Table des matières

R	Résumé/Abstract				
R	Remerciements i				
Ir					
1	L'al	ltératio	on à la s	urface de Mars	7
	1.1	Génér	alité sur l	'altération aqueuse	7
		1.1.1	Principa	aux processus d'altération	7
		1.1.2	Mobilité	é des éléments en solution	9
	1.2	Les pr	oduits d'	altération	11
		1.2.1	Les phy	llosilicates	11
		1.2.2	Les sulfa	ates	12
		1.2.3	Les oxy	des et (oxy)hydroxydes de fer	12
	1.3	Obser	vations m	artiennes	14
		1.3.1	Structur	res géomorphologiques et ères géologiques	14
			1.3.1.1	Le Noachien	14
			1.3.1.2	L'Hespérien	16
			1.3.1.3	L'Amazonien	18
			1.3.1.4	Un débat sur les environnements associés \hdots	18
		1.3.2	Caracté	risation minéralogique par les observations orbitales et $in \ situ$	19
			1.3.2.1	Une surface ignée	19
			1.3.2.2	Détection des phyllosilicates	20
			1.3.2.3	Détection des sulfates	22
			1.3.2.4	Détection d'oxy des et d'(oxy) hydroxy des de fer	23
		1.3.3	Les sols	de Mars	26
			1.3.3.1	Définition	26
			1.3.3.2	Les sols de Mars avant l'ère Curiosity	27



	1.4	La mi	ssion Mars Science Laboratory	29
		1.4.1	Contexte géologique du cratère Gale	29
		1.4.2	Charge utile du rover Curiosity	30
		1.4.3	Les roches sédimentaires de Gale	32
			1.4.3.1 Les roches de <i>Bradbury</i>	35
			1.4.3.2 Les roches du Mont Sharp \ldots	35
		1.4.4	Les sols de <i>Gale</i>	38
			$1.4.4.1 Rocknest \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	38
			1.4.4.2 Les dunes de Bagnold \ldots	41
		1.4.5	La ride de Vera Rubin	43
			1.4.5.1 Données orbitales	43
			1.4.5.2 Premières hypothèses de formation	44
	1.5	Proble	ématiques et objectifs de la thèse	46
		1.5.1	Les sols	46
		1.5.2	La formation de la ride de Vera Rubin	47
		1.5.3	La détection des argiles à $Gale$	47
2	Mét	thodol	ogie : la technique LIBS et l'instrument ChemCam	51
2.1 La spectroscopie de plasma induit par laser			ectroscopie de plasma induit par laser	52
		2.1.1	Principes physiques du LIBS	52
		2.1.2	Influence de la pression et de la composition de l'atmosphère	54
	2.2	L'inst	rument ChemCam	54
		2.2.1	Description de l'instrument	55
			2.2.1.1 Le Mast Unit	55
			2.2.1.2 Le Body Unit	56
				57
			2.2.1.3 Les cipies de campration	
		2.2.2	2.2.1.3 Les cibles de cambration	58
		2.2.2 2.2.3	2.2.1.3 Les cibles de cambration Points d'observation ChemCam Les répliques ChemCam de laboratoire	58 59
	2.3	2.2.2 2.2.3 Traite	2.2.1.3 Les cibles de cambration Points d'observation ChemCam Les répliques ChemCam de laboratoire ement des spectres LIBS	58 59 61
	2.3	2.2.2 2.2.3 Traite 2.3.1	2.2.1.3 Les cibles de cambration Points d'observation ChemCam Les répliques ChemCam de laboratoire ment des spectres LIBS Procédure de traitement	58 59 61 61
	2.3	 2.2.2 2.2.3 Traite 2.3.1 2.3.2 	2.2.1.3 Les cibles de cambration Points d'observation ChemCam	 58 59 61 61 63
	2.3 2.4	2.2.2 2.2.3 Traite 2.3.1 2.3.2 Quant	2.2.1.3 Les cibles de cambration Points d'observation ChemCam	 58 59 61 61 63 64
	2.3 2.4	2.2.2 2.2.3 Traite 2.3.1 2.3.2 Quant 2.4.1	2.2.1.3 Les cibles de cambration Points d'observation ChemCam	58 59 61 61 63 64 64
	2.3 2.4	2.2.2 2.2.3 Traite 2.3.1 2.3.2 Quant 2.4.1 2.4.2	2.2.1.3 Les cibles de cambration Points d'observation ChemCam	 58 59 61 61 63 64 64 65
	2.3 2.4	2.2.2 2.2.3 Traite 2.3.1 2.3.2 Quant 2.4.1 2.4.2 2.4.3	2.2.1.3 Les cibles de calibration Points d'observation ChemCam	58 59 61 61 63 64 64 65 66
	2.3 2.4	 2.2.2 2.2.3 Traite 2.3.1 2.3.2 Quant 2.4.1 2.4.2 2.4.3 	2.2.1.3 Les cibles de calibration Points d'observation ChemCam	58 59 61 61 63 64 64 65 66 66 67

			2.4.3.2 Méthode de quantification univariée	37
			2.4.3.3 Méthode de quantification : ICA \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	38
			2.4.3.4 Méthode de quantification : PLS $\dots \dots \dots$	39
		2.4.4	Incertitude et précision du modèle	39
	2.5	Conclu	nsion	71
3	Étu	de des	sols avec ChemCam 7	73
	3.1	Object	ifs de l'étude	73
	3.2	Prépa	ation des échantillons de sols	75
		3.2.1	Les mélanges mécaniques	76
		3.2.2	Grains avec vernis de surface	79
	3.3	Acquis	sition, traitement des données et méthode ICA	31
	3.4	Résult	ats expérimentaux	33
		3.4.1	Mélanges mécaniques	33
			3.4.1.1 Les éléments majeurs \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	33
			3.4.1.2 Le signal d'hydrogène	36
			3.4.1.3 Détection du soufre 8	38
			3.4.1.4 Effet de la taille des grains sur la variabilité tir-à-tir) 0
		3.4.2	Grains avec revêtement superficiel	<i>)</i> 2
			3.4.2.1 Grains < 500 μ m avec un revêtement de surface) 2
			3.4.2.2 Grains > 500 μ m avec un revêtement de surface	<i></i> 3
		3.4.3	Comparaison entre mélanges mécaniques et revêtements) 5
	3.5	Observ	vations martiennes	97
		3.5.1	Les dunes de Bagnold) 7
			3.5.1.1 Effet de la taille de grains sur la dispersion	97
			3.5.1.2 Le signal d'hydrogène dans les sols de <i>Bagnold</i>) 9
		3.5.2	Comparaison entre les analyses ChemCam et APXS dans les sols d'Aeolis Palus . 10)2
		3.5.3	Contrainte sur la composition chimique de la composante amorphe de $Rocknest$ 10)5
			3.5.3.1 L'hydratation de la poussière)6
			3.5.3.2 Compositions relatives des phases de <i>Rocknest</i>)7
			3.5.3.3 Le chlore et le soufre	10
			3.5.3.4 Discussion sur la présence de sulfates	13
			3.5.3.5 Origine possible des sulfates de <i>Rocknest</i>	14
	3.6	Conclu	1sion	16

121

	4.1	Conte	xte de l'étude	121
	4.2	VRR	: premières observations in situ	122
		4.2.1	Les roches de <i>Pettegrove Point</i>	122
		4.2.2	Les roches de Jura	124
		4.2.3	Les figures diagénétiques de <i>Jura</i>	127
	4.3	Objec	tifs de l'étude	129
	4.4	Prépa	ration des échantillons de référence	132
	4.5	Métho	de de quantification du fer	135
		4.5.1	Principe de la méthode	135
		4.5.2	Sélection des longueurs d'onde	136
		4.5.3	Normalisation des spectres de la base de données	139
		4.5.4	Retrait des échantillons hétérogènes	139
		4.5.5	Résultats des différentes suites instrumentales	140
		4.5.6	Courbe de calibration et incertitude du modèle	141
		4.5.7	Résultats du modèle sur les cibles de calibration	144
		4.5.8	Niveau critique et limite de détection	145
	4.6	Tests	sur les données martiennes	146
		4.6.1	Comparaison avec les résultats du modèle MOC	146
			4.6.1.1 Examen visuel des spectres	148
			4.6.1.2 Quantification du fer et somme des oxydes majeurs	149
		4.6.2	Comparaison avec l'instrument APXS	152
		4.6.3	Test sur les météorites	155
	4.7	Conclu	usion	157
5	Le f	fer dar	as la ride de <i>Vera Rubin</i>	161
	5.1	Conte	xte de l'étude	161
	5.2	Les fig	gures diagénétiques	162
		5.2.1	Les figures diagénétiques de <i>Grey Jura</i>	163
		5.2.2	Profils tir-à-tir	164
		5.2.3	Processus de formation des nodules diagénétiques de Jura	165
		5.2.4	Bilan de masse du fer	166
	5.3	Le fer	dans les roches sédimentaires de VRR	168
		5.3.1	Abondances moyennes en fer	168
		5.3.2	Variabilité du fer	170
		5.3.3	Analyses des zones enrichies en fer	174
			5.3.3.1 Profils tir-à-tir	174

			5.3.3.2 Variations relatives des éléments majeurs	175
			5.3.3.3 Eléments "mineurs"	177
	5.4	Discus	sion	181
		5.4.1	Origine de la variabilité en fer à VRR : un processus diagénétique	181
		5.4.2	Origine de la variabilité en fer à VRR : un processus redox	182
		5.4.3	Distribution du manganèse	183
		5.4.4	Hypothèses sur l'origine du fluide réducteur et sur l'agent oxydant	186
		5.4.5	Séquences d'évènements proposées à VRR	188
		5.4.6	Scénario du fluide chaud	192
	5.5	Conclu	lsion	192
6	Dét	ection	des argiles avec ChemCam	197
	6.1	Object	ifs de l'étude	197
	6.2	Métho	de d'identification des argiles avec ChemCam	198
		6.2.1	Les sites d'échantillonnage de Marimba, Quela et Sebina	198
			6.2.1.1 Les phyllosilicates	198
			6.2.1.2 Les phases non argileuses	200
		6.2.2	L'indice d'altération chimique CIA	202
		6.2.3	Sélection des données	203
	6.3	Résult	ats	203
		6.3.1	Diagrammes ternaires $Al_2O_3 - CaO + Na_2O - K_2O \dots \dots \dots \dots \dots$	203
		6.3.2	L'hydrogène et l'indice d'altération chimique $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	205
		6.3.3	Les éléments majeurs	206
	6.4	Conclu	nsion	209
Co	onclu	isions o	et perspectives	213
Bi	bliog	graphie		219
Aı	nnex	\mathbf{es}		245
A	Les	opérat	ions MSL et ChemCam	245
в	Doc	cument	s complémentaires chapitre 3	249
С	Doc	cument	s complémentaires chapitres 4 et 5	253
D	$1^{\acute{e}re}$	public	cation	260
\mathbf{E}	2^{nd}	2 nd publication 2		

Introduction



L'exploration de Mars nous a appris que cette planète est un monde probablement aussi complexe que le système Terre, avec une longue et riche histoire géologique. L'une des différences fondamentales entre les deux planètes réside dans la préservation de leurs roches de surface. À la différence de la Terre, il est aujourd'hui admis que Mars n'a pas connu de tectonique des plaques sur l'ensemble de son histoire (Grott et al., 2013). Bien que la possibilité de tel processus sur la période antérieure à \sim 4.1 Ga soit toujours sujette au débat, un régime stagnant à une plaque sur l'ensemble de la planète pendant les derniers milliards d'années a permis une remarquable préservation des roches de surface. Sur Terre, l'érosion et l'altération chimique intense de surface combinées à la tectonique (et plus particulièrement aux subductions associées) renouvellent constamment les roches et sédiments et ne permettent pas d'enregistrer d'événements très anciens. Bien que certaines roches terrestres aient été datées autour de 4 Ga, comme les granites métamorphisés de la région des grands lacs au Canada par exemple, la majorité des roches terrestres sont vite recyclées, entre 1 et 3 Ga pour la croûte continentale et ~ 200 Ma pour la croûte océanique. Par ces phénomènes la Terre a perdu les "archives" des 4/5 de son histoire. À l'inverse, Mars possède une des géologies les plus préservées parmi les planètes telluriques du système solaire. Son resurfaçage volcanique localisé depuis ~ 3 Ga, une érosion mécanique et une altération chimique aujourd'hui limitées à sa surface contribuent à préserver les enregistrements géologiques. Elle nous offre ainsi la possibilité d'étudier des terrains très anciens et de remonter dans son passé lointain. Étudier la surface de Mars aujourd'hui permet de mieux comprendre son évolution. Bien que son histoire géologique soit singulièrement différente de la Terre, comprendre Mars nous offre également une possible fenêtre sur le passé de notre propre planète, ainsi que sur les processus qui étaient actifs dans un système solaire jeune.

L'eau liquide a été présente à la surface de cette planète au début de son histoire, comme en atteste l'observation de structures géomorphologiques témoins d'écoulements aqueux, ainsi que des preuves minéralogiques. D'une hydrosphère riche durant sa jeunesse (> 3 Ga), celle-ci a progressivement décliné, pour être aujourd'hui très sporadique. L'évolution de l'activité aqueuse reflète des changements majeurs dans les environnements de surface. Mais les conditions exactes qui permettraient la présence d'eau liquide de manière relativement pérenne font toujours aujourd'hui l'objet de controverses, et seules des investigations poussées dans les sédiments anciens peuvent aider à mieux comprendre le paléoclimat de la prime jeunesse de la planète.

L'eau est d'une manière générale l'un des plus importants facteurs d'altération et est responsable de la formation d'une grande variété de nouvelles phases minérales. Durant les différentes ères géologiques martiennes, elle a participé de manière active à façonner la surface de Mars, en complément du volcanisme et des impacts météoritiques. L'altération aqueuse tend à former des produits secondaires, qui constituent de véritables marqueurs géochimiques des conditions environnementales. Ils nous apportent des informations directes sur les conditions anciennes de surface ou sub-surface locale, voire à plus grande échelle (i.e., d'ordre climatique). En effet, les études terrestres nous ont appris que les sédiments et les roches sédimentaires ont le potentiel d'enregistrer des événements plus ou moins majeurs de l'évolution de la surface terrestre, tels que des processus climatiques et biologiques. Hormis la simple curiosité géologique, comprendre les environnements passés de cette planète a également un intérêt du point de vue astrobiologique. Sur Terre, la vie serait apparue dans les océans il y a plus de 3.5 Ga, à une période où l'eau liquide était présente sur Mars. Ainsi, le développement d'une activité biologique a pu y être également possible. Environ 60 % de la surface martienne a l'âge des terrains qui, sur Terre, étaient contemporains de l'apparition du vivant, et certains enregistrements sédimentaires possèdent peut-être des indices sur le passage d'une chimie prébiotique aux premiers organismes vivants.

La caractérisation des phases d'altération a été l'un des thèmes majeurs des études martiennes au cours des dernières décennies. Si Mars possède une surface totale ~ 3 fois moindre par rapport à notre planète, c'est-à-dire l'équivalent des continents terrestres émergés, les terrains à explorer sont considérables. Les données orbitales ont apporté une vue d'ensemble, avec aujourd'hui une résolution importante. Elles ont permis de mettre en évidence, par les observations spectroscopiques, une riche diversité de produits secondaires à la surface. Cependant, les informations minéralogiques récoltées sont parfois parcellaires et peuvent manquer de contexte géologique précis. Les analyses orbitales souffrent également de la fine couche de poussière recouvrant une part importante de la planète, qui, combinée à la faible profondeur de pénétration de certains instruments, peut masquer la surface et engendrer un manque de représentativité. Par conséquent, l'identification des phases d'altération et l'interprétation des processus à l'origine de leurs formations sont parfois difficiles. Par ailleurs, pour dérouler une histoire géologique, il est nécessaire d'identifier les processus majeurs ayant affectés les roches sédimentaires pour comprendre leurs évolutions. Or, le cycle géologique des sédiments martien est complexe. Comme sur Terre, il peut impliquer un transport avant le dépôt et l'enfouissement des sédiments, ainsi que leur altération par des processus diagénétiques (i.e., post-dépôt qui ne reflète pas nécessairement les conditions de surface), avant leur exhumation à l'air libre.

Complémentaires de l'approche globale fournie par les observations orbitales, les études *in situ*, bien que limitées en résolution spatiale, sont indispensables pour comprendre à fine échelle les processus responsables de la formation des phases d'altération. Elles permettent de mieux appréhender le contexte géologique et les subtilités d'une zone d'étude spécifique. Elles autorisent des études chimiques et minéralogiques plus précises, avec des seuils de détection plus bas. Les études au sol permettent également d'obtenir une "vérité terrain", de faire le lien avec les informations à hautes résolutions spatiales des missions orbitales et, potentiellement, d'effectuer une extrapolation à plus grande échelle. En caractérisant les assemblages minéralogiques, les données récoltées au sol permettent également d'alimenter les études de modélisation et ouvrent le champ aux expérimentations de laboratoire, souvent indispensables pour interpréter les observations et élaborer des scénarios.

Les objectifs scientifiques de la mission Mars Science Laboratory (MSL) incluent l'étude des sédiments meubles et indurés dans le but de comprendre l'évolution géologique de Mars. Le choix du cratère Gale comme site d'atterrissage pour MSL a été fondé sur l'observation depuis l'orbite de nombreuses phases d'altération (i.e., argiles, sulfates et oxydes de fer) associées à des dépôts sédimentaires distincts, éventuellement en lien avec les grandes ères climatiques de Mars (e.g., Milliken et al., 2010; Fraeman et al., 2013, 2016). La caractérisation de ces phases particulières permettrait de mieux comprendre les conditions d'altération chimiques locales de Gale, et peut-être de Mars d'une manière plus générale. Parmi la charge utile de Curiosity (MSL), l'instrument ChemCam (Maurice et al., 2012; Wiens et al., 2012) est le premier instrument de spectroscopie sur plasma induit par laser (ou LIBS pour Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) déployé sur Mars. Il offre en complément des autres instruments du rover un moyen inédit de caractériser la géochimie des roches et sédiments de la surface.

Les travaux menés au cours de cette thèse sont axés autour de la problématique des phases d'altération du cratère *Gale*, de leur caractérisation avec ChemCam, ainsi que de l'étude des processus et conditions responsables de leur formation. Les études réalisées combinent des expériences de laboratoire avec une réplique de l'instrument, ainsi que l'interprétation des données de vol. Nous nous intéresserons au cours de ce manuscrit à 3 thématiques principales qui consistent à :

- améliorer la compréhension des données ChemCam, et LIBS en général, dans les milieux granulaires, ainsi que de contraindre la composition chimique des phases d'altération dans les sols martiens;
- améliorer les connaissances sur les processus d'évolution des sédiments à *Gale*, et plus précisément sur le mécanisme de formation de la ride de *Vera Rubin*, une unité riche en oxyde de fer détecté depuis l'orbite;
- tester une méthode d'identification et de caractérisation des argiles présents dans les roches sédimentaires, à partir des données LIBS de ChemCam, afin de déterminer le potentiel de l'instrument à être un outil diagnostique de ces phases.

Ce manuscrit de thèse se compose de six chapitres. Le chapitre 1 a pour vocation de présenter les processus d'altération d'une manière générale, ainsi que les principales observations orbitales et *in situ* réalisées à la surface de Mars. Un accent particulier est donné aux phyllosilicates, aux sulfates et aux oxydes de fer. La seconde partie de ce chapitre détaille la charge utile du rover Curiosity, le contexte géologique de son site d'exploration, c'est-à-dire le cratère *Gale*, ainsi que les objectifs scientifiques de ce travail de thèse.

Le chapitre 2 présente la technique LIBS ainsi que l'instrument ChemCam. Dans un premier temps, ce chapitre se concentre rapidement sur la partie physique de la méthode. Nous détaillons également les propriétés techniques de l'instrument ChemCam, ainsi que la procédure de traitement des données nécessaire pour une quantification chimique. Enfin, le dispositif expérimental à partir duquel sont réalisées nos expériences est également présenté.

Le chapitre 3 décrit la première étude de cette thèse, qui porte sur les milieux granulaires. Celle-ci se décompose en deux volets. La première partie correspond à une étude de laboratoire sur différents types de mélanges dans les sols. Les échantillons étudiés y sont décrits ainsi que les protocoles expérimentaux réalisés. Le second volet s'intéresse à des applications martiennes de nos observations de laboratoire. En particulier, nous nous focalisons sur la composante amorphe des sols, qui est susceptible de contenir des phases d'altération. Nous essayons dans ce chapitre de contraindre la forme physique de cette composante, qui est un premier pas vers une meilleure compréhension de son origine. Enfin, une étude géochimique de cette composante non-cristalline est réalisée, permettant de mettre en évidence la nature des principales phases hydratées dans les sols de *Gale*.

Les chapitres 4 et 5 se focalisent sur le processus de formation de la ride riche en hématite de Vera Rubin dans le cratère Gale. Ce travail se décompose également en deux parties. Le chapitre 4 détaille dans un premier temps les observations réalisées par le rover sur cette structure géomorphologique particulière afin de fournir un contexte géologique à l'étude. Ensuite, nous présentons l'élaboration d'une nouvelle méthode de quantification du fer à partir des données ChemCam, qui a pour objectifs de détecter des variations de concentrations plus subtiles que ne le permet le modèle actuel, ainsi que de quantifier de manière plus précise de très hautes concentrations en fer (i.e., > 50 wt.% FeO_T).

Dans le chapitre 5, nous appliquons ce nouveau modèle de calibration du fer aux données martiennes dans deux contextes différents : 1) aux figures diagénétiques riches en fer rencontrées à *Vera Rubin* pour raffiner leur composition, et 2) aux roches sédimentaires, dans l'optique d'étudier la variabilité de cet élément le long de la ride. Nos résultats permettront de mettre en évidence des évènements majeurs ayants affecté cette localité et de mieux comprendre son origine.

Dans le chapitre 6, nous testons une méthode dont l'objectif est d'identifier et de caractériser certain phyllosilicates à partir des données de ChemCam. Nous présentons d'abord l'aspect théorique de la méthode, puis son application aux données martiennes. Cette étude est restreinte à trois localités du cratère *Gale*, particulièrement riches en smectites et où les assemblages minéralogiques sont relativement bien contraints.



Chapitre 1

L'altération à la surface de Mars

Ce premier chapitre a pour objectif de donner un contexte globale relatif à ce travail de thèse, ainsi que d'introduire certains concepts qui seront utiles pour la suite de ce manuscrit. Un premier accent est donné aux processus d'altération dans un cadre général. Puis les principaux produits d'altération rencontrés sur Mars, ainsi que des exemples de détection seront décrits afin de donner un aperçu de la géologie martienne. Ensuite, ce chapitre se focalise sur la mission *Mars Science Laboratory*, et un tour d'horizon est donné sur son lieu d'atterrissage dans l'optique de fournir le cadre dans lequel le rover évolue. Enfin, les objectifs scientifiques seront présentés.

1.1 Généralité sur l'altération aqueuse

1.1.1 Principaux processus d'altération

L'altération aqueuse est un processus important dans l'évolution des roches. Elle se regroupe en deux catégories. Tout d'abord, l'altération physique (ou érosion) correspond aux processus à l'origine de la fracturation des roches à laquelle l'eau participe de manière active (par cryoclastie par exemple), ainsi qu'aux transports des particules et à leurs dépôts (étymologie du mot sédiment). Si l'érosion mécanique est susceptible de modifier les propriétés physiques des constituants (telles que la taille des grains par exemple et donc leur surface spécifique), elle ne peut modifier la nature chimique des particules. En revanche, l'altération chimique correspond à la transformation à l'échelle du cristal de la composition chimique et/ou de la structure cristalline d'une phase donnée. Ces réactions se produisent car les phases minérales ne sont plus en équilibre avec leur environnement, et la formation de nouvelles phases plus stables est favorisée. Deux types d'altérations chimiques peuvent être distingués. Le premier correspond à l'altération supergène (*weathering*) basse température lors d'écoulement d'eau en surface ou sub-surface. Le fluide peut être plus ou moins riche en éléments d'origine atmosphérique ou d'éléments drainés le long du chemin d'écoulement. Le second type d'altération, hydrothermale, implique une température de fluides plus importante, et se produit généralement en profondeur.

L'altération chimique d'une roche primaire, c'est-à-dire cristallisée à partir d'un liquide silicaté, peut impliquer différentes réactions chimiques (e.g., Meunier, 2003). Tout d'abord, les processus de dissolution correspondent à la rupture des liaisons chimiques d'un minéral et à la libération d'ions en solution. On distingue généralement la dissolution simple de l'hydrolyse. La dissolution au sens strict se fait sans

 $[\]leftarrow$ Illustration : mosaïque de Mars composée de 102 images acquises par l'orbiteur Viking. NASA/JPL-Caltech

consommation de molécules d'eau, et cette dernière n'est pas dissociée en ions H^+ et OH^- . Par exemple la halite (NaCl) libère des ions Na⁺ et Cl⁻ en solution par dissolution. L'hydrolyse en revanche, correspondant à la principale réaction d'altération, implique la décomposition d'un minéral suite à la rupture des liaisons chimiques par fixation des ions H^+ et OH^- à partir de molécules d'eau. Les deux termes (hydrolyse et dissolution simple) sont généralement regroupés sous l'unique appellation de dissolution. Celle-ci peut être congruente dans le cas où la proportion d'éléments libérés en solution se fait suivant la stœchiométrie du minéral primaire (olivines et pyroxènes par exemple). La dissolution peut également être incongruente, c'est-à-dire que les éléments se dissolvent de manière différentielle (e.g., feldspaths alcalins). Cette hydrolyse partielle implique un enrichissement préférentiel de certains éléments dans la solution et un résidu riche en éléments moins solubles. La précipitation d'une phase secondaire fixe une partie des éléments chimiques qui ne sont pas mobilisés. Ce mécanisme aboutit notamment à la formation de minéraux argileux.

La précipitation correspond au phénomène inverse de la dissolution et intervient lorsque la solution est sursaturée par rapport à un solide. Cette sursaturation peut être provoquée par la réduction de la quantité de solvant (formation d'évaporite) ou par l'apport d'éléments dans la solution.

Les processus d'hydratation ou de déshydratation correspondent à une transformation sans mise en solution des ions, par incorporation ou expulsion de molécules d'eau dans la structure minérale. L'anhydrite par exemple s'hydrate en gypse, ou la goethite se déshydrate en hématite.

Les processus d'oxydo-réduction correspondent à l'échange d'électrons entre éléments chimiques. Ces réactions sont importantes car la charge portée par un élément chimique conditionne les phases secondaires formées (dans le cas des argiles par exemple ou des oxydes de fer). Les éléments capables de céder un ou plusieurs électrons sont dits réducteurs, et ceux capables de capter un ou des électrons sont des oxydants. L'eau permet ici de faciliter la circulation et la rencontre entre les espèces en solution. Une réaction d'oxydoréduction courante sur Terre est celle de l'oxydation de fer natif (réducteur) par l'O₂ (oxydant) qui aboutit à la formation d'hématite par les réactions chimiques suivantes :

 $Fe \longrightarrow Fe^{3+} + 3e^{-}$ $O_{2} + 4e^{-} \longrightarrow 2O^{2-}$ $4Fe + 3O_{2} \longrightarrow 4Fe^{3+} + 6O^{2-}$ $4Fe^{3+} + 6O^{2-} \longrightarrow 2Fe_{2}O_{3}$

La derrière équation ne correspond à une réaction chimique au sens strict, mais à une attraction électrostatique entre les deux complexes, qui forment alors un cristal neutre : l'hématite (Fe_2O_3). Sur Terre, l'oxygène de l'atmosphère est l'élément oxydant le plus répandu. Dans un sens plus courant, l'oxydation et la réduction peuvent également faire référence au gain et à la perte d'oxygène. Le nombre d'oxydation d'un élément (le nombre de charges électriques élémentaires réelles ou fictives que porte un atome) est particulièrement important pour certain éléments majeurs et mineurs comme Fe ou Mn par exemple, ainsi que certains éléments traces (e.g., Mo, As, U, V, et Cr) car il contrôle leur mobilité dans un fluide. Le caractère oxydant ou réducteur d'un milieu vis-à-vis d'un élément donné se caractérise par son potentiel d'oxydo-réduction Eh (ou potentiel redox).

Les processus d'altération sont dépendants des nombreux paramètres propres au milieu qui vont affecter leur efficacité. La composition minéralogique et chimique de la roche primaire est importante car les minéraux ne possèdent pas tous les mêmes résistances à l'altération. La résistance d'une phase minérale est liée à l'énergie de liaison entre ses constituants qui est variable suivant les éléments chimiques concernés. Par exemple, le quartz ne comprend que des liaisons fortes entre Si et O, et est par conséquent plus résistant que l'olivine, qui contient des cations plus faiblement liés à l'oxygène (Mg et Fe). La quantité de fluide disponible, définie comme le ratio eau/roche (ou W/R), est également dominante. Dans le cas de systèmes fermés, la saturation de la solution ionique peut être atteinte et les réactions s'arrêtent. À l'inverse, en milieu ouvert, l'eau est renouvelée en permanence et les ions mis en solution durant l'altération peuvent être évacués. L'état du système (ouvert ou clos) est donc important. La température du système influence également les vitesses de réactions ainsi que la stabilité des minéraux. Finalement, la composition du fluide est également déterminante. Le pH (potentiel hydrogène) mesure l'activité des ions hydrogène H^+ en solution. C'est un paramètre important qui joue fortement sur l'hydrolyse. Celle-ci se réalise après dissociation de l'eau en ions H^+ et OH^- . Par conséquent, l'ajout d' H^+ dans la solution la renforce. Les espèces dissoutes en solutions, d'origine atmosphérique par exemple, peuvent influencer l'état redox du système (i.e., la composition en éléments oxydants/réducteurs) et jouer ainsi sur les réactions d'oxydo-réduction.

1.1.2 Mobilité des éléments en solution

Une fois les éléments chimiques libérés en solution, ils peuvent être transportés avec la solution. Tous les ions n'ont pas le même comportement avec les molécules d'eau, ce qui conduit à une mobilité (ou lessivage) différente. L'affinité d'un élément avec l'eau est dépendante de son rayon (R) et de sa charge ionique (Z), tel que résumé dans le diagramme de Goldschmidt (Figure 1.1).

- Les éléments à potentiel ionique faible (Z/R<3), tels que K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺ sont des cations solubles. Leurs faibles charges attirent les molécules d'eau dipolaires et s'en entourent. Ils forment ainsi une sphère de solvatation et sont de cette manière facilement lessivés.
- 2. Les éléments à potentiel ionique intermédiaire (3<Z/R<10), tels que Fe³⁺, Al³⁺, Mn⁴⁺ et Ti⁴⁺, attirent les molécules d'eau et les rompent en H⁺ et OH⁻. En s'associant aux OH⁻, ils forment ensuite des hydroxydes qui sont peu solubles, et précipitent sur place. Les plus courants concernent principalement l'aluminium et le fer. On parle également d'hydrolysats pour ces phases immobiles.
- 3. Les éléments à potentiel ionique élevé (Z/R>10), tels que Si⁴⁺ et S⁶⁺, attirent fortement les molécules d'eau et les brisent en 2H⁺ et O²⁻. Ils se combinent avec les anions O²⁻, et forment alors des oxyanions (e.g., SO₄²⁻, SiO₄⁴⁻), qui sont aisément transportés par les eaux.



FIGURE 1.1 – Diagramme de Goldschmidt représentant le potentiel ionique des éléments, i.e., le rayon ionique des éléments (R, en Ångström) en fonction de la charge ionique (Z). Ce diagramme permet de classer les éléments en fonction de leur affinité avec les molécules d'eau, et leur mobilité dans un fluide. On distingue les cations solubles des cations précipitants et des oxyanions solubles. À noter l'exemple du fer, qui en gagnant un électron (Fe³⁺ \Rightarrow Fe²⁺) passe de la catégorie des cations précipitants aux cations solubles.

Les conditions d'altération terrestres impliquent le plus souvent un ratio eau-roche important et un pH modéré ce qui conduit lors de l'altération à fractionner les éléments suivant leur mobilité et à former des profils de composition chimique et minéralogique différents (Figure 1.2) . Si l'altération et le drainage sont importants (typiquement pour un climat chaud et humide tropical), l'horizon le plus altéré possède une phase résiduelle riche en oxydes et (oxy)hydroxydes insolubles (de fer et d'aluminium). Le protolithe montre par ailleurs un appauvrissement en cations et oxyanions solubles (phases migratrices, Mg, Ca, Na et K). Ces derniers sont mobilisés, et peuvent s'accumuler à proximité si les conditions permettent leur dépôt et former un second profil. Dans le cas contraire, les éléments sont lessivés vers les océans où ils sédimentent. Une distinction est faite entre les phases minérales qui se forment sur le lieu de l'altération, et sont toujours en place dans la roche sédimentaire. Ces minéraux sont alors dits authigénétiques, par opposition à des minéraux détritiques qui ont été transportés après leur formation. Un lessivage plus modéré aboutit à la formation d'argiles. La nature de ces dernières va directement dépendre de l'efficacité du drainage des éléments, et des propriétés géochimiques du fluide. Une décroissance du degré de lessivage conduit à former des phases de moins en moins alumineuses (Figure 1.2), et incluant de plus en plus d'éléments considérés comme mobiles (e.g., Mg).

Sur Terre, ce fractionnement des éléments est relativement répandu car l'altération aqueuse est réalisée principalement par des eaux météoriques à pH modéré. Cependant, dans des conditions très acides, Al^{3+} et Fe³⁺ peuvent également être mobilisés (e.g., Stumm et Morgan, 2012; Hurowitz et McLennan, 2007) et le fractionnement est minimum. Par ailleurs, un climat aride avec de faibles précipitations (et donc faible drainage) ne permet également qu'une ségrégation faible des éléments.

Si on admet applicable le principe d'actualisme, l'étude des phases minérales dans les profils d'altération terrestres est donc susceptible d'apporter des informations sur les paléo-environnements et le type d'altération passé dominant.



FIGURE 1.2 – Profils d'altération suivant les différents climats terrestres (d'après Nagel, 2009).

1.2 Les produits d'altération

Dans cette section, nous allons décrire brièvement les trois grands groupes de produits d'altération qui sont plus couramment rencontrés à la surface de Mars. Il s'agit des phyllosilicates, des sulfates, et des oxydes et (oxy)hydroxydes de fer. Ces trois groupes, avec les carbonates et les autres familles d'oxydes et d'(oxy)hydroxydes correspondent également sur Terre aux phases d'altération les plus répandues.

1.2.1 Les phyllosilicates

Les phyllosilicates correspondent sur Terre au groupe minéral secondaire le plus important et diversifié connu (Meunier, 2003). Ils incluent également les phases communément désignées sous l'appellation d'argiles, dont les représentants sont également très nombreux (e.g., smectites, vermiculite, illite, kaolinite, serpentine, ou chlorite). Toutes les argiles sont des phyllosilicates mais l'inverse n'est pas vrai. À l'origine, ce terme faisait référence à une taille de particule ($< 2 \mu m$). D'un point de vue géochimique, les argiles sont caractérisées par leurs structures cristallines et leurs compositions, et non par leurs tailles. Les phyllosilicates ont des structures en feuillets caractéristiques de composition chimique et d'agencement différents. Ils se composent d'alternances entre des feuillets tétraèdriques et octaédriques.

Les feuillets tétraédriques (T) sont composés de tétraèdres d'oxygène O^{2-} (ou OH⁻) dont le centre est principalement occupé par des ions Si⁴⁺, et parfois Al³⁺. Le rayon ionique des autres éléments est incompatible avec ce site. Les feuillets octaédriques (O) se composent d'octaèdres d'oxygène O^{2-} (ou OH⁻) et renferment un site cationique qui peut être occupé par des cations divalents (Mg²⁺, Fe²⁺) ou trivalents (Fe^{3+} ou Al^{3+}). Les phyllosilicates trioctaédriques (e.g., saponite, talc) ou dioctahédriques (e.g., montmorillonite, nontronite) font référence à l'occupation des sites par des cations divalents ou trivalents. Lorsqu'un site est laissé vacant sur trois (par la présence de cations Fe³⁺ ou Al³⁺), le phyllosilicate est dit dioctahédrique. En revanche, lorsque tous les sites sont occupés (par des cations Mg^{2+} ou Fe^{2+} , le phyllosilicate est trioctaédrique. L'alternance des feuillets T et O se fait suivant 3 combinaisons possibles entrecoupées par des espaces interfoliaires : T :O (ou 1 :1, groupe de la kaolinite); T :O :T (2 :1; groupes du talc, smectites, illites); et T:O:T::O (ou 2:1:1), avec une couche octaédrique isolée dans l'espace interfoliaire. L'espace interfoliaire peut stocker des cations de manière à neutraliser le défaut de charge des couches, ainsi que des molécules d'eau. L'électro-neutralité est atteinte par l'incorporation de cations, typiquement Na⁺, Mg^{2+} , K^+ ou Ca²⁺, Li⁺. La présence d'eau est variable, et les saponites et les montmorillonites (smectites) peuvent presque doubler les espaces basals en accueillant jusqu'à 3 couches d'eau. Les substitutions dans les couches octaédriques et tétraédriques, combinées aux éléments présents dans les couches interfoliaires, font que les compositions chimiques possibles des argiles sont très nombreuses.

Les phyllosilicates sont des produits d'altération chimiques très courants sur Terre et se forment principalement par altération en surface. Dans une moindre mesure, ils se forment également dans les systèmes hydrothermaux, durant la diagénèse d'enfouissement et métamorphisme ainsi que, plus rarement, par précipitation directe depuis un bassin lacustre ou à partir d'un magma (e.g., Meunier, 2003; Ehlmann *et al.*, 2013; Berger *et al.*, 2014).

D'une manière générale, la formation d'argiles implique une interaction prolongée entre la roche et l'eau. En effet, leurs cinétiques de formation sont lentes en comparaison des sulfates par exemple. En plus de la cinétique et du rapport W/R, la nature des argiles nouvellement formées par altération va aussi dépendre de l'acidité et de la température du milieu. L'état redox du système, conditionnant l'état d'oxydation du fer par exemple, va jouer sur la nature tri- ou dioctahédrique des argiles. La composition des phases primaires altérées va également conditionner la nature des argiles. La dissolution différentielle de phases minérales hétérogènes ou la dissolution d'un verre homogène ne fournissent pas les mêmes éléments pour former les produits secondaires. De la même manière, l'altération de minéraux felsiques ou mafiques va respectivement fournir de l'Al d'un côté et du Fe et Mg de l'autre. Les smectites Mg/Fe se forment préférentiellement en condition alcaline, alors que les smectites Al se forment dans une plus grande gamme de pH. Comme vu précédemment, l'efficacité de l'hydrolyse et le degré de lessivage tendent à former sur place des argiles plus ou moins riches en éléments facilement mobilisables. Par exemple, l'altération d'orthose par un faible drainage n'évacue pas la silice et les cations basiques, et la formation d'illite est possible. En revanche, un fort lessivage tend à former sur place des argiles riches en Al³⁺ (e.g., kaolinite, montmorillonite) puis en Fe³⁺ (e.g., nontronite), en complément des oxydes et hydroxydes de fer (e.g., goethite) et d'aluminium (e.g., gibbsite).

1.2.2 Les sulfates

Les sulfates se forment par la combinaison d'anions sulfates SO_4^{2-} et de cation(s). Ils peuvent être anhydres, mono- ou polyhydratés en incorporant de l'eau sous forme H₂O ainsi que des groupes hydroxyles OH⁻. Jusqu'à ~60 wt.% d'H₂O peut être présent dans les sulfates, ce qui en fait potentiellement des phases porteuses de l'eau importantes sur Mars. Des modélisations montrent que les argiles ne sont pas les phases privilégiées de la plupart des réactions à court terme impliquant du soufre à un faible rapport eau/roche et à faible pH, et la formation de sulfates est plutôt favorisée (Berger *et al.*, 2009).

Les formes les plus courantes de sulfates sur Mars sont les sulfates de fer, de magnésium et de calcium et la phase dominante va dépendre de la composition chimique du fluide. Les sulfates de calcium se présentent généralement sous la forme de gypse (CaSO₄ · 2(H₂O)), bassanite (2CaSO₄ · (H₂O)) ou anhydrite (CaSO₄), et seul ce dernier n'est pas hydraté. Le sulfate de magnésium est particulièrement versatile et possède plusieurs états d'hydratation. Les sulfates Mg hydratés les plus répandus contiennent une jusqu'à sept molécules d'eau incorporées dans la structure (respectivement kiesérite et epsomite). Les sulfates de fer possèdent également différents états d'hydratation et sont susceptibles d'incorporer d'importantes quantités d'eau (e.g., mélanterite : FeSO₄·7H₂O). Ils possèdent différents degrés d'oxydation qui seront des indicateurs du potentiel redox du système. Ils peuvent également servir d'indicateurs de pH, puisque la jarosite par exemple, souvent observée sur Mars, ne précipite qu'à faible pH (<4; Madden *et al.*, 2004). Mis à part l'acidité et le potentiel redox, la stabilité des sulfates dépend également de la température et de l'humidité relative.

La précipitation de sulfates peut se réaliser par évaporation (ou gel) du fluide et beaucoup de sulfates se retrouvent dans les séries évaporitiques. Sur Terre, les importants dépôts de ces phases sont souvent indicateurs d'anciens climats arides, avec un bilan hydrologique négatif. Ils peuvent également se former dans d'autres contextes, tels que des environnements hydrothermaux oxydants, ainsi que par oxydation de phases primaires sulfurées comme la pyrite ou la pyrrhotite durant l'altération, ou directement comme phases ignées par cristallisation à partir d'un magma oxydant riche en soufre (comme l'anhydrite) (Warren, 2006).

1.2.3 Les oxydes et (oxy)hydroxydes de fer

Si l'altération de silicates primaires mafiques est susceptible de former différentes phases suivant les conditions d'altération (e.g., phyllosilicates ou sulfates riches en Fe et Mg), les oxydes et hydroxydes de fer sont également d'importants produits secondaires, et leurs occurrences sur Terre sont largement répandues dans les environnements sédimentaires (e.g., Schwertmann, 1958). Parmi tous les oxydes et (oxy)hydroxydes, les plus courants sont effectivement basés sur le fer, et se forment par association de cations Fe^{3+} et Fe^{2+} avec des oxygènes (O²⁻) ou des groupes hydroxyles (OH⁻). Il existe 4 formes d'oxydes de fer dans les environnements naturels possédant différents degrés d'oxydation : la wüstite (Fe²⁺O), la (titano)magnétite (Fe³⁺_{2-x}Fe²⁺_{1-y}Ti_zO₄), la maghémite (γ -Fe³⁺₂O₃) et l'hématite (α -Fe³⁺₂O₃). Les oxy-hydroxydes sont en revanche tous des phases ferriques, et se composent de 4 polymorphes basés sur une structure Fe³⁺O(OH) tels que la goethite (α), la lépidocrocite (γ), l'akaganéite (β) et la feroxyhyte (δ). L'akaganéite n'est pas à proprement parler un oxy-hydroxyde de fer, car il inclut également du chlore, comme l'ilménite inclut, lui, du titane. La schwertmannite (Fe³⁺₈O₈(OH)₆SO₄·nH₂O) et la ferrihydrite (5Fe³⁺₂O₃·9H₂O) sont toutes deux des oxy-hydroxydes hydratés faiblement cristallisés, incluant du soufre pour le premier, et ne trouvant que sous des formes nanoparticulaires pour ce dernier. Finalement, la "green rust" peut également être citée et correspond à un minéral de valence mixte pour le fer (2+ et 3+), comme la magnétite.

Les transformations de ces phases entre elles impliquent soit des processus de dissolution/ re-précipitation, soit des transformations solides avec (de)-hydratation, (de)-hydroxylation, ou oxydoréduction (par le biais d'un fluide ou au contact de l'atmosphère), correspondant respectivement à des gains ou pertes d'H₂O, d'OH ou d'électrons. Les inter-conversions possibles entre ces phases sont nombreuses (voir par exemple Cornell et Schwertmann, 2003; Chevrier et Mathé, 2007), et vont dépendre de nombreux paramètres dont l'activité de l'eau, la température, l'acidité, ou encore le potentiel redox.

L'hématite est sans doute l'un des oxydes de fer le plus important à considérer dans le cas des études martiennes car il correspond au seul thermodynamiquement stable dans les conditions actuelles de surface (Gooding, 1978). Sur Mars, ce minéral ne peut se former directement à partir d'un magma (Catling et Moore, 2003), mais il est le produit final de nombreuses transformations d'autres (oxy)hydroxydes de fer ou par altération de minéraux mafiques (Morris *et al.*, 1998), *via* des processus d'altération aqueuse à faible température (palagonitisation de cendres ou verres volcaniques par exemple), hydrothermaux, ou d'oxydation de précurseurs ferreux tels que des laves riches en magnétite (e.g., Ormö *et al.*, 2004, et références associées). Bien qu'il soit généralement le témoin de processus aqueux, l'eau n'est pas indispensable à sa formation, à la différence de la goethite par exemple. La goethite représente effectivement un précurseur potentiel important à la formation d'hématite par déshydratation (Zolotov et Shock, 2005; Glotch *et al.*, 2004).

Le fer a la particularité de posséder différents nombres d'oxydations qui contrôlent sa mobilité en solution (section 1.1.2). Le fer ferrique Fe^{3+} est considéré comme insoluble (exception faite à très faible pH), à la différence du fer ferreux (Fe^{2+}) qui est, lui, mobile. Ainsi, cet élément est particulièrement efficace pour enregistrer des processus impliquant des réactions d'oxydoréduction. La formation des gisements de fer rubané (Banded Iron Formations ou BIF) sur Terre pourrait en être un bon exemple (Klein, 2005). Ces formations précambriennes (entre -3.5 et -1.8 Ga pour les plus importants dépôts), sont riches en oxydes et (oxy)hydroxydes de fer (hématite, magnétite et goethite) et alternent avec des couches de silice. L'origine du phénomène fait encore débat (e.g., Egglseder et al., 2018), mais pourrait témoigner d'un changement majeur dans la composition des océans. D'un milieu réducteur, ces derniers sont devenus oxydants, et le fer soluble réduit (Fe²⁺) accumulé sur de longue période de temps par l'apport des rivières et l'activité volcanique sous-marine s'est oxydé en fer insoluble (Fe^{3+}), conduisant à ces dépôts massifs. L'oxydant pourrait être l'O₂ produit par l'activité biologique, et/ou par photolyse de l'eau par les UV solaires dégageant également de l'O2. Des dépôts de BIF plus tardifs (-0.8 Ga), seraient eux liés à une absence de couplage entre océans et atmosphère par la formation d'une banquise omniprésente à la surface (Snowball Earth), permettant le retour de conditions anoxiques. De nouveau, l'accumulation de Fe²⁺ est possible. Puis, une fois l'événement climatique extrême passé, la réapparition de conditions oxydantes précipite de nouveau le fer et forme ces nouveaux dépôts.

1.3 Observations martiennes

Du fait de sa relative proximité avec notre planète (entre 55 et 400 millions de kilomètres suivant les orbites), Mars a été une cible privilégiée des missions d'explorations spatiales. Les sondes orbitales ont permis depuis 1964, avec la mission pionnière Mariner 4, de récolter d'importantes informations sur sa surface. Ces données orbitales ont permis de comprendre à l'échelle globale comment sont distribués les grands ensembles géologiques, et de cartographier certaines phases minérales et produits d'altération.

Les données altimétriques ont tout d'abord permis d'étudier la topographie et de mettre en évidence la dichotomie martienne. En l'absence d'océan pour définir une référence, le niveau zéro sur Mars correspond à la moyenne équatoriale du géoïde (surface équipotentielle de référence du champ de pesanteur) ou aeroïde. Cette référence correspond à une valeur de 3396 km du centre de la planète (Smith *et al.*, 1999). Au sud se trouvent des terrains fortement cratérisés à haute altitude, entre 1 à 5 km audessus du niveau de base. Des terrains plus lisses et faiblement cratérisés se trouvent au nord, de 2 à 4 km sous le niveau de référence. Le phénomène responsable de cette dichotomie martienne reste encore l'une des grandes énigmes non résolues de la formation de Mars.

La densité de cratères est un proxy efficace pour estimer l'âge relatif des terrains. Les terrains du sud seraient donc plus anciens que les plaines du nord. Plusieurs échelles de temps géologiques ont été proposées (Hartmann, 1973; Soderblom *et al.*, 1974; Neukum et Wise, 1976; Neukum et Hiller, 1981). Les différences entre ces modèles correspondent à l'erreur sur l'estimation du taux de cratérisation de surface, mais surtout à l'incertitude sur le flux de météorides croisant l'orbite de Mars par rapport à celui de la Lune. En effet, l'élaboration d'une échelle chrono-stratigraphique martienne n'a été possible que grâce à l'extrapolation de l'échelle lunaire, pour laquelle des roches ont pu être datées en laboratoire grâce au retour d'échantillons des missions Apollo. La masse des deux corps ainsi que la proximité à la ceinture principale d'astéroïdes étant différentes, le taux de cratérisation au cours du temps n'est pas identique, ce qui induit une erreur. Nous retiendrons l'échelle de Hartmann et Neukum (2001) qui tend à s'imposer comme la référence. Le taux de cratérisation a permis de mettre en évidence trois grandes ères géologiques directement en lien avec la dichotomie martienne et possédant chacune des conditions de surface propre.

1.3.1 Structures géomorphologiques et ères géologiques

1.3.1.1 Le Noachien

La période dite noachienne se caractérise par un taux de cratérisation important. Elle serait située entre -4.1 et -3.7 Ga (Hartmann et Neukum, 2001) et correspond à la formation des unités les plus anciennes avec les hauts plateaux cratérisés de l'hémisphère sud (Figure 1.3), couvrant une superficie d'environ 50 % de la planète (Tanaka *et al.*, 2005). La période antérieure (-4.56 à -4.1 Ga) est définie comme le pré-Noachien, et correspond à la période où aucune observation de surface n'est possible, de la même manière que l'Hadéen sur Terre. Le gigantesque cratère d'impact Hellas marquerait la limite entre pré-Noachien et Noachien (Nimmo et Tanaka, 2005). Cette dernière se définit par un volcanisme relativement intense. C'est durant cette période que débute la mise en place de la plus grande province volcanique de Mars : le dôme de *Tharsis* (Phillips *et al.*, 2001).

Le Noachien se caractérise également par un important taux d'érosion et par la formation de vallées fluviales. C'est dans les unités noachiennes qu'il a été enregistré le plus de marqueurs géomorphologiques (et minéralogiques) d'une érosion aqueuse. Le premier indice a été mis en évidence par les clichés de la sonde Mariner 9 en 1972, (e.g., Milton, 1973), qui révèlent l'existence de réseaux de vallées dendritiques asséchées (e.g., Figure 1.4.c.), pour certains s'étendant sur plus de 1000 km. La densité de drainage (le rapport entre la longueur du réseau hydrographique et la superficie du bassin versant) est pour certains similaire à celle observée sur Terre dans les régions semi-arides (Hynek *et al.*, 2010). Des paléo-lacs formés à l'intérieur des cratères d'impacts (avec ou non la présence d'exutoire) témoignent également de l'existence d'eau liquide dans le passé (e.g., Figure 1.4.b), avec un cycle hydrologique possiblement comparable à celui de la Terre. Des précipitations et ruissellements comme nous en connaissons sur Terre pourraient effectivement expliquer la formation de ces réseaux de vallées anciens. Des modèles numériques prédisent une durée de l'activité fluviale de l'ordre de 10^5 à 10^7 années pour reproduire de tels réseaux dans les conditions arides terrestres (Barnhart *et al.*, 2009; Hoke *et al.*, 2011). Les conditions de surface du Noachien permettent une importante production de produits d'altération. C'est effectivement dans ces terrains que la grande majorité des phyllosilicates ont été observés par spectroscopie depuis l'orbite, ce qui est cohérent avec une action relativement prolongée de l'eau (e.g., Bibring *et al.*, 2005; Poulet *et al.*, 2005; Loizeau *et al.*, 2007; Ehlmann *et al.*, 2013 et références associées). Cependant, la discussion sur les conditions exactes sous lesquelles cette eau liquide était présente est toujours ouverte.



FIGURE 1.3 – Carte géologique schématique de Mars illustrant les 3 grandes ères : noachienne (rouge), hespérienne (bleue) et amazonienne (jaune). Certaines grandes structures géologiques sont également identifiées, ainsi que la position du cratère *Gale* (d'après Tanaka *et al.*, 2014). Échelle chronologique des différentes ères géologiques de Mars, et périodes associées aux produits d'altération et aux structures géomorphologiques témoignant d'écoulements d'eau (modifié d'après Ehlmann *et al.*, 2011; Rapin, 2016; L'Haridon, 2018)

Il existe un consensus général impliquant l'arrêt des mouvements de convection dans le noyau martien et l'interruption de l'effet dynamo générateur du champ magnétique (Jakosky *et al.*, 1994), comme l'une des causes majeures de la fin de l'ère noachienne et des conditions de surface qui la caractérisent. La disparition du champ magnétique à cette période a été mise en évidence par la quasi-absence d'aimantation rémanente dans les roches post-noachiennes (e.g., Connerney *et al.*, 1999). S'ensuivrait une interaction entre l'atmosphère dénuée de protection et les vents solaires qui conduirait à son échappement. L'érosion atmosphérique par des impacts géants ainsi que la séquestration de carbonate dans le sous-sol (non réinjecté dans l'atmosphère du fait de l'absence de tectonique des plaques) sont également des phénomènes probables (Jakosky *et al.*, 1994; Lillis *et al.*, 2008).

1.3.1.2 L'Hespérien

L'Hespérien correspond à une époque située entre -3.7 et -3.2 Ga (Hartmann et Neukum, 2001). Une augmentation de l'activité volcanique est probable au début de cette période avec une production de matériel volcanique importante (Grott *et al.*, 2013). La mise en place de plaines volcaniques dans les bas terrains de l'hémisphère nord (Figure 1.3) correspond à un resurfaçage d'environ 1/3 de la surface totale de Mars. Par comparaison, le Noachien et l'Hespérien (~80% de la surface) correspondent sur Terre à la période Archéenne, qui elle, représente moins de 2% de la surface des continents terrestres émergés.

Plusieurs réseaux de vallées traversent ces terrains hespériens (e.g., Bouley *et al.*, 2010), réactivant d'ancien chenaux ou en créant de nouveaux. Ils témoignent d'une activité fluviatile encore présente à cette époque, mais tout de même sur le déclin. En effet, seuls ~10 % de l'ensemble des réseaux de vallées cartographiées sont datés de cette époque. Plusieurs dépôts deltaïques formés par le transport de sédiments par un cours d'eau puis par leur dépôt dans un plan d'eau sont d'âge hespérien (Goudge *et al.*, 2016), comme le fameux cratère Eberswalde (Figure 1.4.a). Une altération aqueuse moins importante est cohérente avec la réduction des détections de phyllosilicates, au profit de dépôts de sulfates hydratés (e.g., Langevin *et al.*, 2005; Gendrin *et al.*, 2005; Mangold *et al.*, 2008; Ehlmann et Edwards, 2014 et références associées). La présence de ces phases implique que l'altération aqueuse n'est pas nulle, mais se produit dans des conditions différentes de celles du Noachien.

Des vallées de débâcles provenant principalement des terrains chaotiques situés à l'est de Valles Marineris sont observées, dont une origine fluviale semble la plus probable. Ces larges vallées (jusqu'à une dizaine de kilomètres de largeur), ne possédant pas d'affluents, se seraient formées par la vidange brutale de nappes phréatiques (e.g., Carr, 1996) ou par la fonte du pergélisol martien (Masursky, 1973).



FIGURE 1.4 – a) Image MOC (*Mars Orbiter Camera*) du delta Eberswalde situé dans le cratère du même nom. Cette structure géomorphologique démontre la présence passée d'écoulements aqueux durant une relativement longue période de temps, ainsi que d'un paléolac durant l'Hespérien (Mangold et al., 2012). Ce cratère a fait partie des 4 sites finalistes pour exploration par le rover Mars Science Laboratory. Crédit : NASA/JPL/Cornell/US Geological Survey. b) Image HiRISE (*High Resolution Imaging Science Experiment*) du cratère Tadpoles dans les terrains noachiens (~ 3 km de diamètre). Une trace d'écoulement aqueux est visible, et l'altimétrie indique qu'elle correspond à un exutoire. Crédit : NASA/JPL-Caltech/Univ. Of Arizona. c) Image du flanc est du cratère Huygens par la caméra HRSC (*High Resolution Stereo Camera*) montrant un réseau de vallées dendritiques, daté à la limite Noachien-Hespérien (Hynek *et al.*, 2010). Crédit : ESA/DLR/FU.

1.3.1.3 L'Amazonien

Les terrains les plus "récents" sont ceux de l'Amazonien, et constituent les $\sim 2/3$ de l'histoire géologique de Mars, entre -3.2 Ga jusqu'à aujourd'hui (Hartmann et Neukum, 2001). Cette période se caractérise par une activité volcanique effusive locale réduite d'un facteur ~ 10 par rapport à l'Hespérien (Carr et Head, 2010) et limitée aux régions de Tharsis, Elysium et Amazonis Planitia (Grott et al., 2013) (Figure 1.3). L'épanchement de ces laves particulièrement fluides engendre la mise en place d'imposants volcans boucliers (e.g., Olympus Mons, Elysium Mons). Ces structures se caractérisent par une pente faible ($< 10^{\circ}$) dont la morphologie rappelle les volcans de l'archipel d'Hawaï sur Terre. La hauteur démesurée atteinte par ces édifices volcaniques (~ 23 km pour Olympus Mons) pourrait s'expliquer par l'absence de tectonique des plaques et par une lithosphère statique (Carr, 1973). Les derniers épisodes volcaniques sont relativement récents, i.e. < 100 Ma (e.g., Neukum et al., 2004) ce qui impliquerait que Mars pourrait être toujours volcaniquement active aujourd'hui. Les observations d'écoulements d'eau passés (réseaux de vallées, vallées de débâcle ou deltas) sont limitées (e.g., Di Achille et Hynek, 2010). Le taux d'altération est donc faible, et outre le volcanisme, les principaux processus d'évolution de la surface impliquent des mécanismes éoliens. Les différences de pression et température dans l'atmosphère générées par le rayonnement solaire sont à l'origine de vents capables de déplacer des dunes ou de la poussière localement (dust devil), et de créer des tempêtes globales à l'échelle de la planète.

Aujourd'hui, l'activité de l'eau est principalement liée à la glaciation et à la formation saisonnières des dépôts polaires, dans les flancs des cratères ou des volcans (Carr et Head, 2010). Des écoulements de fluides contemporains, dont le mécanisme de formation fait encore débat, sont tout de même observés. La caméra MOC met en évidence pour la première fois, dans les pentes des cratères d'impact, en particulier aux moyennes et hautes latitudes de l'hémisphère sud, des ravines (ou gullies, Malin et Edgett, 2000). Ces traces d'écoulements sont probablement récentes comme en témoigne l'absence de recoupement avec des cratères d'impact. Des lignes récurrentes de versants (*Recurring Slope Linea*) sont observées par l'orbiteur MRO (*Mars Reconnaissance Orbiter*), et, à la différence des gullies, celles-ci évoluent et se multiplient avec le temps (e.g., Ojha *et al.*, 2014). Une nouvelle fois, le processus derrière ces écoulements fait débat, car dans les conditions actuelles de pression et de température, l'eau ne peut être liquide à la surface de Mars. La présence de saumure a donc été proposée pour expliquer l'abaissement du point triple de l'eau (e.g., Massé *et al.*, 2014).

Finalement, cette période amazonienne se caractérise par un taux d'altération de surface faible, en condition froide, aride, et oxydante. L'oxydation irréversible de l'atmosphère martienne est probablement liée à l'échappement de l'H₂ vers l'espace en raison de sa faible masse moléculaire, produit après photodissociation de l'H₂O par exemple (e.g., Lammer *et al.*, 2003). La formation des phases secondaires durant cette période est dominée par les oxydes et (oxy)hydroxydes de fer (faiblement cristallin), par des processus d'interactions solide-gaz (sans eau liquide) ou liquide-solide (e.g., condensation ou fonte de givre conduisant à la circulation d'une fine pellicule d'eau; Chevrier et Mathé, 2007 et références associées).

1.3.1.4 Un débat sur les environnements associés

Les grandes ères géologiques de Mars traduisent différents environnements, qui permettent la formation de produits d'altération de natures diverses. Cette transition dans la nature des produits formés a conduit Bibring *et al.* (2006) à nommer ces différentes périodes : Phyllosien, Théikien, et Sidérikien, qui correspondent globalement aux ères noachienne, hespérienne et amazonienne (Figure 1.3). La première période (phyllosien) serait dominée par des conditions humides et chaudes en milieu neutre à alcalin, avec une atmosphère plus dense et où l'eau serait abondante, conduisant à former des argiles. La seconde

période (theiikien) refléterait des conditions plus acides et arides, où l'eau est plus rare, ce qui permettrait la formation de sulfate. La transition entre ces deux époques se caractériserait par un changement climatique global, en lien avec l'activité volcanique et un important dégazage de soufre. Finalement, le Sidérikien correspondrait aux conditions actuelles, froides et arides, où l'eau liquide devient quasiinexistante et où les roches s'oxydent au contact de l'atmosphère.

Cependant, ce paradigme est remis en question depuis quelques années. Au modèle chaud et humide du Noachien s'oppose maintenant un modèle froid et humide. En effet, les simulations numériques climatiques peinent à reproduire un environnement chaud en considérant un soleil jeune moins énergétique qu'aujourd'hui (Forget *et al.*, 2013; Wordsworth *et al.*, 2013). La surface serait selon ces modèles gelée en permanence. Les témoins géomorphologiques d'eau liquide comme les réseaux de vallées refléteraient alors des évènements de réchauffement ponctuels (Wordsworth, 2016). L'écoulement de torrents sous-glaciaires par la fonte épisodique de glace suite à l'activité volcanique ou d'impacts, ou des phénomènes de sapements par effondrement de tunnels de sub-surfaces dû à la percolation d'eau souterraine (Mangold *et al.*, 2016a) sont des processus envisageables.

Par ailleurs, la découverte de carbonates dans des terrains noachiens/hespériens (e.g., à *Nili Fossae*; Ehlmann *et al.*, 2008), instables dans les conditions d'acidité générale qui ont été proposées pour l'ère hespérienne, relance également un débat (e.g., Murchie *et al.*, 2009; Dehouck *et al.*, 2012). Cette dernière étude suggère par ailleurs que l'altération locale/régionale de basaltes riches en sulfure pourrait expliquer les dépôts de sulfates et qu'un évènement acide à l'échelle globale n'est pas nécessaire pour expliquer les observations.

Ces récentes discussions illustrent la complexité de déchiffrer les "archives" géologiques d'une planète, et la nécessité d'acquérir sans cesse de nouvelles données pour mieux comprendre son histoire.

1.3.2 Caractérisation minéralogique par les observations orbitales et in situ

1.3.2.1 Une surface ignée

Les produits d'altération sont dérivés d'une roche précurseur. Il est donc important dans un premier temps de s'intéresser à la composition primaire de la croûte martienne. Les données orbitales de la surface de Mars par l'instrument TES (*Thermal Emission Spectrometer*) à bord de *Mars Global Surveyor* ont permis pour la première fois d'obtenir des compositions minéralogiques à grande échelle avec une relativement bonne résolution ($\sim 3 \text{ km.pixel}^{-1}$). Les données spectroscopiques infrarouges ont contraint pour la première fois la minéralogie des terrains sombres de l'hémisphère sud (dénués de poussières), associée au Noachien. Ils correspondraient à des terrains basaltiques majoritairement composés de minéraux ignés de plagioclases ($\sim An_{60}$) et de pyroxènes, avec des abondances variables (10-15 wt.%) en olivines principalement magnésiennes (Christensen *et al.*, 2000; Bandfield *et al.*, 2000; Bandfield, 2002).

Les terrains plus clairs au nord (correspondant à l'Hespérien) montrent la présence de plagioclase, de verre riche en silice ainsi qu'une plus faible détection de pyroxène comparée aux terrains noachiens (Bandfield *et al.*, 2000; Ruff et Christensen, 2002). Ces observations sont d'abord interprétées comme reflétant la présence de basaltes andésitiques et/ou andésites. Cependant, cette observation est controversée. TES ne mesure que les premiers microns de la surface, et l'enrichissement en silice de ces roches pourrait être lié plus simplement à la présence de vernis d'altération riches en argiles et en silices amorphes (Wyatt et McSween, 2002). Le spectromètre Gamma (GRS) à bord de *Mars Odyssey*, dont la profondeur d'analyse est plus importante (10-100 cm), révèle la présence d'un enrichissement dans ces roches en Fe, K et Th mais pas en Si (Karunatillake *et al.*, 2006), ce qui semble supporter le modèle d'altération. Les concentrations globales en SiO₂, de l'ordre de ~40-46 wt.%, sont cohérentes avec des roches basaltiques (Boynton *et al.*, 2007). Bien que des matériaux volcaniques évolués aient été observés localement par l'instrument THEMIS (*Thermal Emission Imaging System*), le faible nombre de détections à cette époque suggère, d'une manière générale, une différenciation magmatique très limitée parmi les roches de surface (Christensen *et al.*, 2005; McSween *et al.*, 2009).

L'instrument OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité), à bord de Mars Express, dont la résolution peut descendre suivant l'orbite à quelques centaines de mètres, apporte de nouvelles contraintes minéralogiques. Des pyroxènes pauvres en Ca (orthopyroxènes) sont détectés dans les terrains noachiens, et riches en Ca (clinopyroxènes) dans les coulées volcaniques plus récentes qui pourraient traduire une évolution des processus magmatiques martiens (Mustard et al., 2005; Flahaut et al., 2012). Certaines roches des plaines du nord ont des spectres cohérents avec des verres riches en Si et Fe, ce qui est interprété par Horgan et Bell (2012) comme le résultat d'une altération post-dépôt par des eaux modérément acides, compatible avec les résultats précédents.

Finalement, si une composition globalement basaltique des roches de la croûte a été confirmée par les études *in situ*, des roches riches en silice et en éléments alcalins (c'est-à-dire enrichies en plagioclase par rapport aux pyroxènes et olivines) sont également observées par Spirit (i.e., trachy-basalte, McSween *et al.*, 2006), puis plus tard, par Curiosity (Sautter *et al.*, 2015; Cousin *et al.*, 2017a). Ces découvertes apportent un nouveau regard sur l'évolution de la croûte martienne qui jusqu'à récemment était considérée comme exclusivement de nature basaltique. Elles mettent en lumière qu'une différenciation par cristallisation fractionnée a eu lieu sur Mars. Cette vision sera par ailleurs confirmée par la découverte sur Terre de météorites martiennes noachiennes (NWA 7533, ou *Black Beauty*), datées à -4.4 Ga, et riches en clastes felsiques indiquant un magmatisme primitif alcalin à la surface de Mars (Hewins *et al.*, 2017).

Les expressions d'une diversité magmatique ont également été fournies par la détection depuis l'orbite d'anorthosites et de granitoïdes (Carter et Poulet, 2013; Wray *et al.*, 2013), en particulier sur les pics centraux des cratères d'impact, ce qui suggérerait la possibilité d'une couche enfouie en profondeur. À partir de données gravimétriques, la présence d'un bloc crustal recouvert par l'activité volcanique récente dans la zone de *Terra Cimmeria-Sirenum* est également envisagée par Bouley *et al.* (2020).

1.3.2.2 Détection des phyllosilicates

Les données TES suggéraient déjà la présence de silicates en feuillets mais ces observations étaient ambiguës (Bandfield, 2002). Les premières détections incontestables de phyllosilicates ont été effectuées plus tardivement par OMEGA (Bibring *et al.*, 2005; Poulet *et al.*, 2005; Loizeau *et al.*, 2007; Mustard *et al.*, 2008), principalement associées aux terrains noachiens du sud (Figure 1.5). Quelques dépôts sédimentaires contenant des argiles sont identifiés mais la majorité des détections se font dans les pics centraux, flancs et éjectas des cratères d'impact. Au nord, seuls les plus importants cratères montrent des signatures. La présence d'argiles dans les cratères ou les éjectas associés suggère une excavation de matériaux enfouis. Bien que ce scénario soit généralement préféré (Mangold *et al.*, 2007), d'autres processus tels que l'activité de cellules hydrothermales induites par l'impact, ou le fait que les cratères aient servi de bassin d'accumulation des sédiments, pourraient contribuer à la corrélation (Ehlmann *et al.*, 2013). Les argiles les plus abondantes à la surface de Mars correspondent à des smectites riches en fer et en magnésium, et représentent ~75% des détections des silicates hydratés (Ehlmann *et al.*, 2003). Par exemple, à *Nili Fossae*, des smectites magnésiennes sont détectées (Ehlmann *et al.*, 2009) dont la signature serait cohérente avec des saponites. Dans le cratère *Gale*, ce sont principalement des nontronites, le

pôle ferrique des smectites, qui sont identifiées depuis l'orbite (Milliken *et al.*, 2010) de la même manière qu'à *Mawrth Vallis* (Poulet *et al.*, 2005). Le delta du cratère *Jezero* contient également des smectites Fe/Mg, en plus de carbonate (Murchie *et al.*, 2009).

