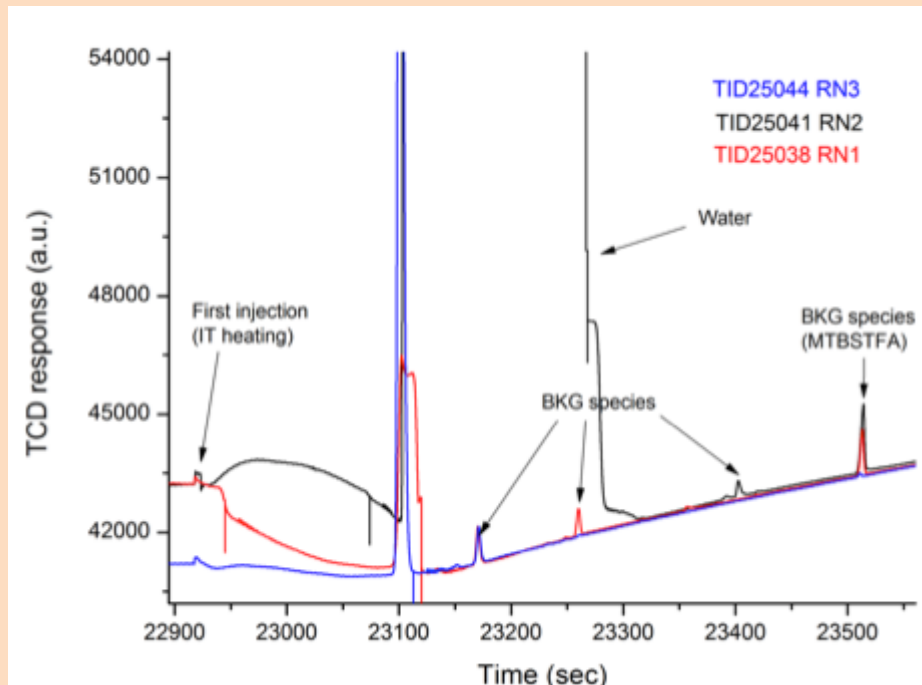


Résultats du mode EGA à Rocknest



Résultats du mode EGA à Rocknest

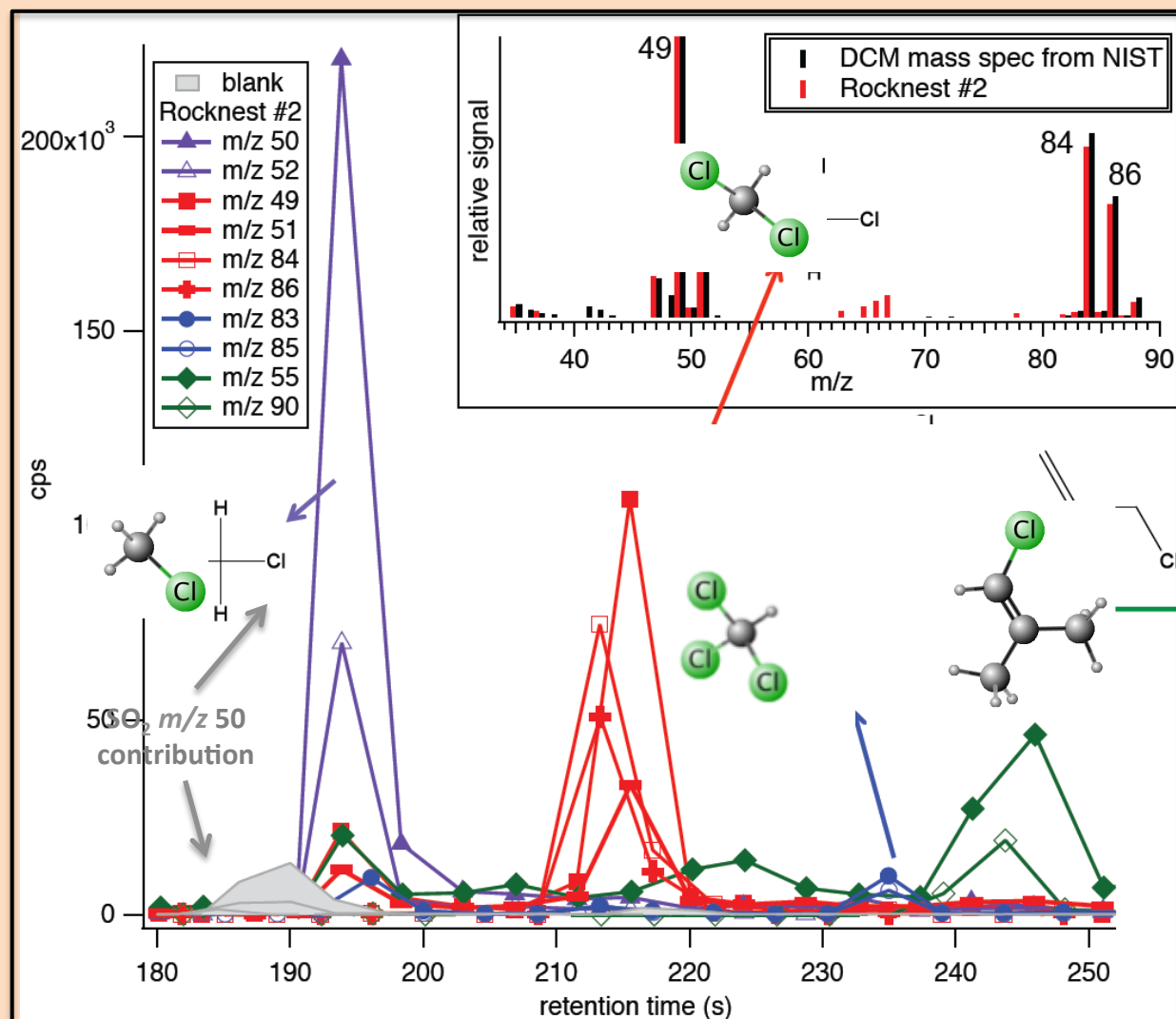
1. Separation and detection done efficiently (first GC working in space since Vega Venus probe in 1985 !)
2. Identification of volatiles detected with EGA and background species
3. Limited number of concentrated volatiles ($>\sim 10^{-10}$ mol) in Rocknest samples (no organics released by the sample)



GC-TCD chromatograms of Rocknest samples analyzed in the SAM GCMS mode

Résultats du mode EGA à Rocknest

GC-MS chromatograms obtained by Extraction
Ion Masses of the Rocknest 2 sample portion