La prédominance de smectites riches en fer et magnésium contenant à la fois des ions insolubles (Fe^{3+}, Al^{3+}) et solubles $(Mg^{2+} \text{ et } Ca^{2+})$ indiquerait un faible fractionnement des éléments et donc un lessivage modéré (Chevrier *et al.*, 2007). La présence de nontronites impliquerait par ailleurs des conditions oxydantes faiblement acides à alcalines (Chevrier *et al.*, 2007). Des smectites plus riches en aluminium de type montmorillonite sont également identifiées, ainsi que plus tardivement kaolinite et beïdellite, en particulier à *Mawrth Vallis* et *Nili Fossae* (Loizeau *et al.*, 2010; Bishop *et al.*, 2011; Carter *et al.*, 2015), situés stratigraphiquement au-dessus de certaines zones à smectites riches en fer et en magnésium. Cette relation stratigraphique implique soit un lessivage en système ouvert et une migration des éléments les plus mobiles, soit un changement dans les conditions de dépôts à travers le temps (Ehlmann *et al.*, 2009, 2013; Carter *et al.*, 2015). Finalement, des détections éparses et plus restreintes de serpentine et d'illite sont également réalisées (Ehlmann *et al.*, 2009, 2010). L'illite et la chlorite sont les phases attendues en particulier lors de la diagénèse d'enfouissement de smectites et de kaolinites (Meunier, 2003). D'une manière plus globale, les chlorites sont également abondamment identifiées, presque exclusivement associées aux cratères d'impact (Ehlmann *et al.*, 2011).



FIGURE 1.5 – Distribution globale des minéraux hydratés à la surface de Mars détectés depuis l'orbite (d'après Ehlmann et Edwards, 2014)

Des smectites similaires aux observations orbitales (de compositions saponite, nontronite, et serpentine) se retrouvent dans les météorites martiennes d'âge amazonien nakhlites (Changela et Bridges, 2010), et des illites dans les shergottite (Gooding, 1992). En revanche, les observations *in situ* n'ont jamais permis de mettre en évidence de manière catégorique la présence de phyllosilicate, avant l'arrivée de Curiosity et sa capacité à réaliser des analyses par diffraction des rayons X.

1.3.2.3 Détection des sulfates

L'importante concentration en soufre dans les météorites (King et McLennan, 2010) et les sols martiens (6.16 wt.% SO₃; Taylor et McLennan, 2009) suggère que cet élément est particulièrement abondant sur Mars en comparaison de la Terre. Le cycle du soufre joue donc probablement un rôle dominant dans les processus superficiels de la planète et la minéralogie des sédiments (McLennan et Grotzinger, 2008). Les détections de soufre sous forme de sulfates hydratés sont principalement réalisées dans les terrains hespériens (Figure 1.5). Ceux-ci sont principalement distribués le long d'une bande équatoriale entre Valles Marineris et Meridiani Planum (Gendrin et al., 2005; Sefton-Nash et al., 2012), mais également proches de la calotte polaire nord (Langevin et al., 2005) ou encore dans certains cratères d'impact remplis de sédiment comme le cratère Gale (Milliken et al., 2010). Les détections par OMEGA correspondent à des sulfates de calcium (gypse), à des sulfates de magnésium (kiesérite) et à de sulfates polyhydratés non identifiés (Langevin et al., 2005; Gendrin et al., 2005) formant des dépôts de plusieurs kilomètres d'envergure. Certaines signatures sont cohérentes avec des sulfates ferriques hydratés tels que l'amarantite, la schwermannite ou la jarosite (Poulet et al., 2008). L'instrument CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) permet d'étoffer la liste de détection des sulfates avec des occurrences de bassanite (et de jarosite) à Mawrth Vallis (Wray et al., 2010; Farrand et al., 2009), et de l'alunite à Terra Sirenum (Swayze et al., 2008).

Les affleurements de Meridiani (formation Burns) analysés par Opportunity contiennent d'importantes concentrations en sulfates et jusqu'à 25 wt.% de SO₃ sont mesurés (Clark *et al.*, 2005). En plus des sulfates de magnésium (~18 wt%) et de calcium (~10 wt.%), ~10 wt.% de sulfate de fer (jarosite) sont identifiés dans ces roches, témoignant par ce dernier de conditions aqueuses à faible pH durant le dépôt (Squyres *et al.*, 2004; Klingelhöfer *et al.*, 2004; Ming *et al.*, 2008; McLennan et Grotzinger, 2008). Certaines roches de Columbia Hills (cratère Gusev) montrent une augmentation de la concentration en soufre (jusqu'à 8 wt.% SO₃) avec la profondeur, suggérant que l'intérieur des roches est cimenté par des sulfates (King et McLennan, 2010). Ces roches montrent peu d'enrichissements en Al (par rapport aux cations plus mobiles Ca, Na et K) ce qui pourrait impliquer un lessivage très faible. Bien que le système puisse être considéré comme fermé du côté des sorties, la présence importante de sulfates impliquerait en revanche un apport extérieur en eau et soufre (Ming *et al.*, 2008).

À la différence des phyllosilicates, les sites d'atterrissages antérieurs ont montré que les sulfates étaient également une composante importante des sols. À l'échelle régionale, la signature de l'H₂O par les données orbitales GRS (*Gamma Ray Spectrometer*) semble corrélée aux concentrations en soufre, aux moyennes et basses latitudes de Mars, ce qui supporte le rôle central des sulfates hydratés dans la distribution de l'eau (Karunatillake *et al.*, 2014). La présence de sulfate de magnésium a été mise en évidence pour la première fois *in situ* par le lander Viking (Clark, 1993), suivie de la même observation par le rover Pathfinder (Foley *et al.*, 2003), qui enregistrent respectivement jusqu'à ~10 et ~8 wt.% SO₃. Le lander Phoenix, également, détecte par ses expériences de chimie humide la présence de sulfate dont le plus probable serait le pôle magnésien (Kounaves *et al.*, 2010). De même, Spirit montre que les sols de *Gusev* contiennent une importante proportion de sulfates (parfois > 20 wt.%) principalement de fer et de magnésium (Wang *et al.*, 2006b; Yen *et al.*, 2008), ainsi qu'à *Meridiani* dans une moindre mesure (Soderblom *et al.*, 2004). Les observations Mini-TES suggèrent, elles, que ces sulfates sont hydratés (Ruff *et al.*, 2006).

Finalement, des sulfates de calcium et jarosite ont été identifiés respectivement dans les météorites amazoniennes nakhlites et chassignite (Wentworth et Gooding, 1994; Wentworth *et al.*, 2000) et de la jarosite dans des Shergottite (Herd, 2006). Si la production de phyllosilicates et de sulfates peut être préférentiellement associée à certaines ères géologiques de Mars (Noachien et Hespérien), il en est autrement de la formation d'oxydes et d'(oxy)hydroxydes de fer, dont la genèse est omniprésente tout au long de l'histoire de Mars (bien que ces phases deviennent prépondérantes durant l'Amazonien). Les analyses *in situ* ont montré que le budget en fer est important dans les roches ignées martiennes en comparaison des roches terrestres (eg., roche Adirondack à *Gusev* : 15.2 wt.% FeO_T; McSween *et al.*, 2004), ainsi que dans les sols martiens (16.7 wt.% FeO_T; Taylor et McLennan, 2009), qui sont par ailleurs dopés pour ces derniers par une contribution météoritique (Newsom et Hagerty, 1997; Bland et Smith, 2000). Par conséquent, une place particulière est attendue pour cet élément dans les produits d'altération. Cette importante concentration en fer dans les roches de surfaces pourrait être le résultat d'une différenciation planétaire moins poussée que la Terre. La formation d'un noyau de plus petite taille et d'un manteau de plus forte densité riche en fer est compatible avec le moment d'inertie de la planète, plus proche d'une sphère homogène, que celui de la Terre (Taylor et McLennan, 2009).

La présence de phases riches en fer dans le régolithe martien a très tôt été proposée pour expliquer la couleur rouge caractéristique de la surface. Déjà les observations télescopiques suggéraient la présence d'oxydes de fer (Singer *et al.*, 1979; Allen *et al.*, 1981). L'orbiteur Viking acquiert des données multispectrales dans le visible qui sont compatibles avec la présence d'oxydes de fer amorphes (Evans et Adams, 1980). L'instrument OMEGA réalise une couverture quasi-complète de la surface, et met en évidence la présence importante d'oxydes de fer ferriques, en particulier dans les régions hespériennes du nord et amazonienne (Figure 1.6; Ody *et al.*, 2012). Ces régions correspondent bien aux zones dont les données TES ont mis en évidence la couverture de poussière la plus importante (Ruff et Christensen, 2002).

L'un des atterrisseurs Viking (à *Utopia Planitia*) identifie la présence de minéraux magnétiques grâce à ses expériences d'aimantation, et la présence de maghémite est suggérée (Hargraves *et al.*, 1979). Des phases magnétiques sont également capturées par les aimants des rover MER (*Mars Exploration Rovers* : Spirit et Opportunity) dont l'origine serait plutôt liée à la magnétite provenant de roches basaltiques (Goetz *et al.*, 2005), bien que la présence de maghémite soit également possible (Madsen *et al.*, 1999). Cette dernière serait également présente dans les roches analysées par Pathfinder (McSween *et al.*, 1999). La magnétite, elle, est également observée dans les sédiments du cratère de *Gusev* (Morris *et al.*, 2006).



FIGURE 1.6 – Carte globale représentant les détections par l'instrument OMEGA à moyennes et faibles latitudes (-60°, +60°) a) d'oxydes de fer ferriques (bande d'absorption à 0.53 μ m), b) d'oxydes ferriques nanophases (pente entre 0.78 et 0.88 μ m), c) de pyroxène (bande d'absorption à 2 μ m), d'après Ody *et al.* (2012). À noter qu'il existe une bonne anti-corrélation entre les surfaces riches en pyroxènes du socle basaltique et les zones couvertes de poussières et riches en oxydes de fer. Le fond correspond aux données altimétriques MOLA (*Mars Orbiter Laser Altimeter*).

À Aram Chaos, Meridiani Planum, Candor Chasma et Ophir Chasma, d'importants dépôts d'hématite grise spéculaire (particules de diamètres > 5-10 μ m) sont pour la première fois observés par l'instrument TES. Il s'agit des premiers indices minéralogiques qui impliqueraient un processus de formation potentiellement en milieu aqueux. Ces détections sont effectivement interprétées comme le résultat de la précipitation de fer en condition aqueuse ambiante ou hydrothermale (Christensen *et al.*,

2000, 2001). Les observations au sol d'Opportunity à *Meridiani* ont confirmé la présence de sphérules millimétriques d'hématites (Figure 1.7). Ces sphérules sont plus résistantes à l'érosion que l'encaissant, ce qui conduit à leur accumulation à la surface et à la formation d'importants lits de concrétions responsables de la signature orbitale. L'observation par spectrométrie Mössbauer de jarosite à proximité (Klingelhöfer *et al.*, 2004), probablement formée dans un contexte évaporitique en bordure de lac, suggère que l'hématite pourrait s'être formée par altération de ce sulfate acide durant un battement de nappe avec des eaux plus alcalines (McLennan *et al.*, 2005). Alternativement, la déstabilisation de sulfates ferreux tels que la mélanterite par des eaux oxydantes est également un scénario possible (McLennan *et al.*, 2005).

La formation d'oxyde de fer dans les conditions actuelles de Mars, à partir de précurseurs de type sulfate de fer, est également supposée à plus grande échelle. La corrélation spatiale entre ces deux phases dans les données orbitales (Bibring *et al.*, 2007; Murchie *et al.*, 2009) suggère effectivement un lien génétique. Un chemin réactionnel est par ailleurs démontré en laboratoire (e.g., Tosca *et al.*, 2008). L'hématite est aussi détectée par spectroscopie Mössbauer dans le cratère *Gusev* par Spirit (Morris *et al.*, 2006), ainsi que dans les sédiments du cratère *Gale* comme il en sera question plus tard.



FIGURE 1.7 – Concrétions sphéroïdales riches en hématite observées par Opportunity à *Meridiani Planum.* Les images a) et b) ont été acquises par le microscope imageur, et mesurent chacune 3 cm de côté. c) L'image est réalisée grâce à l'instrument PanCam et montre également des sphérules d'hématite s'accumulant au sol. Une zone nettoyée de la poussière pour des analyses de la roche est également visible. Crédit : NASA/JPL/Cornell/US Geological Survey Associée à l'hématite et aux oxydes de fer nanoparticulaires, de la goethite est détectée dans le cratère *Gusev* à *Columbia Hills*, en abondance puisque jusqu'à 40% du fer serait associé à cet oxyhydroxyde (Morris *et al.*, 2006; Arvidson *et al.*, 2006). C'est une découverte importante, car à la différence de l'hématite, la goethite ne se forme qu'en présence d'eau. La goethite est également observée dans les météorites amazoniennes nakhlites (Bridges *et al.*, 2001), ainsi que la météorite noachienne NWA7034 (*Black Beauty*) associée à de la magnétite et de la maghémite (Gattacceca *et al.*, 2014). La goethite n'est pas thermodynamiquement stable dans les conditions actuelles de Mars (Gooding, 1978), mais étant métastable sur de longues périodes de temps, elle peut toujours être observée.

La ferrihydrite, faiblement cristalline, est susceptible de se former dans les conditions actuelles de Mars (Banin *et al.*, 1997; Chevrier *et al.*, 2004), et est également un précurseur potentiel à l'hématite et la goethite en fonction de la disponibilité en eau, de la température et du pH (e.g., Cornell et Schwertmann, 2003). Cette phase pourrait être présente dans les météorites NWA7034 (Muttik *et al.*, 2014; Beck *et al.*, 2015) et sa présence est également suggérée à *Gale* comme constituant de la fraction amorphe (Rampe *et al.*, 2016). Schwermannite, lépidocrocite et akaganéite ont été proposées à la surface à partir des données multispectrales acquises par Pathfinder (Morris *et al.*, 2000).

1.3.3 Les sols de Mars

1.3.3.1 Définition

Le terme "sol" dans le contexte des études martiennes est dépourvu de toute connotation biologique comme ce peut être le cas pour les études terrestres. Meslin *et al.* (2013) et Grotzinger *et al.* (2015) définissent les sols comme "un matériau meuble, non consolidé, qui peut être distingué des roches ou des sédiments fortement cohésifs, sans implication de la présence ou absence de matières organiques ou d'organismes vivants". Cette définition ne fait pas de distinction entre la poussière et les autres particules des sols, dont la frontière peut parfois être difficile à définir. Il s'agit principalement d'un critère de taille. Le terme "poussière" fait souvent référence à des particules de taille inférieure à quelques micromètres qui peuvent être facilement mobilisées par le vent (Hunten, 1979; Lasue *et al.*, 2018), alors que les sols englobent également des grains de taille micrométrique à millimétrique. Suivant la taxonomie terrestre, les sols de Mars correspondent à des cryosols, c'est-à-dire qu'ils sont composés en partie de pergélisol en profondeur (T<0°C) et d'une partie plus superficielle qui alterne des températures positives et négatives au cours de l'année (Certini *et al.*, 2020). Les sols de Mars se forment par érosion physique de roche précurseur par l'action éolienne, par impacts, par altération aqueuse ou par irradiation par des particules cosmiques (e.g., McSween *et al.*, 2010). Une contribution d'origine météoritique influence également leur composition (Newsom et Hagerty, 1997).

Présents en abondance à la surface de Mars, les sols sont particulièrement utiles pour définir une composition chimique globale de la croûte martienne. En effet, ils représentent l'accumulation de sédiments provenant de larges volumes d'exposition de la croûte, et d'agrégats dérivant de sources locales, régionales et éventuellement globales, en raison de leur transport par le vent et de leur mélange (e.g., McSween et Keil, 2000; Yen *et al.*, 2005; McSween *et al.*, 2010). Par conséquent, les sols ont été utilisés pour définir une composition moyenne de la croûte martienne, après correction de la contribution météoritique (Taylor et McLennan, 2009). De plus, grâce à leurs fines tailles et importantes surfaces réactives en comparaison des roches, les sols sont particulièrement efficaces pour enregistrer des processus d'altération aqueux durant la pédogenèse (McSween *et al.*, 2010). Ainsi, caractériser les produits secondaires présents dans les sols peut nous renseigner sur des épisodes d'altérations majeurs passés à la surface de Mars.

1.3.3.2 Les sols de Mars avant l'ère Curiosity

Les données orbitales TES suggèrent que la poussière éolienne serait composée de silicates (principalement feldspath, puis olivine et pyroxène), d'une composante amorphe (silicates faiblement cristallins, et nanoparticules d'oxyde de fer), de (titano)-magnétite et d'hématite en moindre abondance (e.g., Goetz *et al.*, 2005; Hamilton *et al.*, 2005; Madsen *et al.*, 2009). Cette composition est assez différente de la poussière terrestre de lithologie granitique et par conséquent riche en quartz (Ojha *et al.*, 2018).

Les analyses des sols martiens *in situ* montrent une composition chimique qui semble être assez homogène et pourraient accréditer l'idée d'une homogénéisation à grande échelle sur toute la planète. En effet, les deux atterrisseurs Vikings ont d'abord mis en évidence la similitude des compositions des sols de leurs sites d'atterrissages respectifs : *Chryse Planitia* et *Utopia Planitia*. Ces deux sites, pourtant éloignés l'un de l'autre (~6500 km), montrent une composition chimique mafique enrichie en soufre et chlore par rapport à la croûte moyenne terrestre (Clark *et al.*, 1977). Les phases auxquelles sont associés ces éléments n'ont pas pu être déterminées précisément mais la comparaison des analyses par fluorescence X avec des analogues terrestres suggérait une minéralogie dominée par des phases d'altération telles que des smectites, de la kieserite et de la calcite (Arvidson *et al.*, 1989). La caractérisation de ces phases était déjà une problématique à l'époque. Bien que la poussière martienne présente une plus grande abondance de soufre et de chlore en comparaison de l'ensemble des sols (respectivement 6.8 et 6.2 wt.% SO₃; Taylor et McLennan, 2009), les ratios S/Cl sont comparables (~3,7), ce qui suggère que les processus de formation des phases porteuses de ces éléments dans la poussière et le reste du sol sont probablement génétiquement liés (Berger *et al.*, 2016).

Sojourner (Mars Pathfinder) mesure également une composition relativement similaire dans les sols d'Ares Vallis, en comparaison des deux sites précédents, bien que légèrement inférieure en éléments alcalins et silice (Brückner *et al.*, 2003; Foley *et al.*, 2003). Les enrichissements en Fe et Mg des sols par rapport aux roches à proximité suggèrent que la composition des sols n'est pas contrôlée par l'altération mécanique des roches locales dans cette région.

Les sites d'atterrissage du cratère de *Gusev* et de *Meridiani Planum*, respectivement étudiés par les rovers Spirit et Opportunity, pourtant localisés à l'opposé l'un de l'autre, ont également révélé des compositions basaltiques très concordantes entre eux et avec les autres sols étudiés (Figure 1.8; McSween et al., 2009; Gellert et al., 2004; Yen et al., 2005). Des analyses minéralogiques, restreintes aux phases incluant du fer, ont pour la première fois été réalisées in situ par spectrométrie Mössbauer, et mettent en évidence de l'olivine, des pyroxènes, de la magnétite et des nanoparticules d'oxyde de fer (Morris et al., 2004).



FIGURE 1.8 – Diagramme TAS (*Total alkalis-silica*) montrant les éléments alcalins Na et K en fonction du silicium, utilisés pour la classification des roches volcaniques (d'après McSween *et al.*, 2009. Ce diagramme montre la composition des sols de *Gusev* (points rouges) ainsi que ceux de *Meridiani* et Pathfinder (cercles rouges), et finalement GRS (normalisé sans élément volatil) et TES. Les roches de *Gusev*, ainsi que les compositions de météorites martiennes sont également présentées.

À partir des données *in situ*, les sols semblent donc montrer une certaine uniformité chimique sur toute la planète, qui est également dans l'ensemble compatible avec les analyses chimiques orbitales de GRS (Figure 1.8; McSween et al., 2009). Bien qu'une influence de la chimie des roches locales soit par ailleurs possible, la relative homogénéité chimique des sols est supposée être le résultat d'un brassage éolien à grande échelle (e.g., Yen et al., 2005; Blake et al., 2013), et/ou résulter de régions sources possédant des chimies similaires. En effet, si les fines particules de poussières peuvent être facilement transportées à l'échelle de la planète durant les tempêtes globales (Greeley et al., 2006), cela parait moins probable pour les particules les plus grossières des sols (> 60 μ m) dont les processus de saltation ne permettent pas un transport sur des centaines de kilomètres (Greeley et Kraft, 2001). Par ailleurs, les données TES ont montré des variations d'inertie thermique à l'échelle de la planète suggérant des variations minéralogiques (Rogers et al., 2007). De la même façon, les données chimiques par GRS montrent également des variations de composition de la surface (Boynton et al., 2008). Une étude récente combinant ces données à celles obtenues par émission thermique a montré des différences chimiques entre les sols des basses plaines du nord et des hauts plateaux du sud : les premiers présentant une corrélation S-Cl, et les autres une corrélation S-H₂O (Hood *et al.*, 2019), suggérant différents niveaux d'altération aqueuse, et contre-argumentant la présence d'une homogénéisation globale. Finalement, Yen et al. (2005) et Squyres et al. (2008) ont montré que la composition des sols en profondeur (de l'ordre du cm) était différente (en particulier en soufre) de la surface immédiate, suggérant une certaine hétérogénéité verticale.

1.4 La mission Mars Science Laboratory

1.4.1 Contexte géologique du cratère Gale

Le cratère *Gale* a été choisi comme site d'exploration pour le rover Curiosity. Son taux de cratérisation indique qu'il s'est formé il y a environ ~ 3.8 -3.6 Ga, durant la fin du Noachien-début de l'Hespérien (Thomson *et al.*, 2011; Le Deit *et al.*, 2013). Ce cratère de ~ 155 km de diamètre est situé à la bordure de la dichotomie martienne, et plus précisément aux coordonnées 5.37°S, 137.81°E, au sud d'*Elysium Planitia* à la frontière de la région d'*Aeolis Mensae* (Figure 1.9.a). Ce cratère a été rempli (de manière partielle ou totale) par des sédiments, qui après leur lithification et une certaine période de temps ont été érodés, conduisant à les réexposer à la surface. Cette érosion éolienne a formé un édifice de 5 km d'altitude dans le cratère, distinct du pic central lié au rebond isostatique de l'impact. Cet édifice sédimentaire dépassant de 2 km le rempart nord du cratère est officiellement nommé *Aeolis Mons* (officieusement connu sous le nom de *Mont Sharp*).

Le choix de ce cratère comme site d'atterrissage pour Curiosity a été motivé par différentes raisons. Tout d'abord, le cratère respecte différentes conditions d'ordre technique nécessaires à l'atterrissage (e.g., localisé proche de l'équateur, zone de relief homogène, basse altitude permettant la décélération par une "épaisse" couche d'atmosphère). Ensuite, il possède un potentiel intérêt scientifique important d'après les observations orbitales dans le visible et proche infrarouge. Ces observations montrent que le Mont Sharp se compose d'une séquence stratigraphique claire (Figure 1.9.c) impliquant des dépôts d'argiles (i.e., smectite ferrique de type nontronite) dans sa partie basale, et des sulfates hydratés (principalement de magnésium) dans les unités stratigraphiques supérieures, séparés par une discordance (Anderson et Bell, 2010; Milliken et al., 2010; Thomson et al., 2011; Fraeman et al., 2016). Cette séquence stratigraphique n'est pas sans rappeler la minéralogie caractéristique des différentes ères géologiques de Mars, et pourrait correspondre à l'enregistrement de changements climatiques majeurs ayant eu lieu à la surface de la planète par le passé, de conditions favorables à la formation d'argile vers des conditions plus propices à la formation de sulfate. Ainsi l'étude des sédiments de ce cratère est susceptible de nous renseigner sur l'évolution du Mars ancien et de ses conditions particulières de surface. Située stratigraphiquement sous ces unités riches en argiles et sulfates, une ride topographique est visible depuis l'orbite (nommée Vera Rubin Ridge), associée à une forte signature spectrale d'hématite (Fraeman et al., 2013, 2016) dont le processus de formation est mal contraint. La partie supérieure du Mont Sharp, au-dessus de l'unité riche de sulfate, présente des stratifications entrecroisées, et correspond probablement à des dépôts éoliens (Anderson et Bell, 2010; Dromart et al., 2018).

Le cratère *Gale* est le point topographique le plus bas sur un millier de kilomètres dans toutes les directions, ce qui promet une riche histoire hydrologique (Grotzinger *et al.*, 2015). En effet, une activité fluvio-lacustre passée importante a été observée dans le cratère, comme en témoignent certaines structures géomorphologiques visibles depuis l'orbite comme le cône alluvial de *Peace Vallis* (Palucis *et al.*, 2014) ou la présence de vallées fluviatiles qui incisent les remparts du cratère (Anderson et Bell, 2010; Le Deit *et al.*, 2013). Cependant, des indices d'une activité périglaciaire ont été observés ce qui limiterait l'activité lacustre à des processus locaux et épisodiques (Le Deit *et al.*, 2013). L'activité hydrothermale induite par l'impact, pouvant perdurer sur des centaines de milliers d'années (Schwenzer *et al.*, 2012), est susceptible de contribuer à la formation des sédiments du cratère et des informations qu'ils contiennent.



FIGURE 1.9 – a) Carte topographique de la surface de Mars réalisée par l'altimètre laser MOLA. Le site d'atterrissage de Curiosity, le cratère *Gale*, est représenté (à la limite de la dichotomie martienne). Crédit : NASA/JPL/GSFC. b) Vue orbitale du cratère *Gale* acquise par la caméra HRSC. Le diamètre du cratère est de ~155 km. L'ellipse d'atterrissage de Curiosity (en noir) est également représentée. Crédit : NASA/JPL-Caltech/ESA/DLR/FU Berlin/MSSS. c) Mosaïques HIRISE de la partie basale du *Mont Sharp* (cercle noir de la Figure b), montrant les principales structures d'intérêt minéralogique identifiées par CRISM. En remontant les pentes du *Mont Sharp* se démarque la ride d'hématite de *Vera Rubin* (en rouge), les terrains riches en argiles (*Glen Torridon*, en vert) suivis des terrains plus riches en sulfates (en orange et non colorisés). Crédit : NASA/JPL-Caltech/MSSS/JHUAPL/Brown University.

1.4.2 Charge utile du rover Curiosity

Curiosity a été envoyé explorer Mars dans le but de déterminer son habitabilité passée et présente (Grotzinger *et al.*, 2012), c'est-à-dire la capacité de la planète à accueillir la vie. En ce sens, l'un de ses objectifs principaux est d'étudier les environnements modernes et anciens de Mars, et en particulier de comprendre comment sa surface a été modifiée par des interactions avec de l'eau liquide. Il s'agit de la continuité de la stratégie *follow-the-water* adoptée par la NASA dans le cadre des précédentes missions martiennes. Pour répondre à ces objectifs, ce rover de 900 kg embarque à son bord une charge utile composée de 10 instruments scientifiques (Figure 1.10), dont les fonctions sont complémentaires et spécialement conçues pour l'étude des (paléo)environnements de *Gale* :
- ChemCam (*Chemistry and Camera*; Maurice *et al.*, 2012; Wiens *et al.*, 2012) et APXS (*Alpha Particle X-ray Spectrometer*; Campbell *et al.*, 2012) permettent de déterminer la composition chimique élémentaire des roches et de sols. Le premier correspond à un spectromètre d'émission atomique de plasma induit par laser. Il est localisé sur le mât de navigation du rover et il permet des mesures à distance, de manière rapide (permettant des analyses journalières), sur une surface réduite (350-550 μ m) et sans préparation d'échantillon. Il permet également d'acquérir des images contextuelles. ChemCam est le premier instrument de son genre sur Mars. Le second, APXS, est un spectromètre à particules alpha et à rayons X qui permet la quantification des éléments ayant un numéro atomique équivalent ou supérieur au sodium. La profondeur d'analyse est dépendante de l'élément chimique considéré, de quelques microns pour Na, jusqu'à ~90 μ m pour Fe. Son champ de vue (~1.7 cm au plus près de la cible) permet de fournir une composition *bulk* complémentaire de ChemCam. La partie active de l'instrument est située sur le bras du rover, et les analyses se font au contact de l'échantillon. Il s'agit d'une version améliorée des APXS ayant volé sur les missions Pathfinder, Spirit et Opportunity.
- CheMin (*Chemistry and Mineralogy*; Blake *et al.*, 2012) est un diffractomètre à rayons X (DRX) combiné à un système de fluorescence X. L'instrument permet de caractériser de manière qualitative et quantitative la diversité minéralogique en analysant la structure cristalline des échantillons des sols et des roches. Une préparation des échantillons est nécessaire par le système d'acquisition SA/SPaH (*Sample Acquisition, Sample Processing and Handling*), qui comprend le bras robotique, la perceuse à percussion, la brosse, la mini-pelleteuse et le tamis du système Chimrra. Il permet d'identifier des phases minérales présentes à hauteur de
 - $\sim 1 \text{ wt.\%}$ (dépendant de la cristallinité et de la présence ou non d'interférences de pics de diffraction), ainsi que d'étudier indirectement les phases amorphes (i.e., non ou peu cristallines). Les sédiments analysés par CheMin sont tamisés et correspondent à la fraction fine (< 150 μ m). Il s'agit du premier instrument DRX à la surface de Mars. Finalement, ces données sont très complémentaires des analyses chimiques fournies par ChemCam et APXS, et seront régulièrement utilisées pour nos études.
- MAHLI (MArs Hand Lens Imager; Edgett et al., 2012), MARDI (MARs Descent Imager; Malin et al., 2017) et Mastcam (Mast Camera; Malin et al., 2017) sont des caméras couleurs qui permettent de documenter les contextes géologiques. La caméra microscope MAHLI (14 μm.pixel⁻¹ à 2.1 cm de distance) est comme APXS localisée sur le bras du rover. Elle permet notamment de renseigner sur la stratification, les propriétés des figures diagénétiques ou des grains des roches (e.g., taille, couleur, forme). MARDI est situé sous le châssis du rover et a été chargé de cartographier le site durant l'atterrissage, ainsi que d'analyser les sols et roches durant la traverse. Les caméras Mastcam (150 μm.pixel⁻¹ à 2 m de distance), grâce à une série de filtres, permettent d'étudier les propriétés de réflectance des cibles depuis le visible jusqu'au proche infrarouge (~1 μm). Elles sont également utilisées pour étudier l'environnement proche du rover, ainsi que pour déterminer les cibles de ChemCam (en complément des caméras de navigation NavCam).
- DAN (Dynamic of Albedo Neutrons; Mitrofanov et al., 2012) est un spectromètre à neutron actif qui quantifie l'hydrogène et les éléments absorbeurs de neutrons (e.g., Fe et Cl) présents dans la partie superficielle des roches et sols martiens (i.e., <1 mètre de profondeur).</p>
- RAD (*Radiation Assessment Detector*; Hassler *et al.*, 2012) est un instrument permettant d'enregistrer les radiations de haute énergie cosmiques et solaires.
- REMS (Rover Environmental Monitoring Station; Gómez-Elvira et al., 2012) est une station météorologique qui mesure la pression atmosphérique, l'humidité, la vitesse et la direction du vent, la température du sol et de l'air, ainsi que les radiations ultraviolettes.
- SAM (Sample Analysis at Mars; Mahaffy et al., 2012) est un chromatographe en phase gazeuse

couplé à un spectromètre de masse et à un spectromètre laser réglable, destinés à fournir la composition chimique (moléculaire, élémentaire et isotopique) de l'atmosphère, des roches et des sols. Il permet également d'obtenir des informations sur la minéralogie des phases présentes, mais tout comme CheMin, il est situé dans le corps du rover et nécessite une préparation conséquente des échantillons à analyser. Il permet d'analyser des fractions d'échantillons de taille inférieure à 1 mm.



FIGURE 1.10 – Représentation schématique de Curiosity et de sa charge utile. La localisation de chaque instrument sur le rover ainsi que sa fonction est également présentée. Crédit : NASA/JPL-Caltech

Pour étudier la composition chimique et minéralogique des roches et des sols, la stratégie du rover consiste à acquérir dans un premier temps des informations à distance sur les cibles d'intérêt géologique grâce aux caméras MastCam et NavCam, et à une analyse chimique par ChemCam. Ensuite, les instruments de contacts APXS et MAHLI peuvent être déployés avec le bras pour fournir des analyses complémentaires. Finalement, une fois la valeur scientifique de la cible démontrée, un prélèvement peut être réalisé (par forage jusqu'à 6 cm, ou prélèvement de sols) afin d'approvisionner les instruments SAM et CheMin.

1.4.3 Les roches sédimentaires de Gale

Les données orbitales seules ne permettaient pas de déterminer précisément par quel processus les roches stratifiées du *Mont Sharp* ont pu se former et plusieurs hypothèses avaient été envisagées, telles qu'une origine fluvio-lacustre (Anderson et Bell, 2010), volcanique (Malin et Edgett, 2000) ou encore éolienne (Kite *et al.*, 2013). Les observations *in situ* de Curiosity ont permis de révéler l'origine de ces roches.



FIGURE 1.11 – Sol 0 : *Touchdown*. Première image Hazcams (*Hazardous avoidance Cameras*) de Curiosity sur Mars. Le *Mont Sharp* est visible en arrière-plan à quelques kilomètres, et correspond à la destination du rover. Crédit : NASA/JPL-Caltech.

Depuis son atterrissage le 6 août 2012 près du cône alluvial de *Peace Vallis* et jusqu'à l'été 2020, Curiosity a parcouru plus de 23 km à travers le cratère *Gale*, gagné environ 400 m en élévation, et continue activement son ascension du *Mont Sharp* aujourd'hui encore. Deux groupes stratigraphiques principaux de roches sédimentaires ont été observés à *Gale* (Figure 1.12). Le groupe de *Bradbury* (aussi nommé *Aeolis Palus*) comprend les roches observées depuis l'atterrissage jusqu'au flanc du *Mont Sharp* (i.e., membre de *Sheepbed*). Le second correspond au groupe du *Mont Sharp* lui-même qui se compose essentiellement de la formation de *Murray*. Il s'étend depuis le membre *Pahrump Hills* jusqu'à la ride de *Vera Rubin* (composée des membres *Pettegrove Point* et de *Jura*) puis aux terrains riches en argiles détectés depuis l'orbite nommés *Knockfarill Hill* (officieusement *Glen Torridon*).



FIGURE 1.12 – Colonne stratigraphique montrant les différentes unités sédimentaires que Curiosity a étudiées depuis l'atterrissage et jusqu'en décembre 2019 (d'après Christopher Fedo, communication personnelle). Les différentes forages réalisés sont présentés ainsi que les différentes lithologies. À noter que la limite de la ride de *Vera Rubin* ne suit pas l'élévation.

1.4.3.1 Les roches de Bradbury

Les roches rencontrées jusqu'à présent sont essentiellement sédimentaires, dérivées de protolithes basaltiques. Cependant, de nombreuses roches n'étant pas en place (*float rocks*) et issues probablement des flancs du cratère montrent des textures ignées primaires, et des compositions chimiques suggérant une diversité magmatique dans et autour de *Gale*. Curiosity observe des roches encore plus évoluées qu'à *Gusev* de type trachyte, trachyandésite, et dacite (Stolper *et al.*, 2013; Sautter *et al.*, 2015; Cousin *et al.*, 2017a). Certaines de ces roches sont présentes à *Bradbury* (i.e., proche de la zone d'atterrissage) sous la forme de conglomérats. La forme arrondie de ces clastes, comme la présence de stratifications entrecroisées démontrent un transport et un dépôt en milieu fluvial (Williams *et al.*, 2013; Mangold *et al.*, 2016b). Les observations réalisées à *Yellowknife Bay*, le plus vieux dépôt que Curiosity a analysé, montrent des roches de type grès à grains fins (*mudstone*, où les grains ne sont pas visibles à l'œil) et plus grossier (*sandstone*) à laminations parallèles, ainsi que des dépôts deltaïques, témoins d'un environnement fluvio-lacustre.

Dans ces roches, CheMin identifie les premières argiles *in situ* de Mars : des smectites trioctaédriques de type saponite ferreuse, probablement formées sur place (comme la magnétite observée) suite à l'altération d'olivine par des eaux lacustres peu salines et à pH neutre (Bristow *et al.*, 2015). L'illite pourrait également être un candidat pour le diffractogramme, mais la faible abondance en potassium, suggère plutôt une smectite (Bristow *et al.*, 2015, 2018). L'indice d'altération chimique CIA (*Chemical Index of Alteration*; Nesbitt et Young, 1982), qui permet de mesurer la perte des éléments mobiles (Ca, Na et K) par rapport à l'élément immobile Al, montre que les sédiments de *Bradbury* ont subi très peu d'altération chimique, ce qui serait cohérent sur Terre avec une érosion et un transport rapide, sous un paléoclimat aride et possiblement froid (McLennan *et al.*, 2014).

1.4.3.2 Les roches du Mont Sharp

Les premières unités du *Mont Sharp* sont atteintes en 2014 et marquent le début de l'entrée du rover dans la formation de *Murray*, qu'il est toujours actuellement en train d'investiguer. La formation de *Murray* est divisée en différents membres géologiques basés sur des changements de faciès. *Pahrump Hills* en est le premier, et est composé de roches sédimentaires à grains très fins (*mudstone*), finement laminées, cohérentes avec un dépôt lacustre (Grotzinger *et al.*, 2015). La présence de quelques fentes de dessiccations, de cibles riches en Na et Cl (halite) (Thomas *et al.*, 2019) et sulfates de calcium et de magnésium (Rapin *et al.*, 2019) suggère que le lac a pu être par moments asséché. Cependant, ces observations sont très localisées, et leur rareté indique d'une manière générale un lac d'une grande longévité. Les roches sédimentaires de *Murray* possèdent un indice d'altération chimique (CIA) plus important que les roches de *Bradbury*, indiquant une altération en système ouvert avant ou après dépôt des sédiments pendant la diagénèse (Mangold *et al.*, 2019).

Les roches sédimentaires plus jeunes de Stimson (groupe Siccar Point) à grains plus grossiers (sandstone), localisées dans la partie basale du Mont Sharp (Naukluft Plateau et Marias Pass), recouvrent de manière discordante Murray et sont vraisemblablement d'origine éolienne (Banham et al., 2018). Des halos d'altération associés à des fractures sont observés dans ces roches, riches en silice et en soufre et possédant un ratio pyroxène/feldspath diminué d'un facteur 2 par rapport aux autres roches de Gale. Elles sont interprétées comme un lessivage par des eaux diagénétiques acides, post-lithification, riches en soufre (Yen et al., 2017).



FIGURE 1.13 – a) Localisation le long de la traverse et images MAHLI des 26 forages réalisés par Curiosity depuis son atterrissage à *Bradbury* jusqu'au membre de *Glen Torridon*. Crédit : NASA/JPL-Caltech. b) Abondance minéralogique des dépôts fluvio-lacustres de *Gale* déterminée par l'instrument CheMin. La proportion en phases amorphes n'est pas incluse, mais correspond à 25-60 wt.% de la fraction totale dans chaque roche. JK = John Klein, CB = Cumberland, WJ = Windjana, CH = Confidence Hills, MJ=Mojave2, TP=Telegraph Peak, BK=Buckskin, OU=Oudam, MB=Marimba, QL=Quela, SB=Sebina, DU=Duluth, ST=Stoer, HF= Highfield, RH = Rock Hall (d'après Rampe *et al.*, 2020a).

Parmi les 15 roches analysées par CheMin d'origine fluvio-lacustre, 13 sont d'origine lacustre. Une certaine variabilité minéralogique est observée (Figure 1.13.b), témoignant de sources sédimentaires et/ou de conditions géochimiques des fluides d'altération changeants. Les proportions relatives des phases primaires (mafique et felsique), des sulfates, des phases amorphes, des argiles et des oxydes de fer sont effectivement variables le long de la stratigraphie. Les phyllosilicates identifiés par CheMin dans les premières roches analysées (*Yellowknife Bay*) sont des smectites trioctaédriques contenant Fe^{2+} et Mg²⁺ dans les sites octaédriques (Bristow *et al.*, 2015). Plus haut dans la section, ce sont des mélanges de smectites trioctaédriques et dioctaédriques qui sont enregistrés. Pour ces derniers, Fe^{3+} et Al³⁺ occupent les sites octaédriques, et correspondraient à des nontronites et/ou des Fe-montmorillonites (Bristow *et al.*, 2018). Dans les membres de *Blunts Point*, *Pettegrove Point*, et *Jura* les smectites deviennent uniquement dioctaédriques (Rampe *et al.*, 2020b). Ces observations suggèrent un changement progressif dans les conditions d'altération, qui deviennent de plus en plus oxydantes. Ces observations sont également cohérentes avec SAM qui enregistre des changements dans la structure des smectites à partir des températures de dégazage des molécules d'H₂O lors de ses expériences de pyrolyse (Ming *et al.*, 2014; Bristow *et al.*, 2018).

Les oxydes de fer montrent également un changement dans leur nature, qui confirme les variations de conditions redox. La magnétite est l'oxyde de fer prévalent dans les terrains inférieurs (Figure 1.13.b) jusqu'au Hartmann's Valley (i.e., ~20 premiers mètres de la formation de Murray). Dans les unités stratigraphiquement supérieures, et jusqu'à VRR, l'hématite devient majoritaire (Bristow et al., 2018). Ces changements ont été identifiés par CheMin mais également à travers les absorptions ferriques des spectres de réflectance Mastcam et des spectres passifs ChemCam (Wellington et al., 2017; Johnson et al., 2016; Jacob et al., 2020). Un changement de couleur globale des roches forées est effectivement visible depuis le gris vers le rouge à Murray reflétant en partie ce changement de minéralogie (Figure 1.13.a). Un modèle permettant d'expliquer ces différences de minéralogie propose que le lac a été stratifié (Figure 1.14; Hurowitz et al., 2017). Les eaux peu profondes et proches de la surface seraient oxydantes, par la photolyse UV directe et/ou par incorporation d'O₂ produit photochimiquement dans l'atmosphère. En revanche, les eaux plus profondes du lac seraient anoxiques du fait de leur déconnexion avec l'atmosphère. Les eaux souterraines alimentant le lac seraient chargées en Fe^{2+} (et Mn^{2+}) dissous, issu de réactions entre l'eau et les roches le long du trajet d'écoulement. L'épanchement de fluides souterrains dans la portion lacustre peu profonde et oxydante entraînerait la précipitation d'hématite. En revanche, l'écoulement d'eaux souterraines dans les eaux plus profondes et anoxiques conduirait à la précipitation de magnétite. Un tel processus est également cohérent avec la présence d'une augmentation de la concentration en Mn (lui aussi sensible au processus redox), associée aux faciès riches en hématite (Hurowitz et al., 2017).



FIGURE 1.14 – Vision schématique du modèle de lac stratifié à Gale (Rampe et al., 2020a; modifié d'après Hurowitz et al., 2017).

Par comparaison avec un taux de sédimentation terrestre, les 400 mètres de dépôts sédimentaires à Murray analysés par Curiosity nécessitent des centaines de milliers, voire de millions d'années (Grotzinger et al., 2015; Rampe et al., 2020a). Par ailleurs, l'activité aqueuse n'est pas uniquement associée aux eaux du lac, mais également à la percolation d'eau souterraine qui est susceptible d'altérer les sédiments bien après leurs dépôts, prolongeant l'histoire aqueuse après l'épisode lacustre. On distingue la diagénèse précoce qui impacte les sédiments au moment de leur dépôt ou juste après (avant lithification), de la diagénèse tardive qui se produit après l'induration des sédiments. Basé sur la diagénèse, (Rampe et al., 2017) propose une seconde hypothèse pour expliquer la ségrégation magnétite/hématite à Murray. La magnétite aurait pu se former de manière authigénétique dans l'ensemble du lac, en condition alcaline et relativement anoxique avant lithification, ou comme minéraux détritiques. Ensuite, une altération diagénétique acide et/ou oxydante aurait transformé dans la partie supérieure de Murray uniquement la magnétite en hématite. La présence de fluide acide est supportée par la détection de jarosite dans plusieurs forages (Rampe et al., 2017). Il est généralement difficile de déterminer précisément si une phase est formée à partir des eaux du lac ou par des eaux souterraines plus tardivement durant la diagénèse. Cependant, par son abondance en potassium, il est possible de dater cette jarosite (i.e., par datation K-Ar) grâce à SAM, et celle-ci indique un âge de 2.12 ± 0.36 Ga (Martin *et al.*, 2017). Ce résultat implique que la percolation de fluides souterrains, plus ou moins épisodiques, s'est produite jusqu'à ~ 1.5 Ga après les dépôts sédimentaires fluvio-lacustres de Bradbury et de Murray, démontrant une histoire aqueuse à Gale complexe et diverse.

La diagénèse à Murray se manifeste également par la présence de concrétions. Dans la partie inférieure de Murray, ce sont des concrétions riches en Mg, S, Ni et Cl qui sont rencontrées (Thompson et al., 2015; Nachon et al., 2017). Plus haut dans la colonne stratigraphique, des concrétions riches en Mn, Fe, P, Mg et Zn d'une part (Thompson et al., 2017; Meslin et al., 2018; Gasda et al., 2018), et riches en Ca et S d'autre part (Sun et al., 2019) sont également observées. Ces différences de chimies suggèrent de multiples épisodes diagénétiques avec des fluides de compositions variables. Finalement, les veines de sulfates de calcium, omniprésentes à Murray, témoignent d'épisodes diagénétiques tardifs avec des fluides riches en Ca et S (et parfois F) circulant dans les réseaux de fractures (Nachon et al., 2014, 2017; Forni et al., 2015). Ces veines contribuent fortement à l'échantillonnage des roches par CheMin (et APXS), et il est difficile d'estimer la proportion de sulfate de calcium présente dans la matrice. Cependant, même en considérant une contribution par ces figures diagénétiques, les résultats de CheMin montrent une abondance totale en sulfate moindre que dans la formation de Burns à Meridiani (~28 wt.%, McLennan et al., 2005, ce qui semblerait indiquer que les eaux du lac étaient relativement peu salines (Rampe et al., 2020a).

1.4.4 Les sols de Gale

1.4.4.1 Rocknest

Dans le cadre de missions *in situ*, les sols sont particulièrement utiles pour caractériser l'altération de la croûte terrestre, car ils sont des agrégats de sources diverses en raison de leur transport et de leur mélange. Améliorer les connaissances sur la composition des sols fait partie des objectifs scientifiques prioritaires de la mission *Mars Science Laboratory* (Grotzinger *et al.*, 2012), et le chapitre 3 de ce manuscrit sera dédié à une étude sur les sols du cratère *Gale*.

Les premiers sols analysés par Curiosity correspondent aux sédiments éoliens de *Rocknest* (sol 55-100), et sont toujours aujourd'hui considérés comme la référence des sols du cratère de *Gale* (illustration Figure 1.15.a.b). L'instrument CheMin a montré que toutes les phases minéralogiques majeures de la

fraction fine (< 150 μ m) de *Rocknest*, sont cohérentes avec une source basaltique (Bish *et al.*, 2013; Achilles *et al.*, 2017). Des minéraux ignés de plagioclase (~An50), d'olivine (~Fo58) et de pyroxènes (augite et pigeonite) sont présents, mais très peu de produits secondaires ont été identifiés (Tableau 1.1.a). Seules l'anhydrite ($0.9\pm0.2 \text{ wt.\%}$), la magnétite ($1.8\pm0.3 \text{ wt.\%}$, potentiellement ignée) et l'hématite ($1.0\pm0.1 \text{ wt.\%}$) ont été observées dans les diffractogrammes de CheMin, mais aucune argile (Achilles *et al.*, 2017). La minéralogie des sols de *Rocknest* diffère de celle des roches sédimentaires de *Sheepbed* situé à proximité. Ces dernières incluent la présence abondante d'argiles et de magnétite et une faible concentration en olivine, ce qui suggère une altération importante durant la diagénèse (Bristow *et al.*, 2015; Vaniman *et al.*, 2014). Les analyses chimiques APXS de *Rocknest* sont similaires (à 2σ près) aux analyses réalisées par les rovers MER à *Meridiani Planum* et *Gusev* (mis à part pour le titane), ce qui suggère un sol de même nature (Blake *et al.*, 2013; Morris *et al.*, 2013).



FIGURE 1.15 – a) Autoportrait de Curiosity, réalisé par la caméra MAHLI à proximité des sols analysés de *Rocknest.* b) À la surface de ce sol, une couche superficielle compacte est présente, formée potentiellement par infiltration des particules de poussières remplissant les espaces inter-granulaires (Certini *et al.*, 2020). c) Image des sols de *Hidden Valley* à *Bradbury* lors de la traversée du rover vers le *Mont Sharp*. Crédit : NASA/JPL-Caltech

L'absence de détection d'argile ainsi que la faible quantité de sulfate ne signifient pas nécessairement que ces sols sont pauvres en produits d'altération. En effet, les analyses CheMin ont également révélé que 35 ± 15 wt.% du sol de *Rocknest* est amorphe, c'est-à-dire insuffisamment cristallin ou de taille trop faible (nanométrique) pour être identifié par la méthode de diffraction des rayons X. La présence de phases amorphes est soupçonnée depuis longtemps à la surface de Mars par spectroscopie infrarouge (e.g., Evans et Adams, 1979; Singer, 1985), analyses *in situ* (Evans et Adams, 1980; Morris *et al.*, 2000), ou à partir des météorites martiennes (Binns, 1967; McSween, 1994), mais CheMin a fourni les premières preuves *in situ* indirectes par mesure DRX (Bish *et al.*, 2013; Rampe *et al.*, 2014).

La composition chimique de la composante amorphe a pu être estimée par un calcul de bilan massique, c'est-à-dire en soustrayant la chimie des minéraux identifiés par CheMin (pondérée par leurs abondances) à la chimie globale mesurée par l'instrument APXS. Cette méthode a cependant le désavantage de combiner les erreurs associées aux deux instruments, et en particulier les incertitudes sur les abondances des phases cristallines et amorphes, ainsi que le seuil de détection de CheMin. Toutes les phases cristallines présentes en dessous de ce seuil (~ 1 wt%) sont par défaut attribuées à la composante amorphe. À *Rocknest*, ce calcul de bilan massique suggère que cette dernière serait en particulier pauvre en silice, en aluminium, en magnésium et en calcium, et en revanche, riche en fer, en alcalins, en soufre, en chlore, en titane et en phosphore par rapport à la composition cristalline (Tableau 1.1.b; Blake *et al.*, 2013; Dehouck *et al.*, 2014; Achilles *et al.*, 2017). Une telle composition n'est pas compatible avec un verre volcanique pur, et implique nécessairement un mélange d'une multitude de phases (e.g., verre volcanique, sulfates amorphes de fer, oxydes de fer nanoparticulaires). La poussière éolienne est également enrichie en S, Cl et Fe, par comparaison avec la fraction totale des sols, ce qui suggère qu'elle pourrait contribuer à la composante amorphe (Rampe *et al.*, 2020a).

La préservation de ces phases amorphes indique qu'après leur formation, elles n'ont pas subi d'interaction prolongée avec de l'eau liquide, ce qui aurait conduit à leur maturation vers des structures plus cristallines. L'instrument SAM a enregistré les éléments volatils libérés pendant le chauffage des échantillons de sol jusqu'à ~835°C, qui contiennent H₂O, SO₂, CO₂ et O₂ (Leshin *et al.*, 2013). La gamme des températures de rejet de ces éléments suggère que l'eau (~1.5-3 wt.% H₂O) est liée à la composante amorphe. L'instrument CheMin n'a détecté aucun minéral hydraté dans le sol, ce qui suggère également que l'H₂O est associé aux phases amorphes.

ChemCam, dont le diamètre du faisceau laser permet une analyse chimique à une échelle submillimétrique (350 à 550 μ m; Maurice *et al.*, 2012), est un instrument particulièrement adéquat pour contraindre les constituants chimiques des sols. Cette résolution permet d'isoler directement les composants à partir d'une certaine taille, fournissant ainsi la première discrimination entre les différentes populations de grains (Meslin *et al.*, 2013; Cousin *et al.*, 2015). Les grains plus grossiers que le faisceau laser ont une composition principalement felsique, enrichie en Si, Al, Na et K. Ces grains ont la même composition que les roches rencontrées sur le site d'atterrissage de *Bradbury* et pourraient donc provenir de roches localement érodées (Sautter *et al.*, 2014; Meslin *et al.*, 2013; Cousin *et al.*, 2015). La deuxième population contient des grains à la fois plus grossiers et plus fins que le faisceau laser, et montre une composition mafique enrichie en Fe et Mg. Les abondances en Mn, Cr et Mg sont plus faibles pour ces grains que pour les roches voisines, ce qui suggère un manque de lien génétique direct entre ces grains du sol et les roches mafiques locales. Un important signal d'hydrogène est enregistré dans cette fraction mafique, qui pourrait être associé aux composants non cristallins (Meslin *et al.*, 2013).

Finalement, les études plus récentes des sols de *Gale* ont montré que la composition chimique de la fraction fine des sols de *Rocknest* (i.e., inférieure aux 350-550 μ m du faisceau laser) est chimiquement homogène aux fractions fines des autres sols analysés à *Gale* (Meslin *et al.*, 2013; Cousin *et al.*, 2015, 2017a). Cette fraction fine des sols de *Gale* a été définie comme les sols d'*Aeolis Palus* (Lasue *et al.*, 2018).

a)		Gobabeb		Rocknest	
	Crystalline	Crystalline + Amorphous	Crystalline	Crystalline + Amorphous	
Plagioclase	36.5(8)	23.7(8)	40.7(5)	26.3(7)	
Olivine	25.8(4)	16.8(6)	20.5(4)	13.3(4)	
Augite	22.0(4)	14.3(6)	18.1(13)	11.7(9)	
Pigeonite	10.6(4)	6.9(6)	12.3(12)	8.0(8)	
Magnetite	2.1(2)	1.4(2)	2.8(5)	1.8(3)	
Anhydrite	1.3(1) ^b	0.8(1)	1.4(3) ^b	0.9(2)	
Hematite	0.9(1) ^b	0.6(2)	1.6(1) ^b	1.0(1)	
Quartz	0.8(1) ^b	0.5(1)	1.3(3) ^b	0.8(2)	
Ilmenite	-	_	1.3(5) ^b	0.9(3)	
Amorphous	-	35(15) ^c	-	35(15)	

b)	Crystalline		Amorphous	
	Rocknest	Gobabeb	Rocknest	Gobabeb
SiO ₂	47.62	46.73	34.58	49.53
TiO ₂	0.68	0.00	2.12	2.12
Al ₂ O ₃	11.52	11.15	5.45	7.86
FeOT	16.95	16.56	23.27	19.82
MnO	0.00	0.00	1.20	0.89
MgO	11.32	12.94	4.05	0.00
CaO	8.76	10.31	4.45	3.06
Na ₂ O	2.33	1.54	3.38	4.46
K ₂ O	0.00	0.00	1.39	1.18
P205	0.00	0.00	2.70	1.91
Cr2O3	0.00	0.00	1.39	0.94
D	0.00	0.00	2.96	1.21
SO ₃	0.82	0.77	14.04	7.02
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

Tableau 1.1 – a) Abondances minérales d'après CheMin des sols de *Rocknest* et des dunes de *Bagnold* (*Gobabed*), d'après Achilles *et al.*, 2017. L'erreur est exprimée entre parenthèses et s'applique à la dernière décimale. b) Composition de la composante amorphe de *Rocknest* et de *Bagnold* d'après le bilan de masse APXS-CheMin (d'après Achilles *et al.*, 2017).

1.4.4.2 Les dunes de Bagnold

Situés à la base du *Mont Sharp*, les sédiments non indurés de *Bagnold* (illustration Figure 1.16) sont les premières dunes actives étudiées *in situ* sur une autre planète (Ehlmann *et al.*, 2017). Depuis l'orbite, ces dunes présentent des structures de types barkhanes et des morphologies longitudinales (Milliken *et al.*, 2010). Elles sont dites actives car les crêtes se déplacent sous l'action du vent à raison de 2.8 cm.sol⁻¹ (Baker *et al.*, 2018). Durant la campagne d'étude de *Bagnold* (sol 1181-1254), deux portions de la dune *Namib* ont été analysées face (*Gobabeb*, sol 1224) et contre le vent (*Ogunquit*, sol 1651), et montrent des minéralogies similaires, bien que des variations olivine/plagioclase aient été observées, témoignant probablement d'un tri physique et/ou d'un degré de mélange différent avec des sources locales (Achilles *et al.*, 2017; Rampe *et al.*, 2018; Lapotre *et al.*, 2017). L'instrument CheMin a montré que la minéralogie est également sensiblement similaire à celle des sols plus anciens de *Rocknest*, bien que l'ilménite en soit absente (Tableau 1.1.a). La fraction cristalline est principalement composée de minéraux basaltiques ignés (plagioclase, olivine, augite et pigeonite), avec des abondances mineures d'hématite, de magnétite, de quartz et d'anhydrite (Achilles *et al.*, 2017; Rampe *et al.*, 2018). Encore une fois, aucune argile n'est identifiée.



FIGURE 1.16 – Image HazCams du site de *Gobabed*, premier arrêt de la campagne d'étude des dunes de *Bagnold*. Crédit : NASA/JPL-Caltech.

L'abondance en phases amorphes dans ces sols est identique à celle de Rocknest $(35\pm15 \text{ wt.}\%)$, bien que l'incertitude soit grande. Le bilan de masse entre CheMin et APXS montre encore une fois des différences chimiques avec la fraction cristalline (Achilles et al., 2017; Rampe et al., 2018). La composante amorphe serait cette fois plus riche en SiO₂, FeO_T, Na₂O, SO₃ et Cl, et appauvrie en Al₂O₃, MgO et CaO (Tableau 1.1.b). Par rapport à *Rocknest*, les différences de composition entre les deux phases amorphes correspondent principalement à un enrichissement en SiO_2 et Al_2O_3 à Bagnold pour des appauvrissements en FeO_T , MgO, Cl et SO₃. Bien que les abondances d'hydrogène enregistrées dans les dunes par les instruments SAM et DAN (~1 wt.%; Sutter et al., 2017; Gabriel et al., 2018) soient inférieures à celles des échantillons de sol de Rocknest (~1.5-3 wt.%; Leshin et al., 2013), la composante amorphe des dunes est supposée également porteuse des phases hydratées (Cousin et al., 2017a; Sutter et al., 2017; Achilles et al., 2017). Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer cette différence d'hydratation (Cousin et al., 2017a). Celle-ci pourrait être liée à la présence plus importante de verre volcanique anhydre (ou d'impact) dans les dunes, résultant d'une altération aqueuse moins importante qu'à Rocknest, ou à une interaction plus limitée avec des aérosols ou des gaz volcaniques. Autrement, les grains auraient pu perdre leurs revêtements d'altération durant leurs transports. Une dernière possibilité impliquerait qu'un tri physique s'opère entre particules, qui permet de retirer les grains les plus fins et les plus altérés. Cette dernière possibilité pourrait suggérer que la poussière est porteuse des phases hydratées car celle-ci est moins présente à Bagnold (Ehlmann et al., 2017).

1.4.5 La ride de Vera Rubin

1.4.5.1 Données orbitales

Depuis la sélection du cratère *Gale* comme site d'atterrissage de Curiosity, l'exploration de la ride de *Vera Rubin* (ou VRR) est l'un des objectifs majeurs de la mission MSL, et son étude l'un des thèmes principaux de ce travail de thèse.

Cette ride a été définie depuis l'orbite avant l'arrivée sur place du rover Curiosity (Anderson et Bell, 2010; Milliken *et al.*, 2010; Fraeman *et al.*, 2013, 2016). Elle correspond à une unité géomorphologique possédant une expression topographique positive, s'étalant sur environ ~ 50 m en élévation depuis la base. Sa limite supérieure est surélevée de ~ 10 m par rapport à *Glen Torridon* (ou *Knockfarril Hill*), le membre de la colonne stratigraphique suivant. Elle est localisée à la base du *Mont Sharp* dans la formation de *Murray*, et mesure environ ~ 200 m de large sur ~ 6.5 km de long suivant la direction Nord-Est/Sud-Ouest (Anderson et Bell, 2010; voir Figure 1.17). Le nom donné à cette structure fait référence à l'astronome américaine Vera Cooper Rubin (1928-2016), dont les travaux sur la vitesse de rotation des galaxies spirales ont permis de consolider l'hypothèse de la matière noire. Elle était également une fervente défenseuse de l'égalité femme-homme dans les sciences.



FIGURE 1.17 – a) Mosaïque HIRISE de la traverse de Curiosity depuis son atterrissage et jusqu'au sol 2359 (ligne blanche). La localisation de la scène à l'échelle du cratère *Gale* est également représentée (en haut à gauche) ainsi que certains noms clés. Les zones en rouge correspondent aux fortes absorptions à 860 nm dans les spectres de réflectance CRISM, témoignant de la présence d'hématite cristalline (d'après Fraeman *et al.*, 2016). b) Représentation en 3 dimensions de la ride de *Vera Rubin*, illustrant sa topographie positive vis-à-vis des terrains adjacents de *Murray*. Crédit : NASA/JPL-CalTech/MRO/UofA/HIRISE/Sean Doran

Cette ride possède plusieurs propriétés qui contrastent avec les autres unités géologiques de *Murray*, ce qui en fait une structure particulière dans le cratère *Gale*. Tout d'abord, VRR possède une inertie thermique mesurée depuis l'orbite plus importante que les terrains avoisinants (Edwards *et al.*, 2018). L'inertie thermique est fonction des propriétés physiques des matériaux constituant la partie superficielle de la scène observée. D'une manière générale, les matériaux peu consolidés comme la poussière ou les sols granulaires possèdent une inertie thermique faible. En revanche, les roches sédimentaires bien cimentées ou les roches cristallines ignées possèdent une plus forte inertie thermique (Edwards *et al.*, 2009). L'inertie thermique de VRR reflète donc déjà la singularité de ses roches. Les images prises par la caméra HIRISE montrent également une texture des roches qui est différente entre la ride et les terrains adjacents. Sa topographie positive témoigne d'une plus grande résistance à l'érosion que les terrains avoisinants. Cette plus grande résistance à l'érosion se traduit par ailleurs dans la capacité de la ride à mieux préserver les cratères d'impacts (Fraeman *et al.*, 2016) que les autres terrains de *Murray*. Cette propriété sera également confirmée par les analyses *in situ* du rover, lorsque celui rencontrera parfois quelques difficultés à forer, pour prélever des échantillons (Fraeman *et al.*, 2020a).

Le spectromètre imageur CRISM révèle la présence de fortes absorptions à 0.53 et 0.86 μ m dans les spectres de réflectances obtenus sur la ride. Ces propriétés spectrales sont cohérentes avec la présence d'hématite cristalline (Milliken *et al.*, 2010; Fraeman *et al.*, 2013, 2016). Cette forte signature qui la distingue des terrains alentours est la principale caractéristique de VRR, qui fut longtemps désignée comme *l'Hematite ridge*. Par ailleurs, aucune détection de smectites, sulfates, ou de phases hydratées n'est observée depuis l'orbite, à la différence des terrains de *Murray* sous-jacents. D'autres détections d'hématite ont été faites dans le cratère *Gale*, mais VRR correspond à la première détection associée à une structure morphologique distincte (Figure 1.17.a). Cette structure géomorphologique corrélée avec une forte signature spectrale était donc particulièrement intrigante avant même l'arrivée de Curiosity sur place, et a été la raison du classement de VRR comme une cible prioritaire parmi les objectifs du rover.

1.4.5.2 Premières hypothèses de formation

La source de cette signature pourrait témoigner d'un enrichissement en hématite cristalline dans la ride, bien que d'autres effets puissent également influencer la profondeur des bandes d'absorption des mesures CRISM. En effet, des effets liés à une variabilité des tailles de particules ou à la texture peuvent jouer sur les données orbitales. Un degré de recouvrement variable par la poussière ou un effet provoqué par les phases associées à l'hématite sont également des facteurs possibles (Johnson *et al.*, 2019; Fraeman *et al.*, 2020a). Des analyses *in situ* sont ici particulièrement nécessaires car elles permettent d'obtenir une vérité terrain, et de faire le lien avec ces données orbitales. Les analyses minéralogiques *in situ* réalisées par l'instrument CheMin n'ont été faites que tardivement durant la campagne d'exploration de VRR, car depuis décembre 2016 et jusqu'en février 2018, le système permettant de forer les roches et d'approvisionner cet instrument n'était pas opérationnel.

Pour expliquer un possible enrichissement en hématite dans la ride, plusieurs hypothèses (préanalyses *in situ*) ont été proposées :

- 1. La première hypothèse suggère une formation authigénique des oxydes de fer avec une précipitation directe depuis un milieu lacustre. Le modèle de lac stratifié d'Hurowitz et al. (2017) pourrait s'appliquer. Alternativement, le lac pourrait être dans son ensemble anoxique et riche en fer ferreux Fe²⁺, par l'apport d'eau fluviale et souterraine ayant altéré des minéraux mafiques ou des smectites trioctahédrales riches en fer. Puis, un épisode temporaire d'oxydation provoquerait la précipitation massive d'oxyde de fer ferrique Fe³⁺ (Figure 1.18.a). Un fort dégazage volcanique pourrait être à l'origine de l'augmentation d'oxydants produits par réaction photochimique dans l'atmosphère (e.g., O₂, O₃ ou OH) tel que suggéré par Fraeman et al. (2016). Ce scénario présente des similitudes avec le mécanisme de formation à grande échelle des gisements de fers rubanés de l'Archéen (Banded Iron Formation) que nous observons sur Terre (bien que le modèle sur Mars n'implique pas la présence de micro-organismes pour expliquer l'oxydation).
- 2. La seconde hypothèse propose une formation diagénétique plus tardive avec un enrichissement supergène. De la même manière que dans la première hypothèse, un processus redox est impliqué. Le fer ferreux (Fe²⁺) mobile serait transporté lors de l'écoulement d'une solution anoxique souterraine. Lors de la rencontre entre ce fluide et un environnement oxydant vis-à-vis du fer, ce dernier précipiterait (Figure 1.18.b). Les contextes géologiques dans lesquels pourrait se former la ride incluraient une interface redox entre des eaux réductrices et oxydantes en milieu sub-

aquatique (analogue au mécanisme de formation des sphérules d'hématite dans les sandstones Navajo du Jurassic; Chan *et al.*, 2004; Ormö *et al.*, 2004; Chan *et al.*, 2005), ou en environnement subaérien (e.g., Henmi *et al.*, 1980; Childs *et al.*, 1982). Dans ce dernier cas, la source d'oxydation serait l'atmosphère. Dans un tel scénario, le taux d'oxydation important peut conduire à former des oxydes de fer mal cristallisés comme la ferrihydrite (Cornell et Schwertmann, 2003), précurseur à l'hématite. Comme l'origine du Fe^{2+} dans les fluides peut provenir de sources relativement lointaines, une augmentation significative de la concentration en fer est attendue sur la zone d'oxydation.

- 3. Un épisode diagénétique avec une altération oxydante sur place de précurseurs riches en fer ferreux en système fermé est également un scénario possible (Figure 1.18.c). Ce processus est l'un des modèles proposés comme responsables de la présence d'hématite (au détriment de la magnétite) plus bas dans la formation de Murray (Rampe et al., 2017). Ce mécanisme est également impliqué dans la formation des bancs rouges riches en hématite observés dans les déserts de Californie (Sonoran) et du Colorado (Walker, 1967), à partir de l'altération de silicates riches en fer (en particulier de smectite). Une altération isochimique locale n'impliquerait pas une mobilité du fer, ce qui par conséquent n'impliquerait pas de variation de l'abondance totale en fer entre les roches non-altérées et altérées.
- 4. La dernière hypothèse (Figure 1.18.d) implique une altération en système ouvert par des eaux modérément acides qui permettrait de laisser un dépôt résiduel de phases insolubles telles que des oxydes de fer (de la même manière que les latérites terrestres; Schellmann, 1994). Cette hypothèse a toutefois été jugée peu probable depuis l'orbite en raison du manque de détection des phases associées pour ce scénario, comme des argiles riches en aluminium ou des résidus riches en silice (Fraeman et al., 2016).