+other chlorinated
organics

Importance de la méthode GC pour l'identification des composés

Laboratory calibration done with a spare column identical to that used for Rocknest samples analyses (GC5), and the same flow rate and temperature program

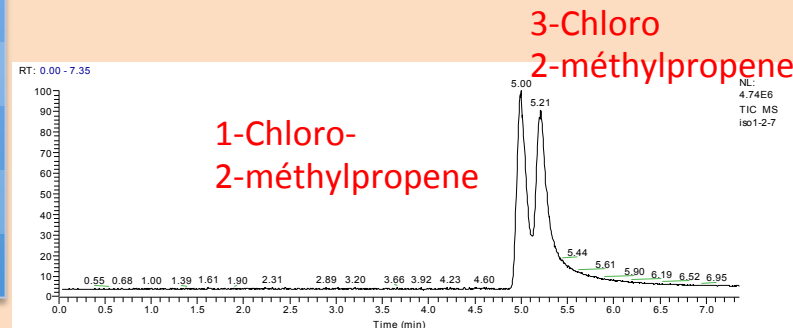
	GC5 - SAM TID25094 (CB3)	GC5 spare column - Lab
Compound	T _R (min)	T _R (min)
Non retained compound (t _M)	3.0	2.98
Dichlorométhane	3.8	3.8
2-chloropropane		3.9
Trichlorométhane	4.7	4.7
1-chloro-2-méthyl-1-propene	5.0	5.0
3-chloro-2-méthyl-1-propene		5.2
Benzène	5.7	5.7
1-chlorobutane		5.8
Toluène	8.9	8.9
Chlorobenzene	11.2	11.7
2-chlorotoluene		14.5