FIGURE 1.18 – Scénarios proposés pour expliquer la formation d'hématite à VRR : a) Formation en milieu lacustre (riche en Fe^{2+}), à la suite d'un épisode global d'oxydation. b) Le Fe^{2+} est mobilisé par un fluide diagénétique et s'oxyde localement par contact avec l'atmosphère ou lors de la rencontre avec un autre fluide. c) Altération oxydante sur place de précurseurs riches en fer lors de la diagénèse. d) Altération en système ouvert qui laisse un dépôt résiduel de phases insolubles telles que des oxydes de fer.





1.5 Problématiques et objectifs de la thèse

L'objectif de cette thèse s'inscrit dans une volonté de mieux comprendre l'histoire géologique de Mars, à partir des données géochimiques fournies par l'instrument ChemCam de la mission MSL. Cet instrument, le premier LIBS déployé à la surface de Mars, offre un moyen nouveau de caractériser les minéraux d'altération ainsi que d'étudier les processus responsables de leur formation. Les travaux menés au cours de cette thèse sont axés autour des thématiques suivantes.

1.5.1 Les sols

Si ChemCam a permis d'apporter des résultats inédits sur la caractérisation des sols, l'interprétation de ses données dans les milieux granulaires n'est pas triviale et nécessite une bonne compréhension des paramètres (et de leur influence) susceptibles de peser sur la mesure LIBS. Les effets responsables de cette complexité sont variés. La diversité de tailles de particules, plus ou moins proches de la taille du faisceau laser, la diversité minéralogique et chimique des constituants, ainsi que la forme physique sous laquelle sont mélangées ces phases participent à rendre l'interprétation des analyses LIBS difficile. Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons particulièrement à ce dernier critère, c'est-à-dire l'influence de l'état physique des constituants des sols sur les mesures de ChemCam et des instruments LIBS en général. Suivant une approche expérimentale avec une réplique de l'instrument ChemCam, deux types de mélanges sont étudiés qui correspondent à des mélanges mécaniques de particules discrètes, et des grains possédant des vernis de compositions distinctes. En lien avec ces deux types de mélanges, nous nous intéresserons aux questions suivantes : quelle est la capacité de cet instrument à différencier des compositions chimiques dans ces deux types de mélanges? Comment la réponse varie-t-elle suivant la granulométrie et les concentrations de mélanges? Nous essayerons de déterminer les propriétés auxquelles est sensible ChemCam, qui permettraient de contraindre la forme physique sous laquelle sont présents les différents constituants des sols.

Cette première partie expérimentale s'articule tout particulièrement autour de la problématique de la composante amorphe omniprésente dans les sols. Cette composante amorphe est susceptible d'être porteuse des phases d'altération dans ces sédiments mais très peu de contrainte sur son état physique est aujourd'hui accessible. Or, améliorer nos connaissances de sa forme physique serait un premier pas vers une meilleure compréhension de son origine et potentiellement de l'histoire aqueuse du cratère *Gale*. En lien avec nos résultats de laboratoire, nous essayerons d'apporter des informations sur sa forme physique. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à la composition chimique de cette composante non cristalline dans le but de contraindre la nature des phases qui la composent.

1.5.2 La formation de la ride de Vera Rubin

La seconde problématique de cette thèse se concentre sur le processus de formation de la ride de *Vera Rubin*. La majorité des hypothèses décrites dans la section 1.4.5.2 impliquent que VRR corresponde à un site d'oxydation préférentielle du fer. Si les données minéralogiques obtenues par le rover lors de la campagne de VRR attestent effectivement de la présence d'hématite en abondance, les informations chimiques, en particulier de ChemCam, sont indispensables pour contraindre plus précisément l'origine géologique de la ride. Pour cela, il est nécessaire de s'intéresser aux questions suivantes : comment varie l'abondance en fer des roches le long de la stratigraphie, et plus précisément entre les terrains pré-VRR et les roches de la ride elle-même? Comment les compositions chimiques varient-elles également à l'intérieur de VRR, latéralement et avec l'élévation? Est-il possible de déterminer d'éventuels enrichissements en fer, et, le cas échéant les éléments chimiques qui y sont associés, dans le but de caractériser la nature de ces phases minéralogiques riches en fer?

Dans ces travaux de thèse, nous tenterons de répondre à ces questions qui nous apporteront des contraintes sur l'environnement géochimique associées à la formation de VRR, et plus particulièrement sur les conditions redox associées aux fluides.

La méthode actuelle de quantification des données ChemCam est basée sur la comparaison avec une série d'échantillons (n=408) censés être globalement représentatifs de l'ensemble des compositions pouvant être observées dans le cratère. Cependant, très peu d'échantillons enrichis en fer, par rapport à la teneur moyenne observée dans les roches de surface, sont présents dans cette base de calibration. Par conséquent, la quantification du fer pourrait ne pas être optimale et souffrir d'un manque de dynamique pour des assemblages de roches sédimentaires basaltiques enrichies en hématite. Afin de pallier ce problème, un nouveau modèle de quantification du fer plus adéquat pour les roches de VRR a été développé afin de répondre sans ambiguïtés aux questions précédentes. Ce modèle est fondé sur l'extension de la base de calibration actuelle de ChemCam par des échantillons basaltiques dopés à différents niveaux en oxydes de fer, analysés avec la réplique de ChemCam en laboratoire, suivie de la construction d'une courbe d'étalonnage.

1.5.3 La détection des argiles à Gale

La troisième problématique de ce manuscrit se focalise sur la capacité de détection des argiles par l'instrument ChemCam, et plus particulièrement des smectites. Identifier et caractériser les argiles dominantes dans les enregistrements sédimentaires permettrait d'apporter des contraintes chimiques supplémentaires sur ces phases, et ainsi de compléter les analyses minéralogiques faites par CheMin. Une telle méthode de détection permettrait également d'étudier leur distribution spatiale dans les roches sédimentaires de *Gale* (ce que permet CheMin de manière très limitée) et d'obtenir une vérité terrain à confronter aux observations orbitales. Les phases argileuses possèdent une faible taille de particules, rendant leur identification et leur caractérisation par LIBS difficiles; très peu d'études avec ChemCam ont été effectuées sur cette thématique depuis le début de la mission. Ici, nous voulons tester une méthode de détection des argiles à partir des données de vol de ChemCam qui repose en partie sur l'identification d'enrichissement relatif en aluminium, caractéristique propre des phyllosilicates identifiés jusqu'à présent par CheMin.



Chapitre 2

Méthodologie : la technique LIBS et l'instrument ChemCam

La spectroscopie de plasma induit par laser ou LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) est une méthode analytique relativement récente. Elle a été développée dès l'invention du laser dans les années 60, mais la technique n'a connu dans un premier temps que peu de succès en raison de sa difficulté à rivaliser avec les autres méthodes analytiques plus précises de l'époque (e.g., Radziemski, 2002). Les développements technologiques et en particulier celui dans le domaine des lasers a permis dans les années 80 de créer un regain d'intérêt pour la méthode. Son potentiel pour l'étude des surfaces planétaires ne sera remarqué que plus tardivement, dans les années 90 (Blacic *et al.*, 1992), et cette idée se concrétisera avec l'instrument ChemCam (Maurice *et al.*, 2012; Wiens *et al.*, 2012), qui est le premier instrument LIBS spatialisé, et utilisé sur une autre planète.

La technique LIBS permet de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives de la composition chimique élémentaire dans différents milieux (solide, liquide ou gazeux). La méthode possède de nombreux avantages par rapport aux autres techniques analytiques plus classiques, qui en font une technique particulièrement appropriée pour l'exploration martienne. Tout d'abord, la résolution spatiale de ces instruments permet de déterminer des compositions à une échelle submillimétrique. D'un point de vue géologique, cette propriété est intéressante pour caractériser de fines structures telles que des figures diagénétiques (e.g., concrétions, veines), voir des phénocristaux. Cette résolution d'analyse peut être considérée comme un inconvénient car la mesure n'est pas forcément représentative de la composition globale de la cible. Cependant, la rapidité de la technique permet de s'affranchir de ce biais. Il est possible de réaliser des séries d'analyses, composées de différents points d'observation, eux-mêmes constitués de plusieurs tirs laser et de s'approcher ainsi d'une composition moyenne. Le nombre important de données acquises permet également d'observer des tendances de composition entre éléments chimiques tir-à-tir, et parfois d'en déduire la minéralogie des phases présentes. La capacité de la technique LIBS à se passer de préparation des échantillons (ou de manipulation délicate pour un rover, comme le déplacement d'un bras), ou encore la possibilité de réaliser des mesures à distance sont également d'importants avantages. Dans le contexte martien, la capacité d'ablation de l'instrument (i.e., ~ 0.3 -0.8 μ m par tir pour ChemCam dans un basalte; Wiens et al., 2012) et les ondes de choc associées permettent de souffler la poussière éolienne présente à la surface des cibles (Graff et al., 2011), dont les autres instruments d'analyse ont

 $[\]leftarrow$ Image d'illustration : Fenêtre RWEB (*Remote Warm Electronics Box*) de ChemCam, d'après l'instrument MAHLI (sol 2865). NASA/JPL-Caltech/MSSS

plus de mal à s'affranchir. L'ablation permet également d'étudier des vernis d'altération sur les roches (Lanza *et al.*, 2015) et autres gradients de composition. Ces avantages font de ChemCam l'un des instruments scientifiques les plus utilisés sur Curiosity. Si le LIBS est une excellente méthode qualitative, la quantification des éléments chimiques constituant les cibles reste encore difficile dans les cas de roches naturelles complexes.

2.1 La spectroscopie de plasma induit par laser

2.1.1 Principes physiques du LIBS

Le principe de fonctionnement du LIBS repose en premier lieu sur la focalisation d'un laser de haute énergie sur un échantillon pendant un bref instant (i.e., quelques dizaines de nanosecondes pour ChemCam). L'énergie déposée sur la cible provoque son échauffement lié à l'absorption des photons par la surface (Figure 2.1.a). Si la puissance lumineuse reçue est suffisamment intense, l'échauffement provoque une ablation du matériel par vaporisation, Figure 2.1.b). Pour une analyse quantitative des cibles, il est nécessaire d'avoir un éclairement supérieur à 1 GW.cm⁻² afin d'obtenir une ablation théoriquement stœchiométrique (Miziolek *et al.*, 2006) et donc représentative de l'échantillon analysé. Le cas contraire peut provoquer des effets de fractionnement, lorsque les éléments possèdent des températures de vaporisation différentes par exemple (e.g., Radziemski, 2002).

La matière est vaporisée mais l'impulsion laser n'est pas achevée. La phase vapeur nouvellement formée absorbe alors une partie du rayonnement émis par le faisceau, et crée un plasma en expansion. Ce plasma peut atteindre une température de l'ordre de 20 000°K (Cremers et Radziemski, 1987). Il est composé d'ions, d'atomes ou de molécules excités (i.e., dont les électrons passent à des niveaux d'énergie supérieurs à leurs états fondamentaux), soit par interaction directe avec le laser, soit par collision avec des électrons libres accélérés par interaction avec la source lumineuse (Figure 2.1.c).



FIGURE 2.1 – Schéma décrivant le principe de la mesure LIBS en quatre étapes (d'après Detalle *et al.*, 2007). a) La première étape correspond à la focalisation du laser sur la cible. b) L'énergie déposée sur la cible permet l'ablation et la vaporisation de la matière constituant la cible par échauffement. c) Un plasma se crée par interaction des éléments constituants la phase vapeur et le laser. Ce plasma est constitué d'ions, d'atomes ou de molécules excités. d) Une fois le tir laser interrompu, les espèces chimiques retournent à leur état initial par désexcitation radiative, et émettent des photons à des longueurs d'onde caractéristiques.

Une fois l'impulsion laser interrompue, le plasma se refroidit. Les espèces chimiques retournent à leur état initial en partie par désexcitation radiative, ce qui provoque l'émission spontanée de photons à des longueurs d'onde caractéristiques des transitions électroniques, et donc caractéristiques des éléments excités de l'échantillon (Figure 2.1.d). L'analyse spectrale de la lumière émise par ce plasma et l'identification de pics d'émission à des longueurs d'onde spécifiques permettent de déterminer la présence des éléments chimiques (ions et atomes, voire molécules) constituant l'échantillon.



FIGURE 2.2 – a) Schéma illustrant les périodes de temps de l'impulsion laser, et d'émission des espèces dominantes après formation du plasma (Cousin, 2012, d'après Cremers et Radziemski, 2006). b) Formation d'un plasma LIBS à la surface d'une pastille de basalte. Chacune des pastilles mesure 13 mm de diamètre.

Cependant, comme cité précédemment, l'émission spontanée des espèces ioniques et atomiques n'est pas la seule source de rayonnement. D'autres phénomènes participent à la formation d'un continuum d'émission (ou lumière blanche) qui contient peu d'informations sur la chimie de la cible. Parmi ces phénomènes, la déviation des électrons libres par des particules chargées provoque leur freinage, et est à l'origine d'un rayonnement continu (Bremsstrahlung) sur un large domaine spectral. La recombinaison des électrons libres avec les ions par collisions provoque également un rayonnement continu. Ces deux types d'interactions sont favorisés lorsque la densité du plasma est importante et donc durant les premières nanosecondes de la vie du plasma (Figure 2.2.a). ChemCam n'est pas résolue en temps (ce qui aurait pu permettre de limiter l'influence de ce continuum), c'est-à-dire que les spectromètres capturent l'ensemble du signal optique émis. Le plasma est en expansion rapide dans l'espace à une vitesse de l'ordre de 10^5 - 10^6 m.s^{-1} (Hahn et Omenetto, 2010), qui au contact de l'atmosphère provoque une onde de choc. Cette expansion provoque une diminution de la densité électronique du plasma, ce qui permet de réduire les interactions entre particules au cours du temps, diminuant par la même occasion l'émission du continuum. Dès la fin de l'impulsion laser, le plasma se refroidit et décroît. L'émission spontanée de photons par les éléments excités du matériel ablaté lorsqu'ils reviennent à leurs états initiaux domine. Les ions et les électrons se recombinent en atomes, puis en molécules. La lumière émise par le plasma est collectée par le télescope et acheminée via une fibre optique vers des spectromètres qui permettent de "compter" le nombre de photons reçus en fonction de leur énergie, que l'on peut ensuite représenter sous forme de spectre (i.e., intensité du signal en fonction de la longueur d'onde). Finalement, après $\sim 10 \ \mu s$ (dépendant de l'énergie du laser), le plasma est complètement dissipé.

2.1.2 Influence de la pression et de la composition de l'atmosphère

La composition et la pression de l'atmosphère dans laquelle évolue le plasma influence significativement l'intensité du signal LIBS (e.g., Knight et al., 2000). À forte pression, l'expansion du plasma est moins importante, se confine près de la surface et celui-ci est plus dense. Le plasma n'est alors plus optiquement transparent pour le laser, ce qui augmente son absorption par le plasma (effet "bouclier"), et diminue l'énergie déposée sur la cible. La masse ablatée et le signal d'émission sont alors moins importants. À l'inverse, pour de trop faibles pressions, le confinement du plasma est moindre, ce qui limite également l'excitation des espèces présentes. Par ailleurs, le plasma possède alors une dimension qui peut s'étendre rapidement hors du champ de vue du dispositif optique collectant le signal. Cet effet limite l'utilisation du LIBS pour les corps à faible atmosphère dans le système solaire, bien que Lasue et al. (2012) aient montré le potentiel de la méthode LIBS pour des applications lunaires où la pression est faible ($\sim 10^{-15}$ bar). La pression atmosphérique à la surface de Mars (~7mbar) est tout de même plus propice aux analyses LIBS, et même proche des conditions optimum (Knight et al., 2000; Sallé et al., 2005). La composition chimique de l'atmosphère influence également la qualité du signal LIBS, modifiant le potentiel d'ionisation et la conductivité thermique, tous deux jouant sur l'effet bouclier et la quantité de matière ablatée (e.g., Effenberger et Scott, 2010). Par ailleurs, les éléments constituant l'atmosphère sont dissociés dans le plasma, contaminant le signal émis par la cible d'intérêt. Dans les conditions martiennes, les raies d'émission du carbone et de l'oxygène sont complètement dominées par le CO₂ atmosphérique (Wiens et al., 2013), rendant difficile l'observation de phases minérales carbonatées par exemple (Lie et al., 2015), ou de faire la distinction entre des phases possédants différents états d'oxydation (e.g., hématite vs magnétite). C'est pourquoi, dans le cas d'études en laboratoire relatives à ChemCam, les expériences LIBS doivent être réalisées dans des conditions de pression et de composition chimique simulant au mieux les conditions martiennes.

2.2 L'instrument ChemCam

ChemCam (*Chemistry and Camera*) embarqué à bord de Curiosity est une suite instrumentale franco-américaine développée conjointement par le Los Alamos National Laboratory au Nouveau-Mexique (USA), et par l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie de Toulouse. En 2004, la NASA sélectionne l'instrument pour faire partie de la charge utile du rover Curiosity. La conception de l'instrument jusqu'à son intégration sur le rover aura impliqué de nombreuses équipes et laboratoires, pour arriver à un instrument respectant les contraintes liées à l'environnement spatial et martien (e.g., poids; puissance; résistance aux chocs, aux vibrations, aux cycles thermiques ...). L'instrument est déployé à la surface de Mars depuis 2012 et fonctionne toujours aujourd'hui. Il contribue aux objectifs de la mission MSL à travers différents axes définis selon Maurice *et al.* (2012) :

- 1. Déterminer la composition chimique des roches (éléments majeurs, mineurs et traces).
- 2. Etudier l'hétérogénéité des cibles.
- 3. Analyser les sols, les graviers et les roches isolées (float rocks).
- 4. Réaliser des analyses chimiques suivant la profondeur (*depth profils*) pour étudier des vernis d'altération.
- 5. Identifier des surfaces gelées.
- 6. Caractériser des éléments nocifs pour l'homme à la surface.

2.2.1 Description de l'instrument

L'instrument ChemCam se compose en réalité de deux instruments aux fonctions propres (un imageur et un instrument LIBS), et peut être dissocié en deux parties : le *Mast Unit* et le *Body Unit*.

2.2.1.1 Le Mast Unit

Le Mast Unit est situé sur le mât de navigation du rover à 2 m de hauteur (Maurice *et al.*, 2012), pour un poids de 5.8 kg (Figure 2.4.b). C'est dans le Mast Unit qu'est situé l'imageur haute résolution (RMI - Remote Micro-Imager) qui permet d'obtenir des images contextuelles des cibles (1024×1024 pixels) sur lesquelles les analyses chimiques sont réalisées. Ces images sont particulièrement utiles pour localiser les impacts des tirs lasers (et les zones analysées) et identifier la texture des roches ou des variations de couleurs, nécessaires à l'interprétation des données. Avec son champ de vue de 20 mrad, cet imageur permet de résoudre des détails de 1 mm situés à 10 m de distance (Le Mouélic *et al.*, 2015). Il correspond à l'imageur possédant la plus haute résolution parmi les 16 autres caméras présentes sur Curiosity. Bien que principalement dédié à l'analyse des roches dans l'environnement proche du rover, les images RMI prises à travers le télescope peuvent être focalisées à l'infini, et prendre des images à grande distance (illustration Figure 2.3), et fournir des informations contextuelles à plus grande échelle.



FIGURE 2.3 – À gauche) Cible ChemCam aegis_post_2614c (cible non supervisée) d'une veine de sulfate de calcium. À noter sur l'image, la poussière expulsée par les tirs lasers successifs qui permettent de nettoyer la zone d'analyse. En bas) Mosaïque combinant 20 images RMI (LD_RMI_sol1882), montrant une butte sédimentaire située à une distance de 550 m du rover.



Une partie de l'instrument LIBS qui va réaliser l'analyse géochimique est également située dans le *Mast Unit*. Il s'agit principalement du laser et du télescope. La source lumineuse est un laser pulsé Nd :KGW à 1067 nm qui fournit des impulsions de 5 ns à une fréquence comprise entre 1 et 10 Hz, pour une énergie de 24 à 30 mJ. À 3 m de distance, l'irradiance sur la cible est de 2 GW.cm², suffisante pour une ablation stœchiométrique des éléments de la cible. Le laser peut être focalisé sur une distance théoriquement comprise entre 1.5 et 7 m, bien qu'une météorite ait été analysée à plus de 9 m. La dimension de la tache laser sur l'objet varie entre 350 et 550 μ m suivant cette distance ainsi que de la qualité de sa focalisation (Maurice et al., 2012; Chide et al., 2019). Le laser est qualifié pour 3 millions de tirs, et jusqu'à présent, 800 000 tirs ont été réalisés à la surface de Mars sur 3400 cibles différentes. Le télescope de 110 mm de diamètre (de type Schmidt-Cassegrain) permet de focaliser le laser sur la cible, ainsi que de collecter la lumière retour émise par le plasma, et de l'acheminer (textitviala fibre optique) jusqu'aux spectromètres. Le télescope est également utilisé pour l'acquisition des images RMI. Une bonne focalisation du télescope est importante pour la qualité des données. Celle-ci doit posséder une erreur de l'ordre de 0.5 % de la distance vraie (Maurice et al., 2012). Dans sa conception d'origine, la mise au point du télescope se fait de manière automatique (*autofocus*) grâce à une diode verte CWL (Continuous Wavelength Laser). Le déplacement du miroir secondaire du télescope pendant que la diode est allumée de manière continue permet de déterminer sa position pour laquelle le maximum d'intensité lumineuse est obtenu, correspondant à la meilleure focalisation. Sur Mars et en laboratoire, la focalisation est un paramètre clé à contrôler pour une bonne qualité des données. Pour ChemCam, la diode a cessé de fonctionner au bout de ~ 2 ans, et la nouvelle méthode de focalisation consiste à prendre une série de 9 images avant l'analyse, et de déterminer via le calcul de scores Laplacien sur un nombre réduit de pixels la mieux focalisée (Peret et al., 2016). Finalement, des cartes électroniques nécessaires au fonctionnement de l'instrument sont également localisées dans le Mast Unit.

2.2.1.2 Le Body Unit

La deuxième partie de l'instrument LIBS se trouve dans le corps du rover et correspond au *Body Unit* (4.8 kg). Celle-ci se compose principalement des trois spectromètres (Figure 2.4.a) analysant la lumière collectée et émise par le plasma (Wiens *et al.*, 2012). Ils sont issus de spectromètres commerciaux Ocean Optics HR2000. Les trois spectromètres, de 2048 canaux chacun, couvrent sans recouvrement les gammes spectrales depuis l'ultraviolet (UV : 240.1-342.2 nm), le violet (VIO : 382.1-469.3 nm) et le visible et proche infrarouge (VNIR : 474-906.5 nm). Les résolutions spectrales caractérisant les distances entre deux raies qu'il est possible de distinguer sont respectivement de 0.15 nm, 0.20 nm et 0.65 nm.

Bien qu'ils n'aient pas été conçus à cet effet, les spectromètres de ChemCam sont assez sensibles pour réaliser des observations de spectroscopies passives, c'est-à-dire sans utilisation du laser (Johnson *et al.*, 2015, 2016). La calibration en radiance est réalisée grâce aux cibles de calibration MastCam et ChemCam (Johnson *et al.*, 2015). Ces mesures de réflectances peuvent apporter des informations minéralogiques sur les cibles. Les absorptions susceptibles d'être observées sont principalement associées au fer, et plus particulièrement sous sa forme ferrique Fe^{3+} (Johnson *et al.*, 2015). La position des bandes d'absorption varie suivant la nature du type d'oxyde du fait de différence dans la structure minérale. Par conséquent, ces spectres passifs peuvent nous renseigner sur la minéralogie des oxydes de fer (e.g., hématite vs. goethite).

Le champ de vue angulaire du télescope correspond à 0.65 mrad, ce qui représente une surface de 2 mm de diamètre pour une cible à 3 m de distance. Le champ de vue des spectres passifs est donc plus important que la zone illuminée par le laser. Le démultiplexeur, qui permet de séparer la lumière du plasma dans les 3 domaines spectraux, se situe également dans le *Body Unit*, ainsi qu'un système de refroidissement pour réduire le bruit des détecteurs (*Thermo-Electric Cooler*) et le processeur de l'instrument permettant de faire la liaison avec le reste du rover. Une fois les données collectées, cellesci sont envoyées via l'antenne ultra-haute fréquence (UHF) du rover vers les satellites en orbite (*Mars Reconnaissance Orbiter, Mars Odyssey, MAVEN, Mars Express*, ou *Tras Gas Orbiter*) qui vont faire le relais jusqu'au réseau *Deep Space Network* de la NASA sur Terre.



FIGURE 2.4 – a) Image du modèle de vol du *Body Unit* de ChemCam, situé dans le corps du rover, comprenant les trois spectromètres. b) Image du modèle de vol du *Mast Unit*, situé sur le mât de navigation du rover, comprenant le laser, le télescope, et l'imageur RMI. c) Représentation schématique de l'architecture du *Mast Unit* et du *Body Unit* de ChemCam (modifié d'après Wiens *et al.*, 2020).

2.2.1.3 Les cibles de calibration

Dix cibles de calibration sont présentes sur le corps du rover (Figure 2.5), à 1.56 m du télescope. Leurs compositions sont bien contraintes et vont permettre de vérifier la qualité de l'instrument et de corriger d'éventuels biais instrumentaux, ainsi que d'aider à la calibration. Ces différentes cibles sont régulièrement analysées par ChemCam (tous les 50 sols martiens). Parmi les 10 cibles de calibration, quatre sont des cibles supposées refléter les roches magmatiques à la surface de Mars. Pour ces cibles de calibration ignées, les compositions de référence sont détaillées dans Fabre et al. (2011). Trois de ces cibles sont des verres silicatés synthétiques : Picrite (riche en olivine), Shergottite (riche en clinopyroxene) et Norite (riche en Ca-plagioclase et hypersthène). La cible Macusanite correspond à la dernière cible ignée et se compose d'un verre volcanique naturel de composition felsique. Quatre des cibles de calibration sont des céramiques granulaires "sédimentaires", dont les compositions de référence sont données par Vaniman et al. (2012). Ces dernières reflètent les compositions supposées des sols et des roches sédimentaires à Gale avant le lancement, et sont composées de mélanges entre une composante basaltique tholeïtique (i.e., sans olivine), des phyllosilicates plus ou moins riches en fer de nontronite (NAu-2) et de kaolinite (KGa-2), et des sulfates (anhydrite), permettant de refléter l'altération noachienne. Finalement, une cible en graphite servant à la détection de carbone, ainsi qu'une plaque en titane utilisée pour la calibration des spectres en longueurs d'onde sont également présentes.



FIGURE 2.5 – a) Modèle de rechange des 10 cibles de calibration présentes sur le rover (crédit : NASA/JPL-Caltech/LANL). 1 : Macusanite; 2 : Norite; 3 : Picrite; 4 : Shergottite; 5 : Graphite; 6 : KGa-2 Med S; 7 : NAu-2 Low-S; 8 : NAu-2 Med-S; 9 : NAu-2 High-S; 10 : Titane. b) Localisation du porte cible à l'arrière du rover (Wiens *et al.*, 2012).

2.2.2 Points d'observation ChemCam

ChemCam a acquis le premier spectre LIBS martien le 19 août 2012 à partir de la cible Coronation (Figure 2.6.a), et réalise jusqu'à maintenant des observations presque quotidiennes. La procédure standard consiste à acquérir une série image RMI avant la séquence de tirs (pour la focalisation), puis une nouvelle image RMI afin de déterminer les zones d'impacts.

Pour chaque cible martienne, des ensembles de points d'observation (*rasters*) sont réalisés en déplaçant légèrement l'orientation de l'instrument entre chaque point. Les analyses peuvent se faire en ligne $1 \times n$ (avec n généralement équivalent à 5, 10 ou 20 points) ou en grille $n \times n$ (avec n généralement équivalent à 2, 3, ou 4). L'espacement est habituellement compris entre 0.5 et 2 mrad, ce qui correspond à un espacement de 1.25 à 5 mm entre chaque point, pour une distance de la cible à 2,5 m. Pour chaque point d'observation, la séquence par défaut comprend 30 tirs, mais il est possible de varier ce nombre suivant le contexte de l'étude. L'acquisition d'une séquence de points d'observation est rapide, et nécessite entre 10 et 40 minutes suivant la complexité du programme (Wiens *et al.*, 2020).

FIGURE 2.6 – a) Premier spectre LIBS acquis à la surface de Mars par ChemCam. La roche analysée (7 cm de largeur sur l'image) est la cible Coronation (sol 13), et les raies d'émission et leurs éléments chimiques associés correspondent à une composition basaltique. Source : NASA/JPL-Caltech/LANL/CNES/IRAP. b) Figure illustrant l'utilisation journalière de l'instrument ChemCam depuis l'atterrissage de Curiosity. Son activité moyenne par sol est croissante, ce qui illustre l'utilité de l'instrument à l'exploration de *Gale*. Quelques chiffres marquants sont également représentés (d'après Sylvestre Maurice, communication personnelle).





Un système de sélection automatique des cibles à partir des images RMI a été développé en 2016 (AEGIS, Autonomous Exploration for Gathering Increased Science; Francis et al., 2016), ne nécessitant pas de supervision humaine. Ce mode a permis d'augmenter considérablement la statistique sur la composition des roches le long de la traverse du rover. Un résumé de l'utilisation journalière de ChemCam est présenté sur la Figure 2.6.b.

Une fois les cibles analysées, elles reçoivent un nom officiel (ainsi que les sites, localisations et affleurements) sélectionné à partir de références géologiques terrestres.

2.2.3 Les répliques ChemCam de laboratoire

Deux répliques de l'instrument ChemCam existent sur Terre. Ces bancs de mesures permettent de réaliser des expériences avec des instruments relativement semblables au modèle opérant à la surface de Mars. Ils peuvent être utilisés à des fins de calibration élémentaire (e.g., Rapin, 2016), pour contraindre des effets instrumentaux (e.g., effet de distance ou de focalisation; Pontoni, 2017) ou les propriétés de l'instrument de vol (e.g., profondeur d'ablation sur différents matériaux; Lanza *et al.*, 2012, 2015; Chide *et al.*, 2019).

Le modèle du LANL consiste au modèle d'ingénierie (*Engineering Model*, ou EM) pour la partie Mast Unit, et du modèle de vol de rechange pour la partie Body Unit. Le modèle du LANL est considéré comme la réplique la plus fidèle de l'instrument martien.

Le second instrument terrestre, situé à l'IRAP, consiste en la version d'ingénierie et de qualification (*Engineering and Qualification Model*, ou EQM) pour le *Mast Unit* et du modèle d'ingénierie pour la partie *Body Unit* (Cousin, 2012). C'est ce dispositif qui sera utilisé dans la grande majorité de nos expériences.

La partie Mast Unit de ce modèle est située dans une chambre climatique refroidie à -10° C. Cette température permet le fonctionnement optimal du laser, et ainsi d'atteindre le même niveau d'énergie laser par impulsion (~12 mJ sur ~6 ns) que l'instrument de vol ChemCam sur Mars. L'hygrométrie est également contrôlée dans la chambre pour éviter la condensation d'espèces volatiles sur les optiques. L'instrument est piloté par l'EGSE (*Electrical Ground Support Equipment*) qui permet d'envoyer les commandes et de réceptionner les données suivant le même protocole utilisé par l'ordinateur de bord de Curiosity.

Les échantillons à analyser sont situés dans une enceinte dite martienne, distincte de la chambre climatique. Cette chambre martienne de 70 litres dotée de hublots permet à l'interaction laser-matière de se produire dans des conditions simulant au mieux celles de la surface de Mars en terme de pression et de composition atmosphérique. Tel que décrit précédemment (section 2.1.2), la pression et la composition sont des paramètres importants pour reproduire les mesures martiennes car elles ont un impact important sur l'intensité spectrale et la résolution, ainsi que sur les limites de détection des espèces (Knight *et al.*, 2000; Colao *et al.*, 2004; Effenberger et Scott, 2010; Lasue *et al.*, 2012). Une fois les cibles placées dans la chambre, une pompe à vide permet d'évacuer l'air de la chambre à 10^{-3} bar, ainsi que les éléments volatils adsorbés à la surface des échantillons. Un mélange de gaz est ensuite introduit pour une pression totale de 7 mbar, composé de CO₂ (95.7 wt.%), Ar (1.6 wt.%) et N₂ (2.7 wt.%) permettant de simuler l'atmosphère martienne.



FIGURE 2.7 – Schéma du dispositif expérimental ChemCam à l'IRAP, avec sa chambre martienne. Le tracé en rouge indique le chemin optique aller et retour du laser depuis le *Mast Unit*.

Pour atteindre les cibles, le laser émis par l'instrument, une fois la fenêtre de la chambre climatique franchie, est dirigé par un miroir de repliement vers la fenêtre de la chambre martienne (Figure 2.7). La focalisation du laser se fait de manière automatique grâce à la CWL. Encore une fois, il est important de vérifier la qualité de la focalisation, en particulier en laboratoire lorsque l'on travaille avec des poudriers transparents qui produisent beaucoup de réflexion. Finalement, cette chambre martienne est placée sur un rail, ce qui permet de faire varier la distance comprise entre les cibles et le laser (entre 1.8 et 7 m) et d'étudier ses effets sur les mesures ChemCam. En réalité, la grande majorité des cibles analysées sur Mars sont comprises dans un intervalle entre 2 et 4 m, lié à la résolution limitée des caméras de navigation NavCams, utilisées pour le choix des cibles.

2.3 Traitement des spectres LIBS

2.3.1 Procédure de traitement

Les informations d'intérêt dans les spectres LIBS sont principalement présentes à travers les pics d'émission. Les données brutes délivrées par l'instrument de vol ainsi que les données issues des bancs d'essai de laboratoire nécessitent plusieurs étapes de traitement afin d'être pleinement exploitables. Ces différentes étapes incluent : le retrait du fond non induit par le laser (i.e., lumière ambiante et fond des détecteurs), le retrait du bruit spectral aléatoire, le retrait du continuum, la calibration en longueur d'onde des spectres, et la correction de la réponse instrumentale et de la distance. Une normalisation du spectre est également nécessaire avant quantification.

Une fois l'analyse LIBS effectuée sur une cible, les données brutes de niveau zéro sont délivrées par l'instrument sous forme d'EDR (*Environnemental Data Record*). Les spectres étant constitués de plusieurs tirs sur un même point, un spectre moyen peut être obtenu en moyennant tous les tirs, afin de réduire le bruit aléatoire. C'est généralement par points d'observation que sont représentées les données ChemCam. Une représentation tir-à-tir a cependant l'avantage de montrer la dispersion, et permet d'observer parfois des tendances de compositions et associations d'éléments chimiques entre eux qui apportent des contraintes sur les phases présentes (e.g., Figure 2.8). Sur Mars, l'obtention d'un spectre moyen par points d'observation se fait sans inclure les 5 premiers tirs, de manière à s'affranchir de la contribution de la poussière de surface. En laboratoire, tous les tirs de la séquence peuvent être utilisés.



FIGURE 2.8 – Exemple de la dispersion tir-à-tir ChemCam obtenue à partir de la cible Quarry_Haven (sol 2247) qui permet de mettre en évidence la présence de différentes phases minérales. Ici, le champ des possibilités minéralogiques est réduit grâce aux contraintes apportées par l'instrument CheMin.

Chaque série de tirs LIBS s'accompagne d'une série de spectres dits *darks*, qui correspond à des spectres passifs (sans utilisation du laser). Ces spectres passifs sont notamment utiles pour corriger le bruit thermique des CDD en laboratoire. Sur Mars, les spectres passifs intègrent également la lumière du soleil réfléchie sur les cibles. Ils sont moyennés par points d'observation de la même manière que les spectres actifs, afin de réduire leurs bruits intrinsèques. Finalement, la soustraction des spectres actifs par les *darks* permet de corriger le fond lié au bruit des détecteurs et de la lumière ambiante (Wiens *et al.*, 2013).

Un débruitage est réalisé pour réduire le bruit aléatoire. Cette étape passe par une transformée des spectres en ondelettes. Pour chaque ondelette, une estimation du bruit est calculée et un seuil à 3 fois l'écart type du bruit est appliqué (Wiens *et al.*, 2013; Maurice *et al.*, 2016). Le signal débruité est finalement obtenu par la transformée en ondelettes inverse qui reconstruit le spectre.

Ensuite, le continuum lié à l'émission *Bremsstrahlung* et à la recombinaison des ions ou atomes avec des électrons est soustrait. Le spectre est également décomposé en une série d'ondelettes, puis pour chaque ondelette, en partant de l'échelle la plus grande, une fonction spline est calculée à travers les minima trouvés, et ce jusqu'à l'échelle seuil. Le continuum est la somme de ces fonctions splines. Ce continuum ainsi déterminé est ensuite soustrait du spectre.

La calibration en longueur d'onde se fait en utilisant des spectres de référence. Cette calibration est dépendante de la température des spectromètres qui varie entre -4° C à 30°C. La méthode consiste à acquérir sur Mars ou en laboratoire un spectre sur une cible connue. Sur Mars, la plaque de titane sert à cette calibration. Le titane a l'avantage de posséder une multitude de raies d'émission et ce dans les 3 domaines spectraux (UV, VIO, VNIR). La correction nécessaire entre ce spectre de titane et le spectre de titane de référence est calculée pour une température donnée. Le même coefficient de correction est ensuite appliqué à tous les nouveaux spectres que l'on cherche à calibrer. Comme la réponse des spectromètres est dépendante de leur température, même à quelques degrés seulement de différence, il est nécessaire de déterminer une nouvelle correction pour chaque changement de température enregistré (Wiens *et al.*, 2013; Maurice *et al.*, 2016). Une fois cette correction appliquée, les données sont sous formes de RDR (*Reduced Data Record*).

Ensuite, la réponse optique de l'instrument (ou fonction instrumentale) est corrigée de manière à permettre la comparaison avec ses répliques au sol, ainsi qu'à corriger d'éventuelles variations des propriétés de l'instrument de vol avec le temps (Wiens *et al.*, 2012, 2020). En effet, chaque instrument LIBS possède sa propre fonction de transfert qui est dépendante principalement du laser et des optiques (miroirs et fenêtres). Cette correction ainsi que la correction du continuum participe à réduire les effets de distances des cibles sur les spectres (Wiens *et al.*, 2013). Malgré tout, certaines raies d'émission restent très dépendantes de la distance de la cible, et une nouvelle correction est appliquée pour minimiser ces effets. Ces corrections sont réalisés lors de la conversion du signal enregistré par les spectromètres en nombre de coups (nombre numérique DN) en radiance spectrale (photons/tir/mm²/sr/nm). Cette conversion tient compte des caractéristiques optiques du télescope, de la conversion analogique en numérique, de la fonction de réponse des spectromètres et de la distance de la cible (Wiens *et al.*, 2013; Maurice *et al.*, 2016).

Une fois toutes ces étapes réalisées (Figure 2.9), les spectres sont propres et calibrés sous forme de CCS (*Clean Calibrated Spectrum*). Les données (EDR, RDR et CCS) sont finalement disponibles pour l'ensemble de la communauté scientifique 6 mois après leur acquisition sur le *NASA Planetary Data System* (http://pds-geosciences.wustl.edu/missions/msl/chemcam.htm). Pour les spectres de laboratoire

du LANL, une correction supplémentaire s'applique permettant une comparaison directe avec les données martiennes. Il s'agit de la correction dite *Earth-to-Mars*, développée à partir des cibles de calibration, qui a pour but de minimiser les différences intrinsèques entre les spectres terrestres et martiens observées sur des cibles identiques (Clegg *et al.*, 2017).



FIGURE 2.9 – Schéma des étapes successives de traitement nécessaires aux spectres bruts de ChemCam pour être pleinement exploitables, et permettre une quantification chimique.

2.3.2 Normalisation

Afin d'obtenir une bonne quantification, il est impératif de normaliser les spectres, surtout dans le cas de ChemCam pour lequel les conditions d'observations sont extrêmement variables. La normalisation permet de minimiser les effets de distance, et de réduire les effets de variations de volumes ablatés (Wiens *et al.*, 2013). Le diamètre du faisceau laser sur cible augmente avec la distance, ce qui par conséquent conduit à une puissance par unité de surface plus faible, et à une quantité de matière ablatée également réduite. Ainsi le signal reçu sera moins intense, et la normalisation du spectre permet de réduire cet effet (Wiens *et al.*, 2013). Une normalisation du spectre permet également de minimiser les effets de matrice dont il sera question plus tard et notamment les problèmes de couplages optiques entre l'échantillon et le laser (Clegg *et al.*, 2017). Finalement, la normalisation permet d'améliorer la reproductibilité d'un instrument à l'autre, lorsque l'on cherche à comparer directement des spectres (Wiens *et al.*, 2013). Il existe de nombreuse méthodes de normalisation qui peuvent être utilisées et qui sont en général choisies de manière empirique. Les deux normalisations les plus couramment utilisées dans le

cadre de la quantification des données ChemCam incluent la normalisation de l'intensité d'émission de chaque longueur d'onde soit par l'intensité totale du spectre sur l'ensemble de la gamme spectrale, soit séparément sur les 3 domaines par spectromètre. Le type de normalisation peut varier selon l'élément chimique considéré, mais est également susceptible de changer suivant la concentration de cet élément dans l'échantillon (Clegg *et al.*, 2009; Wiens *et al.*, 2013; Clegg *et al.*, 2017; Anderson *et al.*, 2017b). Une normalisation différente suivant les spectromètres permet de privilégier un certain domaine spectral. Par ailleurs, dans le cas d'une anomalie sur l'un des spectromètres (e.g., réponse spectrale spécifique), elle permet de ne pas propager cet effet à l'ensemble du spectre. D'autres méthodes de normalisation sont également possibles. Par exemple, Rapin (2016) a testé différents types de normalisation pour étudier le signal d'hydrogène tels que la normalisation au continuum, au pic de carbone à 248 nm, ou au pic d'oxygène à 778 nm. Il est possible d'utiliser l'émission de ces deux derniers éléments car leurs émissions sont dominées par l'atmosphère et non pas par la nature chimique de la cible. Les spectres peuvent également être normalisés par l'écart-type des intensités, ce qui permet d'améliorer l'importance relative d'un faible signal, particulièrement utile pour les éléments mineurs par exemple avec de faibles raies d'émission.

2.4 Quantification

2.4.1 Les éléments analysés par ChemCam

ChemCam est capable de détecter et de quantifier les principaux éléments chimiques constituant usuellement les roches, tels que Si, Ti Al, Fe, Mg, Ca, Na et K (Wiens *et al.*, 2013; Clegg *et al.*, 2017). L'algorithme MOC (*Multivariate Oxide Composition*) a été développé dans le but de quantifier ces éléments majeurs (Clegg *et al.*, 2017) à partir des spectres CCS des données ChemCam.

Les éléments mineurs (0.1-1 wt.%) et traces (<0.1 wt.%) détectables par les méthodes LIBS sont fonction des propriétés intrinsèques à l'instrument (e.g., puissance et durée de l'impulsion laser, résolution et gamme spectrale des spectromètres) et de la cible (effet de matrice). ChemCam est capable d'identifier certains de ces éléments tels que : Rb, Sr, H, Li, B, F, Cl, P, Cr, Mn, Cu, Zn, S, Ni, C et Ba (Ollila *et al.*, 2014; Lanza *et al.*, 2014; Forni *et al.*, 2015; Rapin, 2016; Lasue *et al.*, 2016; Payre *et al.*, 2017; Gasda *et al.*, 2017; Meslin *et al.*, 2016; Thomas *et al.*, 2018; Payre, 2017; Rapin *et al.*, 2019; Clegg *et al.*, 2019). Parmi ces éléments mineurs et traces, Li, B, F, Cr, Mn, Ni, Zn, Cu, Rb, Sr, Ba sont quantifiables. H, Cl et P peuvent également l'être mais uniquement dans certaines matrices spécifiques et ne font pas l'objet d'une quantification systématique. L'hydrogène par exemple, ne peut être quantifié de manière absolue que dans les veines de sulfates de calcium (Rapin, 2016). Parmi ces éléments mineurs et traces, le fluor et le bore n'ont jamais été détectés à la surface de Mars avant l'arrivée de Curiosity et leurs quantifications correspondent à des premières par ChemCam (Forni *et al.*, 2013; Gasda *et al.*, 2017).

Un avantage du LIBS par rapport à d'autres méthodes analytiques comme la fluorescence X par exemple (présente à bord de Viking 1 et 2, et Pathfinder) est qu'il est sensible à beaucoup d'éléments, et même aux éléments légers ayant un numéro atomique faible (Z<20). ChemCam apporte des informations complémentaires de celles fournies par l'instrument APXS, à travers une résolution spatiale d'analyse plus fine, mais également par la détection d'éléments propres. Par exemple, l'analyse du signal d'hydrogène est possible avec ChemCam à la différence d'APXS, ainsi que certains éléments traces (e.g., Li, F, B, Cu). Une synthèse des éléments majeurs, mineurs et traces détectables par ChemCam avec leurs limites de détection respectives est présentée dans le tableau 2.1.

LOD > 5 (wt.%)	0.1 < LOD < 5 (wt.%)	100 <lod<1000< th=""><th>LOD<100 (ppm)</th></lod<1000<>	LOD<100 (ppm)
		(ppm)	
Si, S, Cl, P	Al, Fe, Mg, Ca, Na, K,	Ba, Cr, Mn, B	Li, Rb, Sr, Cu
	Ti, H, Ni, Zn, F, C, O		

Tableau 2.1 – Synthèse des éléments analysés par l'instrument ChemCam, et leurs limites de détection respectives (d'après Wiens *et al.*, 2013; Clegg *et al.*, 2017; Payre, 2017; L'Haridon, 2018).

Finalement, l'abondance de certains éléments non quantifiés peut être estimée indirectement. En effet, la somme des éléments majeurs quantifiés par le modèle MOC n'est pas normalisée à 100 wt.%, à la différence des données APXS par exemple. Cette propriété peut être utilisé pour en déduire la présence d'éléments non quantifiables dans les spectres ChemCam, en particulier le soufre et l'hydrogène qui peuvent être présents comme éléments majeurs dans beaucoup de phases minérales (en particulier dans les phases d'altération). Par exemple, l'analyse par ChemCam d'une veine de sulfate de calcium pure va mettre en évidence une concentration en CaO très proche de la valeur de la somme totale des oxydes majeurs, en général aux alentours de ~40-50 wt.%. Cette faible somme des oxydes majeurs traduit la présence importante d'éléments non quantifiés par le modèle MOC (i.e., d'éléments autres que Si, Ti Al, Fe, Mg, Ca, Na et K), et il s'agit ici vraisemblablement de la présence de soufre et/ou d'hydrogène correspondant aux ~50-60 wt.% manquants. Plus généralement, l'expérience acquise au cours de la mission a montré que cette propriété peut être utilisée pour estimer grossièrement la présence d'éléments volatils ou modérément volatils tels que Cl et P, en complément de S et H (e.g., Cousin *et al.*, 2017a).

2.4.2 Les effets de matrice

La quantification des éléments chimiques à partir des spectres de ChemCam est compliquée car le signal LIBS est sujet à des effets de matrice qui sont dépendants des propriétés physiques et chimiques des échantillons. Ces effets ne sont pas spécifiques aux méthodes LIBS et se retrouvent dans d'autres techniques analytiques comme la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif par exemple (Borisov *et al.*, 2000). Le terme d'effet de matrice fait référence à tous les phénomènes qui font que l'intensité d'émission d'un élément donné dans un échantillon varie indépendamment de sa concentration. Ces effets ainsi que les phénomènes d'auto-absorption peuvent être minimisés par une normalisation et en utilisant des méthodes de quantification multivariées (Clegg *et al.*, 2009). Les effets d'auto-absorption impliquent que pour un élément, certains pics d'émission montrent une réponse non linéaire entre l'intensité et la concentration, car les photons émis par cet élément sont absorbés par les éléments situés à proximité dans le plasma (e.g., Cai *et al.*, 2020).

Les effets de matrice peuvent être divisés en deux catégories : les effets de matrice physiques et chimiques. Les effets de matrice physiques impliquent que le signal est dépendant des propriétés physiques de la cible et est à lier avec l'étape d'ablation. Les propriétés thermiques ou optiques de l'échantillon telles que la conductivité ou le coefficient d'absorption vont directement jouer sur la quantité de matière ablatée et donc sur la quantité de photons émis par le plasma. Par exemple, pour des tirs LIBS réalisés sur des minéraux silicatés dans des conditions expérimentales similaires, la quantité de matière ablatée sur un feldspath ou sur un mica sera différente (Harmon *et al.*, 2013). La taille de grain, la rugosité ou la cohésion vont également jouer sur le couplage laser-matière, l'ablation et donc sur le signal. Cet effet implique que les spectres obtenus sur une roche et sur un matériau non induré, pourtant de composition identique, ne sont pas nécessairement similaires (Eppler *et al.*, 1996; Anzano *et al.*, 2006; Judge *et al.*, 2013; Belgacem, 2016). Les effets de matrice chimiques impliquent que pour une concentration donnée d'un élément, le signal émis par cet élément sera différent suivant la composition du reste de la matrice. La présence de certains éléments facilement ionisables par exemple peut affecter l'émission d'autres éléments (Eppler *et al.*, 1996). La spéciation chimique de l'élément considéré, c'est-à-dire la nature des atomes auxquels est associé l'élément, est également susceptible de modifier le signal (Eppler *et al.*, 1996; Miziolek *et al.*, 2006). Les limites de détection de certains éléments peuvent ainsi varier selon ces effets de matrice physiques et chimiques (Eppler *et al.*, 1996; Theriault *et al.*, 1998).

Finalement les interférences de raies peuvent également être rapprochées des effets de matrice, et sont définies comme des effets de matrice spectraux par Takahashi et Thornton (2017). L'analyse d'une raie spécifique peut être perturbée par la concentration variable d'un autre élément dans la matrice et dont les raies interfèrent. C'est notamment le cas pour les raies du soufre à 542.5, 544.7, 546.6 nm, où les raies du Si et surtout Fe à proximité vont grandement interférer. Ainsi, la présence d'une matrice plus ou moins riche en fer va fortement complexifier l'étude du signal de cet élément.

2.4.3 Méthode de quantification des spectres LIBS ChemCam

Différentes approches sont possibles pour extraire et quantifier l'information chimique contenue dans des spectres LIBS. L'une de ces méthodes se fait sans étalonnage externe (Calibration-Free LIBS) et la composition est directement calculée à partir du spectre en supposant que le plasma est optiquement fin et qu'un Équilibre Thermodynamique Local soit vérifié (e.g., Ciucci *et al.*, 1999). Ce dernier implique que l'énergie du plasma se trouve uniformément répartie entre les particules, et qu'une température commune existe entre ces particules (électrons, ions et atomes). Pour un plasma dans cet état d'équilibre homogène et optiquement fin, et pour une ablation stœchiométrique l'utilisation des lois de distribution de Boltzmann-Maxwell et de Saha-Eggert permet de relier l'intensité d'émission d'une raie à la concentration de cet élément (Cristoforetti *et al.*, 2010; Cremers et Radziemski, 2013).

Cependant, les paramètres du plasma ne peuvent être suffisamment contraints avec ChemCam (Wiens *et al.*, 2013) et une autre approche est utilisée, qui implique de passer par des standards externes. Pour les éléments majeurs, celle-ci se fait *via* la différenciation des spectres par deux méthodes multivariées, c'est-à-dire reposant sur l'information contenue dans une multitude de raies d'émission liées à l'élément considéré. Ces deux méthodes permettent de traiter simultanément une large quantité de données en réduisant la complexité des spectres et d'en extraire les informations importantes. L'utilisation de ces techniques permet également de réduire les effets de matrice. Une Analyse en Composante Indépendante (ICA; Forni *et al.*, 2013) et une régression des moindres carrés partiels (PLS; Clegg *et al.*, 2009, 2017; Anderson *et al.*, 2017b) sont utilisées pour les éléments majeurs. Ces méthodes permettent d'obtenir des courbes d'étalonnage construites à partir d'un ensemble d'échantillons de calibration dont les compositions sont bien contraintes. En comparant les résultats obtenus par les méthodes de classification à ces standards de référence, il est possible de prédire la composition chimique d'un échantillon inconnu. Finalement les prédictions des deux modèles ICA et PLS vont être moyennées (de manière parfois pondérée suivant l'élément considéré), et ce modèle final correspond au modèle MOC (*Multivariate Oxide Composition*) précédemment cité.

Pour quantifier les éléments mineurs et traces, des standards externes sont également employés. À la différence des éléments majeurs, des techniques univariées sont utilisées, c'est-à-dire utilisant seulement quelques raies ou une unique raie spécifique à l'élément, car pour ces éléments elles sont généralement de faible intensité et peu nombreuses. Les méthodes univariées ont cependant le désavantage d'être plus sensibles aux effets de matrice chimique et aux effets d'auto-absorption par les éléments à faible niveau d'énergie (Clegg *et al.*, 2009).
2.4.3.1 Base de calibration

La méthode de quantification des spectres ChemCam repose sur l'élaboration de courbes de calibration incorporant un grand nombre d'échantillons de matrices différentes. Le jeu de données originel a été bâti à partir de 66 échantillons de poudres pressées analysés sous atmosphère martienne avec l'instrument de vol avant le lancement (Wiens et al., 2013). Cependant, ce premier ensemble d'échantillons n'était pas assez représentatif de la diversité des compositions chimiques rencontrées à Gale, ce qui ne permettait pas une quantification robuste pour des compositions s'éloignant de la moyenne crustale (Clegg et al., 2009; Anderson et al., 2017b). Le modèle n'était par exemple pas adéquat pour des compositions riches en feldspaths alcalins. Ces phases minérales n'étaient pas attendues en si grande abondance dans le cratère Gale par comparaison avec les autres sites d'atterrissages martiens (Sautter et al., 2014), et le silicium était significativement surestimé. De la même façon, la composition extrême de certains échantillons comme les veines de sulfates de calcium ou les météorites de fer était mal contrainte. Ce jeu de standards a donc été étendu à 408 échantillons au cours de la mission (Clegg et al., 2017). Celuici se compose notamment de différentes roches sédimentaires d'origines basaltiques mélangées à des produits d'altération comme des argiles, des carbonates ou des sulfates. Des roches ignées sont également incluses dans les références, correspondant aux roches des séries magmatiques alcalines et subalcalines. Finalement, quelques phénocristaux tels que des olivines, des oxydes de manganèse, des feldspaths, et des pyroxènes sont également inclus dans cette base de calibration. Avant l'analyse LIBS en laboratoire, ces échantillons ont été broyés et compactés afin d'assurer leur homogénéité à l'échelle du faisceau laser. Ce nouvel ensemble d'échantillons de référence a permis de considérablement enrichir la diversité de compositions dans la base de calibration et d'obtenir une quantification plus rigoureuse.

2.4.3.2 Méthode de quantification univariée

La quantification à partir d'une méthode univariée nécessite que la raie d'émission choisie ne soit pas sujette à des effets d'absorption et que les interférences avec les autres éléments soient minimum. Il est également nécessaire que le signal soit représentatif de la concentration de l'élément dans le plasma.

Une fois le spectre traité et normalisé, la méthode consiste à relier l'aire d'un pic d'émission à l'abondance de l'élément considéré. L'aire de raie peut être calculée en fittant une fonction Voigt qui permet de modéliser au mieux le signal (e.g., Ollila *et al.*, 2014; Payre, 2017). La présence de raies d'émission "parasites" proches de la raie d'intérêt nécessite alors une déconvolution du signal et l'utilisation de plusieurs fonctions, sans quoi il est possible que l'aire soit surestimée ou sous-estimée (e.g., Figure 2.10). Une fois la contribution indésirable soustraite, l'aire du signal de l'élément considéré est comparée à une courbe d'étalonnage. Cette courbe de calibration est construite en déterminant les aires de pic d'un ensemble d'échantillons de compositions variées. Cette base de donnée interne correspond généralement à la base de calibration ChemCam utilisée pour la quantification des éléments majeurs (Wiens *et al.*, 2013; Clegg *et al.*, 2017) mais peut faire intervenir d'autres échantillons plus diversifiés en composition (e.g., Meslin *et al.*, 2016).



FIGURE 2.10 – Exemple de déconvolution du signal pour estimer l'aire de la raie du lithium à 671 nm (courbe verte) de la cible Coronation. Les courbes bleues correspondent à l'émission du Si et du Ca à proximité dont il est nécessaire de supprimer les contributions (d'après Payre, 2017).

2.4.3.3 Méthode de quantification : ICA

La première méthode multivariée utilisée pour la quantification des éléments majeurs est l'Analyse en Composante Indépendante (ou ICA pour Independant Component Analysis; Comon, 1990; Souloumiac et Cardoso, 1991; Cardoso et Souloumiac, 1993; Forni et al., 2013). C'est une méthode de séparation des sources en aveugle. Elle vise à récupérer les signaux purs et indépendants statistiquement dans un signal composé de plusieurs sources. En spectroscopie, un spectre d'émission peut être considéré comme une combinaison linéaire de spectres simples correspondant à des pôles purs. A partir des données martiennes, 10 composantes indépendantes ont été extraites (Forni et al., 2013) grâce à l'algorithme JADE (Joint Approximate Diagonalization of Eigenmatrices; Cardoso et Souloumiac, 1993; Cardoso, 1997). Ici, ces composantes indépendantes correspondent aux éléments chimiques (ou à une combinaison d'éléments chimiques): Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, H et Li (Figure 2.11). Les spectres que l'on cherche à quantifier sont plus ou moins corrélés avec ces composantes indépendantes et ce degré de corrélation se traduit sous la forme d'un score ICA. Il correspond au calcul du coefficient de corrélation (coefficient de Pearson) entre le spectre inconnu et ces composantes indépendantes, ce qui permet de traduire le poids de chaque composante dans le spectre. Ces coefficients permettent de différencier les spectres entre eux, élément par élément et donc de définir des groupes d'appartenance. Ce n'est pas directement une méthode quantitative mais elle permet d'observer des tendances. Les scores ICA sont généralement utilisés dans un but de classification mais une comparaison entre ces scores et les résultats obtenus sur une base de calibration conséquente permet de réaliser une quantification absolue via un modèle de régression. Seuls les éléments Li et H ne sont pas encore utilisés à des fins de quantification, mais les scores ICA de ces éléments peuvent être utilisés de manière relative entre différentes cibles.

Comme cité précédemment, les spectres traités par cette méthode sont normalisés de deux manières différentes suivant l'élément considéré. Pour quantifier les éléments Si, Fe, Mg et Ca, les spectres sont normalisés par l'intensité totale obtenue sur l'ensemble des domaines spectraux des trois spectromètres (citée comme "Norm1" dans Clegg *et al.*, 2017 car la somme de l'ensemble des pixels normalisés est égale à 1). En revanche, pour les éléments Ti, Al, Na et K, H et Li chaque pixel du spectre pour l'un des trois spectromètres donnés est divisé par l'intensité totale du spectromètre correspondant (citée comme "Norm3" dans Clegg *et al.*, 2017 car la somme de l'ensemble des pixels normalisés des 3 spectromètres est égale à 3). Le choix de la normalisation a été réalisé suivant la méthode qui donne les meilleures performances.



FIGURE 2.11 – Composantes indépendantes utilisées par la méthode ICA pour la quantification des spectres ChemCam (intensité arbitraire).

2.4.3.4 Méthode de quantification : PLS

La seconde méthode utilisée pour quantifier les spectres ChemCam utilise une régression des moindres carrés partiels (ou PLS, Partial Least Squares; Clegg et al., 2009, 2017; Anderson et al., 2017b). L'analyse PLS implique de générer un modèle de régression qui corrèle deux matrices, l'une contenant les intensités d'un groupe de spectres (ou un ensemble de longueurs d'onde spécifiquement sélectionnées), et l'autre contenant la composition chimique. Le modèle PLS est fortement dépendant du jeu de données sur lequel celui-ci a été construit, et peut être imprécis sur des compositions inhabituelles (Clegg et al., 2017). À la différence du modèle ICA, cette méthode était déjà utilisée dans le premier modèle développé pour la calibration des données de vol, bien qu'une PLS1 soit maintenant utilisée (l'analyse est faite élément par élément) et non plus une PLS2 (l'analyse est faite simultanément sur plusieurs éléments). De la même manière que le modèle ICA, ce modèle utilise différentes méthodes de normalisation suivant l'élément considéré. Cependant, la normalisation est ici également dépendante de la concentration de cet élément dans l'échantillon. Une procédure similaire sera utilisée par notre propre modèle de quantification du fer (cf. chapitre 4). En effet, pour améliorer les performances de la méthode, plusieurs sous-modèles PLS sont utilisés incorporant chacun des gammes de compositions spécifiques. À titre d'exemple, pour le fer, les sous-modèles Low, Medium et High travaillent à partir de groupes d'échantillons réduits de la base de calibration, incluant les concentrations respectivement équivalentes à 0-15, 5-25 et 15-100 wt.% FeO_T. La normalisation pour les deux premiers sous-modèles (Low, Medium) correspond à la Norm3, et à la Norm1 pour le modèle à haute concentration en fer. Pour un spectre inconnu à quantifier, une première estimation est donnée à partir de l'ensemble de la base de calibration (Norm1), puis cette première estimation est raffinée en utilisant les sous-modèles. Chaque sous-modèle, en raison de sa composition restreinte, est mieux à même de s'adapter aux effets de matrice (Anderson et al., 2017b; Clegg et al., 2017). Les meilleures performances de cette approche utilisant des sous-modèles avec des gammes de composition restreintes ont été confirmées grâce au calcul d'incertitude du modèle à partir de la RMSE, qui est détaillé dans la section suivante.

2.4.4 Incertitude et précision du modèle

Les modèles de quantification des données ChemCam, tels que le modèle MOC (Anderson *et al.*, 2017b; Clegg *et al.*, 2009, 2017) ou les méthodes univariées (e.g., Rapin, 2016; Payre *et al.*, 2017) peuvent

être décrits en termes de précision et d'exactitude (*accuracy*). Cette dernière est caractérisée à partir de la racine de l'erreur moyenne quadratique (RMSE : *Root Mean Square Error*) qui nous donne l'importance des écarts entre la prédiction d'une concentration et l'abondance vraie. La RMSE s'exprime suivant la relation :

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (d_i^2)}$$

Dans cette équation, d est défini par la différence entre la valeur d'un élément prédite et sa valeur réelle, et n correspond au nombre total d'échantillons dans le modèle. Plus la RMSE tend vers zéro et plus le modèle est considéré comme robuste. Par ailleurs, plus le nombre d'échantillons est important dans le calcul de la RMSE, et plus la confiance dans le résultat sera importante. La RMSE, en tant que mesure globale de l'exactitude, prend en compte à la fois le biais (justesse) et la variance (fidélité). L'exactitude est une donnée nécessaire pour permettre la comparaison avec les autres techniques analytiques du rover, comme APXS. La racine de l'erreur moyenne quadratique de prédiction (RMSEP : *Root Mean Square Error of Prediction*) peut également être utilisée. Elle se calcule de la même manière que la RMSE, mais la différence avec celle-ci réside dans le jeu de données employées. En effet, les échantillons utilisés correspondront pour la RMSEP à un jeu de données indépendants qui sert de test de prédiction, et qui n'a pas été utilisé pour construire le modèle. L'exactitude du modèle MOC (RMSEP) pour un élément et pour une abondance donnés est calculée sur l'ensemble des échantillons possédant une concentration comprise dans une certaine fenêtre autour de cette concentration. La RMSEP du fer par exemple, pour une abondance X, est calculée à partir de tous les échantillons de la base de calibration possédant une composition X±10 wt.% FeO_T.

	SiO_2	TiO ₂	Al_2O_3	FeO_T	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Incertitude (RMSE, wt.%) ¹	5.04	0.14	4.02	5.28	1.39	2.56	1.09	0.67
Précision $(\sigma, \text{wt.\%})^2$	1.53	0.14	0.57	1.83	0.49	0.42	0.49	0.14

Tableau 2.2 – Exactitude et précision moyennes (à partir de 25 points d'observation) du modèle MOC pour la cible de calibration Shergottite du rover. ¹Clegg *et al.* (2017), ²Blaney *et al.* (2014); Wiens *et al.* (2020)

La précision de la méthode se définit par la répétabilité des abondances prédites. Elle se détermine par le calcul de l'écart-type des prédictions tir-à-tir à partir de cibles homogènes à l'échelle du faisceau LIBS. La précision peut être calculée à partir des cibles de calibration par exemple (Tableau 2.2), ou à partir de roches à grains fins telles que dans la formation de *Yellowknife Bay* sur Mars (Blaney *et al.*, 2014; Mangold *et al.*, 2015; Wiens *et al.*, 2020).

Les variations chimiques que l'on observe dans les données ChemCam sont généralement plus faibles que l'incertitude, mais plus importantes que la précision. Par conséquent, il est possible de considérer que les variations relatives sont réelles bien que la faible exactitude induise une erreur importante sur les valeurs vraies.

2.5 Conclusion

Bien que les instruments LIBS puissent souffrir d'effets de matrice importants, qui se répercutent sur les performances analytiques, les nombreux avantages dont ils bénéficient en font des techniques attrayantes pour des études géochimiques terrestres et extraterrestres. La méthode est en plein essor, notamment pour l'étude des différents corps du système solaire. Aujourd'hui plusieurs autres projets ou missions d'étude planétaire ont décidé d'embarquer des instruments LIBS, ce qui démontre le fort intérêt de la communauté scientifique pour la méthode. En effet, la NASA a financé un programme d'étude de la surface et de l'atmosphère de Vénus par LIBS et RAMAN (SAGE; Clegg et al., 2014). Cependant, ce projet n'a malheureusement pas dépassé la phase A du développement (Concept and Technology Development). Autrement, bien qu'il ne soit pas parvenu à se poser à la surface de la Lune, le rover lunaire Chandrayaan-2 de l'agence spatiale indienne (ISRO) était équipé d'un instrument LIBS (Laxmiprasad et al., 2020). Le rover européen ExoMars dans sa phase initiale de développement devait également porter un instrument LIBS-RAMAN (Winnendael et al., 2005) à la surface de Mars, mais le projet fut finalement abandonné. En 2020, les agences spatiales chinoise et américaine ont programmé d'envoyer deux autres rovers à la surface de Mars, tous deux équipés d'instruments LIBS. L'instrument MarsCode à bord de Tianwen-1 (ou HX-1; Ren et al., 2018) et SuperCam embarqué à bord de Perseverance combinant LIBS, Raman et Infrarouge (Mars2020; Wiens et al., 2017) sont actuellement en phase de croisière vers Mars. SuperCam bénéficie de l'héritage technologique direct de l'instrument ChemCam. Ces deux nouveaux rovers devraient porter à trois le nombre d'instruments LIBS présents à la surface de la planète.

Bien que ChemCam soit actif depuis maintenant plus de 8 ans, aujourd'hui encore, un important travail de calibration et d'étude de laboratoire de cas analogues sont nécessaires pour interpréter ses données, ce qui en illustre la complexité. La quantification des éléments chimiques à partir des données ChemCam est toujours en développement pour certains éléments. Par exemple, des méthodes pour la quantification du soufre sont en préparation (Clegg *et al.*, 2018, 2019; Rapin *et al.*, 2019). Outre les éléments actuellement non quantifiés, la méthode MOC de quantification peut encore être défaillante et améliorée pour certaines compositions inhabituelles et/ou extrêmes (e.g., météorites de fer ou certaines phases pures, cf. Chapitre 4).



Chapitre 3

Étude des sols avec ChemCam

3.1 Objectifs de l'étude

Les sols martiens correspondent à l'accumulation de sédiments meubles provenant de sources diverses. Ils se forment à partir de larges zones d'érosion de la croûte et reflètent par conséquent une composition chimique moyenne à grande échelle. Cette propriété a été utilisée pour estimer une composition chimique de la croûte martienne à partir des sols et de la poussière (Taylor et McLennan, 2009; McSween et al., 2009). Du fait de ce mélange à grande échelle, caractériser les produits secondaires présents dans ces sédiments peut nous renseigner sur des épisodes d'altération majeurs passés à la surface de Mars. De plus, par leur faible granulométrie et leurs grandes surfaces réactives en comparaison des roches, les sols sont particulièrement efficaces pour enregistrer des processus d'altération aqueux durant la pédogenèse (McSween et al., 2010). Les instruments orbitaux sensibles aux informations minéralogiques et chimiques ne sont pas les plus performants pour l'étude des milieux granulaires du fait de la complexité d'interprétation des mélanges sol-roche (e.g., Karunatillake et al., 2006). En revanche, les instruments in situ, et notamment ChemCam par sa fine résolution d'analyse, sont particulièrement adaptés pour caractériser les particules des sols. ChemCam permet d'observer des tendances de compositions lorsque le nombre de tirs est conséquent, à la différence d'APXS, qui ne permet d'obtenir qu'une composition moyenne de la cible. Pour les sols grossiers, il permet pour la première fois des analyses in situ très précises, presque grain à grain. ChemCam a montré que si la composition chimique globale des sols de Gale était sensiblement similaire aux autres sites d'analyse in situ disséminés sur Mars (e.g., Meslin et al., 2013; Cousin et al., 2015), des variations locales et des signatures particulières sont présentes, attribuées à des mélanges de grains de compositions chimiques et de tailles différentes (cf. Chapitre 1.4.4).

Cependant, ChemCam représente la première utilisation de la technique LIBS sur une autre planète, et l'interprétation de ses données dans les sols est compliquée dans l'environnement martien en raison de cette grande diversité de tailles des particules combinée à l'état physique inconnu (i.e., le type de mélange) de certains de ses constituants, en particulier celui de la composante amorphe. Cette dernière correspond à une fraction non ou insuffisamment cristallisée pour être identifiée par la méthode de diffraction des rayons X de CheMin. Des études ont été réalisées sur les performances du LIBS sur des cibles non indurées (voir par exemple l'étude synthétique de Harmon *et al.*, 2013), mais très peu en condition atmosphérique martienne (e.g., Rapin, 2016; Belgacem, 2016).

 $[\]leftarrow \text{Image d'illustration}: \text{Sols de } Rocknest \text{ observés par l'instrument MAHLI (sol 58). NASA/JPL-Caltech/MSSS}$

La première partie de cette étude se focalise sur des expériences instrumentales de laboratoire, tandis que la seconde partie concernera la mise en application de nos observations sur les données martiennes. Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'une soumission (actuellement en revue) pour publication dans la revue *Icarus*.

La partie expérimentale porte sur l'interaction du faisceau laser avec deux types de mélanges qui se produisent ou pourraient se produire dans les sols martiens. Cette étude a pour but de mieux comprendre l'influence de l'état physique des constituants des sols sur les mesures ChemCam et les instruments LIBS en général. La complexité de l'interaction laser-matière est difficile à modéliser car elle intègre de nombreux paramètres (transport des grains, dynamique du plasma, transferts radiatifs, paramètres physiques et chimiques de la cible...). Notre approche sera donc fondée sur des analyses en laboratoire d'échantillons analogues simples pour isoler et comprendre l'influence de certains paramètres, dans le but d'interpréter les données fournies par l'instrument martien.

Deux types de mélanges sont étudiés. Le premier type correspond à des mélanges mécaniques de deux populations de grains de compositions chimiques distinctes (Figure 3.1). Ces mélanges peuvent s'appliquer à deux populations de grains cristallins (e.g., les minéraux mafiques et felsiques identifiés par Meslin *et al.* (2013) et Cousin *et al.* (2015) dans les sols), mais également à une population de grains amorphes mêlés à des grains cristallins.



FIGURE 3.1 – Représentation schématique des deux types de mélanges analysés dans cette étude : mélanges mécaniques de deux populations de grains de compositions chimiques distinctes (gauche), et des grains présentant un vernis de surface (droite)

Le second type de mélanges considéré correspond à un matériau formant un vernis à la surface des grains, de composition distincte des grains eux-mêmes (Figure 3.1). Les contextes géologiques dans lesquels de tels mélanges pourraient se produire incluent la précipitation d'évaporites (e.g., sulfates) à partir d'une solution saturée pour laquelle les grains servent de noyaux de nucléations; des auréoles d'altération dues à des processus aqueux; ou encore des vernis formés par des particules fines de poussière qui adhèrent aux grains en raison de forces électrostatiques. Là encore, le revêtement à la surface des grains peut être de nature cristalline ou amorphe. L'effet de la poussière et de la présence de vernis sur les roches indurées a été étudié à des fins d'interprétation des données ChemCam (Graff *et al.*, 2011; Lanza *et al.*, 2015), mais pas dans le but de comprendre les propriétés des sols. Dans les sols naturels, plus complexes, les deux types de mélanges précédemment cités peuvent survenir simultanément, par exemple, dans le cas de mélanges entre des phases primaires, ces mêmes phases avec un revêtement d'altération, et des fragments dérivés du produit d'altération. Nous étudierons dans ce chapitre les deux types de mélanges de manière séparée, de façon à faciliter l'interprétation des résultats.

Bien que ce travail sur les milieux granulaires puisse s'appliquer plus largement que le contexte martien, cette problématique est particulièrement pertinente pour la composante amorphe présente dans les sols de Gale. En effet, si la caractérisation chimique de cette composante amorphe est nécessaire, il est également important de déterminer comment celle-ci est présente physiquement dans les sols, car c'est une étape vers une meilleure compréhension de son origine. Les phases amorphes des sols peuvent être originaires de processus primaires (e.g., verre volcanique ou d'impact) ou de processus secondaires (e.g., produits d'altération supergène ou hydrothermale; Certini et al., 2020). Elles pourraient être portées par la poussière éolienne qui recouvre les grains d'une fine pellicule de surface, ou bien former des particules discrètes de tailles plus grossières. La composition chimique estimée de la composante amorphe des différents sols martiens ne semblent pas pouvoir s'expliquer uniquement par un verre volcanique ou d'impact (Rampe et al., 2020a). D'autres phases minérales sont donc très probablement présentes, telles que des sulfates amorphes, de l'hisingérite (ou de la silice combinée à des oxydes de fer, e.g., ferrihydrite), de l'allophane et des nanophases d'oxydes de fer (Bish et al., 2013; Dehouck et al., 2014; Rampe et al., 2017). L'allophane a été proposée car elle permet de reproduire le diffractogramme de CheMin, mais il est vraisemblable qu'il s'agisse d'un substitut car la faible abondance en aluminium dans la composante amorphe n'est pas favorable à la présence d'une telle phase (ou uniquement à l'état de phase mineur). Contraindre ces phases amorphes permettrait d'obtenir des informations sur l'étendue de l'altération aqueuse dans ces sédiments. Par exemple, la présence quasi-exclusive de verres basaltiques, facilement altérables, témoignerait d'une activité de l'eau très limitée (Gislason et Eugster, 1987). Autrement, la présence de sulfates, d'allophane ou d'hisingérite témoignerait en revanche d'une implication de l'eau plus importante dans la formation des sols (Eggleton *et al.*, 1987).

Dans la seconde partie de cette étude, quelques applications de nos résultats de laboratoire aux sols martiens de *Rocknest* et *Bagnold* seront présentées, dans le but d'apporter des premiers éléments de réponse notamment sur les types de mélanges. Une attention particulière sera portée au signal d'hydrogène dans les sols, car il pourrait servir de marqueur des phases d'altération. Cependant, des études précédentes ont mis en évidence qu'il est fortement influencé par un effet de matrice physique entre roches et matières non indurées (Schröder *et al.*, 2015; Rapin, 2016), et donc potentiellement entre les différentes fractions granulométriques d'un sol.

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons plus particulièrement à la composition chimique de cette composante amorphe hydratée, pour essayer d'en déduire une minéralogie associée. Les études précédentes (e.g., Blake *et al.*, 2013; Dehouck *et al.*, 2014; Achilles *et al.*, 2017) se sont focalisées sur des bilans de masses, qui consistent à soustraire de la composition chimique globale mesurée par APXS la chimie des phases cristallines détectées par CheMin. Ici, nous utiliserons une approche originale et indépendante de ces deux instruments qui consiste à utiliser le signal d'hydrogène de ChemCam.

3.2 Préparation des échantillons de sols

Dans le cadre de cette étude, nous avons reproduit en laboratoire des mélanges simples correspondant aux deux types de mélanges cités précédemment, à savoir des mélanges mécaniques, et de grains recouverts d'un vernis (*coating*). Ces échantillons ont été réalisés pour plusieurs classes granulométriques, allant d'une taille inférieure jusqu'à une taille supérieure au faisceau laser ChemCam (~350-550 μ m; Maurice *et al.*, 2012; Chide *et al.*, 2019).

Bien qu'il s'agisse d'une simplification par rapport aux sols martiens naturels, nous avons préparé uniquement des mélanges binaires afin de faciliter l'interprétation des données. Un même échantillon de référence a été utilisé dans les deux types de mélanges (mécanique et revêtement). Il s'agit du simulant de régolithe lunaire développé par le Johnson Space Center (NASA, Houston) JSC-1A (Hill et al., 2007), qui sera appelé JSC-L par la suite. Cet analogue lunaire provient de la même source que l'analogue lunaire JSC-1 (McKay et al., 1994), aujourd'hui épuisé. Ce matériau basaltique, riche en verre volcanique peu altéré ($\sim 49.3 \text{ wt.\%}$), est composé de cendres volcaniques provenant d'un dépôt pyroclastique, situé dans le champ volcanique de San Francisco, au nord de l'Arizona. La distribution des tailles de grains (< 1mm) reproduit approximativement celle du régolithe lunaire, et moins de 1% de phénocristaux y ont été observés. Les plagioclases (An₆₄-An₇₂, \sim 38.8 wt.%) et les olivines (Fo₆₉-Fo₈₅, \sim 9 wt.%) sont les deux autres phases majeures après le verre. Les phases accessoires (< 1 wt.%) incluent du quartz, des apatites, des spinelles riches en chrome, des oxydes de fer et de titane, des sulfures et des argiles (Hill et al., 2007). Cet analogue lunaire ne correspond pas à la composition des sols de Mars et du cratère de Gale (voir Tableau 3.1), en particulier en ce qui concerne les teneurs en FeO_T, Al₂O₃, et Na₂O, mais il constitue un excellent matériel basaltique pauvre en espèces volatiles pour nos analogues de sol, en raison de sa composition homogène et de son faible niveau d'altération. Ce simulant lunaire a été caractérisé chimiquement aussi bien sur sa fraction globale que sa fraction fine, c'est à dire $<20 \ \mu m$ (Hill et al., 2007). Les résultats sont sensiblement similaires entre la fraction bulk et $<20 \ \mu m$ (Tableau 3.1). Les différences sont en moyenne bien inférieures à l'incertitude des mesures de ChemCam, et inférieures ou du même ordre de grandeur que la précision (Clegg et al., 2017). Ainsi, nous considérerons dans un premier temps que la composition chimique ne varie pas significativement avec la granulométrie.

3.2.1 Les mélanges mécaniques

Les mélanges mécaniques ont été préparés à partir de la poudre de JSC-L, avec deux autres matériaux différents contenant des substances volatiles. Le premier est le simulant de régolithe martien JSC Mars-1 (Allen *et al.*, 1998), qui sera appelé JSC-M par la suite. Ce simulant a été beaucoup utilisé en laboratoire car il est un bon analogue spectral des régions claires de la surface de Mars du fait de sa concentration importante en oxydes de fer (Allen *et al.*, 1998; Morris *et al.*, 2001). Ces grains basaltiques sont composés de cendres altérées à basse température provenant du cône volcanique Pu'u Nene sur le Mauna Kea, à Hawaï. De la même manière que l'analogue lunaire, ce simulant martien se compose essentiellement de phases dont le diamètre est inférieur au millimètre. Ces grains sont principalement amorphes incluant palagonite, ferrihydrite et allophane. Ces mêmes phases sont des candidats potentiels pour la composante amorphe des sols martiens (Bish *et al.*, 2013; Dehouck *et al.*, 2014). Les phases minérales présentes dans le JSC-M comprennent également des feldspaths de type anorthite, de la magnétite riche en Ti, et en moindre abondance, des pyroxènes et de l'olivine.

Pour les besoins de cette étude, la composition chimique de la fraction fine ($<45 \ \mu$ m) a été analysée par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif par ablation laser (LA-ICP-MS) sur 8 points d'analyse avec un faisceau de ~60 μ m (Tableau 3.1). Cette fraction montre plus de divergence avec la composition globale du JSC-M que la fraction fine du JSC-L et son *bulk*. Cela implique que le tamisage du JSC-M sélectionne préférentiellement certaines phases minérales, ce qui se reflète par un léger changement de la composition chimique. Néanmoins, les tendances restent les mêmes, c'est-à-dire que quelle que soit la fraction ($<45 \ \mu$ m ou *bulk*), le JSC-M est enrichi en TiO₂, Al₂O₃, FeO_T, MnO et appauvri en SiO₂, MgO, CaO, K₂O, Na₂O par rapport au JSC-L. Par ailleurs, en comparaison avec les sols fins de *Gale*, le simulant martien montre des différences particulièrement importantes en TiO₂, Al₂O₃ et MgO.

	JSC-1 simulant martien («bulk») ¹	JSC-1 simulant martien («bulk» sans volatils) ¹	Fine JSC-1 simulant martien (< 45µm)	JSC-1A simulant lunaire («bulk») ²	Fine JSC-1A simulant lunaire (< 20µm) ²	Sols Gale, Aeolis Palus (ChemCam) ³	Moyenne sols martiens ⁴
SiO ₂	34.5	43.5	39.00	46.2	47.2	42.00	45.41
TiO ₂	3.0	3.8	4.56	1.85	1.81	0.86	0.9
Al_2O_3	18.5	23.3	26.06	17.1	17.9	8.50	9.71
Cr_2O_3	65.0	7			5	8 1 7.9	0.36
$\rm FeO_T$	11.14	14.0	16.53	11.2	10.3	18.40	16.73
MnO	0.2	0.3	0.43	0.19	0.17	-	0.33
MgO	2.7	3.4	1.34	6.87	5.93	7.70	8.35
CaO	4.9	6.2	8.09	9.43	10.5	7.30	6.37
Na_2O	1.9	2.4	0.95	3.33	3.53	1.86	2.73
K ₂ O	0.5	0.6	0.42	0.85	0.82	0.23	0.44
P_2O_5	0.7	0.9	0.61	0.62	0.71	(72)	0.83
SO ₃	82	2	8 4 7.	- -	<u> </u>	1233	6.16
Cl	-	-		-	-		0.68
Total	77.94	98.4	97.99	97.64	98.87	86.85	99

Tableau 3.1 – Compositions des éléments chimiques majeurs pour l'analogue martien JSC-1 (JSC-M) : fraction *bulk* avec et sans éléments volatils (¹ d'après Allen *et al.*, 1998) et fraction tamisée inférieure à 45 μ m. La composition chimique de l'analogue de régolithe lunaire JSC-1A (JSC-L) *bulk* et de la fraction tamisée inférieure à 20 μ m est également représentée (² d'après Hill *et al.*, 2007), ainsi que la composition moyenne d'après ChemCam des sols *Aeolis Palus* de *Gale* (³ d'après Lasue *et al.*, 2018). Ces derniers ont une somme d'oxydes totale faible car le soufre, très présent dans les sols, et l'eau ne sont pas quantifiés par ChemCam. Enfin, la composition moyenne des sols de Mars est présentée (⁴ d'après Taylor et McLennan, 2009).

Le JSC-M est également beaucoup plus altéré que le JSC-L et contient une teneur en éléments volatils plus élevée. Le chauffage de l'échantillon *bulk* des deux simulants pendant une demi-heure à 200°C avec une thermo-balance montre ~11 wt.% d'éléments libérés dans le JSC-M contre ~1.4 wt.% dans le JSC-L. Ces résultats sont cohérents avec la littérature. Peters *et al.* (2008) enregistrent 17.3 wt.% d'élément volatils dans le JSC-M (principalement H₂O, SO₂ et Cl), mais en chauffant à plus haute température (950°C).

Pour les besoins des expériences, les deux analogues lunaires et martiens ont été tamisés séparément afin de produire quatre classes granulométriques de grains différentes à la fois plus petites et plus grandes que le faisceau laser ChemCam. Nous avons choisi volontairement une taille de grain très inférieure à celle du faisceau laser (350-550 μ m; Maurice *et al.*, 2012) simulant des sols à grains très fins (<45 μ m), ainsi qu'une taille plus grande, mais toujours inférieure au faisceau, correspondant à des sables fins : 125-250 μ m. Nous avons également choisi une taille de grains voisine de celle du faisceau, comprise entre 250 et 500 μ m (sable intermédiaire). Pour simuler les sols grossiers (supérieurs à la taille du faisceau), des grains de 0.5 à 1 mm sont utilisés (sable grossier). Pour chaque fraction granulométrique, les deux simulants sont ensuite mélangés, en concentrations variables, avec des abondances de JSC-M de 0, 1.5, 5, 15, 25, 50 et 100 wt.% (voir résumé des échantillons en Annexe B.1, et illustration de mélange en Figure 3.2).

Des mélanges mécaniques supplémentaires ont été préparés en utilisant le JSC-L et du sulfate de magnésium. Les mêmes concentrations que les mélanges JSC-L et JSC-M mentionnés ci-dessus ont été utilisées, mais avec une seule gamme de tailles de particules (250-500 μ m de diamètre). Cette série plus restreinte en terme de granulométrie a été réalisée pour permettre une comparaison directe avec le second type de mélanges : les grains avec revêtement de surface, discuté plus tard. Le sulfate de magnésium utilisé dans l'expérience (procurée chez Sigma-Aldrich) correspond originellement à une poudre de kiesérite, qui est un minéral monohydraté et qui contient nominalement $\sim 13 \text{ wt.}\% \text{ H}_2\text{O}$. Toutefois, l'analyse par thermobalance montre que la poudre de sulfate de magnésium utilisée dans nos expériences contient au moins 31 wt.% de substances volatiles dans les conditions ambiantes, c'est-à-dire avant son introduction dans la chambre martienne. L'hydratation du sulfate de magnésium résulte du protocole expérimental que nous avons dû développer pour simuler un revêtement de surface (cf. section 3.2.2). En effet, la poudre de kiesérite a été mise en solution, précipitée, broyée à l'aide d'un mortier en agate, puis finalement tamisée afin d'arriver à un matériau obtenu dans des conditions similaires aux revêtements de surface abordés plus loin. Placé dans la chambre martienne sous vide à 10^{-3} mbar, le produit final de ce protocole a libéré la même quantité d'espèces volatiles (30.6 wt.%) que la poudre chauffée, comme le montre la pesée précise de l'échantillon avant et après son exposition au vide.

Comme indiqué ci-dessus, des phases amorphes primaire (verre) et secondaire (allophane, ferrihydrite) sont présentes dans nos mélanges. Cependant, notre but n'était pas d'essayer de reproduire précisément la composition des sols martiens, qui ne sont pas bien contraints. En outre, la nature cristalline ou amorphe des constituants des échantillons n'a pas d'importance au 1^{er} ordre pour nos analyses LIBS, qui sont principalement sensibles à la chimie, et non à la minéralogie.



FIGURE 3.2 – Échantillons de mélanges mécaniques dans la chambre martienne pendant les analyses LIBS. Le diamètre de chaque tube est de ~ 15 mm.

3.2.2 Grains avec vernis de surface

Les grains avec une pellicule superficielle de composition chimique différente ont été simulés de deux manières différentes. Tout d'abord, les grains basaltiques de JSC-L ont été recouverts de poudre d'hématite (Fe₂O₃) très fine (< 5 μ m). De la même manière que la poussière recouvre les roches martiennes, ces particules d'hématite ont adhéré aux grains basaltiques en raison de leur très fine taille. Cette technique a cependant l'inconvénient de produire parfois une couverture de revêtement non-homogène entre les grains, à moins que la saturation en hématite ne soit atteinte (i.e., qu'un résidu d'hématite non adhéré est obtenu après mélange). Une seule concentration de 5 wt.% d'hématite a été utilisée, avec des grains de JSC-L d'une taille comprise entre 0.5 et 1 mm. D'autres concentrations, inférieures et supérieures à 5 wt.% pour l'hématite, ont donné respectivement une couverture de revêtement très hétérogène ou des résidus d'hématite non adhérés aux grains importants.

La seconde méthode permet un meilleur contrôle du matériau déposé et sera la méthode principalement retenue et la plus développée aux différents échantillons. Cette technique consiste à précipiter différentes concentrations de sulfate de magnésium à la surface des grains de JSC-L à partir d'une solution aqueuse. Tout d'abord, la kiesérite a été dissoute dans 10 ml d'eau distillée. Ensuite, la saturation en sulfate de la solution est réalisée en chauffant la solution dans un four à 90°C pendant plusieurs heures, jusqu'à son évaporation complète. Afin d'éviter au maximum la précipitation du sulfate de magnésium sur les bords du récipient, un verre de montre (tapissé de grains) est utilisé pour minimiser la surface de contact. Trois classes granulométriques de grains sont également utilisées comme substrat servant à la nucléation du sulfate de magnésium : 125-250; 250-500 et 500-1000 μ m. À la différence des mélanges mécaniques, la fraction la plus fine (< 45 μ m) n'a pas été utilisée, car la réduction de la porosité intergrains ne permet plus une circulation efficace du fluide et conduit à former des dépôts très inhomogènes. Une première série d'échantillons comprenant des concentrations de 1.5, 5 et 15 wt. % de sulfate de magnésium précipitée à la surface des grains de taille 250-500 μ m a été réalisée (e.g., Figure 3.3). Les proportions massiques sont exprimées ici par rapport au poids de l'échantillon final incluant JSC-L et sulfate, et en utilisant l'hydratation de la kiesérite comme référence pour le sulfate. Nous verrons par la suite que, quelle que soit la concentration de sulfate utilisée pour une granulométrie donnée, les résultats et conclusions sont identiques. Par conséquent, étant donné que le protocole expérimental est délicat et chronophage, seules des concentrations de 1.5 et 15 wt.% de sulfate de magnésium ont été utilisées pour les granulométries 125-250 et 500-1000 $\mu \mathrm{m}.$



FIGURE 3.3 – Images acquises avec une loupe binoculaire (Leica S8 APO) pour a) des grains de JSC-L sans vernis (0.5-1 mm). Ces mêmes grains de JSC-L avec b) 1.5 wt.%, c) 15 wt.% de sulfate de magnésium, et d) 5 wt.% d'hématite.

Les taux de recouvrement des grains de JSC-L par le sulfate de magnésium ou l'hématite ont été estimés par imagerie. Les images ont été acquises avec un stéréo-microscope Leica S8 APO montrant des grains choisis au hasard (au moins 2 images incluant plusieurs dizaines de grains par image) pour chaque échantillon. Chaque pixel de l'image est ensuite filtré en fonction de ses composantes rouge, verte et bleue (Figure 3.4). Un grain de JSC-L témoin (sans dépôt de sulfate ou d'hématite) sert à identifier la couleur RVB de référence des surfaces non couvertes. Une fois le fond de l'image soustrait, le ratio entre le nombre de pixels appartenant aux grains et le nombre de pixels appartenant aux dépôts permet d'estimer un taux de couverture moyen des grains. Ces taux de couverture moyens pour chaque concentration de sulfate et chaque taille de grain sont donnés dans le Tableau 3.2. À titre d'exemple, pour 1.5 wt.% de dépôts de sulfate, moins de la moitié ($\sim 40\%$) de la surface des grains est en moyenne recouverte. En revanche, pour 15 wt.% de sulfate utilisé, le taux de couverture atteint \sim 70-80%. Un ordre de grandeur de l'épaisseur des revêtements de sulfate (pour le mélange 15 wt.% MgSO₄·nH₂O) a été estimé en mesurant, grâce à un microscope confocal, différents plans de mise au point entre la surface du grain basaltique et la surface du dépôt de sulfate. L'épaisseur estimée du dépôt est comprise entre 5 et 15 μ m pour cette concentration de sulfate. Cette estimation n'est qu'approximative, car l'épaisseur du revêtement n'est probablement pas homogène sur tout le grain, et est susceptible de varier entre différents grains, mais nous verrons lors de la discussion des résultats que cette épaisseur, et la profondeur d'ablation LIBS qui en découle est cohérente avec la littérature.



FIGURE 3.4 – Exemple du traitement des images permettant d'estimer le taux de couverture moyen des grains avec a) image sans correction, b) image dont le fond est soustrait de l'image (en bleu), c) les surfaces non couvertes de sulfates (en vert) identifiées à l'aide de grains de JSC-L témoins (à droite de l'image). Le ratio des pixels couvert/non-couvert permet de déterminer un taux de couverture moyen.

	Mg-sulfate	Mg-sulfate	Mg-sulfate	Hématite
	(1.5 wt. %)	(5 wt. %)	(15 wt. %)	(5 wt. %)
125-250 μm	39.21		69.16	-
$250\text{-}500~\mu\mathrm{m}$	38.20	55.91	75.11	-
0.5-1 mm	37.06	-	79.33	97.89

Tableau 3.2 – Taux de couverture moyen (en % de surface) à la surface des grains de JSC-L suivant leur granulométrie et la quantité de sulfate de magnésium ou d'hématite utilisée dans l'expérience.

3.3 Acquisition, traitement des données et méthode ICA

Les mesures LIBS ont été effectuées avec la réplique de l'instrument ChemCam de laboratoire et la chambre martienne de l'IRAP décrites dans le chapitre 2 (section 2.2). Cette configuration expérimentale nous a permis de réaliser des expériences dans un environnement martien simulé, avec une fréquence de tirs laser de 1 Hz (contre 3 Hz pour les acquisitions martiennes standards). Cette diminution de la fréquence a été réalisée de manière à laisser suffisamment de temps aux grains déplacés pour se stabiliser entre chaque tir laser, et minimiser les phénomènes d'écrantage par les particules en suspension. Les échantillons se trouvaient à une distance de 1.8 m de la source laser (similaire à la distance des cibles d'étalonnage du rover) qui correspond à une largeur de faisceau laser de $425\pm25 \ \mu m$ sur la cible (Chide *et al.*, 2019). Cinq points d'observation ont été acquis par échantillon. Les premières séries d'analyses ont été effectuées avec seulement 10 tirs laser pour les mélanges mécaniques entre le JSC-L et le JSC-M (granulométrie de 0.5-1 mm), dans un souci d'éviter de traverser la poudre et de sonder le fond du récipient. Après analyses des premiers résultats, cette précaution n'est pas apparue nécessaire, et tous les autres échantillons ont été analysés avec 30 tirs laser par point d'observation (typique des mesures martiennes de ChemCam), correspondant à 150 spectres par échantillon.

Le traitement des spectres LIBS a été effectué de la même manière que pour les spectres recueillis par ChemCam sur Mars (Wiens et al., 2013) et également décrit dans le chapitre 2, section 2.3. De manière similaire à la méthode de quantification ChemCam (Clegg et al., 2017; Anderson et al., 2017b), le type de normalisation est dépendant de l'élément chimique considéré. Dans notre étude, chaque spectre acquis sur une cible géologique a été normalisé par l'une des trois façons suivantes. Pour les éléments Fe, et Mg, chaque longueur d'onde a été divisée par l'écart-type de l'intensité totale de l'ensemble du spectre. Pour les éléments Si et Ca, chaque longueur d'onde a été divisée par l'émission totale obtenue sur les trois spectromètres séparément. Finalement, pour les éléments Ti, Al, Na, et K et H, chaque longueur d'onde appartenant aux trois domaines spectraux a été divisée par l'écart type de l'intensité d'émission obtenue sur les trois spectromètres séparément. Les méthodes de normalisation par spectromètres de manière distinguée permettent de donner plus d'importance à un certain domaine spectral. La normalisation à l'écart type par rapport à l'intensité totale permet en principe d'améliorer l'importance relative d'un faible signal dans le spectre. Le choix du type de normalisation est réalisé de manière empirique afin d'obtenir les scores ICA (voir paragraphe suivant) les plus discriminants possible entre nos différents pôles purs. Ce choix est réalisé par élément en considérant la normalisation donnant le meilleur R^2 entre les scores ICA et la proportion de mélange sur une série de mélanges donnée (toutes granulométries et concentrations de mélange confondues).

La méthode MOC de quantification des éléments majeurs des données martiennes utilise des courbes de calibration réalisées avec la réplique de l'instrument ChemCam du LANL (Clegg *et al.*, 2017). Par conséquent, cette méthode de quantification ne peut être appliquée dans notre étude en raison de la différence de fonction instrumentale des spectromètres entre le modèle du LANL (ou du modèle de vol) et la réplique ChemCam de l'IRAP. Cette différence est principalement liée à la présence du miroir de repliement et aux fenêtres des chambres climatique et martienne. Comme l'étalonnage a été développé pour le modèle de vol uniquement, nous ne sommes pas en mesure de quantifier facilement les données acquises avec notre suite instrumentale. Nous avons donc utilisé uniquement l'analyse en composantes indépendantes ICA (Forni *et al.*, 2013), qui peut être utilisée pour des analyses qualitatives. Les détails sur la méthode ICA sont donnés dans le chapitre 2 (section 2.4). Les scores ICA obtenus par cette méthode sont liés aux compositions chimiques (il sera montré dans la section suivante que le comportement des scores ICA est cohérent avec les concentrations dans le cadre de ces expériences), et les tendances des scores ICA reflètent des changements chimiques, qui peuvent éventuellement être interprétés comme des variations minéralogiques.

Les scores ICA des éléments SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, FeO_T, MgO, CaO, Na₂O, K₂O et H sont utilisés dans cette étude. Par ailleurs, ce travail est également l'occasion de tester un autre élément, particulièrement présent dans les sols de Mars. Il s'agit du soufre, qu'il est important de prendre en compte lors de l'étude des processus d'altération aqueuse sur Mars. Cependant, le soufre est difficile à détecter avec ChemCam, car il ne possède que quelques raies d'émission dans le domaine spectral couvert par les trois spectromètres, qui sont de surcroît de faible intensité. De plus, la présence de pics d'émission de Fe à proximité (e.g., 542.5, 544.7, 546.6 nm) de ceux du soufre peut créer des interférences. Dans cette étude, nous avons testé de manière "opportuniste" une méthode de corrélation entre un spectre de soufre "pur" et nos échantillons afin de tester les raies de cet élément comme un marqueur géochimique potentiel des phases soufrées. Nous avons donc extrait les trois pics de soufre les plus intenses à 543.2, 545.5 et 547.5 nm des spectres de sulfate de magnésium pur obtenus en laboratoire, et créé un spectre artificiel de soufre (Figure 3.5). De la même manière que les composantes ICA, un facteur de corrélation de Pearson a ensuite été calculé entre le spectre de soufre empirique et les différents spectres de mélanges expérimentaux. Il s'agit ici de tester la faisabilité de la détection du soufre par cette approche très simple, mais d'autres méthodes de quantification du soufre sont actuellement en cours d'élaboration pour être appliquées aux données martiennes (Clegg *et al.*, 2019, 2018; Rapin *et al.*, 2019).



FIGURE 3.5 – Spectre de référence pour le soufre, montrant les raies à 543.2, 545.5 et 547.5 nm, obtenu à partir de l'échantillon de sulfate de magnésium.

3.4 Résultats expérimentaux

3.4.1 Mélanges mécaniques

3.4.1.1 Les éléments majeurs

Les spectres LIBS acquis sur les quatre matériaux de référence utilisés dans nos expériences sont présentés en Figure 3.6.a, pour illustrer leurs différences chimiques. L'ICA appliquée à ces spectres permet de discriminer avec succès ces différentes compositions. La Figure 3.6.b présente les scores ICA du Mg et du Fe obtenus sur les échantillons de JSC-L (125-250 μ m), JSC-M (125-250 μ m), sulfate de magnésium (125-250 μ m) et hématite ($<5 \mu$ m). Bien qu'une certaine variabilité soit observée parmi les 150 tirs pour chaque échantillon, qui peut être expliquée par une composition chimique hétérogène (en particulier pour le JSC-M et JSC-L) et/ou par la répétabilité analytique intrinsèque à la méthode, les quatre pôles sont bien définis par cette méthode ICA. En termes de minéralogie, cela signifie que nous sommes capables de distinguer ces différentes phases à condition de choisir des éléments chimiques discriminants (e.g., Mg et Fe).



FIGURE 3.6 – a) Spectres LIBS des quatre échantillons utilisés dans cette étude (sulfate de magnésium, JSC-M, hématite et JSC-L) illustrant leurs différences chimiques. L'axe Y est ici arbitraire et les spectres ont été normalisés à l'intensité totale. b) Illustration de la capacité de la méthode ICA à différencier différents constituants suivant leurs compositions chimiques. Ici, les scores ICA du magnésium en fonction des scores ICA du fer sont représentés à partir des 150 tirs LIBS obtenus par échantillon.

Les scores ICA moyens obtenus sur les mélanges de JSC-L et JSC-M révèlent une relation globalement linéaire avec les variations de concentration des constituants du mélange. La Figure 3.7 représente le score ICA par élément en fonction de la proportion de mélange, ou en fonction de la composition chimique de l'échantillon estimée à partir des compositions *bulk* de la littérature. Lorsque la concentration de JSC-M augmente dans le mélange, le score ICA correspondant augmente également de manière linéaire pour les éléments Ti, Al et Fe. Les mêmes observations s'appliquent à une diminution des scores ICA pour les éléments Si, Mg, Ca, Na et K, en accord avec la composition estimée des mélanges. Ces régressions linéaires présentent des pentes qui sont relativement indépendantes de la taille des particules, exception faite du Si et dans une moindre mesure du Ti, Na, K et Mg. Pour Si, Na, K et Mg, les scores ICA moyens montrent des tendances pour la fraction à grains fins ($<45 \mu$ m) qui contrastent avec les autres granulométries. Un décalage global vers des scores ICA plus bas en Si (ainsi que Na et K), et plus importants pour le Mg est observé en particulier pour le JSC-L. Cela suggère une variation chimique des échantillons probablement induite par le tamisage; toutefois, les compositions chimiques de la fraction fine et la composition globale (toutes fractions confondues) du JSC-L sont sensiblement similaires (Tableau 3.1; Hill *et al.*, 2007).

Un effet de matrice pourrait être responsable de cette variabilité plus importante au sein du JSC-L, par exemple lié à la possibilité d'une fraction vitreuse plus importante dans la fraction fine. En effet, les verres possèdent une résistance à l'érosion mécanique en générale plus faible que les minéraux

cristallins, ce qui peut conduire à concentrer la matière amorphe dans la fraction fine des sols (Pichon *et al.*, 1996). Or les verres peuvent affecter le couplage optique avec le laser et jouer sur la nature des liaisons chimiques (Clegg *et al.*, 2017) menant à une ablation non stœchiométrique.

Une autre influence d'ordre minéralogique est également envisageable et plus probable. Une concentration en olivine plus importante dans la fraction fine du JSC-L est possible, bien qu'encore une fois, la littérature suggère une composition chimique relativement homogène avec la taille des grains. La présence plus importante d'olivine magnésienne permettrait cependant d'expliquer simplement l'augmentation du score ICA du Mg et la baisse du Na, du K et du Si, dont la concentration dans l'olivine est inférieure à celle des plagioclases ou du verre volcanique présent dans le JSC-L (Hill *et al.*, 2007). Olivine, plagioclase et verres sont en effet les principales phases de l'échantillon *bulk* et représentent ~97.1 wt.% du total. Cependant, l'absence de décroissance des scores ICA de l'aluminium dans la fraction fine du JSC-L n'est pas cohérente avec une présence plus importante d'olivine. Il n'est cependant pas exclu que la décroissance en aluminium liée à l'augmentation des olivines soit compensée par l'augmentation d'une autre phase riche en Al (e.g., des oxydes de magnésium et aluminium de type spinelles de taille inférieure à 20 μ m ont été observés; Hill *et al.*, 2007). Pour l'augmentation en Ti, en particulier dans la fraction grossière (0.5-1 mm) du JSC-L, l'ilménite identifiée dans sa fraction *bulk* pourrait être présente en plus grande concentration pour la fraction grossière et responsable du comportement des scores ICA.





FIGURE 3.7 – Scores ICA moyens pour les différents éléments majeurs en fonction de la proportion de mélanges mécaniques entre le JSC-L et le JSC-M. Les différentes classes granulométriques sont distinguées. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type des scores ICA calculés à partir des 150 spectres acquis par échantillon (ou seulement 50 spectres pour la fraction 0.5-1 mm du JSC-L). Par conséquent, elles reflètent les hétérogénéités de l'échantillon et/ou de la répétabilité intrinsèque de la méthode. Le coefficient de corrélation linéaire est représenté par taille de grains (exprimé par le \mathbb{R}^2). L'axe supérieur représente une estimation de la composition chimique à partir de la littérature (Allen *et al.*, 1998; Hill *et al.*, 2007) pour une fraction *bulk*.

Enfin, comme le Si et le K montrent peu de variations en terme de scores ICA pour la fraction la plus fine ($<45 \ \mu$ m), et ne permettent pas distinguer efficacement les deux pôles, ces éléments ne seront pas utilisés par la suite. En revanche, les autres éléments (Al, Ti, Mg, Fe, Ca et Na) montrent plus de dynamique, et ils seront utilisés de préférence comme éléments discriminants pour nos différents pôles purs.

3.4.1.2 Le signal d'hydrogène

Pour l'élément hydrogène, la présence d'une relation linéaire relativement similaire pour les différentes tailles de grains est observée (Figure 3.8.a). Celle-ci est particulièrement intéressante, car cet élément pourrait servir de marqueur des phases d'altération dans les sols. Des variations sont observées pour une même proportion de mélange selon la granulométrie, encore une fois en particulier pour le JSC-L. Entre les deux pôles purs, ces variations ne semblent cependant pas spécifiquement corrélées aux tailles de grains. Si des scores ICA plus faibles peuvent être observés pour la fraction 0.5-1 mm du JSC-L,

ce n'est pas le cas pour le JSC-M dont cette fraction apparaît la plus hydratée. Par conséquent, il s'agit probablement d'un effet instrumental lié à la mesure ou à une variation des phases minérales incluses dans les mélanges (en particulier pour le JSC-L d'après le comportement des autres éléments, voir section précédente), mais pas à un effet de matrice. En effet, la Figure 3.8.b montre la raie d'émission de l'hydrogène à 656.6 nm pour les 5 points d'observation acquis sur les différentes fractions granulométriques de l'échantillon le plus hydraté : le JSC-M. Les intensités des raies de l'hydrogène apparaissent sensiblement similaires entre les différentes tailles de grains (ainsi que les scores ICA moyens en considérant la dispersion, Tableau 3.3). Pour comparaison, le signal d'hydrogène obtenu sur la fraction meuble du JSC-M (<45 μ m), ainsi que sur cette même fraction pressée sous forme de pastille, est représenté sur la Figure 3.8.c, illustrant la divergence d'intensité dans le cas d'effets de matrice physiques. Les scores ICA H moyens pour les 5 points d'observation montrent des résultats significativement différents sur les échantillons indurés (0.13 \pm 0.06) et meubles (0.34 \pm 0.04) pourtant de composition identique.



FIGURE 3.8 – a) Scores ICA H moyens en fonction de la proportion de mélanges mécaniques entre le JSC-L et le JSC-M. Les différentes classes granulométriques sont distinguées. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type des scores ICA calculé à partir des 150 spectres acquis par échantillon (ou seulement 50 spectres pour la fraction 0.5-1 mm du JSC-L). b) Raie de l'hydrogène (normalisée par l'écart type des intensités obtenues sur le spectromètre VNIR) pour les 5 points d'analyse obtenus sur les différentes classes granulométriques du JSC-M. c) Raie de l'hydrogène (même normalisation) pour deux échantillons de JSC-M (< 45 μ m) : meuble (rouge) et induré (orange), illustrant un effet de matrice physique. Une normalisation à l'intensité totale a tendance à augmenter encore les différences d'intensités.

Des études précédentes ont révélé que l'intensité du pic d'hydrogène présent dans le domaine spectral de ChemCam à 656.6 nm était particulièrement sensible aux propriétés physiques de la cible (e.g., Kurniawan *et al.*, 2014; Schröder *et al.*, 2015; Rapin *et al.*, 2017a,b). D'une manière générale, et comme dans nos expériences, les cibles non consolidées montrent une intensité de la raie d'hydrogène plus importante que le même matériau induré (à l'inverse du comportement des éléments Na et K). La raison reste mal comprise, mais pourrait être liée à la formation du cratère modifiant les interactions lasermatière. Par ailleurs, une variabilité tir-à-tir avec décroissance du signal d'hydrogène a été observée dans des échantillons basaltiques indurés (Rapin, 2016). Encore une fois, l'origine de ce phénomène n'est pas bien contrainte, mais elle pourrait correspondre à une déshydratation induite par la chaleur des premiers tirs lasers.

Dans nos expériences, aucune variation significative n'est observée entre les différentes fractions granulométriques du JSC-M. Par conséquent, le signal d'hydrogène pourrait constituer un bon marqueur géochimique pour distinguer des phases possédant différents niveaux d'hydratation. Cette observation pourrait être utile pour caractériser la composante amorphe des sols de *Gale*, qui est suspectée être porteuse de l'hydratation enregistrée par SAM et ChemCam (Achilles *et al.*, 2017; Meslin *et al.*, 2013; Cousin *et al.*, 2017a). Le signal d'hydrogène sera utilisé par la suite à *Rocknest* et *Bagnold*. La limite de détection des phases hydratées à partir de la méthode ICA n'est pas ici contrainte en raison de l'absence de mesure précise de la teneur en eau dans nos échantillons d'analogues lunaires et martiens, et pourrait constituer une étude future intéressante.

	$<\!\!45~\mu\mathrm{m}$	125-250 $\mu \mathrm{m}$	250-500 $\mu {\rm m}$	0.5-1 mm
Moyenne ICA H	0.337	0.346	0.330	0.355
(JSC-M)				
Écart-type ICA H	0.042	0.058	0.050	0.052
(JSC-M)				

Tableau 3.3 – Scores ICA moyens de l'hydrogène et écart-type correspondant (pour les 5 points d'observation par échantillons) pour les quatre classes granulométriques de l'échantillon de JSC-M.

3.4.1.3 Détection du soufre

Pour les mélanges mécaniques entre les échantillons de JSC-L et le sulfate de magnésium, un coefficient de Pearson est calculé entre les spectres de ces échantillons et la composante de soufre, de manière à tester la faisabilité de la détection de soufre par cette approche. Dans nos expériences, le coefficient de corrélation du soufre moyen par échantillon montre une croissance linéaire avec l'augmentation de la concentration en sulfate telle que représentée sur la Figure 3.9. Bien qu'une certaine variabilité soit observée au sein des échantillons, cette méthode est capable de distinguer une augmentation de l'abondance en sulfate de magnésium dans nos échantillons. Les raies d'émission du fer interférant avec celles du soufre ne sont pas responsables de cette tendance, car l'abondance en fer décroît avec l'augmentation en sulfate. Bien que le JSC-L contienne une abondance plus faible en comparaison des sols de *Gale* avec respectivement ~11 et ~18 wt.% FeO_T (O'Connell-Cooper *et al.*, 2017; Lasue *et al.*, 2018), ce résultat est encourageant quant à la capacité de l'instrument ChemCam à identifier des phases riches en soufre dans une matrice contenant du fer.

A partir des coefficients de Pearson, nous définissons un seuil de détection, également nommé niveau critique (Lc); et une limite de détection (LOD). Les définitions de ces concepts sont celles proposées par Currie (1968, 1999). Le niveau critique Lc correspond à la plus faible concentration à partir de laquelle un signal peut être considéré comme détecté de manière fiable, en considérant un certain niveau de confiance (ici de 5%) de faux positifs. La limite de détection (LOD) permet de caractériser la performance d'un instrument ou d'un protocole de mesure et prend en compte les faux positifs ainsi que les faux négatifs, toujours avec un certain niveau de confiance (ici de 5%).

Ces critères peuvent être déterminés de manière graphique en utilisant les intervalles de prédiction, de la même manière que Dequaire *et al.* (2017). Les bandes de prédiction correspondent à l'intervalle possible de valeur en Y (coefficient de corrélation) pour un X donné (abondance en sulfate dans l'échantillon) pour une future analyse, avec une certaine probabilité compte tenu de ce qui a déjà été observé. La bande de prédiction supérieure intercepte l'ordonnée en y0. La LOD correspond alors à l'interception d'une ligne horizontale y=y0 avec la bande de prédiction inférieure. La Lc se détermine de manière similaire, et correspond à la plage suivant l'axe X, entre la bande de prédiction supérieure (pour y=y0) et le modèle de régression des données.

La limite de détection avec notre instrument équivaut à ~16 wt.% MgSO₄-nH₂O pour une série de 150 tirs (voir Figure 3.9). Le sulfate de magnésium analysé dans ces expériences est supposé contenir entre 0 et ~20 wt.% H₂O. Ces valeurs sont obtenues en considérant les ~31 wt.% d'éléments volatils dégazés par l'échantillon dans le vide de la chambre martienne, et correspondant principalement à de l'eau (voir section 3.2.1). Comme notre produit de base (kiesérite, ~13 wt.% H₂O) a été hydraté pendant le processus de précipitation expérimentale de manière partielle (i.e., au moins ~31 wt.% H₂O) ou totale en epsomite (~51 wt.% H₂O), la quantité d'eau restante correspond à une gamme comprise entre 0 et 20 wt.% H₂O. Cette limite inférieure d'hydratation nulle exprimée ici n'est probablement pas réaliste car un signal d'hydrogène significatif est visible dans les spectres. Compte tenu de ces niveaux d'hydratation, nos échantillons de sulfate de magnésium doivent contenir entre 53 et 67 wt.% SO₃. Par conséquent, la limite de détection correspondante pour le soufre est équivalente à 8.5-10.6 wt.% SO₃. Cette concentration est supérieure à la teneur globale en soufre estimée par l'instrument APXS (5.48 wt.% en poids de SO₃) dans le sol de *Rocknest* (Achilles *et al.*, 2017). Cela signifie que pour une seule cible de sol martien sondée par 150 tirs laser (comme dans nos conditions expérimentales), le soufre n'est pas suffisamment abondant pour être détecté avec une grande confiance.

Cependant, grâce à la fine taille du faisceau, les mesures ChemCam ne représentent pas nécessairement une composition globale, et parfois analysent préférentiellement certaines phases. D'après le calcul du bilan massique, la composante amorphe des sols martiens contient ~14 wt.% SO₃ (Achilles *et al.*, 2017), ce qui est supérieur à la limite de détection du soufre estimée précédemment. Cela implique que notre approche pour des échantillons similaires à nos conditions expérimentales nous permettrait de détecter avec confiance le soufre dans un spectre moyen à partir de 150 tirs (minimum), en sondant préférentiellement la composante amorphe. Pour une concentration en soufre supérieure à la LOD, la masse ablatée par le laser doit être constituée d'au moins 61-75 % de composante amorphe pour pouvoir être détectée, ce qui pourrait se produire occasionnellement, grâce à une variation locale de concentration, ou à une augmentation de la taille des particules amorphes par agrégation, car la composante non cristalline représente 35 ± 15 wt.% en poids de la minéralogie du sol globale (Achilles *et al.*, 2017).

La limite de détection est calculée ici à partir de peu d'échantillons, qui de surcroît sont peu représentatifs de la composition chimique des sols martiens. Ainsi, des échantillons possédant de fortes abondances en fer pourraient modifier significativement nos résultats. Une piste d'étude future intéressante consisterait à utiliser une matrice plus riche en Fe et plus représentative des sols martiens. Par exemple, le MGS-1 (Cannon *et al.*, 2019) est un bon simulant chimique pour les sols de *Rocknest* et possède une abondance élevée de fer.

Par ailleurs, le spectre de soufre de laboratoire ne peut être appliqué directement aux données martiennes, de la même manière que le modèle de quantification des données martiennes (MOC; Clegg

et al., 2017) ne peut être directement appliqué à nos données de laboratoire. La divergence des réponses instrumentales rend difficile la comparaison directe des données. Appliquer cette méthode aux données martiennes nécessiterait donc d'acquérir un spectre martien de sulfate de magnésium relativement pur pour servir de référence. De tels sulfates ont été observés à *Gale* par ChemCam, par exemple dans des figures diagénétiques (Nachon et al., 2017) ou dans certaines roches sédimentaires (Rapin et al., 2019), mais présentent toujours une importante contribution de l'encaissant qui pourrait impacter la méthode. Une approche similaire basée sur un spectre de soufre acquis à partir des veines de sulfate de calcium pourrait être une option envisageable, mais nécessiterait une étude approfondie, car le calcium possède une importante raie d'émission à 559.2 nm proche de celles du soufre, et qui pourrait interférer.



FIGURE 3.9 – Coefficients de Pearson obtenus entre le spectre de référence du soufre et les échantillons de mélanges mécaniques entre le JSC-L et le sulfate de magnésium (250-500 μ m), en fonction de l'abondance en sulfate dans le mélange. Les droites bleues et vertes correspondent respectivement aux bandes de prédiction et de confiance (95% de confiance). La limite de détection dérivée correspond à ~16 wt.% MgSO₄·nH₂O et le niveau critique à ~8 wt.% MgSO₄·nH₂O. Les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types obtenus sur l'ensemble des tirs LIBS par échantillon.

3.4.1.4 Effet de la taille des grains sur la variabilité tir-à-tir

L'hydrogène et le magnésium sont présents en proportions variables entre le JSC-L et le JSC-M, ce qui permet de discriminer efficacement les deux échantillons par ces éléments (Figure 3.10, respectivement points blancs et rouges). Pour des mélanges contenant une même proportion de JSC-L et de JSC-M mais avec des granulométries différentes (axe vertical sur la Figure 3.10), d'une manière générale, la dispersion des scores ICA tir-à-tir augmente avec l'augmentation de la taille des grains. Cette observation est également visible dans la Figure 3.7 (et Annexe B.2), où les barres d'erreurs (qui correspondent à l'écart-type parmi les 150 tirs) sont globalement plus grandes pour les tailles de grains plus grossières. Cela signifie que la dispersion des scores ICA peut fournir des informations directement sur la distribution de la taille des particules. Cette même propriété est utilisée dans les roches indurées, où la dispersion des compositions élémentaires entre les points d'observation peut être liée à la distribution de la taille des grains (Rivera-Hernández *et al.*, 2019).

Pour les mélanges mécaniques de grains inférieurs à 45 μ m entre les deux simulants, nous observons la plus faible dispersion dans les scores ICA du Mg et H par rapport aux autres tailles de

grains, comme attendu (points bleus sur la Figure 3.10 et barres d'erreurs sur la Figure 3.7.e et la Figure 3.8). En effet, la taille des grains est suffisamment petite par rapport au faisceau laser pour que la composition chimique mesurée soit équivalente à une moyenne des deux matériaux, pondérée par leurs concentrations relatives. L'augmentation de la concentration d'un des constituants déplace l'ensemble du nuage de points (bleu) vers le pôle pur de ce constituant. Pour des mélanges de grains fins (<45 μ m), il apparaît difficile d'extraire la chimie de l'ensemble des phases présentes dans le sol, car si les composants sont bien mélangés, ils ne sont jamais analysés de manière individuelle. La même observation a été réalisée dans les roches : lorsque le diamètre du faisceau laser est nettement plus grand que les grains, la composition chimique individuelle des phases ne peut être extraite (McCanta *et al.*, 2013). Cette observation se reflète en particulier dans la Figure 3.10.c présentant la dispersion des scores ICA pour un mélange de proportion JSC-L/JSC-M=1 (points bleus). Les scores ICA obtenus sur ce mélange n'atteignent pas la composition des deux matériaux purs (points rouges et blancs).



FIGURE 3.10 – Scores ICA de l'hydrogène en fonction des scores du magnésium, obtenus sur les mélanges mécaniques entre le JSC-M et le JSC-L (points bleus). Les points rouges et blancs représentent respectivement les pôles purs du JSC-M et du JSC-L. Sur l'ensemble des 9 graphiques, la taille de grains augmente selon l'axe vertical (<45 μ m, jusqu'à 250-500 μ m), et la concentration en JSC-M augmente selon l'axe horizontal (depuis 1.5 jusqu'à 50 wt.% JSC-M).

Pour les granulométries supérieures à 125 μ m, les scores ICA de H et Mg tir-à-tir commencent à former une ligne de mélange entre les deux pôles purs pour une concentration supérieure ou égale à 5 wt.% de simulant martien (Figure 3.10.e, f, h, i.). La dispersion des scores ICA augmente progressivement vers la composition du JSC-M lorsque la concentration de ce dernier augmente. En effet, même si les compositions moyennes sont globalement similaires dans les différentes gammes de granulométrie pour une même proportion de mélange (Figure 3.10, axe vertical), la dispersion des scores ICA augmente avec la taille de grains. C'est un point important, car il montre que même pour une taille de grains de 125-250 μ m, c'est-à-dire plus petite que l'échelle du faisceau laser (~425±25 μ m), lorsque la cible est analysée par 150 tirs, des variations de concentration à l'échelle du laser sont possibles, ce qui se traduit par l'émergence d'une droite de mélange qui atteint les deux pôles purs. Par conséquent, il est possible d'identifier la chimie des différents composants en considérant les extrema de cette ligne de mélange.

Pour des mélanges incluant seulement 1.5 wt.% de JSC-M, les scores ICA se chevauchent complètement avec le pôle pur du JSC-L pour toutes les gammes de granulométrie et aucun point ne tend vers la composition du JSC-M (points bleus et blancs sur la Figure 3.10.a, d, g). Pour le mélange dont les grains sont inférieurs à 45 μ m, la variation est trop faible et est masquée par la dispersion des deux groupes. Dans les mélanges à grains plus grossiers (équivalent ou supérieurs à 125-250 μ m), une concentration de 1.5 wt.% JSC-M est trop faible pour produire une variation significative pour une série de 150 tirs. Dans ce cas, il s'agit probablement d'une limite statistique, car les grains de JSC-M sont suffisamment gros pour influencer le signal LIBS si un tir atteint l'un d'entre eux, mais cela se produit trop rarement pour être observé dans nos expériences.

3.4.2 Grains avec revêtement superficiel

3.4.2.1 Grains $< 500 \ \mu m$ avec un revêtement de surface

Le deuxième type de mélanges que nous avons examiné dans cette étude est constitué de grains de JSC-L enrobés par une pellicule superficielle de sulfate de magnésium. Pour les mélanges composés de grains basaltiques inférieurs à 500 μ m, les scores ICA de Fe et de Mg sont très fortement influencés par la présence du vernis de surface (en bleu sur la Figure 3.11). En effet, presque tous les tirs laser obtenus sur ces grains montrent une contribution importante du sulfate de magnésium. Ce phénomène peut s'expliquer par la faible profondeur d'ablation du laser, combinée à l'éjection des grains à chaque tir en raison de l'onde de choc associée, provoquant un renouvellement constant du matériel ablaté. Pour la plus forte concentration de sulfate de magnésium précipitée sur les grains (15 wt.% MgSO₄·nH₂O, produisant un taux de recouvrement de surface de ~70 à 75 %), les scores ICA du Mg et du Fe sont clairement dominés par la composition de la couche superficielle et atteignent presque complètement la composition du pôle pur du sulfate de magnésium (Figure 3.11.b, d).

Pour la concentration la plus faible en sulfate (1.5 wt.% MgSO₄·nH₂O, produisant un taux de recouvrement de surface de ~40%), son influence est moins marquée mais néanmoins présente. Les scores ICA de Fe et Mg sont fortement décalés par rapport au pôle pur du grain basaltique (points blancs Figure 3.11.a, c). La même observation a été faite pour les concentrations de 5 wt.% de sulfate et l'échantillon incluant l'hématite. Nous mettons ici en lumière la différence notable de comportement avec les mélanges mécaniques.

La composition du pôle pur sulfate n'est jamais totalement atteinte dans notre expérience, non pas parce que les tirs laser traversent le revêtement et sondent les grains basaltiques sous-jacents, mais parce que le vernis n'est pas homogène et ne couvre pas toute la surface des grains (Tableau 3.2). Par conséquent, dans toutes nos expériences, le substrat basaltique est toujours échantillonné et a toujours une influence sur les mesures.



FIGURE 3.11 – Scores ICA du Fe en fonction des scores du Mg obtenus sur les mélanges de JSC-L possédant un vernis de sulfate de magnésium (points bleus). Les pôles purs du JSC-L et du sulfate sont respectivement représentés par les symboles blancs et verts. Sur l'ensemble des 4 graphiques, la taille de grain augmente verticalement (125-250 μ m et 250-500 μ m), et la quantité de sulfate augmente selon l'axe horizontal (1.5 et 15 wt.% MgSO₄·nH₂O).

3.4.2.2 Grains > 500 μ m avec un revêtement de surface

Les résultats obtenus sur la granulométrie la plus grossière, c'est-à-dire les grains basaltiques de taille supérieure à 500 μ m (supérieure à la taille du laser) avec un revêtement de sulfate de magnésium diffèrent de ceux obtenus avec les grains plus fins. Pour les deux concentrations de sulfates utilisées (1.5 et 15 wt.%), la plupart des scores ICA du Fe et du Mg obtenus sur ces mélanges se situent à proximité du pôle pur basaltique, et seuls quelques points tendent vers le pôle pur du sulfate de magnésium (e.g., Figure 3.12.a pour 15 wt.% MgSO₄·nH₂O). Autrement dit, dans nos expériences, la majorité des tirs échantillonnent le grain basaltique et non pas le revêtement. En calculant la moyenne des scores ICA du Fe et du Mg par numéro de tirs pour l'ensemble des points d'observation, une tendance commune se dessine clairement. En effet, une variation monotone est observée partant de la signature chimique du vernis (riche en Mg et pauvre en Fe) dans les premiers tirs et évoluant vers le pôle du substrat basaltique au fur et à mesure que le nombre de tirs augmente (Figure 3.12.b). La même observation a été faite pour les mélanges avec le revêtement d'hématite sur les grains basaltiques.

Cette évolution des scores ICA en fonction du nombre de tir est interprétée comme une élimination progressive du vernis par les ablations laser répétées, le sulfate de magnésium du revêtement étant analysé en premier, suivi de l'ablation du grain basaltique lui-même. Cette expérience montre que les grains de plus de 500 μ m sont suffisamment grossiers pour rester en place sous des tirs laser répétés et ne sont pas éjectés par les ondes de choc associées aux tirs, contrairement aux particules plus petites. Un déplacement des grains peut se produire occasionnellement, par exemple à la suite de la création du cratère LIBS et de la chute de grains dans celui-ci, mais la moyenne des scores par numéro de tirs des résultats des cinq points d'observation permet de lisser ces effets. Une fois de plus, le vernis de sulfate n'est jamais analysé seul, sans contribution du grain dans notre expérience, probablement en raison de la couverture imparfaite du revêtement. Ces variations monotones des scores ICA pourraient donner accès à la chimie des deux composés (dans le cas d'une couverture totale), mais également fournir une signature claire de la présence des revêtements à la surface des grains. La détection de vernis nécessite cependant que celui-ci et son substrat présentent des différences chimiques importantes pour être observés. Un résultat similaire a été obtenu par Lanza et al. (2012, 2015) sur des roches indurées en étudiant des dépôts d'oxyde de manganèse. Ici, nous montrons la capacité de la LIBS à détecter également des pellicules superficielles dans des matériaux granulaires pour cette taille de grains.



FIGURE 3.12 - a) Scores ICA du Fe en fonction des scores du Mg pour les grains basaltiques JSC-L (0.5-1 mm) avec un revêtement de sulfate de magnésium (15 wt.%). Ces mélanges sont représentés par les points bleus. Les symboles blancs et verts représentent respectivement les pôles purs du JSC-L et du sulfate de magnésium. b) Scores ICA du Fe et du Mg moyennés selon le numéro de tir pour le même échantillon. Les tendances monotones observées reflètent l'ablation du revêtement, suivi par le grain lui-même (après ~10-15 tirs).

Le seuil granulométrique à partir duquel il est possible d'observer cette signature des revêtements (équivalent dans notre étude à 500 μ m) est probablement dépendant des conditions expérimentales. La principale différence avec les conditions martiennes est la gravité, qui est presque trois fois plus faible sur Mars, et qui par conséquent faciliterait peut-être l'éjection des grains lors d'interactions avec le faisceau laser. De plus, dans notre expérience en laboratoire, le laser est orienté perpendiculairement à la surface des échantillons (angle d'incidence = 0° par rapport à la normale) en raison de la conception de l'expérience. Sur Mars, l'angle d'incidence du laser ChemCam est toujours >0°, et la surface du sol est rarement dans le plan horizontal, ce qui favorise également le déplacement des grains lors des tirs laser. En conséquence, ce seuil de 500 μ m à partir duquel les grains sont mobiles doit être considéré comme une limite inférieure.

3.4.3 Comparaison entre mélanges mécaniques et revêtements

La série de mélanges mécaniques entre le JSC-L et le sulfate de magnésium a été réalisée dans le but de permettre une comparaison directe avec les mélanges de grains possédant des revêtements de surface. De cette manière, nous pouvons comparer directement la sensibilité de la technique LIBS à ces deux types de mélanges. Dans ce but, la Figure 3.13 compare les scores ICA du Mg obtenus dans les deux cas (c'est-à-dire les mélanges mécaniques et les mélanges avec vernis) pour des grains mobiles (inférieurs à 500 μ m) en fonction de la concentration de sulfate de Mg dans les échantillons. Nous remarquons que les scores se comportent de manière linéaire dans les mélanges mécaniques comme attendu, et de façon très non linéaire dans les mélanges de grains enrobés (respectivement losanges et étoiles sur la Figure 3.13). À titre d'exemple, pour une concentration de seulement 1.5 wt.%, le score du Mg (moyenné sur les 150 tirs de l'échantillon) est nettement plus élevé pour les grains enrobés que pour un mélange mécanique. Il souligne encore une fois la forte influence des revêtements sur les mesures LIBS et, par conséquent, la plus grande sensibilité de la technique LIBS aux éléments présents sous forme de vernis par rapport aux mélanges mécaniques pour des grains facilement mobilisables.

Pour les grains de granulométrie inférieure à 500 μ m, l'estimation des taux de couverture du revêtement a montré qu'ils évoluent de ~40 % à ~70-75 % pour respectivement 1.5 wt.% et 15 wt.% de MgSO₄·nH₂O déposé (Tableau 3.2). Comme discuté précédemment, une couverture incomplète signifie que le grain basaltique a toujours une influence, plus ou moins importante, sur la composition mesurée. Il est possible de réaliser une conversion du taux de couverture (de surface) à une proportion de mélanges (en masse). Les deux matériaux ont des densités relativement similaires. En effet, notre échantillon de sulfate a une densité intermédiaire entre la kiesérite (2.57) et l'epsomite (1.67) en fonction du niveau d'hydratation exact, et le JSC-L a une densité de 1.55-1.95 (LaMarche *et al.*, 2011), ce qui permet, pour une masse donnée équivalente, d'avoir un volume et une surface relativement similaires entre les deux échantillons.

Une comparaison des scores ICA du Mg obtenus pour différentes couvertures de surface dans les mélanges de revêtement et différentes concentrations de sulfate dans les mélanges mécaniques révèle une corrélation directe (Figure 3.13). En effet, des scores ICA similaires sont obtenus entre un taux de couverture de surface donné et la même proportion de sulfate dans les mélanges mécaniques. Par conséquent, en extrapolant cette relation entre taux de couverture et proportion de mélanges, nous pouvons conclure que si la couverture était complète (et le revêtement plus épais que la profondeur d'ablation par tir), l'analyse LIBS serait totalement dominée par la chimie de la couche superficielle.

Cette observation montre également la bonne linéarité de la technique LIBS et des analyses ICA, c'est-à-dire que la composition mesurée pour un mélange mécanique incluant différentes phases reflète la couverture spatiale relative de chaque composant de ce mélange illuminé par le faisceau laser.

Par ailleurs, ce résultat confirme que la partie très superficielle des grains domine complètement la chimie mesurée par la technique LIBS dans les sols fins, ce qui peut conduire à une interprétation incorrecte de leur nature. Par conséquent, les données chimiques de ChemCam, et les mesures LIBS en général, peuvent être fortement biaisées si des vernis ou des auréoles d'altération sont présents à la surface des grains des sols (suffisamment fins pour être éjectés par l'onde de choc).



FIGURE 3.13 – Scores ICA du Mg en fonction de la concentration en sulfate de magnésium dans les mélanges. Les mélanges mécaniques (JSC-L et MgSO₄·nH₂O) sont représentés par les losanges noirs pour une taille de grains de 250-500 μ m. La ligne noire en pointillé représente la régression linéaire obtenue à partir de ces points (R²=0.976). Les étoiles représentent les mélanges de grains de JSC-L recouverts de sulfate pour des tailles de 125-250 μ m (bleues) et 250-500 μ m (noires). Les flèches illustrent la translation depuis la quantité de MgSO₄·nH₂O dans ces échantillons, par les taux de couverture, estimés par microscopie. La ligne pointillée grise correspond à la régression linéaire à partir de ces points translatés (échantillons 125-250 et 250-500 μ m), plus les deux pôles purs (R²=0.965).

Comme la relation entre scores ICA et abondances chimiques est linéaire, l'exercice inverse peut également être réalisé, c'est-à-dire qu'un taux de couverture théorique peut être calculé à partir des scores ICA moyens pour chaque mélange. Ce calcul implique simplement de déterminer les coefficients de pondération entre les compositions ICA moyennes des deux pôles purs afin d'obtenir le score ICA moyen pour un certain mélange donné. À partir des scores ICA moyens du Mg et Fe, ce calcul est réalisé pour les mélanges incluant 1.5 et 15 wt.% MgSO₄·nH₂O (Tableau 3.4.3). Bien que globalement plus faibles, les résultats obtenus par cette méthode sont cohérents avec les taux de couverture moyens estimés par microscopie (mis à part pour le dépôt de 1.5 wt.% MgSO₄·nH₂O sur les grains de 125-250 μ m). Cet exercice est cependant difficile à mettre en place dans un contexte martien car cela nécessiterait d'avoir connaissance de la composition des pôles purs.

Tableau 3.4 – Estimation du taux de couverture théorique (en %) pour les échantillons de JSC-L (125-250 et 250-500 μ m) pour une quantité de sulfate de 1.5 et 15 wt.%. Ces estimations sont réalisées à partir des scores ICA moyens des mélanges, ainsi que des scores moyens des pôles purs, par un calcul de pondération. Les taux de couverture estimés par microscopie sont également présentés pour permettre la comparaison.

Abondance $MgSO_4 \cdot nH_2O$ (250-	1.5 wt.%	15 wt.%
500 μ m)		
Couverture de sulfate estimée à partir	39.0 %	60.3 %
des scores ICA Fe		
Couverture de sulfate estimée à partir	31.4 %	68.5 %
des scores ICA Mg		
Couverture de sulfate estimée à partir	38.2 %	75.1 %
des images		

Abondance $MgSO_4 \cdot nH_2O$ (125-	1.5 wt.%	15 wt.%
250 μ m)		
Couverture de sulfate estimée à partir	20.4~%	60.3~%
des scores ICA Fe		
Couverture de sulfate estimée à partir	26.7 %	65.9~%
des scores ICA Mg		
Couverture de sulfate estimée à partir	39.2 %	69.2~%
des images		

3.5 Observations martiennes

Cette deuxième partie vise à appliquer quelques-unes de nos observations de laboratoire aux données martiennes dans le but de définir des types de mélanges dans les sols (mécanique ou vernis), et de déterminer si ChemCam est capable d'apporter de nouvelles contraintes sur les constituants des sols et plus précisément sur la composition de la composante amorphe. Nos observations de laboratoire ont été réalisées grâce à la méthode ICA, par conséquent les données martiennes ne seront pas exprimées de manière quantifiée, mais principalement *via* des scores ICA, exception faite pour la comparaison avec APXS.

3.5.1 Les dunes de Bagnold

Nous appliquons ici les résultats de nos observations de laboratoire sur la variabilité liée à la taille de grains aux mesures effectuées par ChemCam dans les dunes de *Bagnold*. Ces dunes sont particulièrement intéressantes, car elles offrent la possibilité de tester nos observations expérimentales sur les types de mélanges avec un ensemble de données réelles et relativement bien contraintes.