1. Separation of the species

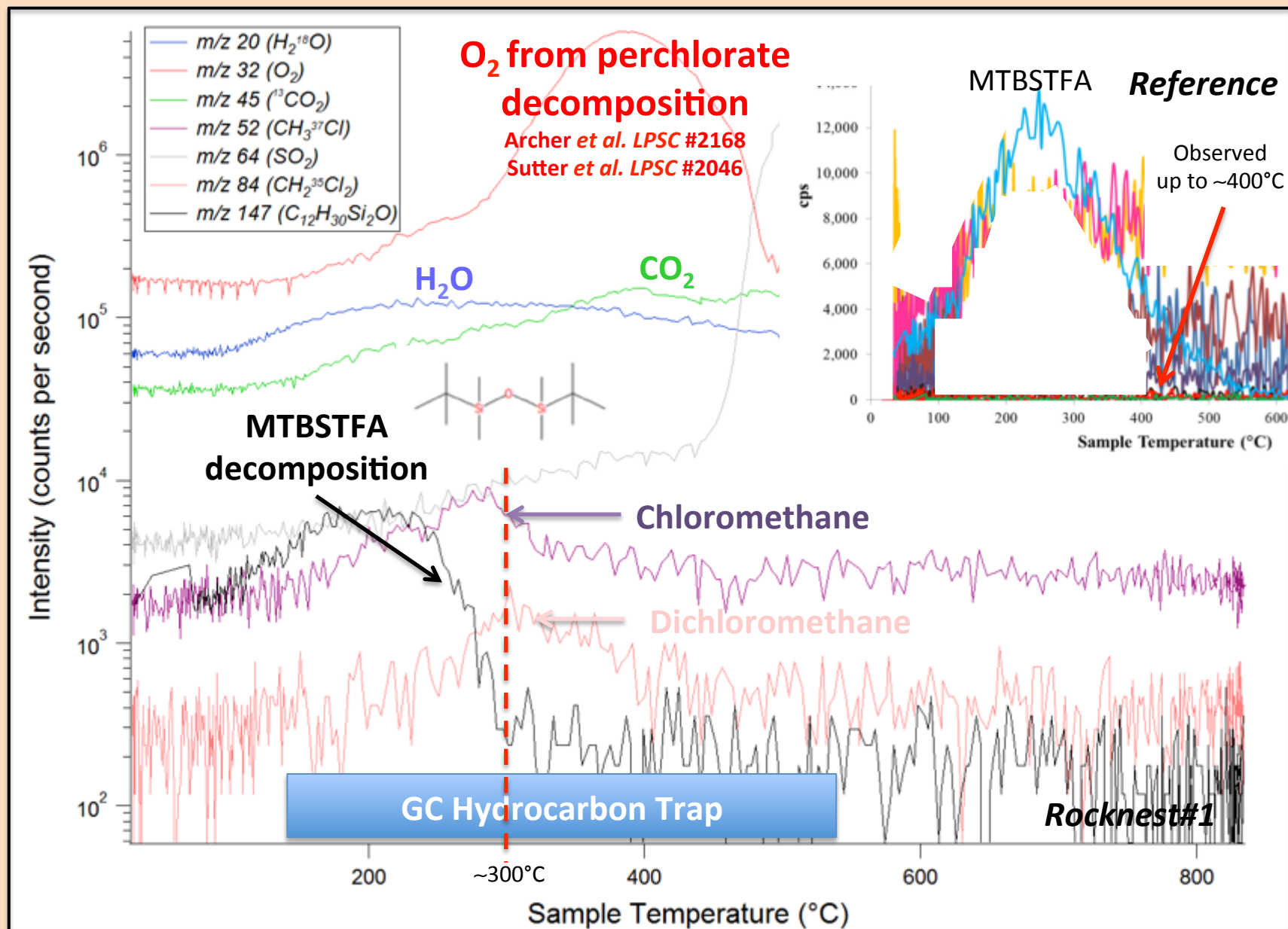
↳ individual mass spectra

2. Identification from retention times

3. Isomer identification



Résultats du mode EGA à Rocknest



Qu'est-ce que c'est le MTBSTFA ???