Les dunes de Baqnold sont situées à la base du Mont Sharp, et correspondent aux premières dunes actives étudiées in situ sur une autre planète. Du sol 1181 au sol 1254, le rover Curiosity a mené une campagne de caractérisation de la dune Namib, durant laquelle plusieurs échantillons ont été tamisés par le système Chimrra afin d'alimenter les instruments SAM et CheMin avec des portions à granulométrie contrôlée. Les résidus de ces tamisages, dont la granulométrie est par conséquent relativement bien contrainte, ont été déversés sur le sol et sont dénommés dump piles. Le sous-système d'acquisition, de traitement et de manipulation des échantillons (Sa/SPaH) du rover (Anderson et al., 2012) a livré quatre échantillons de sable de Bagnold : le dépôt A (<150 μ m), le dépôt B (>150 μ m), le dépôt C (150 μ m - 1 mm) et le dépôt D (> 1 mm). Des mesures ChemCam ont été effectuées sur ces différents dépôts (Cousin et al., 2017a). La distribution de la taille des grains a également été mesurée avec des images RMI de ChemCam et des images MAHLI. Ces images révèlent qu'aucun grain de plus de 500 μ m n'est détecté dans les dépôts B et C, et qu'en réalité, aucune pile ne s'est formée à l'endroit prévu pour le dépôt D, en raison de l'absence de grains de plus de 1 mm (Ehlmann et al., 2017). Par conséquent, les données peuvent être divisées en deux groupes : les grains de taille inférieure à 150 μ m (dépôt A, séquence ccam0322) et les grains de taille comprise entre 150 et 500 μ m (dépôts B et C, séquences ccam04228 et ccam06232). Le nombre de tirs dans les deux jeux de données est sensiblement équivalent (500 sur le dépôt A, et 650 sur les dépôts B et C cumulés), ce qui permet d'écarter un problème statistique lié à l'échantillonnage.

3.5.1.1 Effet de la taille de grains sur la dispersion

La distance entre l'instrument et la cible est équivalente pour les différents dépôts ($\Delta_{distances}$ <12 cm), ce qui garantit un diamètre de faisceau laser similaire. Les scores ICA des éléments majeurs dans ces sols révèlent qu'au moins deux composants chimiques différents sont présents dans les dunes de

Bagnold. En effet, les scores ICA montrent une dispersion entre deux pôles : le premier est enrichi en Al, Na, Si et Ca suggérant la présence de composés felsiques, tandis que l'autre est appauvri en ces éléments, et enrichi en Mg (et en Fe dans une moindre mesure) suggérant la présence de minéraux mafiques. Comme deux compositions de grains distinctes sont identifiées, nous pouvons d'abord souligner que ces deux types de grains ne sont pas recouverts par un même revêtement, dans le cas où des revêtements sont présents. Comme nos expériences de laboratoire l'ont démontré, la dispersion tir-à-tir peut contenir des informations sur le type de mélange (mécanique ou revêtement) formé par les deux composants. Nous supposerons, comme dans nos expériences, que la composition des grains est relativement indépendante de leur taille. C'est probablement le cas pour les dunes de *Bagnold*, bien que la fraction la plus grossière du sable semble contenir une abondance d'olivine légèrement plus élevée (Cousin *et al.*, 2017a). Nous supposerons également que, si un enrobage des grains est présent, la couverture de surface est relativement constante sur tous les grains analysés.

Nous avons démontré précédemment que pour les grains enrobés inférieurs à 500 μ m (et peutêtre plus dans les conditions martiennes), les grains sont suffisamment petits pour être renouvelés après chaque tir laser. Par conséquent, la technique LIBS ne donne accès qu'à la partie superficielle du matériau pour tous les grains analysés ici. Si les deux composants chimiques des dunes de *Bagnold* (felsique et mafique) étaient présents sous forme de grains avec revêtement, les deux ensembles de données LIBS (<150 μ m et 150-500 μ m) devraient avoir des dispersions de scores ICA relativement similaires, et toutes les compositions mesurées devraient s'approcher du pôle pur du revêtement (comme résumé sur la Figure 3.14.b).

En revanche, dans le cas d'un mélange mécanique entre les deux composants (sans revêtement), notre étude montre qu'une augmentation de la taille des grains au-delà de 125 μ m entraîne une transition depuis une dispersion restreinte des scores ICA autour de la composition moyenne du mélange, vers une droite de mélange entre les deux pôles (comme illustré dans la Figure 3.14.a).

Dans les échantillons de *Bagnold*, l'augmentation de la taille des grains entre les deux groupes (<150 μ m et 150-500 μ m) s'accompagne également d'une augmentation de la dispersion dans les deux directions des pôles purs (Figure 3.14.d pour les exemples des scores ICA du Na et de l'Al), et les valeurs moyennes restent globalement similaires pour les deux populations de tailles de grains. En effet, la dispersion est plus faible dans le dépôt <150 μ m par rapport aux dépôts 150-500 μ m (voir Tableau 3.5).

Selon nos expériences en laboratoire, l'augmentation de la dispersion dans deux directions ne se produit que si les deux composants sont présents sous forme de mélange mécanique. Ce résultat a du sens d'un point de vue géologique, car les deux composantes cristallines observées sont probablement les composés mafiques (olivine et pyroxènes) et felsiques (plagioclases) qui représentent 95 wt.% des phases cristallines détectées par CheMin (Achilles *et al.*, 2017), et ils sont très probablement mélangés mécaniquement car il s'agit de grains détritiques de minéraux primaires. De plus, les images de contexte RMI pour ces cibles (Figure 3.14.c) montrent clairement une différence de luminosité avec des grains aux tons clairs et d'autres plus foncés, ce qui confirmerait un mélange mécanique. Finalement, ces observations martiennes sont en accord avec les observations de laboratoire concernant la dispersion des scores ICA associée à différentes tailles de grains. Ces observations *in situ* illustrent l'applicabilité de nos résultats expérimentaux à l'analyse d'échantillons naturels.



FIGURE 3.14 – Illustration schématique de la dispersion attendue des scores ICA tir-à-tir pour deux éléments chimiques X et Y, discriminant deux composés théoriques dans des proportions similaires. Ces dispersions théoriques sont représentées pour a) des mélanges mécaniques, et b) des revêtements de surface, pour trois granulométries : <150 μ m (tirets), 150-500 μ m (croix) et > 500 μ m (vide). L'hypothèse est faite que les éléments X et Y sont en abondance de manière significativement différente entre les deux matériaux. c) Image RMI ChemCam de dépôt A des sols de *Bagnold* (sol 1229). d) Scores ICA du Na (tir-à-tir) en fonction des scores ICA de l'Al obtenus dans les sols de *Bagnold* pour les deux fractions tamisées : <150 μ m correspondant à la décharge A (points rouges), et 150-500 μ m correspondant aux décharges B et C (points bleus). Les carrés orange et magenta correspondent respectivement aux valeurs moyennes pour la décharge A et la décharge B-C avec les écart-types correspondants

Granulométrie	ICA Al score		ICA Na score	
	Moyenne	Écart-type	Moyenne	Écart-type
<150 µm	0.208	0.014	0.0982	0.0089
150-500 μm	0.217	0.022	0.0961	0.0153

Tableau 3.5 – Moyennes des scores ICA Al et Na obtenues sur les *dump piles* A (<150 μ m) et B+C (150-500 μ m) ainsi que l'écart-type sur l'ensemble des tirs (respectivement 500 et 650).

3.5.1.2 Le signal d'hydrogène dans les sols de Bagnold

Les scores ICA de l'hydrogène ne montrent pas de corrélation tir-à-tir claire avec les autres éléments majeurs, mis à part une légère anti-corrélation avec l'aluminium, et le sodium dans une moindre mesure (Figure 3.15.a, b). Si le sodium peut être sujet à des effets de matrice physiques, cela n'a pas été observé en laboratoire pour le cas de l'aluminium, ce qui suggère que ces variations sont réelles. Par ailleurs, les effets de matrice physiques s'observent généralement entre des matériaux indurés et meubles, tandis que dans le cas présent, toutes les sédiments sont meubles et de tailles inférieures à celle du faisceau LIBS.

L'hydratation des dunes de *Bagnold* est portée par la composante amorphe car aucune phase cristalline hydratée n'a été identifiée par CheMin (Achilles *et al.*, 2017). Nos observations tir-à-tir montrent que l'hydrogène, et donc la composante amorphe, n'est pas liée à la fraction de composition felsique comme

observé précédemment dans les sols de *Rocknest* (Meslin *et al.*, 2013). Un appauvrissement en Al associé à une augmentation du signal d'hydrogène est cohérent avec la composition chimique de la composante amorphe estimée par le bilan de masse APXS-CheMin, qui suggère une faible abondance en Al dans cette dernière (7.86 wt.% contre 11.15 wt.% Al₂O₃ dans la composante cristalline; Achilles *et al.*, 2017).



FIGURE 3.15 – Scores ICA de l'hydrogène en fonction de a) Al et b) du Na pour les deux fractions tamisées des dunes de *Bagnold* : < 150 μ m (en rouge) et 150-500 μ m (en bleu). c) Distribution des scores ICA de l'hydrogène dans les deux fractions (minimum, 1^{er} quartile, médiane, 3^e quartile, maximum). d) Histogramme de répartition des scores ICA H pour les deux granulométries.

Par ailleurs, les scores ICA de l'hydrogène dans la fraction 150-500 μ m montrent non seulement une plus grande dispersion, mais également une valeur moyenne plus élevée comparée à la fraction plus fine <150 μ m (Figure 3.15.c, d), bien que les dispersions tir-à-tir se recoupent. Seul cet élément montre une variation significative entre les deux populations de grains (cf. Annexe B.3). Un effet de matrice physique responsable de cette variation du signal d'hydrogène est ici peu probable, car nous avons montré en laboratoire qu'il n'était pas présent dans les différentes fractions du JSC-M (section 3.4.1.2). Des mesures d'hydratation ont été réalisées sur les deux fractions par SAM, mais malheureusement une quantification absolue de l'abondance en H₂O n'a pas été possible pour la fraction > 150 μ m, du fait de la difficulté lors de l'expérience à estimer précisément la masse de l'échantillon (Sutter *et al.*, 2017), ce qui ne permet pas de confirmer notre résultat.

Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette observation. Une hydratation plus importante dans la fraction 150-500 μ m pourrait suggérer que celle-ci est plus altérée et par conséquent posséderait une origine différente de la fraction plus fine (< 150 μ m). Autrement dit, les grains les plus fins ne proviendraient pas systématiquement de l'érosion mécanique des grains plus grossiers, bien que des mélanges de plusieurs sources puissent abaisser le budget en eau de la fraction la plus fine. Par ailleurs, un enrichissement en phase hydratée dans la fraction grossière suggère que la composante amorphe n'est pas portée par un revêtement de poussière. En effet, dans un tel cas, une pellicule de poussière sur tous les grains (quelle que soit la granulométrie) est attendue et un signal d'hydrogène similaire devrait être enregistré. Ce scénario d'une couverture de poussière apparaît donc peu probable, mais il est également possible que les grains les plus fins, préférentiellement transportés par le vent, aient perdu leur revêtement de poussière lors de leurs déplacements tel que proposé par Cousin *et al.* (2017a). Finalement, ce résultat montre également que l'abondance totale de la composante amorphe dans le sable brut (toutes les fractions confondues) pourrait être en réalité plus importante que les estimations obtenues par DRX. La présence d'une hydratation plus importante dans la fraction 150-500 μ m impliquerait en effet que l'abondance en composante amorphe hydratée estimée par CheMin correspond à une limite basse, car ce dernier n'a analysé que la fraction fine de *Bagnold* (< 150 μ m).

La comparaison entre des analyses ChemCam de jour et de nuit à différentes humidités de surface ne montre pas de différence significative sur le signal d'hydrogène sur les sols de Rocknest, ce qui suggère que l'hydratation ne provient pas d'eau atmosphérique adsorbée à la surface des grains (Meslin et al., 2013), mais plutôt d' H_2O ou OH présent dans la structure des phases minérales. L'étude de Cousin et al. (2017a) a démontré la présence d'un appauvrissement en soufre dans la fraction 150-500 μ m par rapport à la fraction plus fine, ce qui semble montrer que l'hydrogène n'est pas (ou du moins pas totalement) associé à des sulfates amorphes hydratés. La présence de sulfates a effectivement été mise en évidence par les analyses SAM. Celles-ci montrent un dégazage du SO₃ pendant la pyrolyse dans des gamme de températures compatibles avec la présence de sulfates Mg/Fe/Al (Sutter et al., 2017). Finalement, comme l'eau et le soufre sont uniquement portés par des phases amorphes, l'augmentation du signal H dans la fraction 150-500 μ m, et du S dans la fraction <150 μ m, impliquerait que les phases amorphes riches en S et celles riches en H ne forment pas des mélanges intimes (e.g., adsorption de soufre sur des phases d'altération ou verres) mais sont plutôt présentes dans des phases distinctes. Cependant, notre raisonnement est relatif. Il est en effet possible que la fraction fine des sols, qui est plus facilement mobilisable, possède plusieurs sources qui modifient son budget en soufre. L'augmentation du signal de soufre dans la fraction fine pourrait être gouvernée par la présence en plus grande proportion que dans la fraction 150-500 μ m de phases riches en soufre anhydre comme l'anhydrite, qui laisseraient supposer de manière erronée que l'hydrogène n'est pas associé au soufre dans la fraction supérieure.

Par ailleurs, en utilisant le MOC, Cousin *et al.* (2017a) montrent qu'il existe un très léger enrichissement en Fe et Mg (+ ~1 wt.% FeO_T+MgO) dans cette fraction grossière, qui a été interprété comme le résultat d'une augmentation de l'abondance en olivine. Alternativement, l'augmentation en H, Fe et Mg pourrait correspondre à une proportion plus importante de phases amorphes issues de l'altération des phases cristallines mafiques, de verres d'impact ou volcaniques. Un enrichissement en FeO_T est attendu dans la composante amorphe d'après le bilan de masse APXS-CheMin, mais pas en MgO (Achilles *et al.*, 2017). Les phases cristallisées à haute température comme les olivines et les pyroxènes sont très susceptibles à l'altération, et font partie des phases minérales ignées les moins résistantes (e.g., Faure, 1997). Sur Terre, par exemple, il a été observé que les pyroxènes peuvent être partiellement altérés en serpentine dont la structure est ordonnée sur de courtes distances et apparaît amorphe à l'analyse par DRX (Leask et Ehlmann, 2016). L'absence de corrélation claire entre H et Fe ou Mg pourrait s'expliquer alors par un mélange incluant des phases mafiques non altérées et des produits d'altération issus de ces minéraux. Il a été supposé que la composante amorphe contient de l'hisingérite et/ou des oxydes de fer hydratés comme la ferrihydrite (Dehouck *et al.*, 2017) qui seraient compatible avec l'augmentation en fer. La hausse du Mg serait alors liée à une autre phase amorphe non identifiée. Pour résumer, ces observations sur le signal d'hydrogène favorisent l'hypothèse selon laquelle l'hydratation dans les sols de *Bagnold* serait portée en partie par des verres ou des phases mafiques hydratées plutôt que par des sulfates, bien qu'il soit difficile de conclure de manière catégorique.

3.5.2 Comparaison entre les analyses ChemCam et APXS dans les sols d'Aeolis Palus

La profondeur de pénétration du laser de l'instrument ChemCam est estimée entre ~ 0.3 et $\sim 0.8 \ \mu \text{m}$ par tir à partir d'expériences réalisées sur des roches basaltiques indurées (Wiens et al., 2012). Des résultats similaires ont été obtenus sur une roche basaltique recouverte d'un vernis de manganèse. avec une profondeur de pénétration du laser de l'ordre de ~ 0.3 -0.4 μ m par tir (Lanza et al., 2015). Des profondeurs de pénétration las légèrement plus élevées ont été observées par Chide et al. (2019) dans les simulants JSC-M indurés avec la formation d'un cratère de $\sim 200 \ \mu m$ de profondeur après 30 tirs laser (~6.7 μ m par tir en moyenne). Nos résultats dans les sols indiquent une profondeur de pénétration du laser du même ordre de grandeur que les roches basaltiques indurées. En effet, par microscopie, nous avons estimé approximativement l'épaisseur du revêtement de sulfate entre 5 et 15 μ m (pour 15 wt.% de sulfate déposé sur les grains). Les profils de tir sur des grains de plus de 500 μ m (stables sous les tirs LIBS successifs) montrent que 10 à 15 tirs sont nécessaires pour atteindre la composition pure du substrat (Figure 3.12), ce qui signifie que le revêtement de sulfate est entièrement pénétré. De ces observations, nous pouvons déduire une profondeur de pénétration de l'ordre de 0.3 à 1.5 μ m par tir. Par conséquent, nous montrons en première approximation que la profondeur de pénétration du laser est du même ordre de grandeur entre les sols basaltiques à grains grossiers recouverts de sulfate de magnésium et les roches basaltiques indurées.

Si les mesures LIBS de chimie globale des sols à grains fins peuvent être biaisées par la présence de vernis, la faible profondeur de pénétration du laser est en revanche un avantage pour en détecter la présence et en définir la composition. Une comparaison entre les compositions chimiques fournies par les instruments ChemCam et APXS peut également fournir des indices sur la présence de vernis sur les grains en raison de leurs différences de profondeur d'analyse. Pour certains éléments, l'instrument APXS peut avoir une profondeur de pénétration beaucoup plus élevée qu'un tir ChemCam (Campbell et al., 2009). En effet, le signal mesuré par APXS est dépendant du niveau d'atténuation des rayons X émis par l'instrument et par la cible. Cette atténuation dépend de leurs énergies et donc des éléments à l'origine de ces émissions. À titre d'exemple, dans une matrice basaltique, et pour les éléments dont le numéro atomique est égal ou supérieur à celui du fer ($Z \ge 26$), 90 % des rayons X émis par l'échantillon proviennent d'une profondeur supérieure à ~89.3 μ m (Campbell *et al.*, 2009). La valeur D₉₀ définit cette profondeur au-dessus de laquelle 90 % des rayons X détectés sont générés. La profondeur de pénétration APXS pour des éléments aussi lourds est donc au moins soixante fois plus grande que la profondeur de pénétration du laser de ChemCam. Ainsi, théoriquement, dans des sols martiens basaltiques avec seulement quelques microns de revêtement de matériaux riches en fer, le signal de cet élément devrait être dominé par la contribution du grain dans la mesure APXS et donc, une teneur moyenne devrait être obtenue. Inversement, le signal mesuré par ChemCam serait dominé par la chimie du vernis et une forte concentration en Fe devrait être enregistrée. Plus généralement, une divergence importante de la concentration en fer (ou en éléments lourds autres que le fer) entre les deux instruments serait une bonne indication de la présence de revêtements ou de croûtes d'altération sur les grains. Une telle comparaison s'applique dans une moindre mesure aux éléments à faible numéro atomique, tels que Na, Mg, Al ou Si. La profondeur de pénétration de l'élément le plus léger mesuré par APXS, Na se rapproche de celle d'un tir ChemCam (Campbell et al., 2009).
Les mesures APXS des sols de *Rocknest* à *Gale* ont été effectuées sur la fraction globale (toutes granulométries confondues) et sur une fraction tamisée (<150 μ m) similaire à celle livrée aux instruments CheMin et SAM. Les deux mesures présentent une chimie sensiblement identique, à l'exception de la contribution de la plaque en titane servant de support à la mesure de la fraction tamisée (Blake et al., 2013). La cible non tamisée a été analysée par APXS et ChemCam (cible Portage, sol 90). Des études précédentes ont montré que la composition de la fraction fine du sol de Rocknest (c'est-à-dire inférieure aux 350-550 μ m du faisceau laser) est chimiquement homogène avec la fraction fine des autres sols analysés à Gale au cours de la traversée du rover (Meslin et al., 2013; Cousin et al., 2015). L'ensemble de la fraction fine des sols de Gale est défini comme représentant les sols d'Aeolis Palus. Dans la suite de cette section, nous utiliserons les données des sols d'Aeolis Palus triées par Cousin et al. (2015); Lasue et al. (2018) correspondant aux grains les plus fins (< 500 μ m), afin d'avoir la représentation la plus fidèle possible de la fraction analysée par CheMin. Le tri des grains a été réalisé dans ces deux études grâce à la méthode empirique de Meslin et al. (2013) fondée sur la fluctuation de l'intensité totale de spectres sur une série de tirs. En effet, il a été observé que la fluctuation tir-à-tir de l'émission totale des spectres est aléatoire dans les sols. En revanche, l'intensité totale des spectres tir-à-tir est relativement constante lors de tirs répétés sur des grains grossiers (> 500 μ m), ce qui permet de les identifier.

La Figure 3.16 montre les abondances chimiques des sols d'Aeolis Palus à partir des mesures des données ChemCam (symboles bleus), ainsi que de la composition globale des phases cristallines (symboles rouges) et de la composante amorphe (symboles verts) estimée à partir du calcul du bilan de masse en utilisant les phases minérales de CheMin et la chimie globale d'APXS (Achilles *et al.*, 2017). Les trois ensembles de données sont normalisés par rapport aux abondances APXS *bulk* des sols de façon à visualiser des écarts de compositions chimiques avec ChemCam. Les données APXS citées dans la littérature sont normalisées à 100 % (O'Connell-Cooper *et al.*, 2017), mais cet instrument ne quantifie pas l'eau. Par conséquent les données APXS *bulk* ont elles-mêmes été renormalisées à 100 % en incluant les ~ 2 wt.% mesurés par SAM (Leshin *et al.*, 2013; Sutter *et al.*, 2017), de manière à être directement comparables avec les mesures ChemCam. De la même façon, la composition de la composante amorphe a également été renormalisée pour inclure cette hydratation manquante.

La concentration moyenne des sols d'Aeolis Palus en FeO_T mesurée par ChemCam est relativement similaire à l'abondance mesurée par APXS à l'incertitude près. De même, l'abondance de TiO₂ mesurée par ChemCam, le deuxième élément au numéro atomique le plus élevé après le fer (D₉₀ ~18.2 μ m), correspond plutôt à une composition proche de la composante cristalline, ou intermédiaire entre la composante cristalline et amorphe. Ces observations impliqueraient qu'aucun revêtement amorphe n'est présent autour de l'ensemble des grains, ou que ce vernis possède une teneur en Fe et en Ti similaire à celle des grains. Cependant, d'après le bilan de masse CheMin-AXS, les concentrations en Fe (~23.3 wt.%) et Ti (~2.1 wt.%) de la composante amorphe sont censées être supérieures à la composante cristalline (respectivement ~16.9 et ~0.7 wt.%; Achilles *et al.*, 2017). Or, dans le scénario d'une pellicule superficielle amorphe, ChemCam devrait détecter plus de fer et de titane qu'APXS. Les incertitudes des mesures ChemCam et des abondances en Fe et Ti de la composante amorphe, dérivées par CheMin-APXS, sont néanmoins importantes, en particulier pour ces dernières liées à l'incertitude sur la proportion de phases amorphes (i.e., 35 ± 15 wt.%; Achilles *et al.*, 2017; Dehouck *et al.*, 2014) et à la présence possible de phases titanifères sous la limite de détection de CheMin. Par ailleurs, dans le cas d'un recouvrement incomplet du revêtement, la différence entre les valeurs de ChemCam et APXS en Fe et Ti serait réduite.



FIGURE 3.16 – Abondance des éléments majeurs dans les sols d'Aeolis Palus par ChemCam (d'après Lasue et al., 2018), normalisée par rapport à l'abondance bulk d'APXS de la cible de Portage (d'après O'Connell-Cooper et al., 2017). L'incertitude pour chaque oxyde dans les données ChemCam est estimée en calculant l'erreur quadratique moyenne de prédiction (RMSE) telle que donnée par Clegg et al. (2017). La composante amorphe (AmC) et les compositions cristallines (normalisées par rapport à la cible APXS de Portage) sont également représentées (* d'après Achilles et al., 2017). Pour chaque élément, les valeurs de D₉₀ sont indiquées, qui correspondent à la profondeur au-dessus de laquelle 90 % des rayons X détectés par APXS sont générés (d'après Campbell et al., 2009)

Pour les autres éléments, seul le Na₂O montre une abondance moyenne ne se situant pas entre la concentration cristalline et la concentration amorphe. Mais cet élément est particulièrement sensible aux effets de matrice physiques lorsqu'il est présent sous forme de poudre à grains fins (Belgacem, 2016), ce qui tendrait à sous-estimer sa réelle abondance. Or, pour rappel, la quantification des données ChemCam est réalisée à partir de standards uniquement présents sous forme de pastilles indurées. Concernant les autres éléments, les abondances chimiques enregistrées par ChemCam sont intermédiaires entre les compositions cristallines et amorphes, ce qui suggère également que la composante amorphe n'est pas présente à la surface des grains (ce qui serait plutôt le cas dans le scénario d'un revêtement par la poussière), mais plutôt présente sous forme de grains dans un mélange mécanique.

En conclusion, bien que l'incertitude soit grande sur les données ChemCam, la comparaison aux résultats APXS ne met pas en évidence la présence de grains stratifiés dans les sols de *Rocknest* avec une surface de composition similaire à la composante amorphe. Cependant, les mélanges naturels sont plus complexes que nos expériences de laboratoire, et il n'est pas exclu que la composante amorphe soit présente sous forme de revêtement autour de certains groupes de grains spécifiques, eux-mêmes mélangés mécaniquement avec d'autres populations de grains cristallins (par exemple liés à un continuum d'altération entre des grains peu et très altérés), et qui deviendrait difficile à observer dans nos données. Par ailleurs, il est également possible que cette composante amorphe multi-phasée possède différents états physiques, c'est-à-dire que certaines phases soient présentes sous forme de grains individuels et d'autres sous forme de revêtement à la surface d'autres grains, ce qui complexifierait encore le mélange.

3.5.3 Contrainte sur la composition chimique de la composante amorphe de Rocknest

De la même manière que pour les sables de *Bagnold*, le signal d'hydrogène associé à la méthode ICA peut être utilisé pour essayer de contraindre la nature chimique des phases d'altération dans les sols d'*Aeolis Palus*. Les sols fins (< 150 μ m) de *Rocknest* sont plus hydratés que ceux de *Bagnold* (respectivement ~1.5-3 et ~1 wt.% H₂O; Leshin *et al.*, 2013; Ehlmann *et al.*, 2017), ce qui devrait potentiellement rendre plus discriminant cet élément. Les scores ICA de l'hydrogène en fonction des autres éléments sont représentés sur les Figures 3.17, pour 14 séquences d'observation réalisées sur ces sols (équivalent à 3000 tirs). Plusieurs droites de mélange se dessinent sur ces figures avec l'émergence d'au moins trois pôles potentiels. Il pourrait y en avoir plus, mais qui échapperaient à la finesse de notre analyse. Deux des pôles tendent vers des scores ICA H proches de zéro et correspondraient à des phases anhydres. Le troisième pôle en revanche correspond à des phases hydratées.

FIGURE 3.17 – Scores ICA du Mg, Fe, Ca, Ti, Si, Al, Na et K, en fonction des scores ICA H (tir-à-tir) dans les sols de *Rocknest*. Trois pôles se dessinent sur ces graphiques : felsique, mafique et hydraté. Sur la figure a. (Mg en fonction de H), les points orange correspondent aux 3 premiers tirs de chaque point d'observation, de manière à illustrer le niveau d'hydratation de la poussière éolienne.





3.5.3.1 L'hydratation de la poussière

La présence de grains de nature différente, par exemple felsique (anhydre) et mafique (anhydre), recouverts par une poussière hydratée avec un taux de couverture variable serait susceptible de produire les 3 pôles que nous observons sur chacun des graphiques de la Figure 3.17. La possibilité que la composante amorphe soit portée par la poussière reste une question fondamentale (Rampe et al., 2020a), bien que les premiers résultats sur l'hydrogène par Meslin et al. (2013) tendaient à montrer que la poussière n'est pas la phase la plus hydratée. La première observation que nous pouvons déduire à partir des tendances tir-àtir dans les sols de *Rocknest* est que la poussière ne semble effectivement pas être responsable, du moins totalement, de l'hydratation des sols. En effet, ces sols ne sont pas actifs comme les dunes de Bagnold (qui se déplacent de manière journalière) et présentent par conséquent une couverture de poussière à leur surface. Ainsi, après les premiers tirs, l'influence de la poussière dans les analyses ChemCam devrait être moindre, ou équivalente si elle recouvre tous les grains. Nos expériences de laboratoire ont effectivement montré que les premiers tirs analysant un grain recouvert de poussière devraient refléter uniquement la composition chimique de cette poussière. Or, le matériau échantillonné avec les trois premiers tirs laser de chaque point d'observation (représentés par les symboles orange sur les Figures 3.17.a et 3.18), n'est pas le plus hydraté. Si en moyenne ces premiers tirs montrent une certaine hydratation (Score ICA H moyen = 0.042), certains autres tirs dans les sols atteignent un niveau d'hydratation supérieur, ce qui démontre que la poussière ne correspond pas au pôle pur. La dispersion plus restreinte des scores ICA

de l'hydrogène pour les premiers tirs est également cohérente avec des particules de poussière de taille plus fine que le reste du sol (Figure 3.18). Cependant, si nous montrons qu'il existe des particules hydratées différentes de la poussière, il n'est pas exclu que cette dernière soit composée de ces mêmes trois pôles (mafique, felsique, et amorphe), mais avec une granulométrie plus fine qui moyenne les compositions.

Cette observation est cohérente avec les sables de *Bagnold*, pour lesquels nous avons également émis l'hypothèse que la poussière n'était probablement pas responsable de toute l'hydratation (cf. section 3.5.1.2). Ce résultat est également cohérent avec l'étude de Lasue *et al.* (2018) qui a montré en analysant les premiers tirs de ChemCam sur les 1500 premiers sols de la mission que si la poussière éolienne est plus hydratée que les dunes actives de *Bagnold*, elle l'est moins que les autres sols de *Gale*.



FIGURE 3.18 – Scores ICA de l'hydrogène en fonction du numéro de tir. Les 3 premiers tirs par point d'observation (en orange) correspondent principalement à une couverture de poussière. La dispersion plus restreinte pour ces premiers points est cohérente avec cette hypothèse, car elle traduit la présence de grains de taille plus fine. Pour les autres numéros de tirs (>3) la dispersion des scores H augmente ce qui démontre que des phases plus grossières en taille que la poussière sont également porteuses d'hydrogène.

3.5.3.2 Compositions relatives des phases de Rocknest

Les deux pôles appauvris en hydrogène ne reflètent probablement pas dans l'ensemble des minéralogies issues de l'altération. Pour vérifier qu'il s'agit des composantes ignées felsiques et mafiques identifiées par CheMin, nous avons sélectionné les spectres les plus représentatifs de ces pôles (une fois les trois premiers tirs de chaque point d'observation retirés pour supprimer l'effet de la poussière). Ces spectres sont choisis suivant la distribution des scores ICA de l'hydrogène et de l'aluminium. Un premier groupe de spectres est sélectionné, supposé de composition mafique correspondant aux spectres dont les scores ICA H sont inférieurs à la médiane de la distribution de l'hydrogène sur les 3000 tirs (score ICA H < 0.031), et dont les scores ICA Al sont inférieurs au 1^{er} quartile (score ICA Al < 0.144, n=406). Le groupe de spectres supposé felsique correspond au même critère pour les scores ICA H, mais les scores ICA Al sont cette fois supérieurs au 3^e quartile (score ICA Al > 0.264, n=406). De cette façon, il est possible de comparer de manière relative les éléments associés aux pôles anhydres plus ou moins enrichis en Al. Dans un deuxième temps, nous sélectionnons deux autres pôles basés uniquement sur l'hydratation.

Le pôle anhydre (représentant la fraction cristalline et la fraction amorphe anhydre) correspond aux tirs (n=670) dont les scores sont inférieurs au 1^{er} quartile de la distribution des scores ICA H (score ICA H < 0.004). Le pôle hydraté (fraction amorphe hydratée), lui, correspond aux tirs (n=670) dont les scores sont supérieurs au 3^e quartile (score ICA H > 0.055).

La figure 3.19 représente les scores ICA des éléments majeurs pour les différents groupes définis précédemment grâce à des diagrammes en boîtes, ou *box plots* qui permettent de représenter simplement une distribution de données en montrant le minimum, le quartile inférieur, la médiane, le quartile supérieur et le maximum. Nous considérerons que pour un élément donné, deux populations sont différentes lorsqu'au moins 75 % des données ne se recoupent pas, c'est-à-dire que le 1^{er} quartile de l'une est supérieur au 3^e quartile de l'autre par exemple.

La comparaison entre les deux pôles anhydres plus ou moins riches en aluminium montre que les spectres riches en Al le sont également en Si, Ca et Na (Figure 3.19.b, c, d, boîtes rouges et vertes). En revanche, le second pôle, appauvri cette fois en Al, montre des enrichissements en Mg, Fe, et Ti par rapport au premier groupe (Figure 3.19.f, g, h, boîtes rouges et vertes). Par conséquent, nous confirmons de cette manière que ces deux pôles anhydres correspondent bien aux composantes ignées felsiques d'une part (plagioclase : 26.3 ± 0.7 wt.%) et mafiques d'autre part (olivine : 13.3 ± 0.4 wt.%, augite : 11.7 ± 0.9 wt.%, pigeonite : 8.0 ± 0.8 wt.%), comme identifiées par CheMin (Achilles *et al.*, 2017). Le K n'est ici pas discriminant, probablement à cause du fait que les feldspaths potassiques sont très peu abondants dans ces sols d'après CheMin, et uniquement présents à la limite de détection de l'instrument (Bish *et al.*, 2013; Achilles *et al.*, 2017).

FIGURE 3.19 – Distribution des scores ICA des éléments majeurs pour quatre groupes de spectres. La sélection des spectres par groupe est réalisée à partir des scores de l'hydrogène et de l'aluminium. Groupe 1 (mafique) : ICA H < 0.031 et ICA Al <0.144; Groupe 2 (felsique) : ICA H < 0.031 et ICA Al > 0.264; Groupe 3 (anhydre) : ICA H < 0.004; et Groupe 4 (hydraté) : ICA H > 0.055. Ces diagrammes en boîtes, ou *box plots*, montrent le minimum, le quartile inférieur, la médiane, le quartile supérieur et le maximum de chaque classe.





Les phases cristallines ignées mafiques et felsiques combinées avec la composante amorphe représentent ~ 95 wt.% de l'ensemble des phases des sols de Rocknest (dans des proportions relativement équivalentes), ce qui est cohérent avec l'identification de trois principaux pôles dans les données ChemCam. Le pôle riche en hydrogène refléterait donc la composition de la composante amorphe, du moins sa fraction hydratée, car des phases amorphes anhydres peuvent également être présentes. La détection à travers l'hydrogène de points ayant sondé préférentiellement la composante amorphe permet non seulement de comparer de manière relative sa chimie par rapport au pôle cristallin, mais aussi de comparer directement nos résultats avec l'estimation donnée par CheMin-APXS. Si ce bilan de masse a permis pour la première fois d'apporter des contraintes fortes sur la composition des phases amorphes, les sources d'erreur sont importantes (e.g., abondance des phases cristallines, abondance de la composante amorphe, calcul de la chimie des phases majeures, composition supposée des phyllosilicates). Ces incertitudes incluent également le seuil de détection de CheMin ($\sim 1 \text{ wt.\%}$; Blake et al., 2012) qui provoque l'inclusion de la chimie des phases accessoires dans la fraction amorphe, ainsi que l'erreur de mesure APXS, dont l'analyse est par ailleurs dépendante de la profondeur suivant l'élément chimique considéré (section 3.5.2). Un biais de mesure est également envisageable car CheMin ne permet d'analyser que la fraction fine des sols (< 150 μ m). Un problème de représentativité de l'ensemble des sols par cette méthode est donc possible. De plus, nous avons montré que l'hydratation dans les sols de Baqnold pouvait être variable suivant la taille de grains (section 3.5.1.2). Par ailleurs, ce bilan de masse ne permet de pas distinguer la composante amorphe d'origine ignée de la composante amorphe d'altération.

Sur les diagrammes de la Figure 3.19 (boîtes bleu clair et bleu foncé), le pôle hydraté montre une composition qui apparaît mafique, c'est-à-dire relativement riche en Mg et Fe, et relativement appauvrie en éléments Si, Al, Na et K par rapport à la fraction cristalline. Un enrichissement en Fe dans la composante amorphe hydratée, et des appauvrissements en Al et Si sont cohérents avec le bilan de masse CheMin-APXS. Nous confirmons ainsi que l'allophane, particulièrement attendu lors de l'altération de verre volcanique (Chadwick *et al.*, 2003), n'est pas un bon candidat potentiel pour les sols de *Gale*. En revanche, le Mg semble particulièrement abondant dans la fraction hydratée, ce qui est en contradiction avec le bilan de masse qui, lui, suggère une faible concentration. Na et K sont peu présents dans la fraction hydratée d'après nos résultats, encore une fois, en désaccord avec le bilan de masse. Finalement, Ca et Ti montrent peu de divergence entre les groupes. Ce dernier élément est supposé être particulièrement présent dans la fraction amorphe. Hormis les biais d'analyses des deux instruments cités précédemment, ces divergences de résultats pourraient confirmer que la composante amorphe ne se compose pas exclusivement de phases hydratées, et la présence de phases amorphes anhydres riches en Na, K et Ti serait alors nécessaire pour expliquer les observations de CheMin-APXS.

	Composition moyenne de la composante cristalline (CheMin) ¹	Composition moyenne de la composante amorphe (CheMin-APXS) ¹	Composition du pôle amorphe hydraté par rapport au pôle anhydre (ChemCam)		
SiO ₂	47.62	34.58	-		
TiO ₂	0.68	2.12			
Al_2O_3	11.52	5.45	-		
FeO _T	16.95	23.27	+		
MgO	11.32	4.05	+		
CaO	8.76	4.45			
Na ₂ O	2.33	3.38	5 		
K ₂ O	0.00	1.39	-		
SO3	0.00	14.04	+		
CI	0	2.96	+		
Total	100	100.1			

Tableau 3.6 – Comparaison entre l'estimation de la composition de la composante cristalline et amorphe des sols de Rocknest (< 150 μ m) par APXS-CheMin (¹d'après Achilles *et al.*, 2017) et nos résultats. Ces derniers sont représentés de manière relative entre la composition de la composante amorphe hydratée avec la fraction anhydre. Les symboles "+", "-" et "." correspondent respectivement à un enrichissement, à un appauvrissement et à une composition similaire pour un élément donné entre les fractions hydratée et anhydre. Les symboles de couleur rouge expriment une cohérence avec les résultats APXS-CheMin, et les symboles de couleur noire une incohérence.

Des résultats globalement similaires ont été obtenus par Dehouck *et al.* (2018), ce qui accrédite par ailleurs nos propres résultats (résumés dans le Tableau 3.6). Cette étude a réalisé une comparaison des données quantifiées de ChemCam par rapport aux compositions chimiques des pôles purs identifiés par CheMin. Cette étude utilise la faible abondance en SiO₂ dans certains points d'analyse ChemCam comme un proxy pour la détection de la composante amorphe. Ces résultats confirment que la composante non-cristalline est appauvrie en Al, et enrichie en Fe et Mg.

3.5.3.3 Le chlore et le soufre

La Figure 3.20 montre le signal du chlore moyen pour les deux groupes de spectres anhydres et hydratés. Il apparaît que le chlore est plus important pour les tirs ayant analysé les phases hydratées que pour ceux ayant analysé la composante cristalline. Ce résultat est compatible avec le bilan de masse CheMin-APXS, et serait à rapprocher des espèces chlorées également identifiées par SAM (Sutter *et al.*, 2017).



FIGURE 3.20 – Spectres moyens Chem-Cam (normalisée à l'intensité totale) montrant les raies d'émission du chlore à 837.8 nm pour les deux groupes de compositions : hydraté (en noir), reflétant la composante amorphe d'altération ; et anhydre (en rouge), correspondant principalement à la fraction cristalline et à la partie anhydre de la composante amorphe.

La quantification de l'aire du pic de soufre à 564 nm a été réalisée avec la méthode de Rapin et al. (2019), et les données utilisées ici ont été fournies par l'auteur de cette étude. La raie d'émission à 564 nm (pic différent de ceux utilisés dans la section 3.4.1.3) subit également des interférences, mais principalement avec le Si. Pour pallier ces interférences qui sont susceptibles de produire une surestimation de l'aire de la raie du soufre, cette méthode élimine les spectres si ces derniers ne montrent pas une évolution conjointe des 3 raies du soufre à 543.0, 543.5 et 564 nm qui peut seule garantir la présence du soufre. Cette évolution est observée à la fois en laboratoire sur des mélanges progressifs de basalte avec des sulfates, et aussi sur Mars grâce aux nombreuses analyses sur les enrichissements binaires de sulfates de calcium avec les roches sédimentaires de la formation de *Murray*. Autrement dit, cette méthode permet de supprimer les spectres qui présentent d'importantes aires à 564 nm qui en réalité ne garantissent pas une détection du soufre, mais plutôt probablement une influence du Si, ou même d'autres éléments qui pourraient influer sur l'aire du pic à 564 nm.



FIGURE 3.21 – Distribution l'aire du pic à 564 nm (normalisée à l'aire du pic d'oxygène à ~778 nm) pour quatre groupes de spectres. La sélection des spectres par groupe est réalisée à partir des scores de l'hydrogène et de l'aluminium. Groupe 1 (mafique) : ICA H < 0.031 et ICA Al <0.144; Groupe 2 (felsique) : ICA H < 0.031 et ICA Al > 0.264; Groupe 3 (anhydre) : ICA H < 0.004; et Groupe 4 (hydraté) : ICA H > 0.055. Ces diagrammes en boîtes, ou *box plots*, montrent le minimum, le quartile inférieur, la médiane, le quartile supérieur et le maximum de chaque classe.

En utilisant cette méthode, les phases hydratées présentent des aires de pics à 564 nm qui sont globalement plus importantes que pour la fraction cristalline (Figure 3.21). Cette observation est encore une fois cohérente avec le bilan de masse car CheMin n'a détecté aucune phase cristalline riche en soufre. Les candidats soufrés les plus plausibles et les plus couramment observés dans les sols martiens correspondraient à des sulfates Mg/Fe/Ca/Al (e.g., Clark, 1993; Foley *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2006b; Kounaves *et al.*, 2010). À partir de la dispersion tir-à-tir de l'aire du pic du soufre à 564 nm, il apparaît que la présence de sulfate de magnésium soit majoritaire étant donné que les points riches en soufre sont associés à de fortes concentrations en Mg (Figure 3.22.a). Des sulfates de calcium semblent également présents (Figure 3.22.b) et pourraient correspondre, du moins en partie, à l'anhydrite identifiée par Che-Min (Achilles *et al.*, 2017). En revanche, les points riches en soufre montrent peu d'enrichissements en fer ainsi qu'en aluminium, ce qui minimise la possibilité de sulfates de fer ou d'aluminium dans nos données (Figure 3.22.c, d). Dans ce cas, l'enrichissement en fer dans la composante amorphe serait dû alors principalement à la présence d'(oxy)hydroxydes de fer de type ferrihydrite par exemple.

Finalement, la corrélation entre le soufre et le magnésium n'argumente pas en faveur d'anions sulfates adsorbés à la surface de produits d'altération nanoparticulaires tel que proposé par Rampe *et al.* (2016). En effet, dans les sols terrestres, les anions sulfates sont principalement adsorbés par des oxydes Fe ou Si/Al (e.g., Kwon et Kubicki, 2004; Ishiguro *et al.*, 2006), mais pas particulièrement par des phases magnésiennes. Par conséquent, la présence de sulfate Mg semble le scénario le plus probable.



FIGURE 3.22 – Scores ICA des éléments Mg, Fe, Ca et Al en fonction de l'aire du pic du soufre à 564 nm pour les tirs ChemCam dans les sols de *Rocknest* (d'après la méthode de Rapin *et al.* 2019). Le soufre semble particulièrement présent dans les spectres riches en magnésium.

La détection de sulfates est intéressante car elle donne un nouveau regard sur la nature de cette composante non-cristalline des sols de *Gale*. Nous montrons avec les données ChemCam que les sulfates, et en particulier l'espèce magnésienne, seraient des contributeurs majeurs à l'hydratation des sols.

L'instrument SAM a également identifié des sulfates par l'analyse des gaz émanents lors de la pyrolyse. Les températures de dégazage du SO₂ de l'échantillon prélevé à *Rocknest* sont compatibles avec la présence de sulfates de magnésium et de fer (Sutter *et al.*, 2017), ce qui est cohérent avec nos résultats. Par ailleurs, la température de dégazage de l'eau est compatible avec des molécules d'H₂O présentes dans la structure de sulfates de magnésium, bien que beaucoup d'autres candidats soient également possibles (Archer *et al.*, 2014). En revanche, tous les sulfates de calcium se décomposent à des températures trop importantes pour SAM, et ne peuvent malheureusement pas être identifiés par cet instrument (McAdam *et al.*, 2014).

Étant donné le ratio SO_3/H_2O important dans les sols (2.3-4.7, d'après le bilan CheMin-APXS et SAM), et qu'aucune autre espèce soufrée n'est détectée (e.g., soufre natif ou sulfures), ces sulfates sont probablement d'une manière générale moyennement hydratés et présents en relativement grande abondance. De plus, en considérant l'existence d'(oxy)hydroxydes pour expliquer l'enrichissement en fer de la fraction amorphe (e.g., ferryhydrite), ces derniers pourraient également contribuer au budget en eau, ce qui augmenterait encore le ratio SO_3/H_2O des sulfates Mg. Cette hypothèse de sulfate peu hydraté est par ailleurs cohérente avec le fait que la déshydratation de sulfate de magnésium aboutit à la formation de sulfate amorphe, tel qu'il l'a été observé en laboratoire (e.g., Vaniman *et al.*, 2005; Chipera et Vaniman, 2007). La minéralogie et l'état d'hydratation des sulfates, et en particulier pour les sulfates de magnésium, sont très dépendants de l'humidité relative (Vaniman *et al.*, 2005). Il est donc tout à fait possible qu'à l'origine, des formes plus hydratées de sulfates aient été présentes dans les sols, et se soient déshydratées avec le temps lors de changements de conditions provoquant leur amorphisation.

En faisant l'hypothèse que seuls des sulfates de magnésium sont présents dans les sols de Rocknest, et que tout le S est structurel et non absorbé, il est possible de déterminer une approximation de leur abondance. Comme l'hydratation de sulfate n'est pas connue, nous utiliserons la composition en Mg et S d'un sulfate de magnésium anhydre (66.51 wt.% SO₃ et 33.48 wt.% MgO) ce qui nous permet de donner une limite basse à l'abondance en sulfate. Le bilan de masse indique 14.04 wt.% SO₃ dans la composante amorphe (Achilles et al., 2017), ce qui impliquerait 21.1 wt.% de sulfate Mg pour la fraction amorphe (ou 7.4 wt.% du bulk). Suivant le niveau d'hydratation des sulfates, leur abondance est susceptible d'évoluer à la hausse. Par exemple, en utilisant une hydratation type kiesérite, 24.3 wt.% de sulfates seraient alors présents dans la composante amorphe, incluant 3.15 wt.% H₂O. Cette valeur d'hydratation est par ailleurs cohérente avec la concentration en eau mesurée par SAM dans les sols (Leshin et al., 2013). En considérant le budget en soufre disponible, la quantité de magnésium nécessaire pour former ces sulfates (hydratés ou anhydres) serait alors de 7.06 wt.% MgO, supérieure aux 4.05 wt.% estimés dans la composante amorphe d'après le bilan de masse. Cette divergence pourrait s'expliquer soit par la présence de sulfates anhydres non magnésiennes (e.g., Fe), soit par une erreur sur la quantité en Mg du bilan de masse. En particulier, une hausse de la proportion de composante amorphe (i.e., > 35 wt.%) induirait une réévaluation à la hausse de son budget en Mg, et serait susceptible d'atteindre $\sim 7 \text{ wt.}\%$ MgO pour 45 wt.% de composante amorphe (Dehouck et al., 2014).

Tel que décrit dans la section 1.3.3, les sulfates de magnésium en particulier, ainsi que des sulfates de calcium et de fer, ont été abondamment détectés dans les sols de Mars (e.g., Clark, 1993; Foley *et al.*, 2003; Soderblom *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2006b; Kounaves *et al.*, 2010; Karunatillake

et al., 2014; Hood et al., 2019). Nos résultats tendent à montrer que les sols à différentes localisations sur la planète possèdent effectivement des similitudes de composition chimique, mais également d'ordre minéralogique, et que les sols de *Gale* n'y font pas exception. En revanche, nous n'avons pas identifié d'enrichissement en hydrogène (hypothétiquement associé à l'augmentation en Mg et Fe) dans la fraction plus soufrée des dunes actives de *Bagnold*, ce qui pourrait argumenter contre la présence de sulfates de magnésium et de fer hydratés dans ces dunes. Cette non-détection pourrait témoigner d'une composante amorphe de nature différente à *Bagnold*, et d'une histoire distincte des sols de *Rocknest*. Cette conclusion est également cohérente avec la présence d'une divergence chimique entre les composantes amorphes de *Bagnold* et de *Rocknest* (en particulier pour le MgO, FeO_T, SiO₂ et SO₃, Tableau 1.1).

3.5.3.5 Origine possible des sulfates de Rocknest

Deux mécanismes peuvent expliquer l'origine du soufre et la présence de sulfates dans les sols qui pourraient se produire simultanément, ou non. Ces deux mécanismes sont l'altération authigénique de phases soufrées et l'altération en présence de soufre exogène (e.g., Chevrier et Mathé, 2007). Le premier consisterait effectivement à altérer des roches ou des sols originellement riches en soufre (e.g., par altération oxydante de pyrrothite ou de pyrite; Dehouck *et al.*, 2012). Les sulfures ignés sont généralement facilement altérables, mais le soufre est présent en quantité inférieure à 1 wt.% dans les roches martiennes (King et McLennan, 2010), et nécessiterait un mécanisme post-dépôt pour enrichir les sédiments en sulfures par rapport aux roches primaires.

Par ailleurs, le fait que ces hautes concentrations en soufre soient observées de manière similaire dans tous les sols analysés jusqu'à présent soutiendrait un dépôt atmosphérique régional à global (Amundson *et al.*, 2008), et donc un apport extérieur. Cette source pourrait être fournie par des émission hydrothermales et volcaniques (e.g., Taylor et McLennan, 2009). En effet, soufre et chlore font partie des constituants majeurs des gaz émis par les volcans (Varekamp *et al.*, 1984), dont certains ont été actifs jusqu'à un passé relativement récent sur Mars (~165 Ma; Nyquist *et al.*, 2001). Le SO₂ dégazé formerait du H₂SO₄ au contact d'eau favorisant la dissolution des silicates. Le rapport D/H mesuré par SAM dans la fraction fine des sols de *Rocknest* est similaire à la valeur atmosphérique actuelle, ce qui indique que les phases hydratées présentes dans ces sols ont été formées soit en contact direct avec l'atmosphère, soit par l'interaction avec les substances volatiles qui en sont dérivées (Leshin *et al.*, 2013), ce qui appuie une origine atmosphérique des sulfates.

La normalisation de la composition des sols sur une base sans S ni Cl montre une composition basaltique, à quelques exceptions près à *Gusev* (e.g., Ming *et al.*, 2008 et références associées). L'absence de fractionnement entre éléments suggère que les sols sont dérivés de précurseurs basaltiques par une altération isochimique acide et/ou à très faible ratio fluide/roche. L'altération chimique de silicates par un fluide riche en éléments volatils, e.g., sous forme de fine pellicule d'eau ou d'un brouillard acides pourrait en être responsable (Banin *et al.*, 1997; Tosca *et al.*, 2004; Haskin *et al.*, 2005; Hurowitz et McLennan, 2007). En effet, la présence de sulfates (et particulièrement la présence de sulfate de fer; McAdam *et al.*, 2014) dans les sols martiens suggère un milieu acide avec un ratio eau-roche faible. L'absence d'argiles dans les sols de *Gale* suggère également une présence limitée d'eau (McLennan *et al.*, 2005; Hurowitz et McLennan, 2007). Les argiles sont, en effet, plutôt favorisées pour un ratio eau/roche important et à pH plus modéré. Ce type d'altération acide et avec un rapport fluide/roche faible conduit à former des produits d'altération compatibles avec nos observations, c'est-à-dire des sulfates de magnésium. Des expériences de laboratoire ont montré que de telles conditions permettraient de dissoudre préférentiellement l'olivine par rapport aux autres phases ignées et verres volcaniques (Hurowitz et McLennan, 2007). Pyroxène et plagioclase sont présents en abondance dans les sols, mais possèdent un taux de dissolution plus faible. Cette étude montre que pour un basalte (de composition similaire aux basaltes de *Gusev*) altéré à pH \sim 4 et W/R \sim 300, les minéraux d'olivine et d'apatite sont entièrement détruits, alors que moins de 10% des autres phases minérales (plagioclase, magnétite et pyroxène) ont été dissoutes.

A Gale, la composante amorphe hydratée semble avoir une composition de type mafique (proche en composition de l'olivine et de pyroxène) avec des éléments volatils (H, S et Cl), ce qui pourrait suggérer un lien génétique. L'interaction de minéraux d'olivine avec un fluide riche en espèces volatiles d'origine volcanique (S et Cl) à un faible ratio eau/roche pourrait donc être un scénario viable pour former des produits d'altération riches en Fe et Mg. La dissolution d'olivine permettrait de charger la solution en éléments Mg et Fe. Accessoirement, la dissolution d'apatite par exemple permettrait de fournir une fraction du Cl et P que l'on retrouve dans les phases amorphes des sols. À faible pH, l'aluminium devient mobile, et un moyen d'expliquer le manque de sulfate d'aluminium dans la composante amorphe serait de maintenir un ratio fluide/roche faible, empêchant la dissolution de plagioclase et l'apport en Al. La dissolution d'olivine est également supposée produire une importante quantité de silice amorphe (Tosca et al., 2004). Cet enrichissement en Si n'est pas observé dans les tendances tir-à-tir des données ChemCam mais cela pourrait s'expliquer par la présence importante de plagioclase dans la composante cristalline des sols, dont la concentration en SiO₂ est plus importante que l'olivine (supposée précurseur de la silice amorphe). De plus, la silice amorphe résultant de l'olivine altérée pourrait également être diluée par l'ajout du soufre et d'autres éléments volatils. L'altération de l'olivine comme mécanisme à l'origine des phases secondaires des sols a également été suggérée dans les sols de Meridiani Planum et Gusev, grâce à la présence d'une anti-corrélation entre l'abondance en fer associée à l'olivine mesurée par Mössbauer, et la teneur en oxyde de fer, ainsi que la concentration en soufre mesurée par l'APXS (Hurowitz et McLennan, 2007; Yen et al., 2005; Morris et al., 2006).

Alternativement, l'altération aqueuse de verre volcanique basaltique ou d'impact, c'est-à-dire un phénomène de palagonitisation, pourrait expliquer la formation de phases hydratées amorphes riches en Fe et Mg. Cependant, à la différence de l'olivine, les verres volcaniques sont des sources importantes d'aluminium (après les plagioclases). À pH faible, l'altération de verres basaltiques est supposée libérer des cations de manière stœchiométrique à la composition du verre et donc une certaine quantité d'aluminium. Dans un tel cas, des sulfates riches en Al, en complément de phases riches en Fe et Mg, sont attendus (Banin *et al.*, 1997; Golden *et al.*, 2005; Hurowitz et McLennan, 2007). Cependant, le bilan de masse APXS-CheMin et nos observations suggèrent une faible abondance voire une absence de sulfate d'aluminium. En conséquence, une origine à partir d'un verre volcanique n'apparaît pas être le processus majoritaire.

L'évaporation de ce fluide acide riche en soufre, et également enrichi principalement en Fe et Mg (par dissolution de l'olivine), pourrait précipiter ensuite sous forme de sulfates de fer et de magnésium, d'évaporites riches en Cl, et d'oxydes de fer. À *Rocknest*, nous avons montré que la composante amorphe hydratée serait enrichie en ces mêmes éléments : Mg, Fe, Cl et S. La moindre abondance en sulfate de fer vis-à-vis des sulfates de magnésium pourrait avoir pour origine la prédominance d'olivine magnésienne comme précurseur et/ou la formation préférentielle d'oxyde de fer (plus ou moins hydraté) plutôt que des sulfates de fer. En conséquence, un tel scénario apparaît envisageable et pourrait contribuer à la formation d'une partie de la composante amorphe des sols de *Rocknest*.

Comme cité précédemment, l'amorphisation des sulfates pourrait être liée à leur déshydratation. Alternativement, la cryoprécipitation (l'eau est progressivement retirée du système par son gel) est également un moyen pour former des sulfates de fer et de magnésium faiblement cristallins (Morris *et al.*, 2015). Des expériences de laboratoire montrent que le gel d'une solution riche en sulfates de Fe et Mg produit effectivement des matériaux amorphes. Par ailleurs, des expériences dans ces mêmes conditions montrent que les sulfates de calcium sont en revanche cristallins et non amorphes, et forment du gypse ou de l'anhydrite (Morris *et al.*, 2015). Ce résultat est intéressant car l'anhydrite est le seul sulfate cristallisé identifié par CheMin à *Rocknest* (Achilles *et al.*, 2017).

Ce scénario d'une dissolution de minéraux mafiques, principalement d'olivine magnésienne, en condition acide et avec un faible ratio fluide/roche est donc envisageable pour les sols de *Rocknest*. Dans ces derniers l'abondance en olivine est légèrement plus faible que dans les sables de *Bagnold*, avec respectivement 13.3 ± 0.4 et 16.8 ± 0.6 wt.% (Achilles *et al.*, 2017), qui montre par ailleurs une augmentation en S, Cl, Mg et Fe dans sa composante amorphe. Ce processus permettrait de former des sulfates de magnésium amorphes, des sulfates de fer et/ou des oxydes de fer. Dans un tel scénario, les sulfates formeraient potentiellement des vernis à la surface des grains altérés. Nos résultats précédents (section 3.5.2) suggèrent que la composante amorphe ne serait pas présente totalement sous forme de revêtement. Il est donc possible d'imaginer un mélange mécanique complexe entre des minéraux mafiques non altérés, des grains, et une composante felsique relativement peu altérée. En effet, si l'activité éolienne tend à homogénéiser les sols à grande échelle, elle permet aussi d'éroder la surface et d'alimenter les sols en matière fraîchement érodée. Il est donc possible que des phases ignées anciennes soient mélangées à des olivines non altérées plus récentes.

Finalement, les signatures spectrales des données CRISM suggèrent que les terrains supérieurs du *Mont Sharp* sont riches en sulfates, et plus particulièrement riches en sulfates de magnésium monoet polyhydratés (Milliken *et al.*, 2010; Fraeman *et al.*, 2016). En conséquence, il est également plausible qu'une partie du sulfate des sols de *Gale* ait une origine détritique locale, où des grains ont été transportés par le vent depuis ces unités jusqu'au site de *Rocknest*. Toutefois, ce processus ne semble par prédominant au vu de l'apparente absence de sulfate de magnésium hydraté dans les dunes de *Bagnold*.

3.6 Conclusion

L'interprétation des mesures effectuées par ChemCam dans les sols martiens est rendue difficile par la complexité de l'interaction physique entre le laser et les particules, c'est-à-dire par la diversité des tailles de grains, des phases minérales, des types de mélanges, ainsi que par la mobilité des grains fins. L'objectif de cette étude était de produire et d'analyser des analogues du sol martien en laboratoire afin de mieux comprendre les effets de ces paramètres. Nous avons étudié deux types de mélanges, chacun pour plusieurs gammes de tailles de grains : (1) des mélanges mécaniques de deux populations de grains, et (2) des grains avec une pellicule superficielle de composition distincte. Nos expériences sur des milieux granulaires conduites en atmosphère martienne ont montré que les analyses LIBS sont sensibles à la taille des grains, mais surtout au type de mélanges des sols, ce qui permet d'obtenir des informations intéressantes sur la nature physique et la composition des échantillons.

Nos résultats ont montré que pour les mélanges mécaniques, la dispersion des scores ICA tir-à-tir est susceptible de fournir des informations sur la distribution de la taille des grains : plus la granulométrie est grande, et plus la dispersion l'est également. À composition identique, cette propriété peut être utilisée pour identifier des changements de granulométrie dans différents sols. Nous avons également montré que pour les mélanges de grains de taille supérieure à 125 μ m, une série de 150 tirs était capable d'identifier des variations de concentrations locales à l'échelle du faisceau LIBS, et les compositions élémentaires des différents pôles peuvent être déterminées en considérant les extrema de la ligne de mélange formée par la dispersion des scores ICA. Inversement, pour les mélanges de grains inférieurs à 45 μ m, il n'est pas possible de contraindre la composition des pôles purs (s'ils sont bien mélangés), car toutes les mesures correspondent à une composition moyenne. Cependant, si sur un grand nombre d'analyses, la proportion de mélange varie localement, alors les pôles purs pourraient devenir détectables.

La taille des particules, contrôlant leur mobilité, a également d'importantes conséquences sur les analyses LIBS pour les sols présentant des grains avec des revêtements de surface (ou des vernis d'altération). Dans le cas des grains fins (< 500 μ m), nos expériences montrent que la technique LIBS ne donne accès qu'à la chimie de la partie superficielle, en raison de l'éjection par l'onde de choc et du remplacement des grains et du matériel ablaté entre chaque tir. Par conséquent, les analyses de sol pourraient être biaisées par la chimie d'un revêtement, si un tel revêtement existe et couvre une grande partie des surfaces des grains, et si son épaisseur dépasse la profondeur de pénétration du laser par tir (estimée ici entre ~ 0.3 et 1.5 μ m). Cela peut être une difficulté ou une opportunité, selon que l'on s'intéresse à la composition de l'échantillon global ou à la composition du revêtement. En effet, la faible profondeur de pénétration du faisceau laser peut être un atout pour caractériser la composition du revêtement des grains. À partir de nos observations en laboratoire, l'identification d'un vernis à la surface des grains dans les sols peut être réalisée de trois manières différentes. Premièrement, une divergence importante dans les abondances chimiques mesurées par deux instruments ayant des profondeurs de pénétration d'échantillonnage différentes (par exemple ChemCam et APXS) peut suggérer la présence de grains enrobés, bien que les différences chimiques entre le revêtement et les grains sous-jacents doivent être importantes pour outrepasser l'incertitude des mesures. Deuxièmement, l'absence de changement dans la dispersion des scores ICA de ChemCam pour différentes fractions tamisées d'un même échantillon de sol peut également nous permettre de détecter le revêtement sur les grains. Le tamisage étant une opération lourde d'un point de vue opérationnel pour le rover, une alternative intéressante consisterait à étudier un même sol plusieurs fois, mais pour des distances du rover différentes, de manière à faire varier la taille du laser. Les dispersions obtenues pourraient potentiellement renseigner sur la présence de mélanges mécaniques ou de vernis sur les grains, bien que d'autres effets liés à la variation de distance puissent compliquer les résultats. Cette idée nécessiterait d'être testée en laboratoire et pourrait devenir une future étude intéressante. Troisièmement, dans le cas de grains grossiers (>500 μ m), nous avons démontré que la présence d'un vernis serait détectable par l'observation d'une variation monotone des scores ICA tir-à-tir, résultant de l'ablation progressive du revêtement, suivie de l'ablation du grain lui-même. En effet, les grains dont la taille est supérieure à 500 μ m sont suffisamment grossiers pour rester immobiles sous le faisceau laser et se comporter ainsi comme un matériau consolidé. Une telle tendance est une signature claire qui permettrait de distinguer un mélange mécanique des grains enrobés, bien que le seuil au-delà duquel les grains restent immobiles dans l'environnement martien ne soit pas encore totalement contraint. Cependant, identifier des cibles à grains grossiers peut être compliqué sans tamisage préalable. La méthode couramment utilisée pour identifier des grains grossiers (variabilité de l'intensité totale des spectres tir-à-tir; Meslin et al., 2013) mise justement sur une absence de variation chimique du grain. Finalement, les signatures distinctes des mélanges mécaniques et des grains enrobés identifiées dans ce travail pourraient être utiles pour les futures études ChemCam, ainsi que pour les expériences LIBS en général.

Nous avons également montré que le signal d'hydrogène et la dispersion tir-à-tir dans les données ChemCam pouvait être efficace pour mettre en évidence différents niveaux d'hydratation parmi les composants des sols, à travers des tendances de composition. Cette propriété nous a permis d'écarter l'hypothèse d'un revêtement de poussière éolienne hydraté sur les grains des sols, ainsi que de mieux caractériser la composition chimique de la composante amorphe hydratée de *Rocknest*. Un enrichissement en Mg dans la composante non-cristalline hydratée des sols de *Gale* est pour la première fois observé par cette étude. Nos résultats tendent ainsi à montrer que des sulfates amorphes de magnésium sont présents, et qu'ils pourraient être des phases majeures porteuses de l'hydratation des sols.

Si des phases amorphes hydratées se distinguent des particules de poussière par une granulométrie plus importante, leur taille précise est inconnue. Lever cette incertitude pourrait constituer un objectif important dans les prochaines études, car les expériences de laboratoire suggèrent que les particules ~60 μ m se déplaçant par saltation ne survivent pas à ce processus sur de grandes distances (Greeley et Kraft, 2001). Ainsi la présence de particules équivalentes ou supérieures à cette taille suggérerait des sources locales ou régionales plutôt que globales comme la poussière.

Finalement, au vu des études précédents (e.g., Banin *et al.*, 1997; Tosca *et al.*, 2004; Hurowitz et McLennan, 2007) et de la séquence paragénétique attendue lors de l'altération d'olivine en milieu acide et à faible ratio eau-roche (sulfate Mg, oxydes et/ou sulfates de fer), nous supposons que ces sulfates pourraient avoir comme origine un tel processus.



Chapitre 4

Modèle de calibration du fer

4.1 Contexte de l'étude

Une part importante de l'exploitation des données ChemCam, outre l'interprétation au sens géologique des résultats, consiste à convertir l'information contenue dans les spectres en une métrique quantitative. Ce travail essentiel passe par l'élaboration de courbes d'étalonnage. Tel que décrit dans le chapitre 2, ChemCam, et les instruments LIBS en général, possèdent de nombreux avantages par rapport à d'autres techniques analytiques de laboratoire plus classiques (e.g., rapidité d'analyse, mesure à distance, non-préparation des échantillons). En revanche, cette technique a le désavantage de produire un signal dépendant de la nature de la cible, en étant particulièrement sensible aux effets de matrice physiques et chimiques, ce qui rend l'élaboration des méthodes de quantification non triviale. Pour minimiser ces effets, les courbes d'étalonnage de ChemCam reposent sur un base de calibration, incorporant une importante gamme de composition minéralogique et chimique de standards, censée refléter la diversité des roches observée à *Gale* (Wiens *et al.*, 2013; Clegg *et al.*, 2017).

Ce chapitre porte sur la problématique du fer appliquée à un terrain particulier de *Gale* : la ride de *Vera Rubin* (VRR), pour laquelle la présence d'oxyde de fer (hématite) est observée depuis l'orbite dans ces roches sédimentaires (Milliken *et al.*, 2010; Fraeman *et al.*, 2013, 2016). À partir des données orbitales, plusieurs scénarios ont été proposés pour expliquer cette structure particulière (cf. section 1.4.5), qui impliquent pour la plupart que la ride corresponde à un site privilégié d'oxydation du fer. Le fer est le troisième élément le plus abondant dans les roches martiennes, après l'oxygène et le silicium (Taylor et McLennan, 2009). Pourtant très peu d'échantillons utilisés dans la base de calibration ChemCam possèdent des abondances supérieures à la valeur type observée dans les roches de *Gale*, c'està-dire ~20 wt.% FeO_T (e.g., Frydenvang *et al.*, 2020; Thompson *et al.*, 2020). Seuls 14 échantillons (sur 408) contiennent des concentrations supérieures à cette valeur, dont 2 avec une abondance supérieure à 50 wt.% FeO_T. Par conséquent, le modèle actuel de quantification des données ChemCam est potentiellement imprécis pour détecter des enrichissements en fer dans ces roches, ainsi que ses variations si légères soientelles.

Dans ce chapitre, une revue est donnée dans un premier temps sur les premières observations in situ réalisées à VRR, qui seront notamment nécessaires pour l'interprétation de nos résultats. Ensuite, ce chapitre décrit l'élaboration d'un nouveau modèle de quantification du fer, spécifique pour des roches sédimentaires basaltiques enrichies en oxyde de fer comme ce pourrait être le cas à VRR. Ce modèle est

 $[\]leftarrow Illustration : mosaïque d'images Mastcam sur les terrains de Jura à Vera Rubin (sol 2265). NASA/JPL-Caltech/MSSS$

basé sur l'utilisation des standards géologiques actuellement présents dans la base de calibration Chem-Cam, complétée par 55 nouveaux échantillons dopés en fer. Une comparaison avec les résultats du modèle actuel de quantification de ChemCam (modèle MOC) est réalisée, afin d'évaluer la pertinence de nos propres résultats. Cette nouvelle méthode de quantification permet d'apporter de nouvelles contraintes sur les variations d'abondance en fer le long de la stratigraphie à VRR, et permet de mieux appréhender son histoire géologique.

L'interprétation des résultats obtenus à partir de cette courbe de calibration sur les roches de Vera Rubin fera l'objet d'un chapitre à part. Ces travaux (ainsi que ceux du chapitre 4) ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Journal of Geophysical Research : Planets* (David *et al.*, 2020a).

4.2 VRR : premières observations in situ

En septembre 2017 (sol 1800), le rover débute son ascension sur la ride (Figure 4.1) qui durera \sim 500 sols. La campagne d'exploration de VRR a été pluri-directionnelle à la différence des autres terrains explorés précédemment à *Gale*. De multiples traverses, ainsi qu'un retour jusqu'au membre stratigraphique inférieur de *Blunts Point* ont été effectués. En complément des observations orbitales, les informations *in situ* ont permis de différencier deux membres litho-stratigraphiques, nommés *Pettegrove Point* et *Jura* (Figure 4.2.a) sur la base de changements de topographie associés à un changement de couleurs et de textures.



FIGURE 4.1 – Mosaique MastCam de la ride Vera Rubin. Cette scène combine 6 images acquises au sol 1812. Crédit : NASA/JPL-Caltech/MSSS

4.2.1 Les roches de *Pettegrove Point*

L'arrivée sur la ride du rover est marquée par une rupture de pente entre *Blunts Point* et *Pettegrove Point*. Aucune discordance stratigraphique n'est observée entre ces deux membres géologiques. La stratification est en effet dans le même plan horizontal que les strates sous-jacentes, ce qui suggère une continuité de dépôt, et donc que *Pettegrove Point* fait partie de la séquence stratigraphique originelle du *Mont Sharp* (Bennett *et al.*, 2020; Edgar *et al.*, 2020; Stein *et al.*, 2020). *Pettegrove Point* est donc inclus dans la formation de *Murray* (Figure 4.2). Cependant, la limite entre *Blunts Point* et *Pettegrove Point* n'est pas cohérente avec l'élévation et la stratigraphie, ce qui implique une origine diagénétique probable, qui pourrait être responsable de la plus grande résistance de ces roches. Par ailleurs, les propriétés spectrales des roches de la ride (zones de plus forte absorption liées à l'abondance en hématite ou à la cristallinité) recoupent les limites de la stratigraphie, indiquant également une altération diagénétique possible (Horgan *et al.*, 2020). En effet, le modèle selon lequel les phases ferriques de VRR ont été formées dans un milieu lacustre en réponse à des conditions d'oxydoréduction changeantes devrait montrer une cohérence entre les variations des signatures spectrales et la stratification sédimentaire (Fraeman *et al.*, 2020b).



c)	Duluth (Blunts Point)		Stoer (Pettegrove Point)		Highfield (Grey Jura)		Rock Hall (Red Jura)	
Phase	xtal	bulk	xtal	bulk	xtal	bulk	Xtal	Bulk
Plagioclase	56.4(12)	19.2(4)	44.5(20)	23.2(10)	47.3(21)	19.9(9)	38.2(41)	20.2(22)
K-spar	6.6(10)	2.3(3)	3.1(26)	1.6(13)	3.7(10)	1.6(5)		
Pyroxene	9.5(25)	3.2(8)	6.4(16)	3.3(9)	10.1(34)	4.2(15)	17.1(19)	9.1(10)
Hematite	12.6(21)	4.3(7)	28.4(14)	14.7(8)	20.2(13)	8.5(5)	5.4(4)	2.9(2)
Magnetite	1.7(10)	0.5(3)	0.6(5)	0.3(3)	1.4(13)	0.5(5)		
Akaganeite			2.4(13)	1.2(7)			11.3(9)	6.0(5)
Jarosite	22)		2.0(5)	1.0(3)			4.3(9)	2.3(5)
Anhydrite	3.4(10)	1.2(3)	6.0(6)	3.1(3)	8.2(10)	3.5(5)	21.2(26)	11.2(14)
Bassanite	7.4(6)	2.5(2)	0.9(3)	0.5(2)	2.6(6)	1.1(3)	0.000	870
Gypsum	0.4(3)	0.1(1)	4.6(14)	2.4(8)	5.2(10)	2.2(5)	(1 77 1)	
Quartz	2.1(8)	0.7(3)	1.2(7)	0.7(4)	1.3(7)	0.5(3)	() ()	
F-apatite				(7 44)			2.5(8)	1.3(4)
Phyllosilicate		15(7)		10(5)		5(2)	(*****)	13(6)
Opal-CT	227		<u></u>	12214		4(2)	(1 <u>11</u>)	
Amorphous	<u>00</u> %	51	222	38	1 <u>410</u> 1	49		34(15)

FIGURE 4.2 – a) Colonne stratigraphique des terrains explorés par Curiosity depuis son atterrissage (d'après Edgar *et al.*, 2020). b) Représentation graphique des abondances minéralogiques pour les membres de *Blunts Point* (forage de *Duluth*) et VRR (forages de *Stoer*, *Highfield*, et *Rock Hall*) d'après les mesures CheMin; Rampe *et al.*, 2020b). Les images MAHLI de chaque site sont également représentées (le diamètre du forage est de ~1.3 cm). c) Table des abondances des phases cristallines et des composantes amorphe pour ces quatre sites de forages (d'après Rampe *et al.*, 2020b). L'erreur (1 sigma) est représentée entre parenthèses et s'applique à la dernière décimale. La colonne *xtal* correspond à l'abondance renormalisée à 100% des phases cristallines, sans les phyllosilicates et phases amorphes.

Pettegrove Point est principalement composé de faciès à grains très fins, bien cimentés et finement laminés (~0.41 mm d'épaisseur en moyenne; Edgar *et al.*, 2020), cohérents avec une sédimentation en milieu lacustre. Des observations mineures de roches à grains plus grossiers (limons et sables fins) ont également été faites. Comme aucune variation de la taille des grains n'est observée *in situ* avec MAHLI entre Blunts Point et Pettegrove Point, une plus grande cimentation pourrait être responsable à la fois de la forte inertie thermique observée depuis l'orbite et de la plus grande résistance de ce membre à l'érosion (Edwards *et al.*, 2018). Des structures diagénétiques de type nodules et des veines curvilignes sont observées, en plus grande abondance que dans le terrain sous-jacent de Blunts Point. Les roches de Pettegrove Point sont globalement de couleur rouge bien que des patches de couleur plus sombre soient également observés très localement.

Les analyses minéralogiques par DRX faites par l'instrument CheMin (Figure 4.2) montrent une présence importante d'hématite dans ces roches (la plus forte concentration enregistrée par l'instrument depuis l'atterrissage). Le forage de *Stoer* (sol 2136) a été effectué à *Pettegrove Point* dans une zone qui ne montre pas particulièrement une forte absorption dans les données CRISM, mais celle-ci a été choisie pour des contraintes opérationnelles. Pour la fraction cristalline, CheMin enregistre pour cette localité principalement des feldspaths plagioclases $\sim An_{41}Ab_{59}$, à hauteur de ~ 23.2 wt.% (Rampe *et al.*, 2020b). L'hématite (~ 14.7 wt.%) et les phyllosilicates (~ 10 wt.%) représentent les secondes phases cristallines les plus abondantes (Figure 4.2.c). Les phases plus mineures incluent des pyroxènes (~ 3.3 wt.%), de l'akaganéite (~ 1.2 wt.%), et de la jarosite (~ 1.0 wt.%), ainsi que des sulfates de calcium d'anhydrite (~ 3.1 wt.%) et de gypse (~ 2.4 wt.%). Quelques phases accessoires présentes au seuil de détection de l'instrument telles que magnétite, quartz et bassanite sont également détectées. La composante amorphe, toujours présente en abondance dans les roches sédimentaires de *Gale*, représente ~ 38 wt.% de l'ensemble des phases.

4.2.2 Les roches de Jura

De la même manière que *Pettegrove Point*, la base de *Jura* (Figure 4.2.a) est marquée par un point d'inflexion dans la topographie. Cette limite (ainsi que la limite entre *Blunts Point* et *Pettegrove Point*) n'est pas cohérente avec l'élévation. *Jura* est également différenciable par une teinte plus foncée, et par une abondance de cratères d'impact plus importante. Les faciès rencontrés sont dominés principalement par des *mudstones* à stratification parallèle (~0.31 mm d'épaisseur en moyenne; Edgar *et al.*, 2020). Quelques *sandstones* à grain fin sont également observés. Bien que toujours largement minoritaires en comparaison des *mudstones*, ils sont présents en plus grande abondance qu'à *Pettegrove Point*. Le pendage de ces strates est horizontal (Stein *et al.*, 2020). Cette observation a été confirmée par la présence d'un faciès particulier à la base de *Jura*, alternant notamment des laminations fines et plus grossières de couleurs et de résistances différentes (liées à une variation de l'apport des sédiments) qui ont été de nouveau identifiées à la même élévation, environ 100 m après VRR à *Glen Torridon* (Edgar *et al.*, 2020). Les dépôts sédimentaires de *Jura* suggèrent un environnement lacustre de faible énergie comme l'évoque la présence de ces laminations fines et régulières. De plus, l'absence de fente de dessiccation implique probablement un dépôt dans un lac avec un niveau constant et une non-émergence (Fedo *et al.*, 2019).

Au sein même du membre de *Jura*, des variations latérales de couleurs, recoupant la stratigraphie, sont observées depuis des teintes rouges jusqu'au gris d'après les images MastCam (Figure 4.3.a, b). Cette observation est l'une des caractéristiques principales de *Jura* et a conduit à différencier les deux types de terrains et à les nommer non officiellement *Red Jura* et *Grey Jura*. Les roches grises forment des patches de l'ordre de la dizaine de mètres (trop petits pour être résolus depuis l'orbite avec CRISM), qui

125

semblent moins résistants à l'érosion que les roches rouges, formant ainsi des dépressions au sommet de la ride. Un processus diagénétique responsable de changements de couleurs est favorisé car la structure sédimentaire et la texture ne changent pas entre les deux types de terrains, toutes deux reflétant des dépôts lacustres (Edgar *et al.*, 2020). De plus, les transitions du gris vers le rouge sont le plus souvent graduelles et recoupent les strates sédimentaires (Horgan *et al.*, 2020). Ces différences de couleurs se retrouvent également dans les poudres issues des forages (*drill tailings*) de *Rock Hall* (sol 2261) pour les roches rouges, et de *Highfield* (sol 2224) pour les roches grises. Les deux forages ont été effectués le plus proche possible en terme d'élévation ($\Delta_{élévation}$: 3m) de manière à minimiser les effets de variabilité verticale de faciès. La différence de couleur observée dans ces sites montre que ce n'est pas un simple effet de surface mais que l'ensemble des roches sur plusieurs centimètres de profondeur possède ces propriétés (e.g., Figure 4.2.b).

Les propriétés spectrales particulières de ces roches sont représentées sur la Figure 4.3.a-d, qui montre notamment des spectres passifs obtenus avec ChemCam (sans utilisation du laser). Bien que non conçus pour la spectroscopie de réflectance, les spectromètres de ChemCam ont assez de sensibilité pour fournir de l'information minéralogique sur les cibles (e.g., Johnson et al., 2015) et en particulier sur les oxydes de fer. Les roches rouges possèdent des absorptions ferriques à 535 nm et \sim 860 nm plus marquées que pour les roches grises, et un maximum d'intensité situé à \sim 750 nm. La Figure 4.3.e, f montre la profondeur de ces bandes d'absorption pour des roches de Pettegrove Point, ainsi que pour les roches rouges et grises de Jura. La bande à 860 nm est exprimée ici comme la pente entre 750 et 840 nm, car l'absorption est située à la limite du domaine spectral mesuré par ChemCam. Dans les roches rouges de Jura et de Pettegrove Point, ces critères spectraux sont cohérents avec la présence d'hématite rouge. La couleur rouge caractéristique de l'hématite est liée à la taille des particules. Si celles-ci excèdent $\sim 5 \ \mu m$ alors sa couleur s'assombrit, tend vers le noir, et son spectre de réflectance s'aplatit (e.g., Sherman et Waite, 1985; Catling et Moore, 2003; Morris et al., 2020). Les absorptions observées dans ces roches forment une tendance dont le pôle pur pourrait correspondre à cet oxyde de fer (Figure 4.3.e, f). Les critères spectraux (absorption et pente) d'un spectre de référence d'hématite rouge obtenu en laboratoire sont représentés sur la figure pour illustrer cette cohérence (d'après la librairie USGS, http://speclab.cr.usgs.gov/spectral.lib07/).

En revanche, l'absorption à 535 nm et la pente sont plus faibles pour les roches grises de *Jura*, suggérant la présence de minéraux opaques de magnétite ou d'hématite grise (parfois appelée également hématite spéculaire). Ces deux phases minérales possèdent des signatures spectrales relativement analogues dans la gamme spectrale de ChemCam (Figure 4.3.e, f, d'après la librairie USGS). Des spectres de réflectance similaires ont été obtenus grâce aux observations multispectrales MastCam (Horgan *et al.*, 2020), confirmant ainsi l'observation.



FIGURE 4.3 – a) et b) Images couleurs MastCam d'exemples de roches rouges (mcam10522, sol 2004) et grises (mcam10075, sol 1930) présentes à *Jura*. Dans chacune des images, la scène correspond à $\sim 1m^2$. c) et d) Spectres passifs ChemCam acquis sur des roches rouges (cible Glenfinnan #5, sol 1961) et grises (Loch Maree #9, sol 1938). Les spectres des roches grises montrent une faible bande d'absorption à 535 nm et 867 nm, en comparaison des roches rouges. e) et f) Profondeur de la bande d'absorption à 535 nm (calculée à partir des épaules à 500 et 600 nm) en fonction de la pente entre 750 et 840 nm pour les spectres ChemCam de roches de *Pettegrove Point*, de *Grey Jura* et de *Red Jura* depuis le sol 1800 jusqu'au sol 1937. Les paramètres spectraux d'échantillons de laboratoire (d'après la librairie spectrale USGS) d'hématite rouge (référence GDS27, 0.2-3 μ m), d'hématite grise (référence GDS69, 150-250 μ m) et de magnétite (référence HS195.4B, 0.35-2.5 μ m) sont également représentés pour illustrer la nature des pôles purs suspectés.

Une analyse minéralogique a été réalisée dans chacun de ces terrains, grâce aux forages de *Rock Hall* et de *Highfield*, indiquant la présence d'assemblages minéralogiques différents (Figure 4.2.c).

A Rock Hall, l'akaganéite (~6.0 wt.%) est l'oxyde de fer principal, l'hématite étant présente en moindre abondance (~2.9 wt.%) et la magnétite absente ou sous le seuil de détection de CheMin. L'absorption à 535 nm des spectres passifs ChemCam de ces roches et la pente à 750-840 nm sont moins importantes que pour les roches de Pettegrove Point (Figure 4.3), ce qui est cohérent avec une abondance en hématite plus faible (bien que d'autres effets que l'abondance puissent jouer). Des phases cristallines évaporitiques telles que de l'anhydrite (~11.2 wt.%), de la jarosite (~2.3 wt.%) et de la fluorapatite (~1.3 wt.%) sont présentes en plus des silicates ignés usuels de plagioclases (~20.2 wt.%) et de pyroxènes (~9.1 wt.%). La concentration en phyllosilicates (~13.0 wt.%) est légèrement plus élevée que dans le forage précédent à Stoer, alors que la composante amorphe (~34 wt.%) en revanche montre une légère diminution.

L'analyse minéralogique des roches grises sur le site de *Highfield* montre des différences par rapport aux affleurements rouges, en particulier avec l'absence d'akaganéite et de jarosite et le retour de l'hématite (\sim 8.5 wt.%) comme oxyde de fer principal. Les plagioclases sont présents de manière similaire (\sim 19.9 wt.%), tandis que les abondances en pyroxènes (\sim 4.2 wt.%) et en phyllosilicates (\sim 5 wt.%) décroissent. Presque la moitié des phases présentes dans cet échantillon est amorphe (la proportion la plus élevée de la ride). Tout comme à *Stoer*, les sulfates de calcium (anhydrite, bassanite et gypse) sont présents ainsi que des traces de magnétite et quartz.

Finalement, les diffractogrammes de CheMin confirment les propriétés différentes de l'hématite à VRR. En effet, la diminution de la largeur des pics associée à cette phase serait également un signe de la présence d'hématite grise (Rampe *et al.*, 2020b), bien que les spectres de réflectance des roches rouges de *Jura* et de *Pettegrove Point* soient plutôt cohérents avec de l'hématite rouge. Il n'est toutefois pas exclu que ces différences dans les spectres de réflectance soient liées à la présence de mélanges dans des proportions variables d'hématite grise et d'hématite rouge.

4.2.3 Les figures diagénétiques de Jura

Des figures diagénétiques présentes dans ces deux sous-membres de Jura montrent également des différences témoignant d'une histoire géologique distincte. Premièrement, les veines de sulfate de calcium présentes à Grey Jura sont irrégulières, avec une texture rugueuse, et sont plus résistantes à l'érosion que les roches de l'encaissant (L'Haridon et al., 2020). De plus, étroitement associées à ces veines, il est observé des phases nodulaires noires de taille millimétrique à centimétrique, se présentant sous différentes morphologies. Les nodules observés tout au long de la traverse du rover depuis son atterrissage possèdent généralement une apparence similaire à l'encaissant (Sun et al., 2019), ce qui suggère un mécanisme de formation particulier pour ceux de Jura. Les nodules sombres de Jura peuvent être présents sous forme de nodules polygonaux situés à proximité des veines de sulfate de calcium (e.g., Figure 4.4.a, b). Des structures plus fines remplissant partiellement les veines sont également observées (e.g., Figure 4.4.c, d). Du fait de leurs très petites dimensions, un pointage précis avec l'instrument ChemCam s'est avéré délicat mais possible. Ces figures présentent une composition chimique très différente et inhabituelle par rapport aux roches de l'encaissant. Elles seraient majoritairement composées de fer puisque la quantification MOC donne l'une des abondances parmi les plus importantes jamais mesurées par ChemCam avec ~ 50 wt% FeO_T (L'Haridon et al., 2020; Frydenvang et al., 2020). Proche de ces structures et des veines, il est parfois observé des zones où la roche apparaît blanchie (e.g., Figure 4.4.c), et très appauvrie en fer (<5-10 wt% FeO_T) par comparaison avec la teneur moyenne des roches de Gale (~20 wt% FeO_T ; Frydenvang et al., 2020; Thompson et al., 2020).



FIGURE 4.4 – Images RMI et MAHLI illustrant les 3 types de figures diagénétiques riches en fer rencontrés dans les roches grises de *Jura*. a) et b) Nodules polygonaux situés à proximité des veine observées dans les cibles Mcleans_Nose_2 (sol 1937, RMI) et Haroldswick (sol 1923, MAHLI). c) et d) Figures diagénétiques remplissant partiellement les veines de sulfate de calcium des cibles Arran (sol 1903, RMI) et Grange (sol 2218, MAHLI). e) et f) Pseudomorphes probables de cristaux de gypse par du matériel sombre dans la cible Talisker (sol 1904, RMI) et une roche non nommée (image MAHLI) à *Jura*. Des zones blanchies et appauvries en fer sont parfois visibles à proximité de ces structures (e.g. autour des veines de la cible Arran).

Dans les roches de *Red Jura*, des cristaux anguleux de teinte blanchâtre sont observés. Leur structure se présente parfois en forme d'étoile ou de "V" (ou "queue d'hirondelle"). Une telle géométrie pourrait correspondre à l'habitus des cristaux de gypse (L'Haridon *et al.*, 2020). En effet, leurs teintes claires rappellent également fortement les veines de sulfate de calcium présentes à proximité. Dans les roches grises de *Jura*, ces mêmes structures de minéraux évaporitiques sont observées sous la forme d'espaces vides (*vugs*), ou parfois substitués par un matériel de couleur foncée (e.g., Figure 4.4.e, f). Ces structures foncées sont parfois associées avec un résidu de matériel plus clair rappelant les veines de sulfate de calcium. Une pseudomorphose des cristaux de gypse pourrait avoir eu lieu. En plus de présenter une teinte similaire aux nodules polygonaux, ces phases sont composées également d'une importante proportion de fer d'après les données ChemCam (~ 49 wt.% FeO_T), suggérant un lien avec les figures diagénétiques précédentes dans les processus de formation (L'Haridon *et al.*, 2020).

Les spectres passifs obtenus sur les figures diagénétiques les plus grossières sont relativement similaires aux spectres passifs obtenus dans les roches grises de *Jura*, suggérant de la même manière la présence de minéraux opaques, tels que des oxydes de fer à valence mixte comme la magnétite, ou de minéraux d'hématite grise.

4.3 Objectifs de l'étude

La détection d'hématite dans les roches de VRR à partir des observations orbitales a bien été confirmée par les données au sol. Les concentrations en hématite mesurées à Stoer et Highfield par CheMin excèdent la teneur enregistrée dans le terrain de Blunts Point. Duluth, le forage réalisé dans ce dernier, situé à quelques mètres seulement de la transition avec VRR, contient ~ 4.3 wt.% d'hématite (Rampe et al., 2020b). Par ailleurs, des analyses chimiques régulières ont été effectuées afin de documenter des variations possibles de composition lors de l'entrée du rover sur VRR, ainsi que le long de la ride. ChemCam a été particulièrement sollicité du fait de sa rapidité d'analyse et par conséquent du potentiel de l'instrument à analyser un grand nombre de roches. Les premières analyses chimiques réalisées par le rover avec ChemCam n'ont pas indiqué d'augmentation significative de la concentration en fer à VRR, par comparaison avec Blunts Point (Frydenvang et al., 2018). La Figure 4.5 représente l'abondance en fer quantifiée grâce aux spectres ChemCam (algorithme MOC), en fonction de l'élévation de la cible. Malgré un relativement fort enrichissement en hématite pour les forages de Stoer et Highfield en comparaison de celui de Duluth (respectivement +10.4 wt.% et +4.2 wt.%), nous observons que les concentrations en fer sont globalement similaires entre les différents membres. Les concentrations moyennes observées à Duluth, Pettegrove Point, Red Jura et Grey Jura sont respectivement équivalentes à 19.58 (σ =1.22) wt.%, 19.67 (σ =1.04) wt.%, 19.07 (σ =1.63) wt.%, et 19.62 (σ =1.45) wt.%.



FIGURE 4.5 – Abondance en fer mesurée d'après le modèle de quantification MOC des spectres ChemCam, dans les roches de VRR et de *Blunts Point* en fonction de l'altitude. Une moyenne glissante est appliquée sur 150 points d'observation (équivalents à 15-30 cibles ou \sim 10-15 jours de données) afin d'illustrer la tendance sur le long terme.

Au vu de la nature diagénétique de la ride, cette première observation semble favoriser un scénario où l'augmentation de la concentration en oxyde de fer est associée à une transformation isochimique locale de précurseurs riche en fer. Cependant l'absence de variation dans les données ChemCam à l'époque de son entrée sur VRR a soulevé une interrogation. Est-ce que le modèle utilisé pour quantifier les éléments chimiques majeurs à partir des spectres ChemCam, et plus particulièrement le fer, est robuste pour des roches basaltiques enrichies en hématite comme attendu dans la ride?

Nous savons que les résultats de la méthode de quantification des données ChemCam sont fortement dépendants du nombre et de la nature des échantillons utilisés comme référence pour le modèle MOC. En effet, tel que décrit dans la section 2.4.3.1, la base de calibration originelle de ChemCam était composée de seulement 66 échantillons considérés comme représentatifs de l'ensemble de la gamme de compositions chimiques attendue pour les matériaux présents dans le cratère Gale (Wiens et al., 2013). Cependant, il s'est avéré que le nombre limité de compositions chimiques rendait la quantification des éléments imprécise pour des compositions extrêmes ou des assemblages non représentés par ces 66 échantillons. Le silicium en est un bon exemple, car il était particulièrement surestimé dans des roches sédimentaires riches en feldspaths alcalins car ces phases n'étaient pas attendues en si grande abondance à Gale (Clegg et al., 2017). Cette base de calibration a dû être améliorée, pour atteindre 408 échantillons de roches ignées et sédimentaires (Clegg et al., 2017), cette fois censés fournir des compositions chimiques plus représentatives de la diversité minéralogique observée à Gale. Suivant cette même logique, l'absence de variation de l'abondance en fer des roches mesurée par ChemCam lors de son entrée sur la ride Vera Rubin pose la question de la robustesse du modèle de quantification pour des roches ayant une abondance en fer inhabituelle, c'est-à-dire dont la concentration excéderait ~ 20 wt.% FeO_T. La base de calibration ChemCam ne contient en effet que 14 échantillons (sur 408) avec une abondance en fer supérieure à 20 wt.% FeO_T, et seulement deux avec une abondance supérieure à 50 wt.% FeO_T.

Afin de répondre à cette problématique nous avons décidé de développer la banque de spectres LIBS de la base de calibration ChemCam avec de nouveaux échantillons. Cette étude a deux objectifs :

1. L'objectif principal est d'améliorer la dynamique de quantification du fer pour des roches ayant des

abondances légèrement supérieures à la moyenne, c'est-à-dire dans la gamme 20-30 wt.% FeO_T. Le modèle de quantification MOC actuel du fer des données ChemCam est potentiellement peu précis dans cette gamme de concentration. La Figure 4.6 représente la prédiction du modèle PLS et ICA (les deux techniques utilisées par le MOC) ainsi que le MOC lui-même en fonction de la valeur certifiée des échantillons de la base de calibration ChemCam. Le poids de chaque modèle dans la prédiction finale du MOC est de 75% PLS et 25% ICA. Nous observons sur cette figure que le MOC semble sous-estimer globalement les échantillons possédant des abondances situées entre 20-30 wt.% FeO_T. Le modèle PLS pourrait être responsable de cette sous-estimation, car il présente une plus faible dynamique par rapport au modèle ICA pour cette gamme de valeurs (Figure 4.6.a, b). En revanche il semble globalement plus précis que l'ICA pour des abondances inférieures à 20 wt.% FeO_T et supérieures à 40 wt.%.



FIGURE 4.6 – Prédiction en fer en fonction de la concentration réelle des échantillons de la base de calibration ChemCam, pour a) la méthode PLS, b) la méthode ICA, et c) le modèle MOC. Ce dernier correspond aux résultats des méthodes PLS et ICA. Les échantillons retirés comme jeu de test sont représentés en rouge, et les échantillons servant à construire le modèle sont figurés en noirs. Les régressions linéaires de ces deux jeux de données sont également représentées (ainsi que les paramètres de ces droites) et une droite 1 :1 qui traduit la meilleure corrélation.

2. Dans un deuxième temps, nous voulons également améliorer la quantification pour des échantillons possédant des abondances extrêmes en fer et correspondant par exemple à des oxydes de fer purs. Pour ce type de composition, nous savons que le modèle MOC est inadéquat car il plafonne à \sim 55 wt.% FeO_T sur les données martiennes. Ce seuil est notamment présent sur des échantillons dont il est certain que leurs concentrations sont en réalité supérieures, comme les météorites de fer. En effet, le rover Curiosity a identifié 20 météorites de fer le long de ses ~ 23 km de parcours (Meslin et al., 2019). La confirmation météoritique de ces objets ne fait aucun doute grâce aux données combinées de plusieurs instruments. L'imagerie, tout d'abord, permet parfois d'observer la présence de regmaglypte sur ces objets, structure caractéristique des météorites formées lors de la rentrée atmosphérique. L'instrument multi-spectral MastCam montre que ces objets possèdent des spectres lisses avec de fortes pentes de réflectance dans le rouge, cohérents avec la présence de fer métal (Wellington et al., 2018). Les spectres passifs ChemCam sont également en accord avec ces observations (Johnson et al., 2020). Les spectres LIBS ChemCam de ces cibles sont en grande majorité composés de raies appartenant au fer. Les raies du nickel sont également visibles (Meslin et al., 2019). Finalement, les tirs LIBS sur ces objets produisent des impacts brillants qui n'ont été observés que sur des analyses de météorites en laboratoire (Meslin et al., 2017). En revanche la quantification des spectres ChemCam par le modèle MOC donne des abondances en fer qui ne sont pas compatibles avec ces objets. La présence de météorites mixtes (mésosidérites) intermédiaires entre les météorites métalliques et silicatées (e.g., Wasson, 1985) est peu probable car les abondances en fer sont identiques pour l'ensemble des météorites analysées à Gale, or les météorites mixtes correspondent aux plus faibles fréquences d'observation sur Terre. Que tous ces objets proviennent d'une même chute à *Gale* parait statistiquement improbable.

Le but de cette étude est donc d'établir une courbe de calibration du fer, spécifique pour des roches sédimentaires basaltiques enrichies en oxyde de fer comme ce pourrait être le cas à VRR. L'objectif est de pouvoir identifier des variations relativement subtiles de composition dans une matrice basaltique, et que cette courbe soit également applicable pour des compositions extrêmes. Nous pourrons ainsi utiliser cette méthode de quantification pour raffiner les abondances en fer pour des hautes teneurs (e.g., les nodules polygonaux co-localisés aux veines de sulfates de *Jura*). Afin de réaliser cet objectif, nous avons :

- 1. préparé et analysé au LIBS des mélanges basaltiques dopés avec différents types d'oxydes de fer afin de compléter la banque de calibration existante, utilisée par le modèle MOC.
- 2. développé une nouvelle méthode de quantification du fer fondée sur cette nouvelle base de calibration.

4.4 Préparation des échantillons de référence

Les échantillons utilisés pour cette étude correspondent en partie aux échantillons présents dans la base de calibration actuelle de ChemCam. Celle-ci a l'avantage de posséder de nombreux assemblages minéralogiques différents, ce qui permettra à notre modèle d'être plus robuste aux effets de matrice.

De nouveaux échantillons sont ajoutés à cette base de calibration, correspondant à des mélanges de poudres basaltiques auxquelles différents oxydes de fer sont ajoutés, dans différentes proportions. Notre produit basaltique de référence est le même que celui utilisé pour les expériences sur les milieux granulaires, c'est-à-dire le JSC Mars-1 (ou JSC-M; Allen *et al.*, 1998). Bien que ce simulant martien soit parmi les plus utilisés, le JSC-M n'est pas, en termes en de composition chimique (ni en termes de minéralogie), un analogue parfait des roches de VRR. Il contient en effet une plus faible concentration en SiO₂, MgO, FeO_T, Na₂O and K₂O et une proportion plus importante de TiO₂, Al₂O₃ et CaO (cf. Annexe C.1 pour un détail sur la composition chimique). La nature des espèces volatiles est également différente entre le JSC-M et les roches martiennes. Le JSC-M est principalement riche en H₂O, alors que le soufre est présent en plus grande abondance dans les roches de *Gale* (Peters *et al.*, 2008; Thompson *et al.*, 2020).

Dans nos échantillons, nous n'avons utilisé que la fraction fine (inférieure à 45 μ m) du JSC-M, de manière à obtenir des mélanges dont les tailles des phases présentes soient significativement inférieures à la taille du faisceau laser ChemCam, permettant ainsi de minimiser les problèmes d'hétérogénéité d'analyse. La composition chimique de la fraction fine a été analysée par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif par ablation laser (LA-ICP-MS). Une estimation précise de la teneur en fer de nos échantillons est nécessaire pour le besoin de cette étude, le tamisage induisant des variations minéralogiques et chimiques par rapport au bulk. Une mesure par LA-ICP-MS nous donne également une idée de l'homogénéité de la cible bien que celle-ci soit purement indicative car la taille du faisceau laser LA-ICP-MS est largement inférieure à la taille du faisceau ChemCam (respectivement $\sim 60 \ \mu m$ et 425 $\mu m \pm 25$; Chide *et al.*, 2019). Huit points d'analyse sont effectués, ce qui permet d'avoir une composition représentative de la cible (de la même manière que les observations ChemCam sur Mars). Bien que le JSC-M soit un analogue chimique imparfait, ce produit basaltique a été sélectionné pour nos expériences en raison de sa relative haute teneur en fer. En effet, la fraction tamisée contient ~16.5 wt.% FeO_T. Par comparaison, les simulants martiens Mojave ou le BHVO2 (deux autres simulants fréquemment utilisés dans les études martiennes) contiennent respectivement ~10.0 et ~10.9 wt.% FeO_T (Peters *et al.*, 2008; Wilson, 1997). Bien que supérieure aux teneurs en fer globalement rencontrées dans les basaltes

terrestres, l'abondance en fer du JSC-M reste inférieure à la concentration moyenne enregistrée dans les roches de Gale (~20.68±2.6 wt.% FeO_T d'après APXS; Thompson *et al.*, 2020). En conséquence, pour mieux représenter les conditions martiennes, de l'ilménite naturelle (Fe²⁺TiO₃) est ajoutée à notre poudre basaltique de référence pour rehausser sa concentration en fer (14 wt.% ilménite - 86 wt.% JSC-M). Des analyses LA-ICP-MS également réalisées sur cet échantillon confirment sa relative pureté (cf. Annexe C.2 pour le détail de la composition). Les éléments volatils sont également plus abondants dans le simulant JSC-M (non tamisé) que dans les roches de VRR. Nos expériences utilisant une thermo-balance (~200°C pendant 1/2 heure) ont montré qu'au moins 11 wt.% d'éléments volatils étaient présents dans la fraction non tamisée du JSC-M. Cependant nous verrons par la suite que l'abondance en H₂O n'impacte pas notre courbe de calibration car notre méthode n'y est pas sensibles. Les raies de l'hydrogène présentes dans la partie VNIR seront en effet masquées dans nos spectres LIBS. De plus, cette valeur de 11 wt.% d'espèces volatiles correspond à une limite haute puisque la mise en place des échantillons dans le vide de la chambre martienne provoque un dégazage conséquent, et une forte perte en H₂O.

Trois oxydes de fer différents ont été utilisés dans nos échantillons du fait de leurs occurrences à la surface de Mars.

- Le premier oxyde de fer utilisé dans nos échantillons est l'hématite (Fe₂³⁺O₃), car il est présent en abondance à VRR. Il est l'oxyde fer le plus stable thermodynamiquement dans les conditions martiennes (Gooding, 1978; Morris *et al.*, 1989), et est le produit final de beaucoup de chemins réactionnels chimiques et thermiques des autres oxydes de fer (Barrón et Torrent, 2002; Morris *et al.*, 1998). Ce minéral a été observé abondamment à la surface de Mars, par les données orbitales (e.g., Christensen *et al.*, 2000), *in situ* dans le cratère *Gusev* (e.g., Morris *et al.*, 2006), à *Gale* (e.g., Rampe *et al.*, 2020a) ou encore sous la forme de concrétions diagénétiques à *Meridiani* (e.g., McLennan *et al.*, 2005). Des particules d'hématite de taille nanométrique sont également incorporées dans la poussière omniprésente à la surface de Mars (e.g., Morris *et al.*, 1989).
- 2. Le second oxyde de fer utilisé dans nos échantillons est la magnétite (Fe₂³⁺Fe²⁺O₄) qui correspond à un oxyde de fer de valence mixte. Bien que globalement présente en moindre abondance que l'hématite, la magnétite est également observée à Gusev (e.g., Morris et al., 2006), à Gale (e.g., Rampe et al., 2020a) et dans la poussière (e.g., Goetz et al., 2005). Dans le cratère Gale, la magnétite est principalement présente dans les roches sédimentaires de Bradbury à Yellowknife Bay jusqu'à Pahrumps Hills (e.g., Bristow et al., 2018). En revanche, l'hématite domine dans la formation de Murray, depuis Pahrumps Hills jusqu'à VRR (excepté dans les forages de Telegraph Peak et Bucksin).
- 3. Le troisième minéral utilisé dans nos échantillons est la goethite (Fe³⁺O(OH)) qui est un oxyhydroxyde de fer qui se forme en condition aqueuse. Il n'est pas thermodynamiquement stable en conditions de surface martienne (Burns et Fisher, 1990), mais étant métastable sur une longue période de temps, il est encore présent dans certaines roches (e.g., dans les plaines de *Columbia Hills* du cratère *Gusev*; Morris *et al.*, 2006), mais reste encore non observé à *Gale*. La goethite est également présente dans certaines météorites (Bridges *et al.*, 2001; Gattacceca *et al.*, 2014). Elle est un précurseur potentiel important à la formation d'hématite par déshydratation (Glotch *et al.*, 2004; Zolotov et Shock, 2005).

Parmi nos oxydes de fer, seule l'ilménite provient d'un échantillon naturel alors que les poudres d'hématite, de magnétite et de goethite sont des produits commerciaux (*Sigma Aldrich*). La composition chimique des échantillons d'hématite et de goethite a été contrôlée par LA-ICP-MS montrant une composition très pure (cf. Annexe C.3). Chacun de ces oxydes de fer a été mélangé avec le simulant de régolithe JSC-1 Mars (et l'ilménite), à différentes concentrations (de 0 à 100 wt.% pour la série hématite et goethite; et de 0 à 25 wt.% pour la magnétite) telles que données dans l'Annexe C.4. L'intervalle des abondances de fer de nos échantillons est intentionnellement bas dans la gamme 20-30 wt.% FeO_T de façon à obtenir une précision plus importante pour des roches légèrement enrichies en fer par rapport au niveau moyen observé dans les roches de *Gale*.

Des mélanges complémentaires sont également réalisés pour de relativement faibles abondances en fer (< 15 wt.% FeO_T). Ces derniers échantillons nous servent principalement à vérifier la bonne corrélation entre nos échantillons et ceux de la base de calibration ChemCam qui possèdent des abondances en fer dans cette gamme de composition. Des mélanges entre le JSC-M (sans ilménite) et des sulfates de calcium (anhydrite, bassanite et gypse en proportions équivalentes) ou du sulfate de magnésium (kiesérite) sont ainsi réalisés. Un échantillon de simulant martien Mojave (Peters *et al.*, 2008) ainsi que le produit basaltique BHVO2 (Wilson, 1997) mélangé à quelques pourcents d'hématite (0.5, 1, 2 and 3 wt.%) sont également réalisés. Finalement une dernière série de JSC-M (sans ilménite) avec de l'hématite vient finalement compléter nos séries d'échantillons.

Le nombre total d'échantillons synthétisés pour cette étude est de 55 (cf. Annexe C.4). L'abondance en fer présent dans nos échantillons est calculée simplement par une somme pondérée des produits impliqués. À la différence de la fraction tamisée du JSC-M, de l'ilménite, de l'hématite et de la goethite qui ont été analysées par une méthode indépendante spécialement pour cette étude, nous utilisons les concentrations théoriques pour la magnétite et les sulfates car ces derniers correspondent à des produits commerciaux avec un haut degré de pureté (>97%).

Chaque échantillon est mélangé au pilon dans un mortier afin d'obtenir par cisaillement le mélange le plus homogène possible. Chaque poudre est ensuite pressée en pastille (13 mm de diamètre) sous 10 tonnes de pression de manière à obtenir un analogue de roche sédimentaire suffisamment induré pour être analysé par un faisceau LIBS (Figure 4.7). Cinq points d'analyse sont acquis par échantillon, chaque point correspond à une série de 30 tirs LIBS et à autant de spectres passifs. Les données LIBS sont disponibles dans David *et al.* (2020b) et David *et al.* (2020c).



FIGURE 4.7 – Échantillons pressés sous forme de pastilles (13 mm de diamètre) des mélanges de poudre basaltique (JSC-M, ilménite et oxydes de fer) incluant différentes proportions d'hématite (après tirs LIBS, gauche) et différentes proportions de goethite (avant tirs LIBS, droite).

4.5 Méthode de quantification du fer

4.5.1 Principe de la méthode

La méthode de quantification du fer utilisée dans cette étude est basée sur une approche similaire à l'Analyse en Composante Indépendante (Comon, 1990; Cardoso et Souloumiac, 1993; Forni *et al.*, 2013) employée en partie par le modèle MOC. Notre courbe de calibration repose sur le calcul du coefficient de Pearson entre le spectre d'un échantillon géologique, et un spectre de référence de fer pur. Le modèle ICA repose sur le même principe à la différence qu'il utilise une composante indépendante de fer pur extraite artificiellement, et non pas à partir d'un échantillon naturel. Une méthode similaire est utilisée dans l'étude sur les milieux granulaires avec la composante de soufre pur (section 3.4.1.3). Le coefficient de corrélation de Pearson est défini par la formule suivante et se simplifie en s'exprimant comme la covariance de X et Y, divisée par les écarts type respectifs.

Coefficient de corrélation =
$$\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2}}$$

Les coefficients de corrélation obtenus sur chacun de nos échantillons sont donc directement corrélés aux abondances en fer, ce qui nous permet d'établir une courbe de calibration. Le spectre LIBS que nous utilisons comme référence du fer pur correspond à un spectre obtenu sur des météorites de fer. Les météorites sont les seuls objets naturels riches en fer pour lesquels des spectres LIBS ont été obtenus sur Terre, et sur Mars avec ChemCam. Chaque instrument (modèle de vol et modèle de laboratoire) possède ainsi sa propre référence de fer, ce qui permet de s'affranchir des problèmes de divergence de réponse instrumentale. Les spectres obtenus sur ces objets sont effectivement essentiellement composés de raies appartenant au fer, les raies du nickel étant largement minoritaires et pouvant être négligées.

La météorite de fer Mont Dieu, composée à hauteur de ~ 92 wt.% Fe (Desrousseaux *et al.*, 1996), est notre référence pour les spectres terrestres acquis en laboratoire. Pour déterminer le coefficient de Pearson sur les données martiennes, un spectre de référence différent est utilisé correspondant au spectre acquis par ChemCam sur la météorite de fer Aeolis Mons 001 (aussi appelée Egg Rock selon le nom de la cible ChemCam; Meslin *et al.*, 2017, 2019; Figure 4.8). Dans notre étude, les 20 premiers tirs lasers sont retirés et seuls les 10 derniers des 9 points d'observation de Egg Rock sont utilisés et moyennés afin de s'affranchir au maximum des effets de contamination de surface par la poussière martienne.

Les météorites Egg Rock (sur Mars) et Mont Dieu (sur Terre) ont des spectres LIBS très similaires et des abondances en nickel assez semblables. L'abondance en nickel dans la météorite Mont Dieu est équivalente à 7.6 wt.% (Desrousseaux *et al.*, 1996). En utilisant une méthode univariée sur les raies du nickel à 301.3 et 305.2 nm, Meslin *et al.* (2019) ont réussi à quantifier l'abondance en nickel de Egg Rock (\sim 5 wt.%). En conséquence, ces deux météorites sont toutes les deux inclues dans le groupe des kamacites, un alliage de fer et de nickel en proportion 90 :10 à 95 :5. En considérant que les deux références possèdent des abondances en fer similaires, il est en principe possible de comparer directement les coefficients de Pearson obtenus en laboratoire avec ceux des données martiennes.

L'utilisation d'une composante du fer propre à chaque instrument permet de minimiser les divergences des fonctions de transfert de chaque instrument. Cependant pour maximiser la comparaison entre les deux jeux de données (laboratoire et martien), nous voulons construire des spectres les plus identiques possibles. Dans cette optique, toutes les raies spectrales montrant d'importantes variations entre les deux spectres sont supprimées tel que décrit dans la section suivante.





FIGURE 4.8 – Image MAHLI (à gauche) et RMI-ChemCam (à droite) de la météorite de fer Aeolis Mons 001 d'une taille d'environ ~ 2.5 cm (ou Egg Rock d'après le nom de la cible ChemCam). La présence de regmaglyptes est visible sur cet objet, structures caractéristiques des météorites formées lors de la rentrée atmosphérique. Les tirs LIBS sur cette cible produisent des impacts brillants qui ont été également observés lors d'analyses de météorites de fer en laboratoire (Meslin *et al.*, 2017).

4.5.2 Sélection des longueurs d'onde

La réplique de l'instrument ChemCam et l'instrument de vol possèdent des réponses instrumentales différentes en raison de leur histoire. En effet, bien que le Mast Unit EQM soit une réplique fidèle, il a subi des tests thermiques, de vibration et de choc qui ont altéré ses performances laser (Rapin, 2016). Par ailleurs, les spectromètres du Body Unit EM possèdent des composants parfois différents du modèle de vol, et la configuration expérimentale (e.g., par la présence de vitres additionnelles et du miroir de repliement pour l'instrument de laboratoire) induisent des différences qui sont visibles sur les spectres. Par conséquent toute la gamme spectrale des spectres ChemCam n'est pas utilisée dans notre modèle. Environ 1/4 des longueurs d'onde du spectre est exploité. La Figure 4.9.a représente les deux spectres originels des météorites, pour lesquels ces différences sont bien visibles. Toutes les raies visibles ici devraient correspondre à des émission associées au fer (le nickel étant largement minoritaire), si on omet les raies atmosphériques liées au carbone et à l'oxygène (en particulier à 845 nm).

La première étape (Figure 4.9.c) consiste à retirer les longueurs d'onde sur les bords des 3 spectromètres (240-251.45, 340.5-388.09 et 473.2-496.7 nm), car elles présentent les plus grandes variations en terme de fonction de transmission entre les deux instruments (en particulier sur les 200 premiers canaux du spectromètre UV). Une étape similaire est également appliquée par le modèle MOC (Wiens *et al.*, 2013; Clegg *et al.*, 2017). Ensuite, la plupart du domaine VNIR est supprimée car peu de raies d'émission appartenant au fer sont présentes dans cette gamme de longueurs d'onde (563.64-905.6 nm). La raie d'hydrogène est ainsi exclue du modèle, et les différences d'hydratation entre les roches de VRR et nos échantillons ne vont alors pas impacter la calibration.

La deuxième étape (Figure 4.9.e) consiste à raffiner notre identification des longueurs d'onde divergentes correspondant aux variations de réponse instrumentale ou à une contamination résiduelle par la poussière sur la météorite Egg Rock. En représentant pour chaque longueur d'onde l'intensité de la météorite "terrestre" en fonction de la météorite "martienne" (Figure 4.9.d), il est possible de visualiser les points qui s'écartent le plus de la tendance générale, et qui correspondent aux longueurs d'onde à filtrer. Pour corriger cet effet, nous calculons tout d'abord une régression linéaire entre les intensités mesurées sur la météorite Mont Dieu en fonction des intensités obtenues sur la météorite Egg Rock pour l'ensemble des longueurs d'onde restant du premier filtre. Cette régression (a=0.8. et b=-4.26.10⁻⁷) représente la meilleure relation entre les deux spectres de météorites. Cette régression ne correspond pas à une droite 1 :1 car les deux spectres présentent des différences fondamentales d'intensités même normalisées, qui pourraient être liées par exemple à des différences de résolution spectrale entre les deux instruments. Ensuite, pour chaque longueur d'onde, nous calculons les différences absolues entre les intensités ($I_{MontDieu} - I_{EggRock}$) sur toute la gamme spectrale. Puis, le critère (d) nous permet de définir lorsqu'une différence d'intensité est trop importante entre les deux spectres. Ce critère (d) est défini par la déviation médiane absolue (MAD) de ces différences. La déviation médiane absolue s'exprime comme :

$$MAD = m\acute{e}diane(|X_i - m\acute{e}diane(X)|$$

$$(4.1)$$

C'est une mesure robuste de la variabilité, plus résistante aux valeurs aberrantes que ne l'est la déviation standard.

Finalement, pour chaque longueur d'onde (i), si $I_{Egg Rock}(i)$ n'est pas comprise dans l'intervalle $a \times I_{Mont Dieu}(i) + b \pm d$, avec a et b les paramètres de la régression linéaire, alors la longueur d'onde (i) est filtrée. Plus visuellement, dans la Figure 4.9.d, cela revient à supprimer les longueurs d'onde s'écartant de la régression linéaire plus ou moins ce critère d.

À ce stade, nous possédons deux spectres météoritiques relativement identiques. La troisième et dernière étape consiste à retirer les longueurs d'onde des éléments chimiques majeurs qui pourraient être source d'interférence avec les raies du fer. En effet, dans le domaine spectral couvert par les spectromètres, le fer et le titane par exemple ont un nombre important de raies d'émission qui parfois se chevauchent (en particulier dans le domaine ultraviolet). Cette interférence pourrait provoquer une surestimation de l'abondance en fer pour des cibles enrichies en titane par exemple. L'ajout d'ilménite dans nos échantillons facilite l'identification des raies associées à cet élément. Pour identifier ces raies, nous utilisons l'algorithme JADE sur l'ensemble du jeu de spectres (*Joint Approximate Diagonalization of Eigenmatrices*; Cardoso et Souloumiac, 1993; Cardoso, 1997). Cet algorithme est également utilisé pour définir les composantes indépendantes du modèle ICA (Forni *et al.*, 2013). À partir de cette composante indépendante Ti, nous supprimons la contribution de cet élément dans les spectres de météorites. L'utilisation d'une banque de données spectrales telle que NIST (*National Institute of Standards and Technology*; e.g., Ralchenko *et al.*, 2006) aurait pu également être envisagée mais les conditions analytiques de ces données (e.g., pression et composition atmosphérique) diffèrent des conditions d'utilisation de ChemCam.

Certaines longueurs d'onde correspondant aux éléments Ca et Mg sont également retirées de manière empirique. La liste des longueurs d'onde sélectionnées est consultable dans David *et al.* (2020a) (*Supplementary material*). Au final, à partir des spectres originaux composés de 6144 canaux, ce sont 1592 qui sont sélectionnées (Figure 4.9.g, h) incluant principalement les domaines spectraux UV et VIS. Bien que le nombre de longueurs d'onde de nos spectres soit considérablement réduit, cette méthode reste une technique multivariée, reposant sur une multitude de raies d'émission liées à notre élément.

Notre base de calibration inclut également les spectres acquis au LANL avec la version EM du *Mast Unit* et la version EQM du *Body Unit* (Clegg *et al.*, 2017). Comme la configuration expérimentale est là encore différente des deux autres instruments (Toulouse et Mars), nous utilisons un troisième spectre de référence du fer pour calculer les coefficients de Pearson. Celui-ci correspond à un spectre d'hématite pure car aucune météorite de fer n'est présente dans la banque de donnée du LANL. Ce spectre est traité de la même manière que les composantes fer martienne et de laboratoire (IRAP) décrites précédemment. L'état d'oxydation est différent entre l'hématite (Fe₂O₃) et une météorite de fer métal (Fe) mais la contribution du signal de l'oxygène est négligeable dans les spectres car celui-ci est principalement contrôlé par l'oxygène atmosphérique.



FIGURE 4.9 – A gauche : Spectres de la météorite de fer Egg Rock (en bleu) avec ChemCam et de la météorite Mont Dieu en laboratoire (en rouge), normalisée à l'intensité totale. À droite : Intensité par longueur d'onde de la météorite Egg Rock en fonction des intensités de la météorite Mont Dieu. a) et b) Les spectres correspondent à l'intégralité du domaine spectral. c) et d) Les longueurs d'onde sur les bords des 3 spectromètres sont retirées (240-251.45 nm, 340.5-388.09 nm et 473.2-496.7 nm). e) et f) Les longueurs d'onde présentant de trop grandes différences d'intensités entre les deux spectres sont retirées (voir texte). g) et h) Les longueurs d'onde pouvant être source d'interférence entre les raies du fer et d'autres éléments sont retirées empiriquement (eg., Ti, Ca et Mg). Les spectres finaux se composent de 1592 canaux, principalement dans les domaines UV et VIS. Les droites bleues et noires correspondent respectivement aux régressions linéaires sur les points et à des droites 1 :1.
4.5.3 Normalisation des spectres de la base de données

Les spectres LIBS de nos échantillons de référence sont acquis dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le chapitre 2, c'est-à-dire sous atmosphère martienne (essentiellement du CO_2 et à 7 mbar de pression). Avant de calculer les coefficients de corrélation, chaque spectre est normalisé de manière à réduire les fluctuations d'intensités entre nos cibles. En effet, de nombreux paramètres inhérents à la méthode LIBS peuvent être responsables de variations d'intensités dans nos spectres, telles que des différences d'irradiance laser dues à la qualité de la focalisation (ou à la distance de la cible), ainsi que la qualité du couplage liée aux propriétés optiques des cibles. La méthode de normalisation est similaire à celle utilisée par le modèle MOC, et va être dépendante de l'abondance en fer présente dans nos échantillons. Pour des abondances supérieures à 17 wt.% FeO_T, chaque longueur d'onde du spectre est divisée par l'émission totale des trois spectromètres (Norm1). Autrement, pour les échantillons possédant moins de 15 wt.% FeO_T, chaque longueur d'onde pour l'un des trois spectromètres donnés est divisée par l'intensité totale du spectromètre correspondant (Norm3). Pour les échantillons situés dans l'intervalle 15-17 wt.% FeO_T, les deux types de normalisation sont utilisés, et une somme pondérée entre les deux coefficients de corrélation obtenus (utilisant la Norm1 et la Norm3) est calculée suivant la formule suivante (d'après Anderson *et al.*, 2017b) :

$$W_{High} = \frac{Y - 15}{17 - 15} \tag{4.2}$$

$$W_{Low} = 1 - W_{High} \tag{4.3}$$

$$X_{final} = X_{Norm1} \times W_{High} + X_{Norm3} \times W_{Low} \tag{4.4}$$

Dans ces équations, Y, X_{Norm1} , X_{Norm3} et X_{Final} correspondent respectivement à l'abondance en fer de l'échantillon connue, aux coefficients de corrélation calculés en utilisant la Norm1, la Norm3 et au coefficient final pondéré. Empiriquement, une telle méthode donne de meilleurs résultats que l'utilisation d'un seul type de normalisation pour l'ensemble des échantillons de la base de calibration.

4.5.4 Retrait des échantillons hétérogènes

Cinq points d'analyse sont réalisés par échantillon. Autant de facteurs de corrélation avec la composante fer sont donc calculés à partir du spectre moyen par point d'observation (équivalent à une moyenne sur les 30 tirs). Ces cinq points d'analyse par échantillon nous permettent de déterminer un écarttype (que l'on nommera y_i) et de contrôler leur homogénéité. En effet, avant de construire la courbe de calibration, les échantillons présentant une variabilité importante parmi leur cinq facteurs de corrélation sont écartés. Cette hétérogénéité des facteurs de corrélation peut être liée à un mélange hétérogène ou à une taille de grain trop importante. Pour définir les pastilles considérées comme non homogènes, nous écartons tous les échantillons qui ne respectent pas cette condition :

$$y_i < \bar{y} + 2 \times \sigma(y) \tag{4.5}$$

Les 26 échantillons dont les analyses LIBS présentent trop de variabilité proviennent uniquement de la base de calibration ChemCam originelle. Cette inhomogénéité est liée au fait que certains échantillons sont naturels et non des poudres à grain fin comme dans nos expériences. En considérant les mélanges réalisés pour cette étude ainsi que ceux de la base de calibration de ChemCam, ce sont au total 437 échantillons différents qui seront utilisés dans cette étude (70 500 spectres). La distribution des abondances en fer en fonction du nombre d'échantillons est représentée sur la Figure 4.10.



FIGURE 4.10 – Nombre d'échantillons inclus dans la base de calibration utilisée pour construire le modèle, en fonction de leurs abondances en fer. Les échantillons provenant de la base de calibration ChemCam originelle (en bleu) et les nouveaux échantillons (en rouge) sont distingués.

4.5.5 Résultats des différentes suites instrumentales

Notre modèle utilise un jeu de données issu de deux instruments de laboratoire LIBS différents et a pour vocation d'être utilisé pour les données issues d'un troisième instrument : le modèle de vol de ChemCam. Afin de vérifier que l'utilisation de composantes de fer propres à chaque instrument permet bien de s'affranchir des effets instrumentaux, une comparaison des coefficients de Pearson obtenus pour un même échantillon est nécessaire. Deux jeux de données ont été analysés par au moins 2 instruments différents permettant de comparer directement les résultats et de vérifier la bonne cohérence entre les coefficients de Pearson obtenus sur un même échantillon.

Le premier jeu correspond aux séries de mélanges entre le JSC-M (dopé en ilménite) et les oxydes de fer (hématite, goethite et magnétite). Ces échantillons ont été analysés par LIBS à l'IRAP, ainsi qu'avec la réplique de l'instrument ChemCam du LANL. Cette dernière est considérée comme ayant une fonction de réponse instrumentale plus proche du modèle de vol que ne l'est la réplique de l'IRAP.

Le deuxième jeu de données correspond aux cibles de calibration présentes sur le rover (Fabre *et al.*, 2011; Vaniman *et al.*, 2012) et pour lesquelles des spectres LIBS sont disponibles dans la base de calibration de ChemCam, produits par l'instrument du LANL. Les cibles en graphite et la plaque de titane sont exclues du test car elles ne sont pas des cibles géologiques pertinentes. Durant les analyses au LANL, cinq points d'observation LIBS ont été obtenus par échantillon, de la même manière que dans les expériences à l'IRAP. Des spectres des cibles de calibration martiennes sont également disponibles. Un minimum de 8 points d'observation par cible de calibration a été utilisé car la qualité de l'autofocus a une importante influence sur les spectres des cibles martiennes. Parmi les 8 cibles de calibration, 3 ont également été analysées à l'IRAP où des répliques sont disponibles. Il s'agit des verres (Shergottite, Norite et Picrite), censés refléter les roches basaltiques ignées de la surface de Mars (Fabre *et al.*, 2011).

La Figure 4.11 représente la moyenne des 5 points d'analyse par échantillon (ou plus pour les cibles martiennes) des coefficients de Pearson obtenus. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type des différents points d'analyse. Cette figure permet de comparer ensemble les résultats IRAP et LANL, LANL et ChemCam et IRAP et ChemCam (respectivement en rouge, en bleu et en noire, Figure 4.11). Une droite 1 :1 est également représentée de manière à visualiser la meilleure relation. Les résultats obtenus montrent une distribution sensiblement similaire entre les différents instruments. En effet, une

bonne linéarité est observée entre les différents facteurs de corrélation calculés. Cette observation montre qu'il ne semble pas exister de différence systématique entre les résultats et donc d'erreur de biais.



FIGURE 4.11 – Comparaison des coefficients de corrélation du fer (moyenne des 5 points d'analyse par échantillon) obtenus sur deux jeux de données : les échantillons de mélange entre le JSC-M dopé en ilménite et les oxydes de fer (hématite, magnétite et goethite) en rouge, et les cibles de calibration du rover en noir et bleu pour diffèrents instruments LIBS. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type des facteurs de corrélation obtenu par échantillons. Les trois plus importantes dispersions sont observées pour les cibles de calibration sédimentaires, connues pour leur plus importante taille de grain qui produit une hétérogénéité d'analyse (Clegg *et al.*, 2017).

Les moyennes absolues des différences des coefficients de corrélation pour l'ensemble des échantillons sont relativement faibles puisqu'elles correspondent à 0.026 pour les résultats IRAP et LANL, 0.042 pour les résultats LANL et ChemCam, et 0.027 pour les résultats IRAP et ChemCam (bien que pour ce dernier, le faible nombre d'échantillons ne rende pas la conclusion statistiquement robuste).

Des tests statistiques permettent de comparer les distributions de plusieurs séries de données. Les distributions ne suivant pas des lois normales, un test non paramétrique de Kolmogorov-Smirnov est utilisé. Le principe de ce test repose sur la comparaison des deux distributions empiriques au moyen des fonctions de répartition et de l'écart maximum qui existe entre elles. Les résultats des tests (au seuil $\alpha=0.01$) montrent que pour les 3 séries d'échantillons, les distributions sont identiques, ce qui permet de supporter la validité de notre méthode pour s'affranchir des effets liés à chaque dispositif analytique.

4.5.6 Courbe de calibration et incertitude du modèle

La courbe de calibration représentant les facteurs de corrélation Fe en fonction des abondances réelles dans les échantillons est représentée en Figure 4.12. Nous utilisons pour établir cette courbe de calibration les données point à point (et non pas une moyenne par échantillon) de manière à pouvoir prédire une abondance en fer sur des cibles martiennes pour un point d'analyse donné (et non pas une moyenne de 5 points d'analyse). Une régression polynomiale ajustant au mieux l'ensemble des points est retenue. L'équation de cette régression permet de prédire une concentration en fer à partir d'un coefficient de corrélation donné. L'équation correspondante est donnée ci-dessous :

$$y = \frac{a + c \times X + e \times X^2 + g \times X^3 + i \times X^4}{1 + b \times X + d \times X^2 + f \times X^3 + h \times X^4}$$
(4.6)

a=
$$6.528 \times 10^{-2}$$
; b= -5.63×10^{-2} ; c= 2.811×10^{-2} ; d= -9.58×10^{-4} ;
e= -3.73×10^{-3} ; f= 1.25×10^{-4} ; g= 1.59×10^{-4} ; h= -1.1087×10^{-6}
et i= -1.2422×10^{-6}

Plusieurs polynômes (jusqu'au degré 6) ont été testés, et le choix d'utiliser ce polynôme de degré 4 est fait car il donne le meilleur ajustement et le plus faible résidu (présenté en Annexe C.5). Cette courbe de calibration ne présente pas une relation linéaire entre les facteurs de corrélation et les abondances en fer dans les cibles (Figure 4.12). Un tel phénomène est inhérent à la méthode et est lié à la dynamique des raies du fer en LIBS. En effet, au-delà d'une certaine abondance ($\sim 30 \text{ wt.}\% \text{ FeO}_T$), l'intensité des raies du fer évolue plus lentement avec l'augmentation de la concentration en fer, et les raies des autres éléments deviennent négligeables. L'intensité n'étant pas corrélée linéairement avec la concentration, cela conduit à un changement dans la pente du modèle. Cette plus faible dynamique illustre la complexité d'établir une méthode de quantification robuste dans toutes les gammes de concentrations en fer. Cette plus faible dynamique va nécessairement impliquer une hausse de l'incertitude dans la prédiction d'échantillons possédant des hautes teneurs en fer.



FIGURE 4.12 – Courbe de calibration représentant les facteurs de corrélation du fer obtenus avec les composantes fer en fonction de l'abondance réelle pour chaque échantillon. Les échantillons provenant des instruments IRAP et LANL sont représentés. La régression polynomiale ajustant au mieux l'ensemble des points est figurée par la ligne en tirets. Les intervalles de confiance et les intervalles de prédiction (95 %) sont représentés respectivement en rouge et bleu. Le spectre de l'échantillon K1919 dopé avec 50 wt.% d'hématite provient de l'étude de Anderson *et al.* (2017a) avec l'instrument du LANL.

Parmi les cinq points d'analyse par échantillon, la dispersion des facteurs de corrélation est relativement faible (une fois les points aberrants correspondant au problème d'homogénéité retirés). Cela traduit une bonne répétabilité des analyses LIBS. La dispersion observée dans la Figure 4.12 (en particulier pour les faibles abondances de la droite de calibration) est ainsi plutôt liée à des effets de matrice entre échantillons (et non pas au sein d'un même échantillon), induits par l'importante gamme d'assemblages minéralogiques utilisée par le modèle. Cette observation est importante car elle montre que dans la gamme 15-30 wt.% FeO_T, le modèle semble bon pour identifier des variations de concentration en fer dans une matrice similaire. En effet, on ne s'attend pas à observer des changements drastiques de l'assemblage minéralogique dans les roches sédimentaires d'une unité stratigraphique donnée, telle que la ride de VRR.

avec :

Les résultats de quantification du modèle en fonction de la valeur réelle pour chaque échantillon sont représentés sur la Figure 4.13.a, et montrent une corrélation relativement bonne ($\mathbb{R}^2=0.93$), malgré une certaine variabilité observée pour les abondances $FeO_T > 50$ wt.%. Pour caractériser l'incertitude de notre modèle, nous déterminons l'erreur quadratique moyenne ($\mathbb{R}MSE : Root Mean Square Error$) qui nous donne la taille des écarts entre notre prédiction et les abondances réelles. Ce paramètre est fréquemment utilisé pour quantifier la robustesse des modèles de quantification ChemCam (e.g., Rapin, 2016; Clegg *et al.*, 2017; Payre *et al.*, 2017).



FIGURE 4.13 – a) Abondance en fer (wt.%) prédite par le modèle en fonction de l'abondance réelle (wt.%) pour chaque point d'observation acquis sur nos standards géologiques. La droite noire correspond à une relation 1 :1, et la droite bleue (en pointillé) correspond à la régression linéaire de l'ensemble des points ($\mathbb{R}^2=0.93$). b) Racine de l'erreur moyenne quadratique (RMSE) du modèle en fonction de la concentration réelle en fer dans les échantillons. La RMSE est calculée sur l'ensemble des échantillons qui ont une concentration en fer comprise dans une fenêtre de ± 10 wt.% FeO_T.

L'enrichissement de la base de calibration ChemCam déjà existante porte à 2350 le nombre de points d'observation LIBS servant au calcul des RMSE. Pour chaque abondance en fer, une RMSE est calculée sur l'ensemble des échantillons qui ont une concentration en fer comprise dans une fenêtre de $\pm 10 \text{ wt.\% FeO}_T$. Une méthode similaire est utilisée pour estimer l'incertitude de la méthode de quantification MOC des données ChemCam (Clegg *et al.*, 2017). Les RMSE correspondantes sont présentées dans la Figure 4.13.b. Le niveau de confiance dans la RMSE est directement dépendant du nombre total d'échantillons présents par gamme de composition. À titre d'exemple, la RMSE de ce modèle pour des concentrations en fer typique des roches du cratère *Gale* ($\sim 20 \text{ wt.\% FeO}_T$) est inférieure à 3 wt.% FeO_T. Pour une abondance similaire, le modèle MOC possède une RMSE de l'ordre de 8.5 wt.% FeO_T (Clegg *et al.*, 2017). En revanche, notre modèle semble assez inopérant autour de 40-60 wt.% FeO_T (Figure 4.13.b), mais s'améliore de nouveau pour les concentrations en fer les plus importantes (> 60 wt.% FeO_T).

La précision d'un modèle est parfois quantifiée grâce à la RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction*) comme dans l'étude de Wiens *et al.* (2013) ou Lasue *et al.* (2016), qui revient à calculer une RMSE à partir d'échantillons non présents dans la base de calibration. Cependant, au vu du faible nombre d'échantillons possédant des abondances supérieures à 20 wt.% FeO_T, nous estimons que le retrait d'un jeu aléatoire pour le calcul de la RMSEP dégraderait la régression pour les hautes abondances, et donc le modèle.

4.5.7 Résultats du modèle sur les cibles de calibration

Une application du modèle sur des cibles martiennes dont l'abondance en fer est connue n'est possible qu'à travers les cibles de calibration. Cependant, ces dernières ne permettent pas de tester la gamme de compositions en fer pour laquelle le modèle a été développé puisqu'aucune de ces cibles ne possède de concentration supérieure à 20 wt.% FeO_T. La nature des cibles de calibration a ici son importance car elle peut influencer la prédiction en fer, à travers des effets de matrice physiques ou chimiques. Pour rappel, trois des quatre cibles magmatiques (Fabre *et al.*, 2011) sont des verres silicatés synthétiques : Picrite (riche en olivine), Shergottite (riche en clinopyroxene) et Norite (riche en Ca-plagioclase et hypersthène), et la dernière se compose d'un verre volcanique naturel de composition felsique (Macusanite). Les quatre cibles sédimentaires (Vaniman *et al.*, 2012) sont composées de mélanges entre une composante basaltique tholeïtique (sans olivine), des phyllosilicates plus ou moins riches en fer (nontronite et kaolinite), et des sulfates (anhydrite). Ces cibles en céramique ne sont pas des analogues parfaits en termes de minéralogie pour les roches de VRR. En particulier, la kaolinite n'a pas été identifiée dans les roches sédimentaires de *Gale* (Rampe *et al.*, 2020a). Mais elles représentent tout de même les cibles de calibration les plus proches de la très grande majorité des roches analysées par ChemCam durant la traverse du rover.

Pour les quatre cibles en céramique de composition sédimentaire, bien que globalement surestimé en moyenne, le modèle prédit une abondance en fer compatible avec la concentration réellement présente dans les cibles (Figure 4.14, symbole bleu) en considérant la RMSE du modèle (~ 2.8 wt.%). Ce résultat montre que le modèle devrait être capable de quantifier relativement correctement ce type d'échantillon.