Volonté d'analyser des espèces importantes pour l'exo/astrobiologie mais non analysables directement par GC (ex: acides aminés)

MTBSTFA

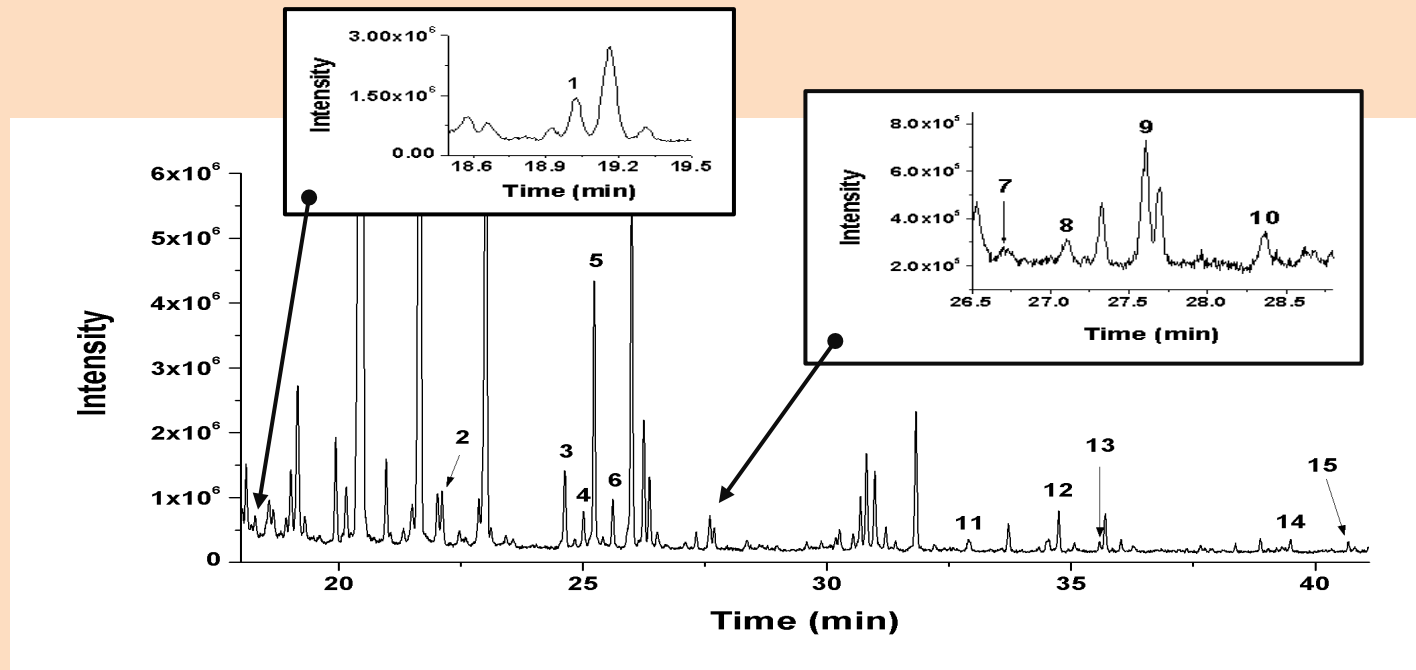
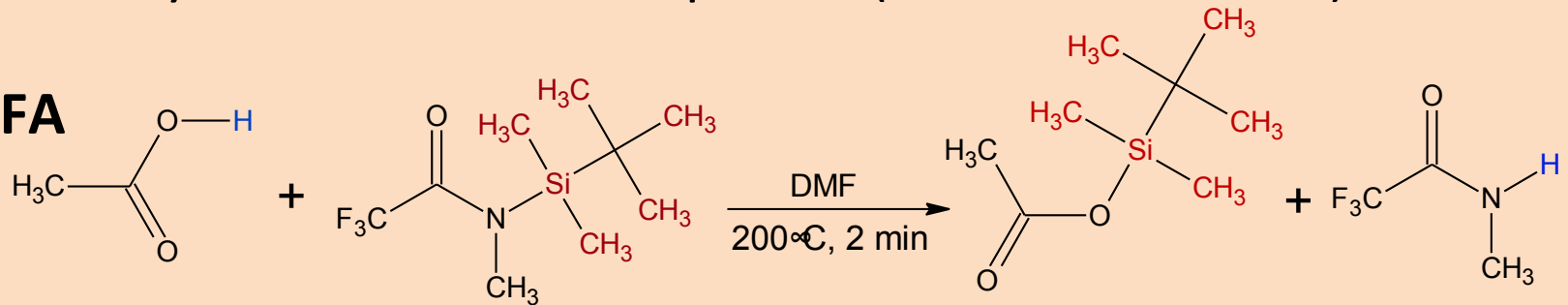
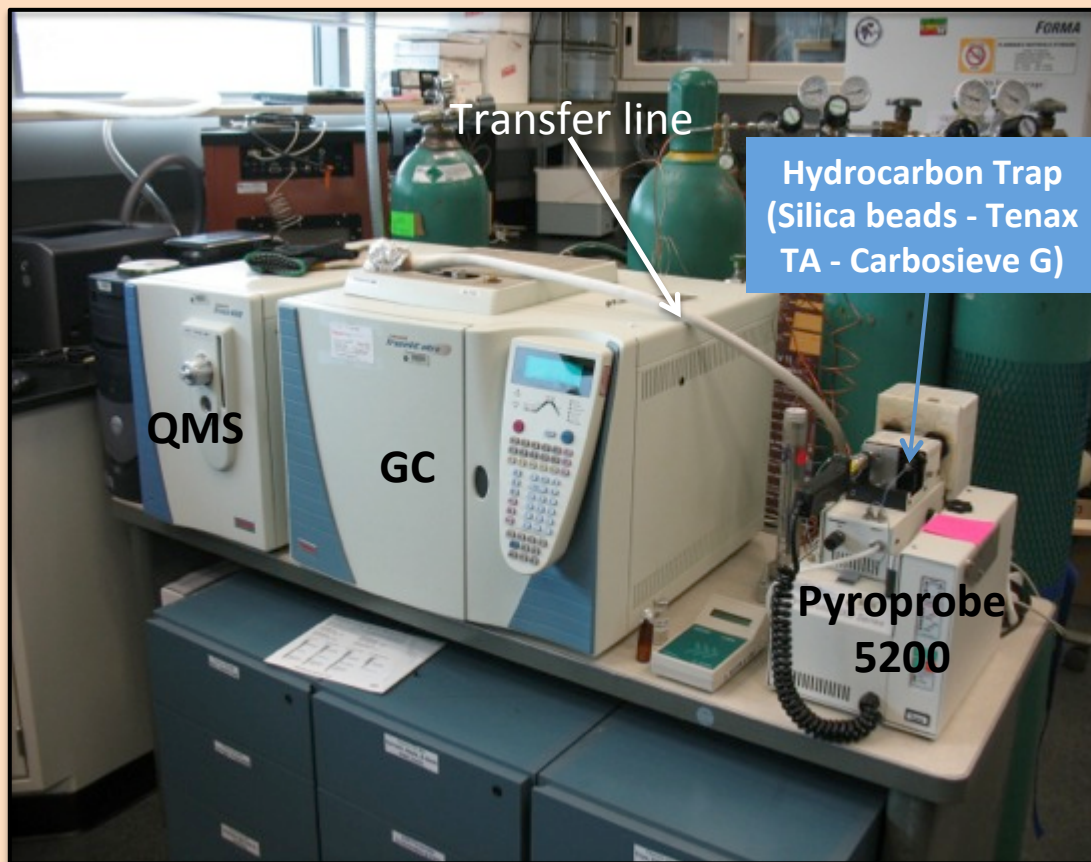


Figure 7 : Total ion chromatogram of extracted and derivatized refractory material from Atacama soil. On RTx5MS (30m x 0.25mm x 0.25 μm) – 70°C -5min, then $3^\circ\text{C}/\text{min}$ up to 300°C and isotherm at 300°C -5 min.