La cible ignée Macusanite montre un résultat également concordant avec la composition de référence. En revanche, la cohérence n'est pas aussi bonne pour les 3 dernières cibles de calibration ignées vitrifiées (Figure 4.14, symbole rouge). Les cibles Shergottite, Picrite et Norite sont globalement sous-estimées par le modèle, même en considérant la RMSE. Le sous-modèle ICA de la méthode de quantification MOC, proche du modèle développé dans cette étude, montre également une forte incertitude sur ces 3 cibles avec des RMSE pour la Norite, Picrite et Shergottite équivalentes à 8.65, 8.31, et 10.07 wt.% FeO_T (Clegg *et al.*, 2017). Bien que plus proches chimiquement des roches de Gale que les cibles en céramiques, ces cibles ne sont pas de bons analogues minéralogiques de VRR. Par ailleurs, ces trois cibles sont particulièrement propices à des effets de matrice physiques du fait de leur nature vitreuse et non minérale (Clegg et al., 2017) affectant fortement le couplage optique avec le laser et jouant sur la nature des liaisons chimiques. Pour les cibles sédimentaires, celles-ci ont été chauffées pour produire les céramiques ce qui augmente également la proportion de matériaux amorphes, mais la minéralogie est globalement conservée dans ces cibles (Fabre et al., 2011). C'est pour ces raisons que le choix de ce type de cible vitreuse (de composition ignée) n'a pas été reconduit pour servir de cible de calibration pour l'instrument SuperCam à bord du prochain rover martien Mars 2020 (Wiens et al., 2017). Pour les roches de type sédimentaire, notre modèle semble cependant cohérent. Par ailleurs, si la quantification absolue est plus ou moins valide pour l'ensemble des cibles de calibration, la dynamique de quantification du fer par série d'échantillons (sédimentaires et ignés) est bonne. C'est-à-dire que le modèle est capable d'identifier des variations moyennes de concentrations dans une matrice donnée (même si la valeur absolue peut être faussée par des effets de matrice).



FIGURE 4.14 – Abondance en fer quantifiée par notre modèle (wt.%) en fonction des concentrations connues dans les 8 cibles de calibration présentes sur le rover. Les compositions de référence pour les cibles sédimentaires (en bleu) proviennent de Fabre *et al.* (2011) et les compositions pour les cibles ignées (en rouge) de Vaniman *et al.* (2012).

4.5.8 Niveau critique et limite de détection

Dans cette section, nous déterminons les limites auxquelles le modèle est susceptible de détecter avec une bonne confiance un excès de fer (ou d'oxyde de fer) à partir d'un certain niveau considéré comme référence. Pour cela nous utilisons encore une fois les concepts de limite de détection (LOD), et de niveau critique (Lc, ou seuil de détection) suivant la définition de Currie (1968, 1999). La LOD correspond à la concentration nette réelle la plus faible en fer qui peut être détectée de manière fiable par rapport à un échantillon témoin et en tenant compte des faux négatifs et des faux positifs (avec un niveau de confiance donné, choisi ici à 95%). La Lc est définie par rapport aux faux positifs uniquement. Dans notre cas d'étude, le niveau de référence n'est pas zéro (comme ce peut être le cas lorsque l'on cherche à déterminer la présence d'un élément chimique en laboratoire par exemple), mais l'abondance moyenne observée dans les roches sédimentaires du cratère Gale par ChemCam (~20 wt% FeO_T). De la même manière que dans la section sur les sols (cf. section 3.4.1.3), ces deux critères peuvent être déterminés en utilisant les intervalles de prédiction dans la partie linéaire de la courbe de calibration (15-25 wt.% FeO_T). Pour x=20 wt.% FeO_T, la bande de prédiction supérieure intercepte l'axe y en y_i. La LOD correspond alors à l'interception d'une ligne horizontale $y=y_i$ avec la bande de prédiction inférieure. La Lc se détermine de manière similaire, et correspond à la plage suivant l'axe X, entre la bande de prédiction supérieure (pour X toujours équivalent au niveau de référence en fer) et la régression du modèle.

Suivant ces définitions, la LOD et la Lc pour un excès de fer au-dessus des abondances types dans les roches de *Gale*, et pour une mesure individuelle (un point d'observation ChemCam), sont respectivement équivalentes à ~7 wt.% FeO_T (~7.8 wt.% Fe₂O₃) et ~2.5 wt.% FeO_T (~2.8 wt.% Fe₂O₃). Cependant, ces limites correspondent très probablement à une limite supérieure étant donné que le modèle est construit en utilisant une importante gamme de compositions minéralogiques différentes, ce qui introduit des effets de matrice et des variations importantes dans la courbe de régression. L'utilisation de nombreux assemblages minéralogiques (en particulier pour les abondances inférieures à 20 wt% FeO_T) garantit que la courbe de calibration est applicable à un grand ensemble d'échantillons, y compris la minéralogie de VRR, mais augmente la LOD et la Lc. Nous concluons que l'augmentation de la concentration en hématite, en ne considérant que les faux positifs, devrait être supérieure à la Lc ($\sim 2.8 \text{ Fe}_2\text{O}_3$) pour être détectée de manière significative et avec une grande confiance, en utilisant une telle méthode.

Ce dernier critère est important car il nous permet de déterminer pour quelle quantité de fer nous pouvons avoir une bonne confiance dans le fait qu'il s'agit bien d'un enrichissement en comparaison de la valeur en fer moyenne à VRR. Ce résultat montre que ChemCam devrait pouvoir observer de manière fiable des augmentations de concentration relativement faibles en oxyde de fer dans les roches martiennes. À titre de comparaison, l'instrument CheMin a enregistré dans les échantillons de *Stoer, Highfield* et *Rock Hall* par rapport à l'échantillon de *Duluth* (pré-VRR) des augmentations des phases majeures porteuses du fer (hématite, magnétite, akaganéite et jarosite combinées) respectivement équivalentes à +12.4 wt.%, +4.2 wt.% et +6.4 wt.%. Ce calcul simple montre qu'un ajout pur de ces minéraux à une composition similaire à *Duluth* devrait être observable. Cependant, cette première approximation ne prend pas en compte les phases secondaires mal contraintes contenant du fer (e.g., composante amorphe ou phyllosilicate) qui pourraient par une réduction de leurs abondances contrebalancer l'augmentation des oxydes et sulfates de fer dans la mesure globale.

4.6 Tests sur les données martiennes

Pour les données martiennes, pour lesquelles les abondances en fer ne sont pas connues, le choix de la normalisation (Norm1 ou Norm3) permettant de calculer un coefficient de corrélation est appliqué suivant la même procédure que la méthode MOC. Pour toute nouvelle cible, le coefficient de corrélation est calculé à partir du spectre normalisé avec la Norm1 (chaque longueur d'onde du spectre est divisée par l'émission totale des trois spectromètres). Si la prédiction en fer est située dans la gamme 17-100 wt.% FeO_T, alors cette valeur est conservée. Autrement, si la prédiction en fer est inférieure à 15 wt.% FeO_T, alors un nouveau coefficient de corrélation est calculé à partir du spectre normalisé avec la Norm3 (chaque pixel pour un spectromètre donné est divisé par l'intensité totale du spectromètre correspondant), et une nouvelle abondance en fer est prédite. Si la première estimation en fer tombe dans la gamme 15-17 wt.% FeO_T, alors une nouvelle prédiction prenant en compte des deux premières prédictions est donnée suivant la pondération définie par Anderson *et al.* (2017b) (voir section 4.5.3).

4.6.1 Comparaison avec les résultats du modèle MOC

La comparaison des résultats obtenus entre les deux modèles de quantification du fer, c'està-dire le modèle MOC et le nouveau modèle, est présentée dans cette section. L'ensemble des points d'observation ChemCam localisés sur les roches de Blunts Point et de VRR sont utilisés. Seules les cibles correspondant à des sols ainsi que les cibles présentant une abondance en CaO supérieure à 5 wt.% (correspondant à une contamination par les veines de sulfate de calcium) ne sont pas prises en compte. Pour des abondances en fer inférieures à 22.5 wt.% FeO_T (avec le nouveau modèle), une relation linéaire est visible entre les deux modèles (Figure 4.15). Un décalage est cependant présent entre cette relation linéaire et une droite 1 :1, ce qui implique probablement un problème de justesse avec une erreur systématique de l'un et/ou de l'autre modèle. Notre modèle semble présenter une RMSE plus faible que le modèle MOC, et implique un nombre d'échantillons plus important (et donc une meilleure confiance dans la RMSE), ce qui suggère que le nouveau modèle est plus proche de la valeur vraie. Cependant, nous avons vu que notre modèle pouvait être sensible à la composition chimique de la matrice. La différence entre les prédictions en fer des deux modèles est globalement assez faible. En effet, pour les roches ayant une abondance inférieure à 22.5 wt.% FeO_T (n=2296 points d'observation ChemCam), la différence absolue moyenne entre les deux modèles est de seulement $0.99 \text{ wt}\% \text{ FeO}_T$. Par conséquent, mis à part cette déviation systématique, le nouveau modèle montre des résultats cohérents avec la méthode de quantification MOC précédente. Ce résultat permet d'avoir une bonne confiance dans les résultats du modèle pour cette gamme de composition (< 22.5 wt.%), et en particulier dans sa dynamique de mesure (c'est-à-dire la capacité à observer des différences de composition en fer relatives).

Pour les abondances en fer supérieures à $\sim 30 \text{ wt.\% FeO}_T$ (d'après le nouveau modèle), qui correspondent aux tirs LIBS effectués sur les figures diagénétiques riches en fer, le nouveau modèle montre des abondances plus grandes allant jusqu'à des concentrations proches d'oxydes de fer purs alors que le modèle MOC plafonne à $\sim 55 \text{ wt.\% FeO}_T$. La quantification de ces objets sera approfondie dans le prochain chapitre.

En revanche, pour des concentrations comprises entre ~22.5 wt.% et ~26 wt.% FeO_T (d'après le nouveau modèle), qui représentent ~10% de l'ensemble du jeu de données, la correspondance avec les données MOC semble décroître. Une anti-corrélation est même présente entre les valeurs prédites par les deux modèles. La différence absolue moyenne entre les deux méthodes de prédictions grimpe à 4.99 wt.% (n=381, sans les figures diagénétiques). Une comparaison visuelle des spectres est nécessaire pour déterminer si ces points d'observation correspondent réellement à des enrichissements en fer dans la matrice des roches comme le suggère notre modèle, ou s'il s'agit d'erreurs de quantification.



FIGURE 4.15 – a) Abondance en fer prédite par le modèle MOC (wt.%) en fonction de l'abondance prédite par le nouveau modèle (wt.%) pour l'ensemble de points d'observation ChemCam acquis sur les roches de *Duluth* et VRR. Seules les cibles correspondant à des sols ainsi que les cibles présentant une abondance en CaO supérieure à 5 wt.% (correspondant à une contamination par les veines de sulfate de calcium) ne sont pas prises en compte. La droite noire correspond à la relation 1 :1. b) Même graphique mais focalisé dans la gamme 10-30 wt.% FeO_T.

4.6.1.1 Examen visuel des spectres

Une comparaison visuelle des raies d'émission du fer semble donner raison au modèle développé pour cette étude. En effet, la Figure 4.16 illustre cette conclusion en comparant des spectres sélectionnés suivant deux critères parmi le jeu de données.

Le premier groupe correspond à une sélection de spectres pour lesquels les deux modèles sont globalement cohérents. Pour ces spectres (n=59), le modèle MOC donne des abondances en fer comprises entre 18.8 et 19.2 wt.% FeO_T (\bar{m} =19.0), et notre modèle donne des abondances comprises entre 18.0 et 20 wt.% FeO_T (\bar{m} =19.52 wt.% FeO_T). Le deuxième groupe correspond à des données (n=39) pour lesquelles les estimations du MOC et notre modèle diffèrent. Le MOC prédit toujours entre 18.8 et 19.2 wt. % de FeO_T (\bar{m} =19.0), mais cette fois notre modèle prédit bien plus de fer, entre 22.5 et 23.9 wt. % FeO_T (\bar{m} =23.1).

Si le modèle MOC voit juste, les deux groupes de spectres ne devraient montrer aucune différence particulière. Sur la Figure 4.16, le spectre moyen de chaque groupe est représenté (ainsi que l'écart type obtenu pour chaque longueur d'onde). Sur cette figure, les deux groupes se distinguent effectivement par l'intensité de leurs raies d'émission associées au fer. Le groupe de spectres pour lequel notre modèle prédit un enrichissement en fer montre des raies plus intenses. Par ailleurs, les autres éléments majeurs montrent une tendance inverse entre les deux groupes (e.g., le Mg à 448 nm) avec une décroissance pour les spectres supposés enrichis en fer, ce qui montre que seules les raies associées au fer sont plus intenses et non tout le spectre.

Deux spectres de laboratoire (moyennés sur les 5 points) avec deux concentrations différentes en fer sont également représentés sur ces figures, permettant de comparer directement les variations relatives d'intensité (spectres en pointillés bleus). Il s'agit du spectre moyen obtenu sur l'échantillon de JSC-M dopé en ilménite (FeO_T : 20.4 wt.%), ainsi que le spectre moyen de ce même échantillon enrichi avec 4 wt.% d'hématite (FeO_T : 23.14 wt.%). L'écart relatif entre les raies d'émission du fer est sensiblement équivalent entre les deux spectres de laboratoire et les deux groupes de spectres moyens martiens, ce qui implique que les variations observées dans les spectres martiens sont non négligeables. À noter tout de même la différence fondamentale d'intensité entre les spectres de laboratoire et les spectres martiens pour des abondances en fer dans une gamme similaire. Cette différence est liée notamment à la normalisation de spectres utilisant deux instruments LIBS différents. Elle souligne la nécessité d'utiliser une composante fer propre à chaque instrument comme nous l'avons fait, pour calculer les coefficients de corrélation.

Pour conclure, au vu de ces observations, l'enrichissement en fer révélé dans certains spectres martiens semble bien réel et accrédite notre modèle. Notre étude permet de mettre en évidence un problème de dynamique pour le modèle MOC et la sous-estimation de l'abondance en fer dans certaines cibles.



FIGURE 4.16 – a-f) Exemples de raies d'émission du Fe et du Mg pour le spectre moyen (normalisé à l'intensité totale) pour deux groupes de données : en bleu (n=59 spectres) les abondances prédites sont comprises entre 18.8 et 19.2 wt.% FeO_T par le MOC, et entre 18.0 et 20 wt.% FeO_T par notre modèle ; en rouge (n=39 spectres) les abondances prédites sont comprises entre 18.8 et 19.2 wt.% FeO_T par le MOC, et entre 22.5 et 23.9 wt.% FeO_T par notre modèle. Les écarts type des intensités par longueur d'onde pour chacun des groupes sont représentés en orange et bleu clair. Les pointillés bleus représentent le spectre moyen de laboratoire (5 points) de JSC-M dopé en ilménite. En ligne de tirets est représenté ce même échantillon incluant 4 wt% d'hématite.

4.6.1.2 Quantification du fer et somme des oxydes majeurs

La somme des éléments majeurs quantifiés par le modèle MOC n'est pas normalisée à 100 wt.%, comme peuvent l'être les données APXS par exemple. Les éléments majeurs étant quantifiés de manière relativement indépendante, cela permet dans certains cas d'en déduire indirectement la présence d'éléments difficilement quantifiables dans les spectres ChemCam (liés e.g., au faible nombre de raies,

à des interférences avec d'autres éléments ou à des effets de matrice importants) tels que l'hydrogène ou le soufre. Cette propriété peut également nous permettre de repérer des cibles dont les éléments majeurs seraient sous-estimés ou surestimés. La Figure 4.17.a, b représente respectivement l'abondance en fer quantifiée par le modèle MOC et par le modèle de cette étude en fonction de la somme des oxydes majeurs dans les roches de VRR (sans le fer). Un filtre pour les abondances en calcium supérieures à 5 wt% est appliqué de manière à ne pas inclure les cibles contaminées par les veines de sulfate de calcium (et qui possèdent en particulier une faible somme d'oxydes par la présence du soufre). Pour le modèle MOC, l'abondance en fer en fonction de la somme des autres oxydes majeurs ne montre pas de corrélation spécifique (Figure 4.17.a). À noter tout de même la limite relativement nette à ~22 wt% FeO_T, qui pose la question de la dynamique du modèle MOC. À l'inverse, une anti-corrélation est en revanche observée pour les abondances en fer quantifiées avec le nouveau modèle et la somme des oxydes du modèle MOC (Figure 4.17.b). Cette anti-corrélation entre la somme des oxydes majeurs et les abondances en fer quantifiées par notre méthode semble accréditer notre modèle car dans un cas parfait, la relation suivante s'appliquerait : FeO_T (wt.%) = 100 - Somme des oxydes (wt.%, sans le fer)



FIGURE 4.17 – Somme des éléments majeurs SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO, K₂O et Na₂O, sans FeO_T (*) et avec FeO_T du nouveau modèle (**) dans les roches de VRR en fonction de l'abondance en fer quantifiée par a) le modèle MOC, b et c) le nouveau modèle. Les roches présentant plus de 5 wt.% CaO ne sont pas prises en compte.

Cependant, il convient de vérifier deux possibilités qui pourraient également expliquer cette anti-corrélation. Tout d'abord, le modèle pourrait être sensible et influencé par la présence d'éléments non quantifiés par ChemCam par le biais d'interférences positives de raies avec celles du fer. Une augmentation de l'abondance de ces éléments (qui se traduit par une diminution de somme des oxydes majeurs) produirait alors une augmentation artificielle de l'abondance en fer. Les éléments non pris en compte dans la somme des oxydes pouvant atteindre potentiellement d'importantes concentrations dans les roches sont H, S, Mn, P, F, C et Cl, mais il en existe d'autres qui ont des raies d'émission dans le domaine spectral des spectromètres de ChemCam (B, Ba, Cr, Cu, F, Li, Ni, P, Pb, Sr et Zn). Une augmentation de ces éléments, normalement présents en faible abondance, pourrait théoriquement influencer les résultats prédits par le modèle. Cependant, cette explication est peu probable. En effet, ces éléments possèdent peu de raies d'émission, et de surcroît elles sont de faible intensité par comparaison avec les raies des éléments majeurs. En conséquence, ces éléments ne sont tout d'abord pas susceptibles de peser significativement sur la normalisation du fait de leur faible contribution à l'intensité totale du spectre. Par ailleurs, seuls les éléments B, Cr, F, Mn, Ni, Pb, Sr et Zn possèdent des raies d'émission présentes dans les 1592 canaux sélectionnés pour calculer le coefficient de corrélation avec la composante du fer et seraient susceptibles de contribuer au calcul du coefficient de Pearson par le biais d'interférences de raies (Tableau 4.1). Mais parmi ces éléments, seul le B avec ses raies à 249.75 et 249.85 nm pourrait interférer avec une raie du fer (249.96 nm). Cependant, aucune raie appartenant à cet élément n'est visible dans les spectres présentant un enrichissement en fer (> 22.5 wt.% FeO_T) et n'est donc pas un contributeur potentiel. Les autres

rmi les longueurs d'onde sélectionnées ne possèd

éléments non quantifiés par ChemCam présents parmi les longueurs d'onde sélectionnées ne possèdent pas de raies d'émission à proximité de celle du fer. Ainsi une augmentation de leur intensité devrait faire décroître la corrélation avec la composante du fer (bien qu'encore une fois leurs influences soient minimes sur le spectre total), et provoquer une baisse de la prédiction FeO_T et non pas une augmentation comme observé.

Elements :	Longueur d'ondes des raies	Présent dans le spectre de la	
	d'émissions (nm)	composante fer	
В	249.75, 249.85, 291.8, 703.4	Oui	
Ba	455.53, 493.55	Non	
С	657.9, 678.6, 723.8, 833.7	Non	
Cl	837.82	Non	
Cr	425.55, 427.6	Oui	
Cu	324.8, 327.42	Non	
CaF	532.1, 584.5, 603.1, 623.6	Oui	
н	656.46, 656.6	Non	
Li	610.52, 670.97	Non	
Mn	403.19, 403.42	Oui	
Ni	301.28, 305.17	Oui	
Р	255.4, 417.97	Non	
Pb	405.89, 504.39	Oui	
Rb	780.24, 794.97	Non	
S	543.0, 545.5, 548	Non	
Sr	407.89, 421.67, 460.86	Oui	
Zn	330.4, 334.6, 468.15, 481.19	Oui	

Tableau 4.1 – Liste des éléments non quantifiés par ChemCam possédant des raies d'émission LIBS dans la gamme spectrale des spectromètres. Les longueurs d'onde d'émission de ces éléments sont détaillées, ainsi que la présence ou non de ces longueurs d'onde parmi les 1592 canaux sélectionnés pour construire les spectres de référence du fer.

Comme une interférence de raies avec des éléments non quantifiables par ChemCam apparaît improbable, une seconde hypothèse impliquerait que la diminution de concentration des éléments majeurs (autres que le fer) induirait une augmentation de la corrélation avec la composante Fe, produisant ainsi également artificiellement une augmentation de l'abondance en fer prédite par notre modèle. Cependant, cette baisse significative des éléments majeurs doit forcément être compensée par un enrichissement par d'autres éléments. La somme des oxydes majeurs moyenne (sans le Fe) pour les cibles ayant une abondance inférieure à 22.5 wt.% FeO_T est de ~78.4 wt.%. Elle diminue à 73.0 wt.% en moyenne pour les cibles ayant une abondance en fer supérieure à 22.5 wt.%. Une telle différence (~5.4 wt.%) provoquée par la hausse d'un élément normalement présent à l'état de mineur devrait être observable dans les spectres. Parmi les éléments, seuls les éléments H, S, C, Mn, P ou Cl sont susceptibles d'atteindre ce niveau de variation dans les cibles (+5.4 wt.%) avec la présence par exemple de phyllosilicates, de sulfates, de carbonates, d'oxydes de manganèse, d'apatite, ou d'akaganéite dans les roches martiennes.

En regardant les spectres moyens de cibles ayant des abondances en fer inférieures (n=1521 spectres) et supérieures à 22.5 wt.% FeO_T (n=361 spectres), nous n'observons pas de différence majeure pour ces éléments. Les spectres enrichis en fer ne présentent pas d'augmentation de l'hydrogène (doublet à 656.46, 656.6 nm; Figure 4.18), voire montrent une légère diminution. La même observation tient pour les éléments Cl (837.8 nm), Mn (402.19, 403.42, 403.56 nm), P (255.4 nm) et C (657.9 nm). Finalement, bien que plus difficilement observable du fait d'interférences avec les raies du Fe à 542.9 et 545.7 nm, le S (543.0, 545.5, 547.5 nm) ne montre pas de variation significative. Par ailleurs, l'absence d'augmentation en Ca, Al et Mg (des diminutions sont même observées), associée aux enrichissements en fer vus par le

modèle, plaide pour une absence de sulfates. L'absence d'augmentation du signal H favorise également l'absence de sulfates, ces derniers étant généralement hydratés (Rapin, 2016).

Pour résumer, pour les spectres que nous supposons enrichis en fer, tous les autres éléments majeurs décroissent en abondance. Pour ces mêmes spectres, les éléments mineurs et traces ne montrent pas d'augmentation de l'intensité de leurs raies d'émission (voire présentent même une diminution). Comme aucun élément mineur n'est susceptible de justifier la baisse de la somme des oxydes majeurs, l'explication la plus plausible de cette corrélation impliquerait que tous les éléments majeurs sont bien quantifiés par le modèle MOC, exception faite du fer qui serait sous-estimé. Cette hypothèse semble la plus probable. Cette conclusion est également cohérente avec l'intensité des raies du fer, plus intense pour les spectres ayant une abondance prédite supérieure à 22.5 wt.% FeO_T, de la même manière que dans la section précédente. Ces observations semblent accréditer le fait que le MOC sous-estime effectivement l'abondance en fer de certaines cibles martiennes, et justifient le nouveau modèle.

En remplaçant l'abondance en fer estimée par le modèle MOC par notre propre prédiction dans la somme des oxydes majeurs mesurés par ChemCam (Figure 4.17.c), nous réduisons l'écart à ~2 wt.% en moyenne entre les cibles inférieures à 22.5 wt.% FeO_T (moyenne de la somme oxyde=98.8 wt%) et les cibles supérieures à 22.5 wt.% FeO_T (moyenne de la somme des oxydes=96.8 wt%).



FIGURE 4.18 – Raies d'émission pour les éléments Cl (837.8 nm), H et C (doublet à 656.46, 656.6 nm; 657.9 nm), Mn (402.19, 403.42, 403.56 nm), P (255.4 nm) et S (543.0, 545.5, 547.5 nm). Le spectre rouge correspond au spectre moyen pour les roches de VRR ayant une abondance supérieure à 22.5 wt.% FeO_T (n=361) et le spectre bleu aux roches possédant une abondance en fer inférieure à 22.5 wt.% FeO_T (n=1521). Les spectres orange et bleu clair correspondent aux écarts type calculés pour chaque longueur d'onde pour les deux groupes de spectres. Nous montrons que les spectres enrichis en fer ne présentent pas une augmentation de l'intensité de raies d'émission pour les éléments non quantifiables par ChemCam. Tous les spectres sont normalisés à l'intensité totale.

4.6.2 Comparaison avec l'instrument APXS

La composition chimique de certaines roches de VRR et *Blunts Point* a été analysée par l'instrument ChemCam ainsi que par l'instrument APXS (Thompson *et al.*, 2020). Le nombre de cibles communes sur ces terrains est de 89 (incluant des roches et des *float rocks*), ce qui permet une comparaison croisée entre les deux instruments. Ici, les données APXS ont été renormalisées de manière à inclure l'hydratation manquante (1 wt.% H₂O; McAdam *et al.*, 2020) et à permettre la comparaison avec les valeurs de ChemCam. La Figure 4.19 représente l'abondance en fer quantifiée d'après les données ChemCam avec les deux modèles. La quantification des données de l'instrument APXS pour ces mêmes cibles est également représentée. Aucune tendance commune claire ne se dessine entre les données APXS et celles de ChemCam, et ce quel que soit le modèle de quantification utilisé. En conséquence, la comparaison avec les données APXS ne permet pas de définir un modèle de quantification des données ChemCam plus "juste". L'abondance moyenne entre toutes ces cibles diffère relativement peu (Tableau 4.2). Cependant, APXS révèle dans ses analyses une plus grande variabilité ($\sigma=3$) respectivement ~2 et ~3 fois supérieure à celles de notre modèle et du modèle MOC, ce qui laisse suggérer que les données des deux instruments ne sont pas directement comparables pour ces roches.

	FeO _T moyen (wt.%)	Écart-type
APXS	20.1	3.0
ChemCam (nouveau modèle)	21.1	1.3
ChemCam (MOC)	19.5	0.9

Tableau 4.2 – Abondance en fer moyenne (wt.%) pour les 89 cibles communes entre APXS et ChemCam à *Blunts Point* et VRR (incluant des roches en place ou non), ainsi que les écarts type respectifs. Le modèle MOC et le nouveau modèle sont utilisés pour quantifier les données ChemCam. Les données APXS sont renormalisées en incluant 1 wt.% d'eau, la valeur type des roches à *Murray* (d'après McAdam *et al.*, 2020) pour permettre la comparaison directe avec les données ChemCam.

En effet, les deux instruments possèdent des caractéristiques d'analyse propres. APXS possède un diamètre de faisceau d'analyse plus large que ChemCam (350-550 μ m; Maurice *et al.*, 2012). Le faisceau d'APXS équivaut à 1.6 cm de diamètre (e.g., Thompson *et al.*, 2020) au contact de la cible. Pour les cibles utilisées ici, la distance moyenne à la cible est de 0.44 cm ce qui augmenterait encore le champ de vue d'analyse. Cette différence de champ d'analyse devrait rendre APXS théoriquement moins sensible aux variations de taille des phases minérales présentes dans la roche que ne peut l'être ChemCam, et il devrait par conséquent présenter moins de variabilité. En revanche, ce champ de vision plus important pour APXS rend l'instrument plus vulnérable à des contaminations indésirables lorsqu'une analyse de la roche elle-même est voulue, ce qui pourrait peut-être expliquer en partie la plus grande variabilité des concentrations en fer enregistrées par cet instrument bien que des variations réelles d'abondances soient également probablement impliquées. S'affranchir des figures diagénétiques est plus compliqué pour APXS, telles que les concrétions ou les veines de sulfate de calcium. Une correction peut être appliquée (e.g., en prenant deux mesures décalées l'une par rapport à l'autre) pour minimiser leur contribution, mais qui peut rester source d'erreur.

Sur la Figure 4.19, la cible Pecks_Point (sol 1734) par exemple montre une faible abondance en fer d'après APXS (16.2 wt.% FeO_T) en comparaison de ChemCam, mais une forte abondance en calcium (22.6 wt.% CaO) traduisant cette contamination (malgré le fait qu'aucune veine ne soit visible dans la scène). La cible Aberfoyle (sol 1938) montre une abondance en fer encore plus faible (11.0 wt.%), mais l'image MAHLI montre qu'une partie du champ de vue incorpore du sol. En effet, les sols et la poussière sont également des sources de contamination possibles, plus importantes qu'elles ne le sont pour ChemCam dont l'onde de choc des premiers tirs permet de s'affranchir. La cible Eaval montre également une combinaison de la présence de poussière et d'une veine de sulfate de calcium dans le champ de vue qui pourrait expliquer l'absence d'enrichissement en fer dans les données APXS. Le taux de couverture des roches par la poussière est variable, et peut varier entre 5 et 80% (Schmidt *et al.*, 2018). La brosse DRT (*Dust Remove Tool*) est parfois utilisée pour balayer les cibles avant analyses APXS (ces cibles portent l'extension DRT dans la Figure 4.19). Cependant la qualité du brossage est dépendante du type de roche et de sa rugosité, et un résidu de poussière ou de sol est très souvent présent. En effet, jusqu'à 60% de la roche peut être encore recouvert de poussière après brossage (Schmidt *et al.*, 2018).



2018). Les éléments légers devraient être plus affectés par la présence de revêtement de poussière que les éléments plus lourds comme le fer (Campbell *et al.*, 2009; cf. chapitre 3.5.2), mais les données APXS sont normalisées à 100%, ce qui répercute les erreurs de l'ensemble des éléments.

FIGURE 4.19 – Abondance en fer (wt.%) pour les 89 cibles communes avec l'instrument APXS sur les roches de VRR. En bleu, le modèle MOC est utilisé pour quantifier les données ChemCam. En rouge, le nouveau modèle est appliqué. Les données APXS sont représentées en noir (d'après Thompson *et al.*, 2020), et renormalisées en incluant 1 wt.% H_2O . Les deux instruments ne montrent pas de tendance commune, ce que nous interprétons comme le résultat des caractéristiques propres à chaque instrument (différence de champ de vue d'analyse et de sensibilité aux contaminations indésirables). Les images MAHLI et RMI de certains cas particuliers sont montrées afin d'illustrer ces différences.

Finalement, certaines cibles montrent des différences de résultats dont la raison n'est tout simplement pas expliquée. La cible Kinloch par exemple (*float pebble*) montre un enrichissement en fer important (33.3 wt.%) avec APXS qui n'est pas observé dans les données ChemCam (les points dans le sol sont retirés). Pour ce dernier, l'autofocus de ChemCam est bon, et aucun enrichissement en CaO n'est mesuré. Par ailleurs, la contamination par le sol aurait tendance à baisser la concentration en fer mesurée par APXS et non à l'augmenter. En conclusion, tous ces facteurs pourraient expliquer l'absence de corrélation claire entre les deux instruments et la variabilité d'APXS. Les exemples cités ici représentent des cas extrêmes, mais illustrent certains biais qui peuvent intervenir à différents degrés et rendre la comparaison entre instruments difficile pour certaines cibles pourtant communes.

4.6.3 Test sur les météorites

Les observations ChemCam sur les météorites de fer correspondent aux cibles martiennes possédant des hautes teneurs en fer pour lesquelles la composition est partiellement contrainte. Au vu de leurs spectres LIBS, nous savons en effet qu'elles devraient être composées presque exclusivement de fer (dépendant de la fraction de nickel). La somme des éléments majeurs (sans le fer) dans ces objets, quantifiée par le MOC, est cependant relativement importante et ce même pour les derniers tirs affranchis de l'influence de la poussière. Un exemple est donné avec la météorite Ben_Nevis (Figure 4.20.a) où il apparaît que la somme des oxydes décroît dans un premier temps (traduisant l'influence de la poussière de surface décroissante), puis tend vers une valeur d'équilibre ($\sim 25 \text{ wt.\%}$) après $\sim 10 \text{ tirs et jusqu'au}$ 50^e tir. Il existe des météorites mixtes (mésosidérites) intermédiaires entre les météorites métalliques et silicatées qui permettraient d'expliquer cette importante somme d'oxydes, mais celles-ci sont plutôt rares et correspondent à la plus faible fréquence d'observation sur Terre. Des reliques de chondrules sont parfois associées à des alliages Fe-Ni (e.g., Bunch et al., 1970) correspondant probablement à des processus exogènes avec mélange de différentes sources lors d'impacts (e.g., Wasson, 1985). Cependant une surestimation des éléments majeurs dans les données ChemCam est l'explication la plus réaliste. En effet, cette importante somme d'oxydes est observée de manière similaire sur toutes les météorites analysées à Gale. La présence exclusive de météorites d'alliage Fe-Ni silicatés apparaît improbable. À Meridiani, des météorites de fer (e.g., Heat Shield Rock, Fe ~93 wt.%) et de potentielles brèches d'impacts ont été identifiées par Opportunity grâce à son APXS (Schröder et al., 2008; Fleischer et al., 2011). Les météorites de Gale n'ont pas été analysées par APXS ce qui aurait pu permettre de lever le doute.



FIGURE 4.20 – a) Profils tir-à-tir de la sommes des éléments majeurs SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO, K₂O et Na₂O (en wt.%) pour la météorite Ben_Nevis (sol 1981). Après les 10 premiers tirs lasers correspondant à la poussière, la somme des oxydes reste constante et relativement importante, traduisant probablement un artefact de mesure. b) Profils tir-à-tir de la somme (en wt.%) des même éléments majeurs quantifiés par le modèle MOC sur l'échantillon de goethite pure analysé au LANL. Une surestimation des éléments majeurs est observée qui croît avec la profondeur d'ablation. c) Intensité totale du spectre par tir en fonction de la somme des oxydes pour l'échantillon de goethite.

Un problème de surestimation des éléments majeurs dans les météorites à partir des données LIBS est cependant démontré par nos expériences de laboratoire. En effet, il est possible d'appliquer l'algorithme MOC sur les données acquises au LANL, car la fonction de réponse de cet instrument est connue et une correction *Earth to Mars* a été déterminée (Clegg *et al.*, 2017). Cette même correction a été utilisée pour permettre l'extension de la base de calibration de ChemCam à partir des spectres obtenus au LANL. Les profils tir-à-tir obtenus sur l'échantillon de goethite pure analysé au LANL montrent une augmentation de la somme des éléments majeurs (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO, K₂O et Na₂O) avec la profondeur, et atteignent 14-16 wt.% après ~10 tirs (Figure 4.20.b). La goethite utilisée dans nos échantillons étant très pure (cf. Annexe C.3), il s'agit ici d'un artefact LIBS dont la raison reste inconnue. Des effets de variations avec la profondeur ont déjà été observés dans les données ChemCam (e.g., décroissance du signal d'hydrogène tir-à-tir dans des matériaux indurés ; Rapin, 2016) qui semblent inhérents à la méthode. Dans l'échantillon de goethite, une augmentation de l'intensité totale des spectres tir-à-tir est également observée sur les 5 points d'observation (Figure 4.20.c), et un effet de matrice lié à l'ablation et à l'émergence du cratère pourrait être responsable de cette surestimation.

Ce résultat démontre que le fer n'est probablement pas le seul élément mal quantifié dans les météorites. Le fer est certainement sous-estimé, mais les autres éléments majeurs sont par ailleurs surestimés dans cet type de matrice particulier. Cette observation permet d'expliquer pourquoi dans les météorites de fer, la somme des oxydes (sans le fer) ne décroît jamais en dessous de 20 wt.%. Nous montrons qu'il ne s'agit probablement pas d'un problème de contamination extérieure, ni de la présence de météorites mixtes.

Bien que les éléments majeurs apparaissent surestimés, nous faisons l'hypothèse que les tendances relatives restent globalement justes entre les différentes météorites. De cette manière, il est possible de comparer la somme des oxydes majeurs avec l'abondance en fer prédite. La Figure 4.21.a, b représente l'abondance en fer quantifiée à partir du modèle MOC et du modèle de cette étude en fonction de la somme des autres oxydes majeurs dans les météorites de VRR. La composition moyenne des roches et des sols de VRR est également représentée. Pour le modèle MOC, une faible anti-corrélation est présente entre l'abondance en fer et la somme des oxydes ($\mathbb{R}^2=0.74$). La plus haute concentration quantifiée par le MOC est de ~53.7 wt.% FeO_T.

En revanche, la quantification développée pour cette étude montre une relativement bonne anti-corrélation ($\mathbb{R}^2=0.96$) entre la concentration en fer prédite et la somme des autres éléments majeurs (Figure 4.21.b). L'un des pôles de cette tendance est cohérent avec une composition proche de la poussière et/ou du sol et/ou de la roche encaissante. La teneur en fer maximum observée pour ces cibles est de 99.9±8.6 wt.% FeO_T. Il peut paraître surprenant d'exprimer le fer sous forme oxydée, le fer présent dans les météorites étant du fer natif au nombre d'oxydation zéro, mais le modèle n'est pas sensible à l'état d'oxydation, l'intensité de la raie de l'oxygène étant principalement dominée par la composition atmosphérique. Cette droite de mélange est donc en accord avec la présence de matériaux ayant une composition météoritique avec un degré de contamination variable par la poussière/le sol ou d'inclusions silicatées. Par conséquent, ce modèle semble capable d'identifier les météorites comme telles ainsi que de mieux déterminer leur abondance en fer. À l'avenir, cet outil permettrait d'identifier de manière plus rigoureuse les météorites de fer présentes dans le cratère *Gale*, ainsi que de les distinguer entre elles par leur degré de contamination ou leur nature, ce que le modèle MOC du fer ne permettait pas.



FIGURE 4.21 – Sommes (en wt.%) des éléments majeurs SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO, CaO, K_2O et Na_2O , quantifiés par ChemCam dans les 12 séquences d'analyse des 7 météorites de VRR, en fonction de l'abondance en fer quantifiée par a) le modèle MOC; et b) le nouveau modèle (en wt.%). Les sommes des éléments majeurs dans les météorites sont probablement surestimées (voir texte), mais nous faisons l'hypothèse que les variations relatives entre cibles sont justes. La composition moyenne des roches et sols de VRR est également représentée (carré rouge). Le \mathbb{R}^2 des régressions linéaire correspond à respectivement à 0.74 et 0.96.

4.7 Conclusion

La courbe de calibration du fer décrite dans ce chapitre a été réalisée dans le but d'améliorer la dynamique de quantification des données ChemCam pour de faibles enrichissements en oxyde de fer dans les roches de la ride de *Vera Rubin*. Le deuxième objectif de ce travail est de permettre de mieux contraindre la teneur en fer pour des cibles possédant de très fortes abondances, comme observé dans certaines figures diagénétiques de *Jura*. Pour ces deux points, le modèle actuel de quantification des spectres ChemCam semble peu adéquat.

Ce chapitre a décrit la méthode permettant de construire la courbe de calibration. Le nouveau modèle est basé sur la comparaison d'échantillons géologiques avec un spectre LIBS de fer pur. Cette méthode est relativement analogue à la méthode ICA du modèle MOC (Forni *et al.*, 2013), à la différence que le spectre utilisé dans notre étude provient d'un échantillon naturel. La seconde amélioration réside dans l'augmentation du nombre d'échantillons dans la base de calibration, en particulier pour des abondances supérieures à 20 wt.% FeO_T (55 nouveaux échantillons). La RMSE traduisant la qualité du modèle est relativement bonne, et globalement inférieure à celle du modèle MOC. Le niveau critique (la concentration nette réelle la plus faible en fer qui peut être détectée de manière fiable par rapport à la composition moyenne de VRR et en tenant compte des faux positifs) permettrait d'identifier des variations de l'ordre de +2.5 wt.% FeO_T. Une application sur des cibles martiennes dont la composition est bien contrainte n'est possible qu'à travers les cibles de calibration portées par le rover. Le modèle montre des résultats cohérents avec les cibles de calibration dites sédimentaires (légèrement surestimés en moyenne), bien que leurs abondances soient en dessous de la gamme de composition pour laquelle le modèle a été développé. En revanche, une sous-estimation apparaît pour les cibles vitreuses ignées, mais ces cibles sont connues pour être particulièrement sujettes à des effets de matrice physiques (Clegg *et al.*, 2017).

La comparaison des résultats entre les prédictions du modèle de cette étude et ceux du MOC sur les roches de VRR est cohérente pour des concentrations inférieures à ~22.5 wt.% FeO_T (nouveau modèle). Cette observation permet d'avoir une bonne confiance dans les prédictions pour cette gamme de composition. Au-delà de 22.5 wt.% FeO_T et jusqu'à ~26 wt.% FeO_T, le nouveau modèle enregistre des enrichissements imperceptibles dans les résultats MOC. Un examen de l'intensité des raies du fer pour ces spectres particuliers indique que ces variations sont bien réelles. Par conséquent, l'hypothèse selon laquelle le modèle actuel des données ChemCam n'est pas totalement adapté pour certaines concentrations en fer apparaît vérifiée et le développement d'un nouveau modèle de quantification du fer justifié. Finalement, notre modèle appliqué aux météorites de fer montre une anti-corrélation avec le degré de contamination par la poussière/le sol ou d'inclusions silicatées, ce qui indique la cohérence de la prédiction pour de très hautes abondances en fer.

Les échantillons préparés pour cette étude sont en train d'être incorporés dans la base de calibration ChemCam de manière à étendre la représentativité de sa gamme de composition chimique. Les résultats préliminaires du modèle PLS réalisés au LANL, en utilisant cette base de calibration étendue et appliqués au même jeu de données à VRR (roches et figures diagénétiques), sont cohérents avec les nôtres (Ollila Ann, communication personnelle). Les mêmes cibles sont détectées comme enrichies en fer par le modèle PLS.

Une étude dédiée à ces cibles enrichies en fer est nécessaire. L'objectif du chapitre suivant est d'utiliser cette nouvelle méthode de quantification pour les roches de VRR, afin de permettre une étude géologique. Ce prochain chapitre inclura la quantification des figures diagénétiques, ainsi que les roches sédimentaires.

Rapport-gratuit.com



Chapitre 5

Le fer dans la ride de Vera Rubin

5.1 Contexte de l'étude

Ce chapitre porte sur l'application de notre méthode de quantification du fer dans les roches sédimentaires de la ride de *Vera Rubin* (VRR). La méthodologie de cette courbe de calibration LIBS, développée en laboratoire à partir de 437 échantillons, est décrite dans le chapitre précédent.

Pour rappel, ce besoin d'une nouvelle quantification du fer a été motivé par deux objectifs. Tout d'abord nous voulons appliquer le modèle sur les figures diagénétiques présentes dans les roches sédimentaires de Jura (VRR), riches en fer (50-55 wt.% FeO_T) d'après le modèle de quantification MOC. Selon L'Haridon *et al.* (2019), ces structures formées après dépôts des sédiments sont supposés être très concentrées en oxyde de fer. Cependant, il est important de définir cette notion de "très concentrées" : s'agit-il de concrétions riches, ou uniquement composées d'oxyde de fer ? Ces cibles nous permettront de tester la méthode. Une quantification plus rigoureuse de ces structures associées aux veines de sulfates de calcium permettra également de confirmer leur modèle de formation.

Ensuite, la partie la plus importante de ce chapitre se focalisera sur la composition en fer dans la matrice des roches de la ride (sans les figures diagénétiques). Cette nouvelle méthode permet de quantifier des variations de concentration plus subtiles dans les roches sédimentaires que le modèle MOC actuel. Les variations de concentration entre les terrains pré-VRR et les roches de la ride seront particulièrement scrutées, ainsi que les abondances en fer le long de la ride elle-même. Dans les cibles riches en fer, les abondances des autres éléments majeurs seront également étudiées car elles pourraient nous renseigner sur la nature des phases minérales porteuses du fer. Finalement, la distribution spatiale des enrichissements en fer permettra de mieux contraindre les mécanismes de formation de ces phases, et en particulier de l'hématite, dont la concentration est particulièrement importante à *Pettegrove Point* d'après les résultats CheMin (Rampe *et al.*, 2020b). Ces résultats seront ensuite discutés, en lien avec l'environnement géochimique associé au dépôt, et plus particulièrement sur les conditions redox associées aux fluides. Finalement, au vue des observations, une séquence d'évènements possible est proposée menant à la formation de la ride telle que nous l'observons aujourd'hui.

 $[\]leftarrow$ Image d'illustration : Autoportrait de Curiosity à partir de l'instrument MAHLI sur le site d'échantillonage de *Rock* Hall à Vera Rubin (sol 2291). NASA/JPL-Caltech/MSSS

5.2 Les figures diagénétiques

Les concrétions et les nodules présents dans les enregistrements sédimentaires sont des produits riches d'informations sur les conditions lors de la diagénèse et notamment sur les interactions entre fluides et sédiments. La définition de concrétions correspond à un terme général évoquant un mécanisme d'accumulation ou de ségrégation d'un constituant dans une roche sédimentaire (e.g., Lichtfouse *et al.*, 2011). Les concrétions possèdent des structures relativement concentriques plus ou moins bien exprimées autour d'un point ou d'un plan. Le terme de nodule fait référence à un cas particulier de concrétions, qui se distingue par son absence de structure interne. Les concrétions sont généralement plus résistantes à l'érosion que l'encaissant, ce qui conduit à les exposer à la surface de la roche, et parfois à former des tapis d'accumulation désolidarisés de l'encaissant (comme à *Meridiani Planum*, e.g., McLennan *et al.*, 2005). Ces figures diagénétiques sont les témoins de sédiments saturés en fluide, et les éléments constituant ces concrétions peuvent être des indicateurs des propriétés géochimiques dudit fluide telles que sa composition, son pH ou son Eh (e.g., Chan *et al.*, 2004, 2005; Ormö *et al.*, 2004; Bowen *et al.*, 2008).

Des concrétions riches en oxydes de fer et plus particulièrement en hématite ont déjà été étudiées à la surface de Mars. Opportunity a observé à *Meridiani Planum* des sphérules riches en hématite grise (e.g., Squyres *et al.*, 2004; McLennan *et al.*, 2005). Sur Terre, les concrétions peuvent se former lorsque les conditions d'un fluide chargé en substances dissoutes changent, ce qui conduit par exemple à la cristallisation d'un ciment autour des grains de la matrice servant de noyau de nucléation. Ce processus aboutit à la formation impure d'hématite car les grains, par exemple de quartz ou de calcite, restent piégés dans les concrétions. Les sphérules de *Meridiani Planum* se composent de 50 à 90 wt.% d'hématite, le reste correspondant à des produits terrigènes basaltiques (McLennan *et al.*, 2005). De même, les concrétions présentes dans le lac Brown sur Terre (Australie) sont composées de grains de gypse ou d'halite entourés d'une pellicule d'hématite (Bowen *et al.*, 2008). Les sphérules d'oxyde de fer formées en conditions acides, observées dans les téphras du volcan *Mauna Kea* (10–100 μ m de diamètre), montrent que la périphérie (sur quelques micromètres) possède un ratio Fe/Al+Si plus faible que le cœur d'un facteur ~ 2 , traduisant un changement des conditions *et/ou* de composition des fluides (Morris *et al.*, 2005). Par conséquent, l'étude des variations de composition chimique avec la profondeur est susceptible d'apporter des informations sur le mode de dépôt, bien que la profondeur d'analyse par ChemCam soit limitée.

Dans le cratère Gale, différentes populations de concrétions (de compositions et de morphologies diverses) ont été observées qui correspondraient à des épisodes aqueux séparés dans le temps impliquant des conditions de fluides et de sédiments différents. À la base de Murray, des concrétions riches en Mg, S, Ni et Cl ont été observées et interprétées comme le résultat de la précipitation de ciment de sulfate de magnésium sur des grains de matrice préexistants (Thompson et al., 2015; Nachon et al., 2017). À Sutton Island et Blunts Point, des concrétions riches en Mn, Fe, P, Mg et Zn ont été rencontrées indiquant une mobilité préférentielle de ces éléments (Thompson et al., 2017; Meslin et al., 2018; Gasda et al., 2018). La migration du Mn et du Fe suivant un gradient redox à l'interface eau-sédiment a été proposée par Meslin et al. (2018), qui serait suivie de l'adsorption des autres éléments (en particulier le phosphate) à la surface de ces (oxy)hydroxydes de Fe et Mn récemment formés. Dans ces mêmes terrains, d'autres concrétions cette fois riches en S et Ca sont également observées plus localement, suggérant la présence de sulfate de calcium (Sun et al., 2019). Cette variété de composition rencontrée dans les concrétions de Murray témoigne d'une histoire diagénétique riche de Gale impliquant de multiples épisodes aqueux. Caractériser rigoureusement la composition des figures diagénétiques de Jura est important car cela permettrait de mettre en évidence un nouveau type de nodule jamais observé dans le cratère.

5.2.1 Les figures diagénétiques de Grey Jura

Dans le cadre de cette étude sur la composition des nodules diagénétiques de *Jura*, tous les points d'observation ChemCam localisés sur ces objets ont été sélectionnés. Ces nodules sont classés suivant les 3 catégories de morphologies rencontrées (cf. chapitre 3). Ces catégories regroupent (1) les nodules polygonaux présents à proximité mais à l'extérieur des veines de sulfate de calcium, (2) les nodules plus petits présents en inclusion à l'intérieur des veines, et (3) les phases sombres ayant probablement substitué des minéraux de gypse (L'Haridon *et al.*, 2020). L'ensemble de ces données correspond à 59 points d'analyse (groupe 1 : n=28, groupe 2 : n=24, groupe 3 : n=7). Ces points d'analyse sont sélectionnés grâce à la première estimation de l'abondance en fer de l'algorithme MOC combinée avec les images contextuelles RMI de ChemCam. Du fait de la faible taille de ces figures, le faisceau laser peut être localisé sur le bord des nodules et inclure dans son champ de vue l'encaissant ou les veines de sulfates de calcium. Par conséquent, un effet de mélange important des compositions chimiques est attendu pour certaines de ces cibles. Cet effet empêche de définir une composition précise, mais permet d'observer des tendances de composition.

La Figure 5.1 représente les abondances en fer mesurées dans les trois figures diagénétiques observées à *Jura*. Les concentrations en fer sont représentées en fonction de deux éléments : le CaO et $l'Al_2O_3$, qui permettent d'évaluer l'influence de la contamination par les veines de sulfates de calcium et/ou par la roche de l'encaissant sur nos cibles. Les tirs LIBS effectués sur les météorites de fer sont également inclus pour montrer des compositions extrêmes en fer.



FIGURE 5.1 – a) Concentrations en Al₂O₃+CaO (MOC) en fonction du FeO_T mesurées par ChemCam dans les figures diagénétiques de Jura d'après le nouveau modèle de quantification du fer. Les carrés verts correspondent à la quantification des météorites de fer à VRR. Les barres d'erreurs correspondent à la dispersion parmi tous les points d'observation. b) Exemple de figure diagénétique avec image contextuelle RMI de la cible Loch_Maree (sol 1938), et localisation des 10 points d'observation. Le numéro de tir en fonction de la somme des oxydes majeurs^{*} (SiO₂+TiO₂+Al₂O₃+MgO+CaO+Na₂O+K₂O, en wt.%), est également représenté, ainsi que la concentration en fer mesurée par notre modèle (en wt.%). Les figures diagénétiques ont été atteintes par les points #6, #7, #8 et #9, et les halos d'altération par les points #1, #2 et #3.

Les résultats des prédictions en fer montrent une anti-corrélation avec la somme des abondances en calcium et aluminium de chaque cible, selon la même tendance que les météorites de fer. Les concrétions nodulaires à l'extérieur des veines de sulfate de calcium (les plus importantes en taille) et à l'intérieur des veines montrent des abondances maximum respectivement équivalentes à 98.2 \pm 8.79 wt.% FeO_T (cible Rhynie #1, sol 1934) et 94.3 \pm 9.49 wt.% FeO_T (cible Ullapool #2, sol 1937). Ces prédictions sont cohérentes avec une composition de type oxyde de fer pur. Même pour les cibles les plus riches en fer, une importante abondance en Al+Ca est observée, que nous interprétons comme une surestimation du modèle MOC de la même manière que dans les météorites (cf. chapitre 4). La teneur en fer serait alors presque 2 fois supérieure à l'abondance estimée par le modèle de quantification MOC actuel. La valeur maximum en fer observée dans les cristaux pseudomorphiques de gypse est en revanche plus faible (bien que la RMSE soit plus élevée) avec "seulement" 74.7 ± 16.38 wt.% FeO_T (cible Talisker_ccam #4, sol 1904), ce qui est cohérent avec la présence relativement importante de Ca+Al dans ce point. La droite de mélange observée dans la Figure 5.1 permet de montrer que les faibles abondances en fer observées dans certaines figures diagénétiques sont probablement liées à des analyses LIBS dont le laser est co-localisé sur la figure diagénétique et une veine de sulfate de calcium et/ou l'encaissant. Par extrapolation, nous pouvons supposer que toutes ces figures sans contamination auraient également une composition proche d'oxydes de fer purs. Par ailleurs, en excluant les points riches en Ca, l'étude de L'Haridon *et al.* (2020) a montré qu'il n'existe pas de variation relative des éléments majeurs entre eux (sans Fe) dans les nodules et dans l'encaissant, ce qui est cohérent avec un effet de contamination.

Les zones d'altération blanchies présentes autours de certains nodules ont été analysées par 73 points d'analyse qui montrent des abondances en fer très faibles (e.g., cible Foyers #5, sol 1943, FeO_T : 1.6 wt.%; illustration Figure 5.3.b, c). La quantification du fer de notre modèle dans ces zones altérées est en moyenne très similaire aux résultats du modèle MOC (respectivement, $\bar{m}=9.5\pm4.8$ wt.% FeO_T et $\bar{m}=10.2\pm2.8$ wt.% FeO_T), bien que la dispersion soit plus importante.

5.2.2 Profils tir-à-tir

L'étude tir-à-tir permet de minimiser la contribution de la poussière présente sur toute la surface de Mars, mais également d'étudier la variabilité chimique de ces nodules avec la profondeur. La profondeur d'ablation de l'instrument ChemCam par tir dans des oxydes de fer n'est pas connue, mais dans des roches basaltiques indurées, celle-ci est de l'ordre ~1-7 μ m par tir en moyenne (Wiens et al., 2013; Maurice et al., 2016; Chide et al., 2019). Le profil tir-à-tir pour les figures diagénétiques présentant la plus forte abondance en fer (et donc la plus faible contamination extérieure) est présenté dans la Figure 5.2. Après les 5 premiers tirs (traduisant l'influence de la poussière de surface), la composition en fer des nodules polygonaux à l'intérieur et à l'extérieur des veines est relativement constante avec la profondeur (Figure 5.2.a, c). Ce résultat montre que ces nodules posséderaient une composition plutôt homogène, du moins sur les premières dizaines de microns, ce qui tendrait à confirmer leur nature nodulaire. La profondeur d'ablation ne permet pas cependant d'exclure la présence d'un noyau de composition différente servant à la nucléation. Par ailleurs, la contamination par la poussière sur les cibles martiennes ne permet pas d'identifier de variations subtiles de composition à la surface des nodules. Pour le matériel remplaçant les cristaux évaporitiques, la concentration en fer croît également avec la profondeur (Figure 5.2.b). Un des points d'observation montre une dynamique plus faible (les 15 premiers tirs montrent une abondance < 50 wt.%) mais que nous interprétons comme une contamination persistante de l'encaissant (confirmée par le profil tir-à-tir des autres éléments).

La présence de nodules relativement purs en hématite à *Jura* est cohérente avec les observations de L'Haridon *et al.* (2020) sur les éléments mineurs dans ces nodules. Cette étude démontre l'absence d'éléments volatils tels que P, F, C, Cl et S, ce qui écarte notamment la possibilité de la présence de phosphates, de carbonates ou de sulfates riches en fer. Bien que la superposition des raies du fer à proximité de celles du soufre puisse être problématique, Nachon (2016) a montré qu'il est possible d'identifier visuellement le soufre dans les spectres de sulfates de fer purs. Par ailleurs, les spectres passifs sont compatibles avec la présence de minéraux opaques (Horgan et al., 2020), tels que l'hématite grise (~90 wt.% FeO_T) ou d'oxyde de fer à valence mixte comme la magnétite (~93 wt.% FeO_T), ce qui est également cohérent avec notre quantification. Le signal de l'oxygène dans les données LIBS est principalement contrôlé par la contribution atmosphérique. Par conséquent, il est difficile de déterminer le nombre d'oxydation de ces oxydes de fer. De plus, les tirs LIBS générant onde de choc et haute température peuvent modifier la nature même de la cible en induisant des transitions de phases, en particulier sur les phases opaques possédant un coefficient d'absorption optique important (Fau et al., 2019). Cet effet rend la technique inappropriée pour une étude minéralogique, car d'après cette étude de laboratoire combinant LIBS et RAMAN, l'hématite, après seulement quelques tirs, recristallise en magnétite (Fau et al., 2019). Cependant, une étude cristallographique sur les nodules a permis de mettre en évidence la présence de minéraux formant préférentiellement des angles à $\sim 120^{\circ}$, correspondant à une structure cristalline hexagonale (L'Haridon et al., 2020). Les auteurs de cette étude concluent que cette structure est donc compatible avec la présence d'hématite en plaquette (Sugimoto et al., 1993, 1996) et non avec celle de la magnétite qui forme des cristaux de forme octaédrique (Cornell et Schwertmann, 2003). Une pseudomorphose de minéraux d'hématite par de la magnétite (processus de mushketovitization) n'est pas un scénario réaliste car sur Terre, il est associé à un métamorphisme de contact (e.g., Mücke et Cabral, 2005), ce qui n'apparaît pas pertinent pour notre cas d'étude martien.



FIGURE 5.2 – Profils tir-à-tir de l'abondance en fer pour les figures diagénétiques les plus riches en fer dans a) les nodules polygonaux proches des veines de sulfate de calcium (cibles Rhynie #1, Flanders_Moss_2 #1 et Newmachar_DRT #4), b) les phases sombres ayant probablement substitué des minéraux de gypse (cibles Talisker_ccam #4, Kingseat #9, et Brodick #7) et c) les nodules à l'intérieur des veines (cibles Ullapool #2, Yesnaby_ccam #5 et Macleans_Nose_ccam #5).

5.2.3 Processus de formation des nodules diagénétiques de Jura

Nos résultats sur la composition chimique des nodules, cohérente avec de l'hématite, permettent de confirmer le modèle de formation proposé par L'Haridon *et al.* (2019) et L'Haridon *et al.* (2020). Cette dernière étude (qui utilise par ailleurs les résultats de cette nouvelle méthode de quantification) propose que les roches grises de *Jura* aient subi un épisode d'altération diagénétique impliquant la présence de fluides légèrement réducteurs, capables de dissoudre préférentiellement les phases riches en fer dans l'encaissant. En effet, la présence de halos blanchis à proximité des nodules indique une redistribution diagénétique causée par la dissolution de minéraux préexistants dans ces sédiments, suivie d'un transport par diffusion (e.g., Faure, 1997). La présence de fluides réducteurs est justifiée par les très forts appauvrissements en fer dans les halos ($< 5 \text{ wt.\% FeO}_T$). Ces appauvrissements impliquent l'altération des phases ferreuses, mais également ferriques. Pour ces dernières, la réduction du fer est nécessaire pour permettre sa mobilité. Le fer étant le seul élément majeur appauvri dans les halos d'altération, une altération acide apparaît improbable pour expliquer à elle seule ces variations de concentrations (L'Haridon *et al.*, 2020). Une fois les phases riches en fer altérées, la mobilité du fer serait gouvernée par un gradient redox, et celui-ci re-précipiterait ensuite en condition plus oxydante sous forme d'hématite (potentiellement *via* un précurseur) par interaction avec des fluides riches en ions SO_4^{2-} à l'origine des veines de sulfate de calcium et circulant à travers les réseaux de fractures. Par ailleurs, la présence des nodules d'oxydes de fer localisés à l'intérieur des veines suggère une co-précipitation de l'hématite et du sulfate de calcium. En effet, l'hématite est parfois observée isolée dans la masse de veines et non pas en bordure. La présence des nodules en périphérie des veines suggérerait une dissolution partielle du sulfate déjà en place par les fluides réducteurs, ce qui n'est pas observé.

Le processus de formation de ces nodules d'oxyde de fer est donc différent du mécanisme de formation des sphérules d'hématite de Meridiani Planum observé par Opportunity. Celles-ci sont interprétées comme le résultat probable d'un battement de nappe, provoquant l'altération de jarosite (précédemment formée à partir d'un fluide acide), par un nouveau fluide à pH plus élevé, ou par l'altération de mélanterite par un fluide plus oxydant (McLennan *et al.*, 2005). La goethite formée dans un tel scénario serait alors le précurseur à l'hématite que nous observons aujourd'hui. À VRR, la déstabilisation unique des minéraux acides de jarosite (formés à pH 1-4), ainsi que ceux d'akaganéite par un fluide à pH élevé est improbable. En effet, les zones d'altération blanchies montrent généralement des appauvrissements importants en fer par comparaison avec les roches non altérées (respectivement <5 et 21.2 wt.%), incompatibles avec une mobilisation seule de ces deux phases. À *Rock Hall*, l'akaganéite et la jarosite représentent respectivement ~6.0 et ~2.3 wt.% des phases minérales détectées (Rampe *et al.*, 2020b). Par conséquent, pour tenir compte d'un appauvrissement en fer aussi important dans les zones blanchies, l'hématite a probablement été déstabilisée également, ce qui ne peut pas s'expliquer uniquement par une augmentation du pH du fluide, mais implique la présence de conditions réductrices. De plus l'abondance en akaganéite mesurée par CheMin correspond probablement à une limite haute comme discuté plus tard dans ce chapitre.

5.2.4 Bilan de masse du fer

Les halos blanchâtres parfois associés aux figures diagénétiques (e.g., Figure 5.3), montrent des abondances en fer nettement inférieures à l'abondance moyenne des roches de *Gale* et correspondent même aux plus faibles teneurs enregistrées dans des roches par le rover depuis le début de la mission. En considérant que le fer mobilisé pour former les nodules provient exclusivement de la roche de l'encaissant, et en connaissant l'abondance en fer initiale de la roche non altérée, il est possible de calculer théoriquement la proportion de roche nécessaire pour former ces figures diagénétiques. Une approche similaire est utilisée par Wilson *et al.* (2012) pour déterminer le volume requis pour former les sphérules d'hématite observées dans les roches sédimentaires triasique de la région de *New Haven* (Connecticut). Dans cette étude, les nodules ne sont pas aussi riches en hématite que les structures de *Jura*, et se composent de ~20 wt.% d'hématite. Le fer mobilisé de l'encaissant est également plus faible avec un appauvrissement de l'ordre de ~1 wt.% (Wilson *et al.*, 2012).

Les nodules observés à *Gale* dans *Jura* ne présentent pas de forme sphérique. Par conséquent, leur structure n'est pas approximée par une sphère mais nous gardons une géométrie en 2 dimensions. La cible Rhynie (sol 1934) est la seule cible qui se prête à un tel exercice. En effet, des analyses LIBS ont été effectuées à la fois sur le nodule et sur la roche altérée de l'encaissant. Cette cible possède également l'avantage de présenter une zone blanchie/altérée dont la frontière est la plus nette et la mieux définie parmi toutes les autres cibles présentant ces halos, ce qui permet de déterminer de manière la plus précise possible sa superficie.



FIGURE 5.3 – Images contextuelles RMI (ChemCam) de la cible Rhynie (sol 1934) montrant des nodules polygonaux riches en fer associés aux veines de sulfate de calcium. Autour du nodule au centre de l'image, un halo blanchi d'altération est visible, appauvri en fer (point $#2 : 3.86 \pm 2.61$ wt.% FeO_T). Les surfaces du nodule (en rouge) et de la zone altérée (en jaune) sont estimées à partir de cette image pour le bilan de masse.

Le bilan de masse du fer entre le nodule, la surface altérée et la roche non altérée est estimé grâce à la relation suivante :

$$S_{(sedim)} = S_{(nod)} \times \frac{FeO_{T(nod)}}{FeO_{T(sedim)}}$$
(5.1)

	FeO _T (wt.%)
Roche encaissante	21.2 ± 2.90
Nodule Rhynie	98.2±8.79
Halo Rhynie	$3.86{\pm}2.61$

Tableau 5.1 – Abondance moyenne en fer (wt.%) des roches de VRR, ainsi que de la figure diagénétique de Rhynie (sol 1934) et de la roche altérée à proximité.

Dans cette équation, $\text{FeO}_{T(nod)}$ correspond à l'abondance en fer ajoutée à l'encaissant pour former le nodule (65.31 à 81.7 wt.% FeO_T en considérant la RMSE du modèle, Tableau 5.1), FeO_{T(sedim)} correspond à l'abondance en fer soustraite de la roche pour former la zone blanchie (11.83 à 22.85 wt.% FeO_T), et S_(nod) correspond à la surface apparente du nodule dans la zone. L'abondance en fer moyenne observée à VRR avec notre modèle (21.2±2.9 wt.% FeO_T) est utilisée comme référence de roche non altérée. La mesure de la surface occupée par le nodule (en rouge sur la Figure 5.3.b) est estimée à ~22.01 mm², ce qui correspondrait suivant la relation précédente à une surface théorique pour mobiliser une quantité de fer équivalente à cette taille comprise entre 65.2 et 152.0 mm². La surface directement mesurée sur l'image RMI de la zone blanchie (en jaune sur la Figure 5.3.b) est équivalente à ~71.8 mm², ce qui correspond à une différence de -9.2 à +111.7 % avec la valeur théorique.

En conséquence, bien que l'incertitude soit grande, une telle approche simpliste est compatible avec la présence de nodules composés d'hématite pure et associés à un processus de formation par mobilisation isochimique locale du fer. En effet, ce résultat semble indiquer qu'un apport extérieur en fer par le fluide n'est pas nécessaire et que celui-ci peut provenir exclusivement de sources locales. Cependant, la confiance dans le résultat est faible au vu des erreurs importantes associées au calcul. Il ne s'agit ici cependant que d'une première approximation. En effet, seule la cible Rhynie peut se prêter à un tel exercice, ce qui rend la statistique très pauvre. De surcroît, en plus des erreurs associées à la détermination des abondances en fer, la surface du nodule, ainsi que celle de la zone altérée sont très approximatives. Ces figures diagénétiques peuvent présenter en réalité des structures en 3 dimensions bien plus complexes. De plus, étant donné le processus de formation proposé (mobilisation du fer par un processus redox; L'Haridon *et al.*, 2020), un gradient négatif de composition est attendu depuis l'extérieur de la zone altérée vers le nodule qui n'est pas pris en compte dans ce calcul. En effet, nous ne possédons pas assez de points d'analyse dans ces zones d'altération et donc ce gradient (si présent) est largement sous-contraint.

5.3 Le fer dans les roches sédimentaires de VRR

Dans cette seconde partie, nous nous intéressons aux variations des abondances en fer directement dans la matrice des roches sédimentaires, sans tenir compte des figures diagénétiques. Dans le cadre de cette étude sur la variabilité du fer à VRR, nous avons sélectionné, parmi les 5382 points d'observation ChemCam, toutes les cibles localisées sur les roches sédimentaires des 3 membres lithostratigraphiques de VRR (*Pettegrove Point* et Jura) et de Blunts Point (terrain pré-VRR). Toutes les cibles correspondant à des sols, à des blocs rocheux n'étant pas en place (float rocks) ou à des figures diagénétiques (veines de sulfate de calcium, nodules, zone d'altération blanchies) sont retirées, dans le but d'éviter de potentiels biais analytiques et d'avoir ainsi une meilleur représentation des roches sédimentaires de VRR. En plus d'un filtre visuel grâce aux images RMI, un filtre chimique est appliqué permettant d'exclure toutes les cibles contaminées par le sulfate de calcium et possédant ainsi plus de 5 wt.% de CaO. Finalement, parmi l'ensemble des cibles, 2677 points d'observation ChemCam sont sélectionnés, acquis depuis le sol 1697 jusqu'au sol 2300. La distinction entre les roches appartenant à *Red Jura* ou *Grey Jura* est réalisée grâce aux images couleur fournies par l'instrument MastCam, dont la résolution est de 150 μ m par pixel à 2 mètres de distance (Malin *et al.*, 2017).