1: 4-methyl pentanoic acid, 2: heptanoic acid, 3: benzoic acid, 4: octanoic acid, 5: hydroxyethanoic acid, 6: 2-hydroxypropanoic acid, 7: alanine, 8: glycine, 9: nonanoic acid, 10: valine, 11: dodecanoic acid, 12: phosphoric acid, 13: 1,2 benzendicarboxylic acid, 14: pentadecanoic acid, 15: 1,2 benzendicarboxylic acid bis(2-methylpropyl)ester

Expérience en laboratoire (acc. scientifique)

Components	Laboratory	SAM
Pyrolysis Oven		
Initial (deg C)	25	~20
Final (deg C)	850	835
Ramp rate (deg C/min)	35	35
Valve Oven (deg C)	300	-
Transfer Line (deg C)	135	135
Hydrocarbon Trap		
Initial (deg C)	5	5
Final (deg C)	300	300
Desorb time (mins)	4	4
Gas Chromatograph (GC)		
Column type	MXT Q-Bond	MXT CLP
He flow rate (sccm)	1.5	1.5
Split ratio	20:1	-
Initial temp (deg C)	50	50
Hold (min)	4	4
Ramp rate (degC/min)	10	10
Final temp (deg C)	250	220
Final hold (min)	5	3
Quadrupole Mass Spectrometer (QMS)		
Scan range (m/z)	25-350	2-535



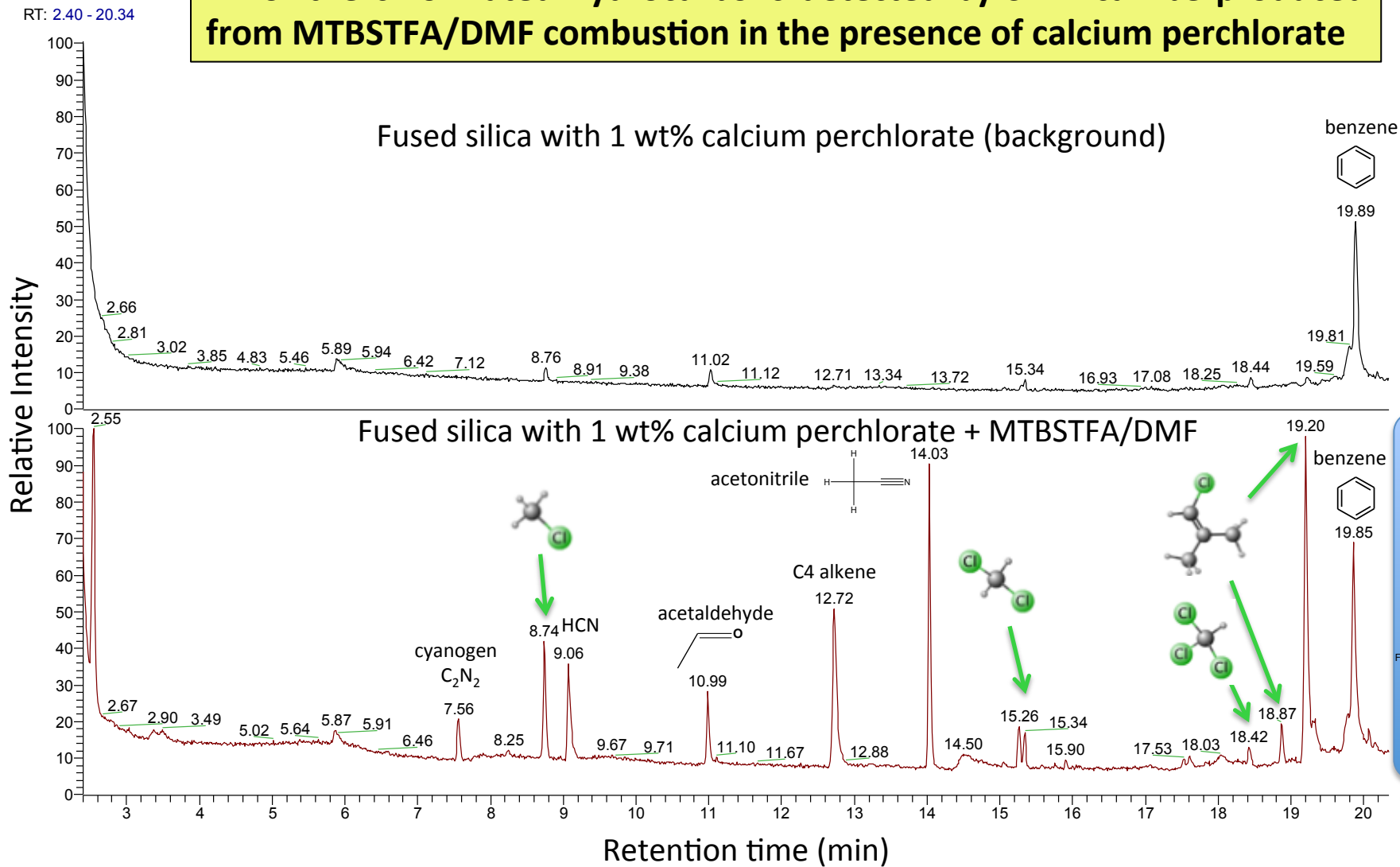
**CDS Pyroprobe 5200 coupled to a
Finnigan Trace GC and DSQII**

Samples analyzed:

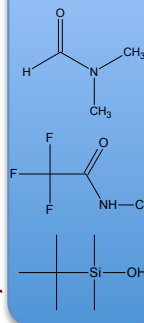
- (1) Fused silica (< 150 μm , Reade), baked at 750°C in air for 3 h
 - (2) Fused silica with 1 wt% $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99% purity)
 - (3) Fused silica + 1 wt% $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 0.5 μl MTBSTFA/DMF (4:1 by volume, 97-99%, Sigma-Aldrich/Pierce)
- (Glavin et al., LPSC, 2013)*

Résultats associés

All of the chlorinated hydrocarbons detected by SAM can be produced from MTBSTFA/DMF combustion in the presence of calcium perchlorate



DMF and MTBSTFA products identified



(Glavin et al., LPSC, 2013)

Principales conclusions

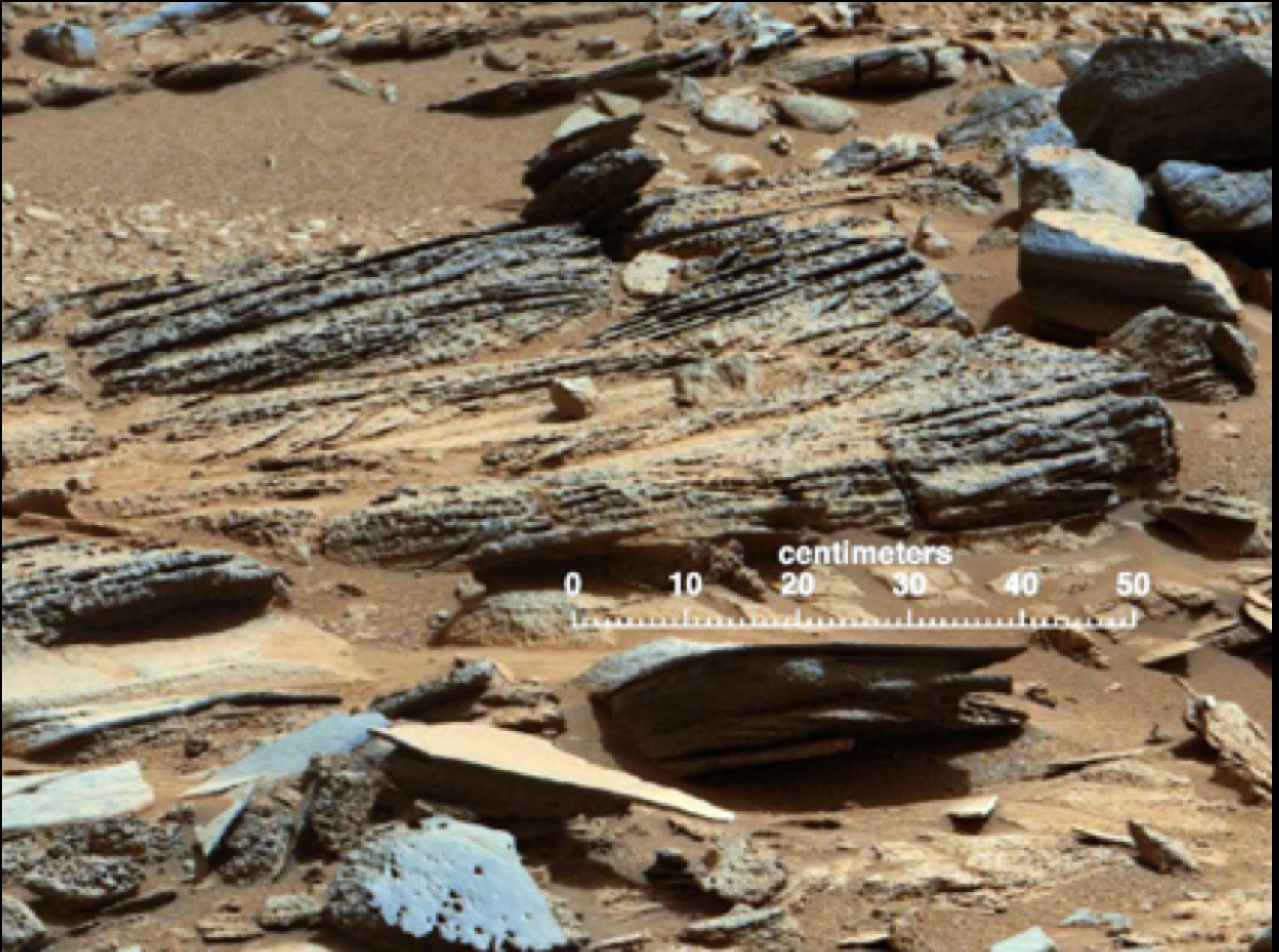
- **1^{er} GCMS à fonctionner parfaitement depuis 1976 (hors de la Terre)**
- Evidence de la présence de **perchlorates** à partir de la détection de chlorométhane et de chlorométhylpropène
- Ces molécules hydrocarbonées chlorées sont vraisemblablement formées par la réaction de **Cl martien** avec du carbone organique, provenant essentiellement de sources internes à SAM
- **La présence de composés organiques dans l'échantillon ne peut pas être "non envisagée"**, mais la présence de perchlorates et le mode de préparation rend pour l'instant leur identification délicate (beaucoup d'études en cours)
- Les prochaines analyses de SAM vont comprendre un "pré-chauffage" en amont de la pyrolyse haute température, afin de réduire grandement le bruit de fond associé au MTBSTFA.
- **La recherche de composés organiques va continuer** à Yellowknife Bay

Plus de détails sur ces analyses GCMS à Rocknest dans 2 publications récemment publiées : Leshin *et al.* - *Science*, Glavin *et al.* - *JGR*.....)

Veines blanches (gypse?) à Yellowknife Bay



Couches entrelacées à Yellowknife Bay



1^{er} forage sur Mars – 6 février 2013



La suite ?

Analyser les échantillons prélevés à la baie Yellowknife...



Attaquer la longue route
vers le Mont Sharp