5.3.1 Abondances moyennes en fer

Le pendage des strates de la formation de Murray est très proche du plan horizontal, ce qui permet de considérer l'élévation comme un bon proxy pour la position stratigraphique (Grotzinger et al., 2015; Edgar et al., 2020). La distribution des abondances en fer en fonction de l'élévation des cibles est présentée dans la Figure 5.4.a. En considérant uniquement les cibles sur les roches sans figures diagénétiques, les abondances en fer prédites par le modèle restent relativement similaires entre Blunts Point et Pettegrove Point. En effet, aucune tendance significative n'est visible lors de l'entrée du rover sur la ride. En terme de moyennes, les valeurs obtenues à Blunts Point et Pettegrove Point sont relativement similaires (en considérant la dispersion) avec respectivement 20.2 ± 1.5 wt.% et 21.0 ± 1.3 wt.% FeO_T. Une légère augmentation de la valeur moyenne en fer est observée dans les roches grises de Jura $(21.7\pm2.2 \text{ wt.\%})$ FeO_T), comparée aux deux terrains précédents, mais toujours comprise dans les dispersions respectives. La distribution des abondances en fer est également visible dans l'histogramme de la Figure 5.4.b. Nous observons que l'amplitude maximum d'abondance en fer dans les roches grises de Jura est légèrement décalée par rapport aux autres terrains, suggérant un possible enrichissement en fer. Une contribution à cet enrichissement pourrait provenir de contaminations par des figures diagénétiques non visibles sur les images RMI ou par d'autres processus qui seront discutés plus loin dans le chapitre. Les roches rouges de Jura (20.9 \pm 1.7 wt.% FeO_T) montrent également une moyenne comparable avec les roches Pettegrove Point et de Grey Jura, et une dispersion intermédiaire avec les deux autres terrains. L'absence de variation significative des abondances moyennes en fer entre Blunts Point et VRR est également observée par la quantification MOC des données ChemCam (Frydenvang et al., 2020), ainsi que par l'instrument APXS (Thompson et al., 2020).



FIGURE 5.4 – a) Concentration en fer dans les roches sédimentaires de *Blunts Point*, *Pettegrove Point* et *Jura* (rouge et gris) en fonction de l'élévation de la cible. Une moyenne glissante (sur 150 points) est appliquée de manière à illustrer la tendance à long terme. 150 points d'analyse correspondent à ~15 jours d'opération du rover (entre 15 et 30 cibles). b) Histogramme des distributions des abondances en fer dans les roches de *Blunts Point* et VRR. c) Colonne stratigraphique de VRR.

L'instrument CheMin a mesuré une augmentation conséquente de l'abondance en hématite entre Blunts Point (4.3 ± 0.7 wt.%) et Pettegrove Point (14.7 ± 0.8 wt.%) d'après l'étude de Rampe *et al.* (2020b). En revanche, la magnétite est présente en très faible proportion et en quantité comparable entre Blunts Point (0.5 ± 0.3 wt.%), et Pettegrove Point (0.3 ± 0.3 wt.%). Dans ce dernier membre, un second oxyde de fer (akaganétie, 1.2 ± 0.7 wt.%) et un sulfate de fer (jarosite 1.0 ± 0.3 wt.%) sont également présents à l'état de phases mineures. Par conséquent, comme les abondances en fer sont comparables entre ces deux membres, la formation d'hématite est associée à une transformation isochimique de phases riches en fer préexistantes. En effet, l'augmentation significative en oxyde de fer et sulfate de fer entre Blunts Point et Pettegrove Point doit être contrebalancée par une diminution d'autres phases minérales. Cette observation est cohérente avec les résultats de CheMin et SAM, qui montrent que les roches du site de Stoer à Pettegrove Point présentent une possible baisse de l'abondance en phyllosilicates (Blunts Point : 15 ± 7 ; Pettegrove Point : 10 ± 5 wt.%) riches en fer (i.e., nontronite ou ferripyrophyllite) bien qu'ici les erreurs sur l'abondance se recoupent (Rampe *et al.*, 2020a; McAdam *et al.*, 2020). De plus, le bilan de masse entre APXS et CheMin suggère que la composante amorphe de Pettegrove Point (représentant ~1/3 de la minéralogie totale) est entièrement dépourvue de fer. Ainsi, des phyllosilicates et/ou des phases amorphes riches en fer (e.g., ferrihydrite et hisingérite) pourraient être les précurseurs permettant après altération chimique d'aboutir à la formation d'hématite. Dans un tel cas, l'hématite serait authigénique et formée d'après un même réservoir géochimique global que l'ensemble de *Murray*. Par conséquent, VRR (ou du moins *Pettegrove Point*) n'est pas dans son ensemble une zone où le fer a été préférentiellement accumulé durant la diagénèse (cf. section 1.4.5). En effet, l'hypothèse selon laquelle VRR correspondrait à une zone d'oxydation de fluides riches en Fe^{2+} (par altération de phases extérieures à VRR) qui précipiteraient sous forme d'oxyde de fer est improbable. Une altération passive qui laisserait un résidu enrichi en oxyde de fer (cf. section 1.4.5) est également incompatible avec nos observations, car dans ces deux scénarios, un enrichissement considérable en fer total est attendu, ce qui n'est pas observé. En revanche, l'hypothèse la plus plausible au vu de ces résultats correspondrait à une altération locale en système fermé permettant de garder globalement des abondances moyennes en fer similaires aux terrains précédents.

5.3.2 Variabilité du fer

Si en moyenne les abondances en fer des roches de VRR restent relativement similaires, la variabilité enregistrée par ChemCam augmente dans la partie supérieure de la ride avec des valeurs extrêmes plus importantes. Cette variabilité est principalement associée à *Jura* et à la partie supérieure de *Pettegrove Point* (Figure 5.4.a). Le Tableau 5.2 résume les abondances moyennes observées à *Blunts Point* et dans les membres de VRR, ainsi que leurs écarts type. Nous constatons que l'écart type des abondances en fer enregistrées à *Pettegrove Point* est équivalent à 1.3 wt.% FeO_T, et augmente à *Red Jura* (1.7 wt.% FeO_T) et *Grey Jura* (2.2 wt.% FeO_T). Cette variabilité n'est pas un biais statistique car un nombre comparable de cibles a été analysé dans les différents membres de VRR (respectivement 797, 662, et 591 points d'observation).

Membre	FeO _T moyen (wt.%)
Blunts Point	20.2 ± 1.5
Pettegrove Point	21.0 ± 1.3
Red Jura	20.9 ± 1.7
Grey Jura	21.7±2.2
VRR	21.2±1.8

Tableau 5.2 – Abondance moyenne et écart type mesurés dans les roches sédimentaires de *Blunts Point* (n=627), *Pettegrove Point* (n=797), *Red Jura* (n=662), *Grey Jura* (n=591), et l'ensemble de VRR.

Une augmentation de la taille des grains serait une hypothèse possible permettant d'expliquer l'augmentation de la dispersion des mesures ChemCam. Plus la taille des particules augmente et moins il y a d'effet de mélange à l'échelle d'analyse du faisceau LIBS, ce qui produit une augmentation de la variabilité point à point. Cette observation est dérivée des expériences de laboratoire du chapitre 3. Cela pourrait s'appliquer à *Grey Jura* où des particules d'hématite grise (> 10 μ m) seraient présentes comme le suggèrent les données de réflectance multispectrales MastCam (Horgan *et al.*, 2020; Jacob *et al.*, 2020) et les spectres passifs ChemCam (L'Haridon *et al.*, 2020). Une variation globale de la taille des grains est également attendue dans la partie supérieure de VRR d'après les observations MAHLI, qui enregistrent une plus grande abondance de *sandstones* à grain fin à *Jura* d'après cet instrument (en comparaison des *mudstones* de *Pettegrove Point*).

Cette variabilité des abondances en fer est également observée dans l'histogramme de la Figure 5.4.b, où les roches de VRR, et plus particulièrement les roches grises de *Jura*, montrent un nombre relativement important de cibles avec des abondances comprises entre 22 et 28 wt.% FeO_T. En revanche, très peu de roches pré-VRR à *Blunts Point* dans cette gamme de composition sont observées. Au total, presque 10% des points d'observation ChemCam (202 sur 2050) à VRR montrent une abondance en fer supérieure à 23.5 wt.% FeO_T. Ce seuil à 23.5 wt.% FeO_T est défini comme la teneur moyenne en fer à VRR, plus le niveau critique Lc de notre modèle. Pour rappel, la Lc correspond à la concentration nette réelle la plus faible en fer qui peut être détectée de manière fiable par rapport à un niveau de référence en considérant les faux positifs (Currie, 1968, 1999). Celle-ci a été définie pour un excès de fer à partir de nos mélanges expérimentaux (cf. section 4.5.8). Un plus grand nombre de points au-dessus de ce seuil est enregistré à *Grey Jura* (19.9%, 118 sur 591) comparé à *Red Jura* (5.9%, 39 sur 662) et *Pettegrove Point* (5.6%, 45 sur 797). Pour comparaison, seulement 2% (13 sur 627) des points d'observation ChemCam dans les terrains pré-VRR à *Blunts Point* présentent des concentrations en fer au-dessus de ce seuil. De plus, 9 sur 13 de ces points sont localisés dans la même cible près de la base de VRR.

Les séquences d'analyse ChemCam (*raster*) comprennent un ensemble de points d'observation, en général compris entre 5 et 10, d'un espacement de l'ordre du millimètre. Une augmentation de la taille des phases riches en fer est supposée produire une augmentation de la variabilité de l'abondance en fer à l'intérieur d'une même séquence d'analyse. En effet, des grains grossiers de même nature ne peuvent être statistiquement analysés par tous les points de la séquence suivant la même proportion de mélange avec la matrice. En considérant uniquement les roches pour lesquelles au moins 5 points d'analyse ont été effectués (après retrait des points localisés sur des figures diagénétiques ou des sols présents dans la séquence), nous remarquons que ~66% de l'ensemble des points riches en fer, i.e. supérieurs à 23.5 wt.% FeO_T, sont rencontrés dans des roches présentant au moins la moitié de leurs points au-dessus de cette valeur. Autrement dit, les enrichissements en fer ne correspondent pas à des points distribués aléatoirement, mais les abondances en fer sont spatialement cohérentes, avec des cibles globalement enrichies en fer et d'autres non.



FIGURE 5.5 – Image contextuelle RMI (ChemCam) de la cible Beinn_Dearg_Mhor (sol 2008), et localisation des 10 points d'observation. Le numéro de tir en fonction de la somme des oxydes majeurs^{*} $SiO_2+TiO_2+Al_2O_3+MgO+CaO+Na_2O+K_2O$ (en wt.%) est également représenté, ainsi que ces mêmes points d'observation en fonction de la concentration en fer mesurée par notre modèle (en wt.%). Les 10 points de la cible montrent une certaine homogénéité avec des abondances en fer relativement élevées.

Un exemple de cette homogénéité est illustré par la Figure 5.5, qui montre les observations réalisées sur la cible Beinn_Dearg_Mhor (sol 2008). Sur cette cible, les concentrations en fer relativement importantes sont globalement constantes pour les 10 points d'observation (σ =0.50). Une bonne anticorrélation est par ailleurs observée avec la somme des autres éléments majeurs. L'abondance la plus élevée enregistrée dans une roche VRR correspond à la cible Klipfonteinheuwel_ccam (sol 1884) avec une moyenne de 26.6 ± 0.85 wt.% FeO_T, sur les 7 points d'analyse. Par conséquent, comme la variabilité en fer est principalement observée entre différentes cibles et dans une moindre mesure dans une même séquence de points d'analyse, nous pouvons considérer que des variations globales de composition des roches se superposent aux effets mineurs de variation de taille des grains dans les mesures ChemCam. La forte variabilité observée sur la Figure 5.4.a dans la partie supérieure de VRR, traduit ainsi une variabilité interséquentielle (liée à des variations de composition globale des roches) combinée à une variabilité intraséquentielle mineure (liée à la taille des particules).

Si les roches riches en fer semblent présenter une certaine homogénéité de composition, elles sont également regroupées préférentiellement dans certaines localités. La Figure 5.6 représente une mosaïque HiRISE de VRR (0.25 m.pixel⁻¹; Calef et Parker, 2016), sur laquelle la traverse du rover est visible. Celui-ci est entré sur la ride par le nord pour ressortir en direction de l'est. L'abondance moyenne en fer pour chaque cible ChemCam contenant au moins 5 points d'analyse est représentée sur cette carte. Une zone où la concentration en fer apparaît plus importante est localisée dans la partie sud-ouest de la traverse. Une zone plus réduite mais semblant également présenter quelques enrichissements apparaît aussi dans la partie nord-est (en particulier à la limite entre *Pettegrove Point* et *Jura*). Des variations plus locales sont également observées tout le long de la traverse. Dans les roches riches en fer, aucun nodule diagénétique n'a été observé dans les images RMI. De plus, les zones riches en fer ne montrent pas de corrélation avec les zones où ces nodules ont été rencontrés (flèches jaunes sur la Figure 5.6), ce qui permet d'exclure un enrichissement lié exclusivement à une contamination de nos points d'analyse par ces figures diagénétiques riches en fer. La stratification sédimentaire de la ride est proche du plan horizontal (Edgar *et al.*, 2020), par conséquent les variations en fer ne semblent pas suivre cette stratigraphie car des variations latérales sont également observées.

Les données APXS montrent également que la composition en fer des roches de VRR est en moyenne globalement assez similaire aux roches des terrains pré-VRR (Thompson et al., 2020). Elles révèlent également que les roches de VRR (~ 60 m en élévation) présentent autant de variabilité en fer que l'ensemble du reste de la formation de Murray (~250 m en élévation). Plusieurs cibles APXS ont enregistré des concentrations supérieures à la moyenne avec 23-26 wt.% FeO_T principalement dans Pettegrove Point (Thompson et al., 2020). À noter cependant que pour APXS, une tendance décroissante de l'abondance en fer est observée à Jura, ce qui n'est pas le cas avec les données ChemCam (quel que soit le modèle de quantification du fer). Cette différence pourrait s'expliquer en partie par un échantillonnage différent entre les deux instruments (161 cibles pour APXS contre 371 pour ChemCam), ou à une différence du champ d'analyse (350-550 µm pour ChemCam, Maurice et al., 2012; 1.6 cm pour APXS, Campbell et al., 2012) qui rend la contamination par des figures diagénétiques (concrétions ou veines de sulfate de calcium et poussières) plus importante pour APXS. Bien que des corrections soient appliquées (Schmidt et al., 2018), celles-ci peuvent introduire des biais. Comme discuté dans la section 4.6.1.3, ChemCam est moins sensible à ces contributions du fait de sa plus faible taille d'analyse, d'une bonne documentation des zones analysées grâce aux images RMI et de l'onde de choc du laser qui disperse la poussière après plusieurs tirs. Sur le site de forage de *Stoer* par exemple, APXS enregistre une importante variation entre la mesure faite sur la roche brossée avec l'instrument DRT (Dust Remove Tool) et la poudre issue de ce même forage avec respectivement 18 wt.% FeO_T et 22 wt.% FeO_T (Thompson *et al.*, 2020).



FIGURE 5.6 – Abondance moyenne en fer d'après ChemCam dans les roches sédimentaires (minimum 5 points d'observation par cible) observée le long de la traverse du rover à VRR. Le fond de carte correspond à une mosaïque HiRISE (d'après Calef et Parker, 2016). Le code couleur indique des variations de concentrations en fer, depuis de faibles valeurs (en bleu) vers de hautes concentrations (en rouge). Les flèches jaunes correspondent aux localités où les figures diagénétiques riches en fer de *Jura* ont été observées. Les flèches plus grosses correspondent aux sites d'échantillonnages de CheMin.

Par ailleurs, plusieurs analyses ont été effectuées avec l'instrument DAN (*Dynamic of Albedo Neutrons*; Litvak *et al.*, 2008) à VRR. Cet instrument est sensible à l'hydrogène ainsi qu'aux éléments absorbeurs de neutrons. La résolution spatiale de cet instrument est moins importante que ChemCam ou même qu'APXS, avec une surface de mesure de l'ordre de ~1 m et une profondeur d'analyse de ~45-75 cm (Gabriel *et al.*, 2018). Parmi les 16 zones de mesure le long de la ride, une augmentation de la variabilité de concentration des éléments absorbeurs de neutrons est enregistrée par l'instrument dans la partie supérieure de VRR, principalement à *Jura*. Sur Mars, les éléments absorbeurs de neutrons sont essentiellement le fer et le chlore (Hardgrove *et al.*, 2011), bien que d'autres éléments (Ni, Ti, Mn) puissent contribuer à cette absorption (Fraeman *et al.*, 2020a). En effet, la seule contribution du fer comme élément absorbeur reviendrait à une variation absolue de l'ordre de ~25 wt.% FeO_T à *Jura* pour expliquer les résultats DAN (Fraeman *et al.*, 2020a). Une telle variation de l'abondance en fer représente plus du double de la variabilité observée dans les données ChemCam et APXS (Thompson *et al.*, 2020). En conséquence, le fer n'est pas responsable à lui seul de la variabilité observée dans les mesures DAN mais pourrait tout de même y contribuer fortement, et ainsi être compatible avec nos propres observations de variabilité en fer.

5.3.3 Analyses des zones enrichies en fer

5.3.3.1 Profils tir-à-tir

La capacité de ChemCam à réaliser une série de tirs laser est particulièrement utile pour déterminer la présence d'un revêtement superficiel à la surface des roches sédimentaires qui masquerait la composition chimique "réelle" de la roche sous-jacente (Lanza *et al.*, 2012, 2015). Sur Terre, des oxydes de fer de type hématite sont parfois observés sous forme de vernis sombre en particulier dans les milieux désertiques, souvent associés à des argiles et à des oxydes de manganèse (e.g., Dorn et Oberlander, 1981). On parle alors de patine du désert. La source des éléments impliqués dans ces vernis serait exogène et proviendrait des sols, mobilisés par le vent pour atteindre la surface de la roche, et non pas de la roche elle-même. Le processus responsable de la formation de ces revêtements n'est aujourd'hui encore pas bien contraint et pourrait faire intervenir des mécanismes biotiques (e.g., Dorn et Oberlander, 1981) ou abiotiques (i.e., par les argiles; Potter et Rossman, 1977) pour fixer ces oxydes de fer et de manganèse. Sur Terre, le taux de croissance de ces vernis est extrêmement lent, et il n'excéderait pas la centaine de microns d'épaisseur (Fleisher *et al.*, 1999; Potter et Rossman, 1977).

Le taux d'ablation de l'instrument ChemCam dans des roches basaltiques indurées est de l'ordre \sim 1-7 um par tir en moyenne. Cependant, la profondeur d'ablation n'est pas constante et a tendance à diminuer avec le nombre de tirs. Chide *et al.* (2019) ont montré qu'après 30 tirs dans des pastilles de JSC Mars-1 (compactées à 10 tonnes pour un diamètre des pastilles de 13 mm), la profondeur finale du cratère atteint une valeur \sim 200 μ m. Cette profondeur d'ablation permettrait d'identifier des vernis de surface dans le cas où ils n'excéderaient pas cette épaisseur. Pour les cibles martiennes enrichies en fer, les prédictions en FeO_T sont globalement constantes avec la profondeur. En effet, l'écart type calculé sur tous les tirs laser pour chaque point d'observation est relativement faible. En moyenne, à *Pettegrove Point, Grey Jura* et *Red Jura*, il est respectivement équivalent à 0.43 wt.%, 0.58 wt.% et 0.53 wt.% FeO_T.

La Figure 5.7 représente les profil tir-à-tir pour les roches de *Pettegrove Point* (points bleus), Grey Jura (points gris) et Red Jura (points rouges), ayant une abondance en fer supérieure à 23.5 wt.% FeO_T (toujours en excluant les figures diagénétiques). Nous observons que le premier tir de tous les points montre une abondance en fer plus faible, de l'ordre de ~ 20 wt.% FeO_T, et qui correspond à l'influence de la poussière. Pour certaines roches de Pettegrove Point, des enrichissements importants sont observés dans les premiers tirs (jusqu'à 54 wt.% FeO_T). Mais ces points restent très minoritaires (uniquement 4 points d'observation sur 202) et correspondent probablement à des cas particuliers (e.g., des grains d'oxydes de fer ou de minéraux mafiques plus grossiers). Pour les autres points d'analyse, aucun gradient de composition n'est visible avec la profondeur, ce qui suggère une absence de vernis de surface pour ces roches. En conséquence, les phases porteuses du fer sont probablement présentes de manière homogène dans la matrice, bien que la possibilité d'un vernis dont l'épaisseur excède celle de la profondeur d'ablation du laser ne puisse être totalement exclue par notre analyse. Cependant, aucun changement de texture n'est observé entre les roches présentant un enrichissement en fer et les roches avec une abondance typique des roches de VRR ($\sim 20 \text{ wt.}\% \text{ FeO}_T$). L'absence de vernis est également compatible avec les observations passives de ChemCam qui montrent, que la surface des roches (sans poussières) possède des spectres similaires aux spectres obtenus sur la poudre après forage (drill tailings) et provenant de plusieurs centimètres sous la surface (Fraeman et al., 2020a; Jacob et al., 2020). Par ailleurs, une étude sur l'altération chimique des roches en conditions sèches et froides de l'Antarctique (relativement équivalentes aux conditions amazonienne de Mars) a montré que celle-ci était compensée par l'altération mécanique, préservant ainsi la roche de la formation de vernis (Salvatore et al., 2019).


FIGURE 5.7 – Profils tir-à-tir pour les points d'observation ChemCam dans les roches sédimentaires enrichies en fer (>23.5 wt.% FeO_T), à *Pettegrove Point* (bleu), *Red Jura* (rouge) et *Grey Jura* (gris). La moyenne par numéro de tir est également calculée pour ces trois ensembles de roches (lignes bleue, rouge et grise) pour illustrer les tendances relativement constantes.

5.3.3.2 Variations relatives des éléments majeurs

Caractériser la nature des phases minérales auxquelles est associé le fer nécessite d'avoir au préalable quelques contraintes sur la nature des phases minéralogiques potentielles présentes dans les sédiments analysés par ChemCam pour restreindre le champ des possibles. Ces contraintes nous sont fournies par l'instrument CheMin (Rampe *et al.*, 2020a). Nous faisons l'hypothèse que les résultats fournis par cet instrument pour un site donné sont globalement représentatifs de l'ensemble du membre analysé. Ainsi, les variations de chimie pouvant être observées par ChemCam correspondraient plutôt à des variations de concentrations locales (à l'échelle d'analyse du faisceau LIBS), ou à des variations de concentrations globales des phases impliquées dans la roche, plutôt qu'à des changements de la nature minéralogique des phases elles-mêmes. Nous verrons par la suite que cette hypothèse de représentativité des données CheMin n'est cependant pas toujours vérifiée et reste une source d'incertitude.

Les candidats potentiels incluant du fer parmi les phases minérales identifiées par CheMin comprennent tout d'abord les pyroxènes. CheMin ne peut déterminer précisément la nature de ce type de minéraux du fait de la faible résolution angulaire de l'instrument, mais suggère potentiellement la présence d'orthopyroxène à VRR. Malheureusement, la proportion de mélange dans la solution solide enstatite-ferrosilite n'est pas connue mais la présence de ferrosilite, le pôle ferreux des orthopyroxènes et une augmentation de son abondance pourrait expliquer les enrichissements en fer observés localement. La présence d'autres minéraux ignés ferreux tels que l'olivine est peu probable. En effet, la fayalite en tant que minéral facilement altérable est très peu présente à Gale voire complètement absente dans la partie supérieure de Murray (Rampe et al., 2017, 2020b). La dernière détection d'olivine dans les roches sédimentaires remonte au site de forage de Buckskin au sol 1060, situé \sim 300 m plus bas dans la colonne stratigraphique (Rampe et al., 2020a). Des argiles riches en fer pourraient également être de bons candidats. CheMin (Rampe et al., 2020b) et SAM (McAdam et al., 2020) suggèrent la présence de phyllosilicates dioctaédriques de type ferripyrophyllite, un phyllosilicate dioctaédrique de formule idéale $Fe^{3+}Si_2O_5(OH)$, ou nontronite (e.g., $Na_{0,3}Fe_2^{3+}(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O)$ dans les 3 membres de VRR. Le sulfate de fer jarosite est également identifié par CheMin, bien que seulement présent en faible abondance ($<2.3\pm0.5$ wt.%). Il contient ~50 wt.% FeO_T, et peut incorporer jusqu'à 9.4 wt.% de K₂O. Ce dernier forme une solution solide avec la natrojarosite en substituant le K par du Na. La jarosite observée à Meridiani par exemple n'est pas exclusivement constituée de K mais contient également du Na (Klingelhöfer et al., 2004). Finalement, les oxydes de fer et notamment l'hématite, la magnétite et l'akaganéite, forment le groupe le plus important des phases porteuses de fer à VRR (Rampe et al., 2020b). La composante amorphe est écartée comme candidat potentiel. En effet, le bilan de masse entre CheMin et APXS suggère que celle-ci possède une faible abondance de fer comparée à la mesure globale des phases cristallines (Stoer : 0 wt.% FeO_T, Highfield : 7.44 wt.% FeO_T et Rock Hall : 12.03 wt.%).

Pour contraindre la nature de phases minérales associées au fer dans nos données, nous étudions les variations relatives des éléments majeurs entre eux. Ces variations relatives peuvent être étudiées grâce à des diagrammes ternaires. Ces diagrammes permettent de visualiser des triplets de données, normalisés à la somme totale des éléments impliqués. La Figure 5.8 représente différentes combinaisons d'éléments de manière à visualiser l'ensemble des éléments chimiques majeurs mesurés par ChemCam en fonction de l'abondance en fer. Ces diagrammes incluent les cibles sur les roches de VRR d'une part, ainsi que les nodules et les zones d'altération blanchies d'autre part. Les figures diagénétiques nous sont utiles ici pour définir clairement la tendance attendue par un enrichissement pur en FeO_T dans des roches. En effet, grâce à ces diagrammes, L'Haridon *et al.* (2020) ont mis en évidence que la composition des zones d'altération blanchies diagénétiques situés à proximité forme une seule et même tendance vers le pôle pur du fer. Cette relation suggère un lien génétique entre ces deux types de figures diagénétiques avec une certaine mobilité du fer de l'un vers l'autre.

Les points d'analyse ChemCam dans les roches sédimentaires de VRR avec une augmentation notable de l'abondance de fer suivent cette même tendance, c'est-à-dire vers le pôle pur du fer. Cette observation implique que plus la concentration en fer dans la roche augmente, plus la concentration des autres éléments décroît, mais ces derniers gardent toutefois globalement les mêmes proportions relatives. Par conséquent, le fer semble être le seul élément qui varie significativement en abondance. Cette observation est importante car elle permet de mieux contraindre les phases porteuses du fer. Au vu de la tendance vers le pôle pur du fer, les pyroxènes et phyllosilicates riches en fer semblent exclus. Par ailleurs, une bonne anti-corrélation entre le FeO_T et le SiO_2 est observée point à point ce qui est cohérent avec une absence de silicate de fer (cf. Annexe C.7). Dans la Figure 5.8, lors de l'augmentation en fer, aucune déviation vers le pôle Na_2O+K_2O n'est observée (de même qu'il n'existe pas de corrélation tir-à-tir), ce qui semble donc également incompatible avec la présence de jarosite. Finalement, une augmentation de la concentration en oxydes de fer tels que l'hématite, la magnétite ou l'akaganéite, semble la meilleure hypothèse pour expliquer la tendance observée. Ces phases semblent les candidats les plus probables d'autant plus que les oxydes de fer sont présents en grande abondance à VRR et correspondent aux phases majeures porteuses de fer.

Certains points dans ces diagrammes s'écartent de la tendance générale mais relèvent du cas particulier. Par exemple, quelques points montrent une tendance vers le pôle magnésien (dans les roches de *Jura*) mais ne sont pas spécifiquement associés avec des points également riches en fer (voir également Annexe C.7). Ces points pourraient refléter des roches possédant des phases minérales plus grossières riches en magnésium (e.g., olivine ou pyroxène) ou de petites concrétions (Sun *et al.*, 2019) bien que de telles figures ne soient pas visibles sur les images RMI. Les zones d'altération blanchies montrent également quelques points avec ce même enrichissement en magnésium. À *Pettegrove Point* en particulier, des points tendent vers le pôle pur du Na et du K. Ces points sont également associés à une forte raie d'émission à 837.82 nm particulièrement importante et qui correspond au chlore. Ces points reflètent donc vraisemblablement la présence d'halite (NaCl). Cette phase est régulièrement détectée le long de la traverse du rover (Thomas *et al.*, 2019). Encore une fois, ces points particuliers ne sont pas associés à des enrichissements en fer.





FIGURE 5.8 – Diagrammes ternaires des éléments majeurs quantifiés par ChemCam (en proportion molaire) pour les roches de *Red Jura*, *Grey Jura* et *Pettegrove Point*. Les figures diagénétiques de *Grey Jura* et les halos d'altération sont également représentés pour illustrer la tendance vers le pôle pur du fer. Les enrichissements en fer dans les roches sédimentaires suivent la même tendance.

5.3.3.3 Eléments "mineurs"

Les éléments usuellement présents à l'état de mineurs et traces (i.e., présents respectivement entre 0.1-1 wt.% et < 0.1 wt.%) peuvent nous apporter des informations complémentaires utiles permettant de mieux contraindre la nature de ces phases porteuses de fer. Ces éléments ont des limites de détection qui peuvent être relativement faibles (e.g., ~ 5 ppm pour le lithium contre >1% pour les éléments

majeurs; Maurice *et al.*, 2012; Payre *et al.*, 2017) bien que celles-ci puissent varier suivant la composition de la matrice et les possibles interférences de raies. Par ailleurs, leurs variations en concentration suivant le type de minéral peuvent être plus importantes que celles observées chez les éléments majeurs, ce qui peut conduire potentiellement à une meilleure dynamique dans les raies d'émission LIBS. Les éléments mineurs et traces peuvent être présents en tant qu'impuretés dans les phases minérales par substitution d'éléments majeurs ayant des propriétés similaires (rayon ionique et charge électronique). Cette notion d'élément mineur et trace inclut également une notion d'échelle car si ces éléments peuvent être présents en faibles abondances à l'échelle globale de la roche, ils peuvent être en revanche les éléments constitutifs majeurs de certaines phases (e.g., le Cl dans l'akaganéite, ou le Mn dans les oxydes de manganèse). Les éléments Li et Mn (exprimés respectivement en ppm et wt.%), ainsi que H et Cl (exprimés en aires de raie) montrent des variations avec le fer intéressantes qui peuvent être exploitées. La Figure 5.9 représente la distribution de ces éléments mineurs et traces quantifiés par ChemCam à *Pettegrove Point*, à *Red Jura* et à *Grey Jura*, pour deux catégories de points d'analyse, différenciés suivant leurs abondances en fer : inférieures à 23.5 wt.% FeO_T et supérieures à 23.5 wt.% FeO_T.



FIGURE 5.9 – Boîte à moustache (ou box plot) montrant le minimum, le quartile inférieur, la médiane, le quartile supérieur, et le maximum de signal ou d'abondance pour 4 éléments : a) l'abondance en Li (en ppm, pic à 671 nm), b) l'aire du pic d'émission de l'hydrogène à 656.6 nm (normalisée à l'intensité totale), c) l'air du chlore à 837.8 nm (normalisée à l'intensité totale), d) l'abondance en MnO (wt.%, pic à 403.2 et 403.4 nm) dans les roches sédimentaires de *Pettegrove Point* (PPM), *Red Jura* et *Grey Jura*. Pour chaque couple de boxplot, celui de gauche et celui de droite correspondent respectivement aux points d'observation dont l'abondance est inférieure et supérieure à 23.5 wt.% FeO_T.

Le lithium est quantifié grâce à l'aire de la raie à 670 nm (Payre *et al.*, 2017). Les abondances en cet élément apparaissent globalement similaire, voire plus faibles dans les points riches en fer que dans le reste des points (Figure 5.9.a). Ceci montre que la phase porteuse du fer n'est pas particulièrement associée au lithium. Cette observation est cohérente avec la présence d'oxyde de fer. En effet, le Li n'est pas supposé être particulièrement associé aux oxydes de fer mais plutôt à des silicates ferromagnésiens dans les roches ignées évoluées, ainsi que substitué ou/et absorbé par des phyllosilicates durant leur formation (Marshall et Fairbridge, 1999; Cornell et Schwertmann, 2003). En conséquence, une augmentation de l'abondance en Li associée avec le fer aurait argumenté contre la présence d'oxyde de fer, et favorisé la présence de phyllosilicates ou minéraux ignés, ce qui n'est pas observé. Frydenvang *et al.* (2020) utilisent le lithium comme un proxy pour la détection de phyllosilicates à VRR. Des études dans des sédiments terrestres ont effectivement montré un lien entre l'abondance en argiles et celle en lithium (e.g., Starkey, 1982; Benson *et al.*, 2017). Cependant, la fiabilité de cet indicateur est incertaine car il est très dépendant de la nature des argiles, par exemple, les smectites trioctaédriques sont plus susceptibles de contenir du Li que les smectites dioctaédriques (Starkey, 1982).

Le signal d'hydrogène peut aider à contraindre l'état d'hydratation des phases porteuses de fer. Ici la raie d'émission de l'hydrogène à 656.6 nm est utilisée (normalisée à l'intensité totale du spectre). Le signal d'hydrogène est plus faible pour les points présentant des enrichissements en fer (Figure 5.9.b), ce qui suggère la présence de phases anhydres. En conséquence, ce résultat semble cohérent avec l'absence de phyllosilicates, de sulfates hydratés et d'oxydes hydratés riches en fer tels que peuvent l'être la ferripyrophyllite, la nontronite, la jarosite et l'akaganéite identifiées par CheMin. L'hydratation de ces phases dans les sédiments martiens est malheureusement mal contrainte. Les abondances en eau ne sont pas directement mesurables par CheMin. Celui-ci suggère la présence de smectite avec un effondrement des feuillets argileux dû à l'expulsion des molécules d'H₂O des sites interfoliaires (Rampe *et al.*, 2020b). Cependant, les conditions de faible humidité relative et de plus haute température dans l'instrument par rapport à la surface de Mars pourraient être responsable de ces effondrements et ainsi modifier la nature des argiles (Bish et al., 2013; Bristow et al., 2015). Pour les mêmes raisons de contrainte expérimentale, l'abondance totale estimée par SAM dans les roches de VRR (~1-2 wt.% H₂O; McAdam et al., 2020) correspond probablement à une limite basse car les échantillons peuvent être déstabilisés durant leur conditionnement pouvant durer plusieurs heures/jours avant la pyrolyse qui débute entre 35° C et 75° C (Mahaffy et al., 2012).

Comme dans nos données, les roches qui présentent des enrichissements en fer montrent également un faible signal d'hydrogène, la présence d'oxydes de fer anhydres comme l'hématite ou la magnétite est donc l'hypothèse la plus probable. La magnétite n'étant présente qu'à l'état de phases mineures voire absente dans certaines roches de VRR (*Stoer* : ~0.3 wt.%, *Highfield* : ~0.5 wt.% et *Rock Hall* : ~0.0 wt.%), l'hématite est le candidat le plus vraisemblable. Il n'est toutefois pas exclu que plusieurs sources minérales se mélangent et contribuent aux enrichissements en fer, mais l'hématite semble être la phase y contribuant le plus fortement.

L'absence d'akaganéite au profit de l'hématite est également soutenue par l'absence de corrélation entre l'abondance relative en Cl et l'abondance en fer. Cette phase peut contenir ~6 wt.% Cl. La Figure 5.9.c montre que les points riches en fer ne sont pas associés à une augmentation du signal de chlore. Pour ces données, les points riches en Na ont été retirés (Na₂O>3.5 wt.%) de manière à éviter la contribution des minéraux d'halite dans la comparaison.

La présence d'akaganéite est particulièrement attendue dans les roches rouges de Jura où Che-Min mesure une concentration ~ 6.0 ± 0.5 wt.% (contre 1.2 ± 0.7 wt.% à Stoer, et aucune détection dans les roches grises de Jura), mais aucun enrichissement en Cl associé au fer n'est observé dans ces roches. Si dans les roches rouges de Jura, l'akaganéite est l'oxyde de fer principal en terme d'abondance (devant l'hématite), les analyses du site de Rock Hall par CheMin pourraient ne pas être représentatives de l'ensemble du membre, et l'abondance en akaganéite surestimée. En effet, en séparant les points d'analyse effectués sur le site de Rock Hall du reste des cibles présentes dans les roches rouges, nous observons que le signal du Cl est clairement plus important pour les cibles du site d'échantillonnage CheMin de Rock Hall (Figure 5.10). Encore une fois, les cibles présentant de fortes abondances en sodium (Na₂O >3.5 wt.%) sont retirées de manière à éviter la contribution d'halite. D'un autre côté, le signal moyen en Cl dans les cibles de Red Jura (en excluant Rock Hall cette fois) montre un niveau comparable avec le signal moyen observé à Pettegrove Point et à Grey Jura. Ces observations tendent à montrer que le site de Rock Hall n'est pas représentatif de l'ensemble des roches rouges de Jura et que le niveau d'akaganéite donnée par CheMin représente une limite haute, ou que de l'akaganéite avec une plus faible abondance en chlore est présente dans le reste de Red Jura.

L'idée que Rock Hall pourrait correspondre à un site particulier est également soutenue par la concentration plus importante en SiO₂ comparée aux autres roches du membre, et à la hausse soudaine de l'indice d'altération chimique ou CIA (Nesbitt et Young, 1982; Frydenvang *et al.*, 2020). Les résultats de l'instrument DAN pourraient également refléter cette hypothèse. Ce dernier enregistre sur le site de Rock Hall une augmentation d'éléments absorbeurs de neutrons (Fraeman *et al.*, 2020a), qui, sur Mars, correspondent principalement au Fe et au Cl (Hardgrove *et al.*, 2011). APXS montre, lui, que le site de Rock Hall possède des enrichissements en Si, Al, Ca, S, Cl, Br, Fe et Ni par rapport au reste de Jura (Thompson *et al.*, 2020). Finalement, les données orbitales de l'instrument CRISM n'ont pas mis en évidence d'akaganéite à VRR. L'instrument en a détecté dans le cratère Robert Sharp à 120 km du cratère Gale (Carter *et al.*, 2015), mais pas directement dans celui-ci. Ce résultat pourrait signifier que l'akaganéite est globalement absente de Gale. Cependant, il n'est pas impossible que sa signature soit masquée à VRR par celle de l'hématite. Finalement, toutes ces observations suggèrent que l'akaganéite pourrait être présente de manière variable dans les roches de VRR.



FIGURE 5.10 – Box plot (minimum, quartile inférieur, médiane, quartile supérieur, et maximum) de l'aire du pic d'émission du chlore à 837.8 nm, à Pettegrove Point, Grey Jura, Red Jura (sans les roches du site de Rock Hall) et le site de forage de Rock. Les cibles présentant une forte abondance en sodium (Na₂O >3.5 wt.%) sont retirées de manière à éviter la contribution d'halite.

Finalement, seul l'élément Mn semble montrer une légère augmentation de concert avec l'augmentation de l'abondance en fer dans les roches de Jura (Figure 5.9.d). Dans les sols et les sédiments, les oxydes de fer et de manganèse peuvent former des mixtures intimes (e.g., Halbach *et al.*, 1982), le Mn peut être adsorbé à la surface ou incorporé dans la structure de l'oxyde de fer en occupant certains sites (Cornell et Schwertmann, 2003). Le Mn^{2+} (l'état d'oxydation le plus courant pour le manganèse) peut occuper les mêmes sites que le Fe^{2+} dans les oxydes de fer réduits (ou dans les minéraux mafiques) du fait de leurs charges et de leurs rayons ioniques relativement similaires (Marshall et Fairbridge, 1999). Le Mn^{3+} lui peut se substituer de manière plus limitée dans les oxydes de fer ferrique (Singh *et al.*, 2000). Cependant, il n'existe pas de corrélation positive tir-à-tir entre le Mn et le FeO_T dans nos données, ce qui implique que les deux éléments ne sont pas localisés dans les mêmes phases minérales. Un enrichissement global en manganèse dans la roche, associé à un enrichissement en fer, a du sens géologiquement parlant car ces deux éléments possèdent des propriétés redox similaires et auront tendance à se suivre, lors d'épisodes d'altération aqueux par exemple (e.g., Lynn et Bonatti, 1965; Chan *et al.*, 2000). Une attention particulière est donnée à cet élément et à son association au mécanisme de mobilité du fer, qui sera développé dans la partie 5.4.3.

5.4 Discussion

5.4.1 Origine de la variabilité en fer à VRR : un processus diagénétique

La composition chimique des roches sédimentaires peut être influencée par différents facteurs. Une fluctuation des sources à l'origine des sédiments par exemple peut conduire à des changements de composition (e.g., Harrold et Moore, 1975; Girty *et al.*, 1988; Johnsson, 1990). L'étude de Cousin *et al.* (2017b) a identifié au moins 5 types de roches ignées différents dans le cratère *Gale* à partir de *float rocks* dont l'origine est incertaine, qui correspondent à autant de sources sédimentaires différentes possibles, bien que les sédiments dans leur ensemble proviennent des flancs du cratère (Grotzinger *et al.*, 2014). De la même manière, Mangold *et al.* (2016b) déterminent la présence de plusieurs régions sources à l'origine des conglomérats identifiés dans la région de *Bradbury* (incluant les formations de *Yellowknife Bay* et *Kimberley*). Une variation de degré d'altération chimique (variation du rapport eau/roche) durant le transport et le dépôt des sédiments (e.g., Suttner *et al.*, 1981; Mangold *et al.*, 2019), ou un tri physique suivant la taille des particules (e.g., Johnsson *et al.*, 1991) influencent également la composition des roches sédimentaires. Finalement, les conditions du dépôt (e.g., pH et redox du lac du cratère) et de la diagénèse (e.g., Boles, 1984; Bjørlykke *et al.*, 1992; Hurowitz *et al.*, 2017) sont également des paramètres importants.

Dans le cas d'une sédimentation dans un lac avec un niveau stable comme il a été proposé pour les dépôts sédimentaires de *Murray* (Fedo *et al.*, 2019), tous ces processus sont susceptibles de produire des variations de composition chimique. Cependant, excepté pour les épisodes diagénétiques, de tels processus sont supposés produire des variations chimiques en lien avec la stratigraphie. Mais les enrichissements en fer observés à VRR ne sont pas cohérents avec la stratigraphie puisque des variations latérales de composition sont présentes. En conséquence, même si une partie des phases minérales riches en fer peuvent être détritiques ou authigéniques et formées par précipitation directe depuis les eaux du lac, des fluides diagénétiques sont nécessaires pour former une telle variabilité en fer. En effet, durant la diagénèse, l'abondance du fer peut changer (augmenter ou décroître), et le fer peut également changer d'état de valence (2+ ou 3+), ce qui contrôle sa mobilité (e.g., Mücke, 1994; Vigliotti *et al.*, 1999; Bowen *et al.*, 2008). Par conséquent, l'augmentation de la variabilité dans les roches de la partie supérieure de VRR pourrait indiquer que cette zone a subi une altération plus avancée et/ou avec des fluides différents du reste de la ride.

5.4.2 Origine de la variabilité en fer à VRR : un processus redox

Nous avons montré que les points d'observation ChemCam montrant une augmentation de la concentration en fer n'étaient pas aléatoirement distribués dans l'espace. Par conséquent, ils ne correspondent pas à l'analyse ponctuelle de phases plus grossières, mais à des roches qui sont plus enrichies en fer dans leur ensemble. Cette propriété est mise au jour car les points d'observation enrichis en fer sont majoritairement présents dans les mêmes séquences de points d'analyse (cf. section 5.3.2). Par conséquent, l'abondance en fer pour ces roches peut être considérée comme représentative d'une composition globale.

Pour mobiliser et transporter du fer d'un point à un autre, la forme réduite divalente du fer est nécessaire car le fer dans son état trivalent est insoluble, ou soluble uniquement à très faible pH (e.g., Cornell et Schwertmann, 2003). Si la source de fer est uniquement pourvue par l'altération de phases déjà sous forme réduite Fe^{2+} , c'est-à-dire par altération de minéraux ignés tels que les olivines et les pyroxènes, ou de magnétite, alors un gradient d'acidité dans des eaux anoxiques peut être suffisant pour guider son transport et son dépôt. À *Gale*, la présence de fluides anoxiques riches en Fe^{2+} dissous a déjà été proposée notamment dans le modèle de lac stratifié d'Hurowitz *et al.* (2017). Le changement d'acidité vers des conditions plus alcalines pourrait être le résultat d'interactions entre l'encaissant et le fluide acide qui percole à travers les roches et perd des ions H⁺ : par exemple la dissolution de silicates et la formation de phyllosilicates consomment des ions H⁺ (e.g., Mukherjee, 2013); et/ou lié à une recharge de nappe avec une eau à pH plus élevé.

En revanche, pour mobiliser le fer 3+ à partir de phyllosilicates dioctaédriques ou d'oxydes ferriques par exemple, la présence de fluide réducteur est nécessaire pour réduire le fer sous forme 2+ et permettre son déplacement. En effet, des gradients de potentiel d'oxydoréduction peuvent entraîner un transfert de masse et conduire à des réactions qui pourraient précipiter et accumuler des oxydes de fer. Le fer ferrique pourrait, à la suite de sa réduction et de sa mobilisation dans des fluides légèrement réducteurs, être transféré vers des zones plus oxydantes de recristallisation préférentielle en tant que minéraux ferriques (après oxydation). Ce modèle est sensiblement analogue au mécanisme de formation des concrétions d'hématite observées dans les roches sédimentaires Navajo sur Terre (Chan *et al.*, 2004, 2005). Cependant, le processus serait moins poussé à VRR car il n'aboutit pas à la formation de sphérules d'hématite de taille submillimétrique. Les deux échantillons issus des forages de *Jura* contiennent également des sulfures d'après les analyses EGA de SAM (Wong *et al.*, 2020), contrairement au membre sous-jacent de *Pettegrove Point*. Cette observation est cohérente avec la présence de fluides d'altération réducteurs capables de réduire des sulfates, bien que ces minéraux puissent également être détritiques.

Les deux types de fluides cités précédemment (acide ou réducteur) pourraient expliquer la mobilisation du fer. Cependant, une altération acide ne permettrait pas d'expliquer la mobilisation préférentielle du Fe par rapport à tous les autres éléments majeurs. En effet, nous avons montré que les augmentations de la concentration en fer observées dans certaines roches de VRR ne sont pas associées à une variation des autres éléments car ces derniers gardent globalement les mêmes proportions relatives (cf. section 5.3.3.2). Cette observation est également valable pour les roches présentant des appauvrissements en fer. Ce résultat n'est pas compatible avec un scénario dans lequel l'augmentation en fer dans les roches est contrôlée par un enrichissement passif durant l'altération. En effet, l'existence de zones d'altération où les éléments immobiles tels que le Fe³⁺, de manière similaire au processus de formation de latérite de fer sur Terre (e.g., Schellmann, 1994), n'est pas une hypothèse pertinente pour la source de la variabilité du fer observée dans les roches VRR. Dans un tel cas, les roches riches en Fe devraient également présenter un enrichissement passif en d'autres éléments insolubles comme Ti, Al

ou dans une moindre mesure Si, par rapport aux éléments plus mobiles comme Ca, Mg, K ou Na (e.g., Brimhall et Dietrich, 1987; Eggleton *et al.*, 1987), ce qui n'est pas observé. Par ailleurs, une mobilité du fer déterminée par les fluctuations des conditions d'acidité devrait présenter une tendance similaire, avec un fractionnement des éléments les plus mobiles (bien que la mobilité des éléments soit également dépendante de la minéralogie impliquée). Cependant, les éléments Na, K, Ca et Mg ne montrent aucun fractionnement par rapport au Ti ou à l'Al dans les roches pauvres et riches en Fe. Sur Terre par exemple, les téphras du *Mauna Kea* altérés par des fluides acides, contenant des sphérules d'hématites, sont enrichis en Al et P (et fortement appauvris en Si, Mg et Mn) par rapport au précurseur non altéré (Morris *et al.*, 2005).

Par conséquent, le scénario le plus probable correspond à une variabilité en fer principalement contrôlée par des mécanismes redox, qui affectent principalement les éléments sensibles à ces processus, comme le fer. Dans un tel scénario, la variabilité de l'abondance du fer proviendrait d'un processus d'oxydoréduction similaire à celui qui a formé les nodules diagénétiques et les halos blanchis (L'Haridon *et al.*, 2020), mais dans une dimension plus importante. Un fluide réducteur a été mis en évidence par la présence de ces halos blanchis fortement appauvris en fer à *Jura*. Par conséquent, la circulation d'un fluide de même nature n'est pas impossible à l'échelle de la ride.

Comme la variabilité du fer enregistrée dans les données de ChemCam est principalement observée dans la partie supérieure de la ride, le processus redox que l'on suppose impliqué dans la mobilité du fer est probablement lié à l'épisode d'altération qui a formé le membre de *Jura*. En raison de la proportion plus élevée de points d'observation ChemCam riches en fer dans les roches grises de *Jura* (19.9% contre 5.6% dans les roches rouges), nous concluons que la mobilité du fer a eu lieu principalement dans ces roches foncées. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de déterminer si la variabilité du fer observée à *Red Jura* est associée au même événement (avec une percolation limitée des fluides dans ces roches), ou si elle était associée à un épisode diagénétique distinct.

5.4.3 Distribution du manganèse

Ce scénario de mobilité du fer à relativement grande échelle est également renforcé par l'étude de Frydenvang *et al.* (2020) sur la distribution du manganèse dans VRR par ChemCam. De la même manière que le fer, cet élément est sensible aux processus redox (e.g., Cotton *et al.*, 1988). Il possède trois états d'oxydation stables dans les phases minérales (+2, +3 et +4) mais seulement un lorsqu'il est dissous dans l'eau (+2). Sur Terre par exemple, cette propriété est responsable de la mobilité du Mn dans les sédiments des fonds océaniques ou des lacs. Durant la diagénèse précoce, à l'interface entre les sédiments et l'eau, les conditions réductrices du sous-sol dissolvent préférentiellement le Mn, et celui-ci migre alors vers le haut, sur une distance de l'ordre de la dizaine de centimètres (Lynn et Bonatti, 1965; Fones *et al.*, 2004; Torres *et al.*, 2014). Une fois au contact de l'eau plus oxydante, le Mn précipite sous la forme d'oxyde de manganèse. De la même manière, dans les sols terrestres, des concrétions et nodules de Fe et Mn peuvent se former par l'alternance de périodes humides (où ces éléments sont réduits et dispersés dans la matrice), et de périodes plus sèches (où le sol s'oxyde, conduisant à précipiter des concrétions dans les pores ou sous forme de revêtement de grains) (Aide, 2005; Lichtfouse *et al.*, 2011).

A VRR, une importante variabilité de cet élément est enregistrée à travers la ride. Certaines localités présentes en particulier au début de la ride et dans *Jura* montrent une diminution importante de leur concentration en Mn, par rapport à la partie supérieure de *Pettegrove Point* (membre stratigraphiquement inférieur à *Jura*). Dans le premier membre de VRR, la teneur en Mn semble effectivement inhabituellement élevée, c'est-à-dire ~ 2 fois plus importante que la concentration moyenne du reste de la

formation *Murray* (Lanza *et al.*, 2019; Thompson *et al.*, 2020). Les zones d'enrichissement en Mn identifiées par Frydenvang *et al.* (2020) montrent une certaine correspondance avec les zones que nous avons identifiées comme enrichies en fer dans notre étude (Figure 5.11 et Figure 5.6). En terme de variations absolues, les enrichissements sont subtils, de l'ordre de quelques dixièmes de pourcent, mais identifiables par ChemCam.



FIGURE 5.11 – Abondance médiane en Mn (wt.%) par cible ChemCam des roches de VRR, sur fond HiRISE (d'après Frydenvang *et al.*, 2020). Les abondances moyennes en Mn observées par ChemCam et APXS à *Murray* sont respectivement équivalentes à ~ 0.23 et 0.4 wt.% (Thompson *et al.*, 2020; Lanza *et al.*, 2019).

L'étude de Thompson *et al.* (2020) sur les données APXS identifie également cet enrichissement en manganèse à la limite entre *Pettegrove Point* et *Jura*. Le Mn étant également un élément sensible au processus redox, une telle différence entre les deux membres de VRR a été attribuée à d'éventuels fluides réducteurs (Frydenvang *et al.*, 2020; Thompson *et al.*, 2020). De tels fluides seraient capables de remobiliser le Mn des roches de *Jura*. Après transport, si les conditions de pH et/ou d'Eh des fluides changent, le Mn pourrait re-précipiter sur la partie supérieure de *Pettegrove Point*, ce qui entraînerait une augmentation globale de son abondance. Cette hypothèse est cohérente avec nos observations sur la distribution du fer et la présence de fluides qui changent spatialement de conditions redox.



FIGURE 5.12 – Odométrie (distance du rover depuis l'atterrissage, en km) de chaque point d'observation ChemCam acquis sur les roches de *Blunts Point*, *Pettegrove Point*, *Red* et *Grey Jura* en fonction de : a) l'élévation, b) l'abondance en fer quantifiée d'après le modèle MOC (wt.%), normalisée à la moyenne, c) l'abondance en MnO (wt.%), normalisée à la moyenne, d) l'abondance en fer quantifiée d'après notre modèle (wt.%), normalisée à la moyenne. Les plages de couleurs illustrent des enrichissements (bleu) ou des appauvrissement (rouge) en FeO_T par rapport à la moyenne. e) Comparaison des tendances le long de la ride entre le MnO et l'abondance en fer quantifiée d'après les deux modèles.

La Figure 5.12 montre une comparaison des abondances en manganèse et en fer sur la ride (normalisée à la moyenne) en fonction de l'odométrie, c'est-à-dire de la distance du rover depuis l'atterrissage. Ce dernier paramètre est préféré ici à l'altitude car il permet de faciliter la comparaison en séparant les différentes ascensions et descentes du rover. Le manganèse montre 3 zones d'enrichissement (Figure 5.12.c). Les deux premières zones d'enrichissement (n°1 et n°2) sont effectivement localisées à la jonction entre *Pettegrove Point* et *Jura* (lors de la première montée et descente du rover), et la dernière (n°3) située uniquement dans *Pettegrove Point*. Les abondances en fer nouvellement quantifiées montrent des variations du fer similaires, si ce n'est que les première et dernière zones d'enrichissement en fer semblent légèrement décalées spatialement vers de plus hautes élévations (Figure 5.12.d). Le modèle du fer MOC, en revanche, ne montre pas d'enrichissement significatif, mais est bien sensible aux appauvrissements, de la même manière que notre modèle (Figure 5.12.b). Nous avons vu que les raies d'émission du manganèse n'étaient pas en mesure d'influencer notre prédiction par des interférences de raie (voir section 4.6) et par conséquent il ne s'agit pas d'un biais de la méthode. Par ailleurs, les légers décalages entre les maximums d'enrichissement en Mn et Fe montrent qu'il n'y a pas d'interférences systématiques et qu'il s'agit de variations en fer réelles.

Ces distributions entre le Mn et le Fe suggèrent que les deux éléments ont probablement été mobilisés par un même processus et donc possiblement par un même évènement. La légère différence de localisations spatiales des enrichissements des deux éléments (bien visible pour la zone n°1, Figure 5.12.e) pourrait s'expliquer par le besoin pour le Fe²⁺ et Mn²⁺ en solution de potentiels redox différents pour former des oxydes. Les oxydes de fer peuvent se former dans un milieu possédant un potentiel redox plus faible que les oxydes de manganèse (e.g., Krauskopf, 1957; Chan et al., 2000; Beitler et al., 2005). Lors d'un mélange entre un fluide réducteur riche en Fe^{2+} et Mn^{2+} avec par exemple des eaux souterraines plus oxydantes, une séparation du Mn et du Fe est provoquée, car le Fe s'oxydera avant le Mn dans ce nouveau milieu possédant un gradient redox (e.g., Annexe C.6). Un ratio Mn/Fe important peut toutefois limiter cette ségrégation (Krauskopf, 1957). Un gradient Eh à l'interface entre eau et sédiment comme dans les océans terrestres parait peu probable ici, car il ne permet de mobiliser le fer et le manganèse que sur de petites distances. Lors de la rencontre de ces deux hypothétiques fluides, le dépôt d'oxydes de fer pourrait être limité aux membres de Jura, tandis que les éléments Mn^{2+} resteraient en solution plus longtemps et seraient précipités principalement vers le membre de Pettegrove Point. L'augmentation de la concentration en Mn dans une localité à plus faible élévation que celle du fer pourrait suggérer un sens d'écoulement gravitaire du haut vers le bas.

Cette observation cohérente de la distribution entre le Fe et le Mn est un résultat important car elle permet premièrement d'avoir une confiance supplémentaire dans le nouveau modèle de quantification du fer, et dans sa capacité à identifier de réels enrichissements. Ensuite, la distribution cohérente entre le Fe et le Mn accrédite également le processus redox proposé comme responsable de la mobilité du fer à travers VRR. Une altération acide ne pourrait expliquer la mobilisation préférentielle de ces deux éléments par rapport à tous les autres éléments majeurs, et implique préférentiellement la présence de fluides légèrement réducteurs. De la même manière, leur dépôt dans certaines localités implique des conditions de nouveau oxydantes.

5.4.4 Hypothèses sur l'origine du fluide réducteur et sur l'agent oxydant

L'agent (ou les agents) réducteur qui serait impliqué dans la réduction du fer dans le fluide n'est pas contraint. Dans les sédiments terrestres Navajo, la présence d'hydrocarbures (e.g., méthane), de H_2 , ou de H_2S est suspectée d'être cet agent capable de blanchir les roches (Chan *et al.*, 2000; Parry *et al.*, 2004). La présence d'eau riche en sulfure d'hydrogène pourrait s'expliquer par une origine hydrothermale (e.g., Robigou *et al.*, 1993). En effet, sur Terre, les fluides hydrothermaux sont souvent enrichis en soufre sous forme réduite H_2S (e.g., German et Von Damm, 2006). Après mobilisation, une petite quantité du fer pourrait précipiter sous forme de pyrite (comme identifiée dans les roches Navajo; Parry *et al.*, 2004) et permettrait d'expliquer la détection du composé sulfuré identifié par SAM (Wong *et al.*, 2020). Il ne s'agit ici cependant que de pure spéculation.

La précipitation et l'accumulation préférentielles d'oxydes de fer (et d'oxydes de manganèse) dans certaines localités impliquent une source supplémentaire d'espèces oxydantes dans le fluide diagénétique, dont la nature reste également inconnue. L'oxydation et la précipitation du Mn, à partir d'eaux souterraines, ont été observées dans les terrains inférieurs de *Murray* (Lanza *et al.*, 2014, 2019). De la même manière que dans notre étude, la source d'oxydation était également mal contrainte. L'approvisionnement en espèces oxydantes pourrait être assuré par un autre fluide, de la même manière que dans le scénario terrestre de mobilité du fer dans les *sandstones* Navajo (Chan *et al.*, 2000, 2004; Beitler *et al.*, 2005). En effet, la confluence et le mélange d'un fluide réducteur contenant le Fe²⁺ avec un fluide contenant des espèces oxydantes pourraient conduire à la ré-précipitation du fer sous forme d'oxydes de fer. À VRR, des eaux proches de la surface avant infiltration pourraient contenir des oxydants d'origine atmosphérique. Sur Mars, il a été proposé que l'oxydation du fer pourrait impliquer de l'O₂ (Burns et Fisher, 1993; Hurowitz *et al.*, 2010), produit dans l'atmosphère par photodissociation de l'H₂O puis dissous dans le fluide. Par ailleurs, l'H₂O₂ a été détecté dans l'atmosphère martienne actuelle (Clancy *et al.*, 2004). Il est également un puissant oxydant pour le fer et est produit par réaction photochimique UV de l'H₂O (Chevrier *et al.*, 2004, 2006; Davila *et al.*, 2008).

Les chlorates (ClO_3^-) peuvent oxyder le Fe²⁺ (et le Mn²⁺) plus rapidement que la photooxydation UV directe ou l'O₂, en particulier dans des conditions acides (Mitra et Catalano, 2019), ce qui pourrait être particulièrement pertinent pour Mars. La dissolution des sels de chlorates dans la solution légèrement réductrice ou par apport d'un autre fluide de type saumure pourrait être à l'origine d'un front d'oxydation menant à la production d'oxydes Fe³⁺ dans des zones localisées. Les sels de chlorates et perchlorates peuvent s'accumuler dans les sédiments durant des périodes sèches (Jackson et al., 2016), et être remobilisés lors d'une augmentation de l'activité de l'eau. Des espèces oxychlorées (chlorates et/ou perchlorates) ont été enregistrées à Gale (Stern et al., 2017; Sutter et al., 2017) et notamment dans les roches rouges de Jura par l'instrument SAM (McAdam et al., 2020). Ces phases n'ont pas été observées depuis l'échantillon de forage de Buckskin (Marias Pass), plus bas dans la séquence du Mont Sharp (~250 m de stratigraphie en dessous du VRR). Les études expérimentales de Mitra et Catalano (2019) ont montré que les chlorates pourraient être un moyen efficace d'oxyder du Fe²⁺ dissous, et de précipiter des oxydes de fer. Des ions chlorates et sulfates en solution avec du Fe^{2+} produiraient de la goethite et/ou de la lépidocrocite ainsi que de l'akaganéite et de la jarosite dans une large gamme de pH. Ces dernières phases ont toutes deux été observées dans les sites de Stoer et de Rock Hall, bien que la quantité d'akaganéite déterminée par CheMin corresponde probablement à une limite haute (cf. section 5.3.3.3). Les minéraux de goethite et de lépidocrocite produits lors de telles réactions pourraient être les précurseurs de l'hématite observée actuellement à la suite d'une déshydratation (e.g., Guo et Barnard, 2013). La forte capacité oxydante des chlorates n'implique pas forcément d'abondantes concentrations en ClO_3^- . En laboratoire, il a été observé que 1 wt.% de ClO_3^- en solution peut aboutir à la formation de 5.7 wt.% d'oxyde de fer, précurseur de l'hématite (Moreland et al., 2020). Par conséquent, une oxydation par les chlorates semble être un scénario également envisageable, et la variété de phases minérales formées pourrait expliquer l'absence de corrélation entre les abondances en FeO_T et en Cl dans les données ChemCam.

5.4.5 Séquences d'évènements proposées à VRR

Du fait de sa position stratigraphique dans la ride, nous supposons que l'épisode diagénétique responsable de l'assemblage minéralogique de *Pettegrove Point* tel que nous l'observons aujourd'hui fut le premier. Cette hypothèse est également cohérente avec le fait que les roches de *Pettegrove Point* montrent peu de variabilité en fer (si ce n'est à la frontière avec le membre de *Jura*), ce qui suggère que l'événement responsable de cette variabilité est postérieur à la formation de *Pettegrove Point*. Cet évènement redox est supposé principalement associé à la formation des roches rouges et grises de *Jura* pour lesquelles la plus grande variabilité en fer est observée. Par conséquent, *Pettegrove Point* serait antérieur à *Jura*.

La présence de minéraux blanchâtres probablement de sulfate de calcium (L'Haridon *et al.*, 2020) dans les sédiments des roches rouges de *Jura*, et la substitution de ces minéraux évaporitiques par des oxydes de fer (cf. section 5.2) dans les roches grises, suggère que la diagénèse a cessé à *Red Jura* plus tôt qu'à *Grey Jura*. Cet enchaînement est également cohérent avec la présence d'un appauvrissement en Mn plus marqué dans les roches grises de *Jura* (Frydenvang *et al.*, 2020), ce qui suggère une altération de plus en plus poussée depuis *Pettegrove Point*, puis à *Red Jura* et enfin à *Grey Jura*.

La séquence d'évènements proposée ci-dessous (et résumée en Figure 5.13) inclut de multiples épisodes, mais il se pourrait qu'ils soient tous liés et représentent un seul événement de longue durée incluant des conditions géochimiques et des voies de transport des fluides hétérogènes.

Évènement diagénétique $n^{\circ}1$: Comme la ride semble être la continuité de la formation de Murray (aucun discordance stratigraphique n'a été observé dans la stratification entre Blunts Point et Pettegrove Point), VRR provient probablement d'une composition chimique relativement similaire à celle de Blunts Point. En terme de teneur en Fe moyenne, aucune augmentation significative n'est observée entre Blunts Point et Pettegrove Point (respectivement 20.2 ± 1.5 wt.% FeO_T et 21.0 ± 1.3 wt.% FeO_T). Le même résultat est obtenu par la quantification MOC des données ChemCam (Frydenvang et al., 2020), ainsi que par l'instrument APXS (Thompson et al., 2020). L'augmentation importante de la concentration en hématite à Pettegrove Point est donc probablement associée, après dépôt de sédiments en milieu lacustre (comme le reste de Murray), à une transformation isochimique de phases riches en fer préexistantes dans un système relativement clos. Des phyllosilicates riches en fer et/ou des phases présentes dans la composante amorphe (e.g., nanophases d'oxyde de fer, ferrihydrite ou hisingérite) pourraient être les précurseurs permettant après altération chimique de former de l'hématite. CheMin mesure en effet une diminution possible de l'abondance en phyllosilicates entre Blunts Point $(15\pm7 \text{ wt.}\%)$ et Pettegrove Point $(10\pm5 \text{ wt.\%})$, bien qu'ici les erreurs se recoupent (Rampe et al., 2020b). La composante amorphe est par ailleurs très fortement enrichie en fer à Blunts Point ($\sim 27 \text{ wt.\% FeO}_T$), et complètement absente à Pettegrove Point, ce qui est cohérent avec une origine probable de l'hématite par cristallisation de phase amorphe. Les phases peu cristallines et nanoparticulaires se dissolvent rapidement par rapport à la goethite ou à l'hématite en raison de leur nature mal ordonnée et de leur taille nanométrique (Cornell et al., 1974; Cornell et Schwertmann, 2003).

Durant cet épisode diagénétique, une cristallisation plus avancée des phases amorphes vers l'hématite et une augmentation de la taille des particules pourraient être responsables des fortes absorptions à 0.53 et 0.86 μ m dans les spectres CRISM (Johnson *et al.*, 2019; Fraeman *et al.*, 2020a,b), ainsi que d'une plus grande cimentation à l'origine de la résistance à l'érosion de la ride. Le caractère diagénétique de cet évènement est d'ailleurs confirmé par l'absence de cohérence entre les variations de signatures spectrales et la stratigraphie à *Pettegrove Point*, ce qui est cohérent avec la présence d'un fluide diagénétique circulant au gré de la porosité. Pour rappel, VRR possède plus de variabilité dans les critères spectraux de ses roches que n'importe quel autre terrain à *Gale* (Fraeman *et al.*, 2020b).

Évènement diagénétique n°2 : L'échantillonnage par CheMin de roches rouges de Jura est caractérisé par une teneur plus élevée en sulfates de calcium (en particulier d'anhydrite) que le reste de VRR, combinée avec des minéraux acides de jarosite (Rampe et al., 2020b), en plus d'akaganéite et d'hématite. Cet assemblage suggère que ce membre, ou du moins le site de Rock Hall, a subi un événement diagénétique impliquant un fluide salin relativement acide. Les proportions variables de Cl observées dans ces roches par ChemCam (cf. section 5.3.3.3), témoin de la présence d'akaganéite, pourraient suggérer que le fluide n'était peut-être pas omniprésent dans le membre mais irrégulier, ou que l'akagaénite a été déstabilisée par la suite lors d'un autre épisode de circulation de fluide. Bien que présentes en plus faible abondance, la détection d'akaganéite et de jarosite dans le site de forage de Stoer à Pettegrove Point pourrait indiquer que le même fluide présent dans Red Jura a également percolé à travers ce membre mais dans une mesure plus limitée. Une perméabilité plus faible à Pettegrove Point pourrait en être la raison. La mobilité du fer et du Mn que nous observons dans ces roches rouges à partir des données Chem-Cam pourrait avoir débuté lors de ce deuxième évènement à partir de fluides localement réducteurs, à la limite de stabilité d'oxydes ferrique pour ne mobiliser qu'une fraction du Fe. Nous associons la mobilité du fer et la formation de *Red Jura* à un seul évènement pour limiter le nombre d'épisode diagénétiques, mais la mobilité du fer pourrait être plus tardive, associée à un événement indépendant. Une couche plus imperméable comme aurait pu l'être Pettegrove Point (liée à une réduction de la porosité par le premier évènement diagénétique) aurait pu stopper la percolation du fluide, et également faciliter sa rencontre avec des fluides plus oxydants menant aux dépôts importants de Mn à la limite entre Jura et Pettegrove *Point*, et de Fe dans la partie supérieure (hématite, akaganéite et jarosite). En effet, les mouvements de fluides durant la diagénèse sont particulièrement sensibles aux changements de perméabilité, et auront tendance à suivre les horizons les plus perméables. Malgré une plus grande variabilité en fer dans les roches de Jura, l'abondance moyenne reste sensiblement similaire à celle de Pettegrove Point et de Blunts *Point*, et donc une origine plutôt locale du fer mobilisé de *Jura* est supposée.

Continuité de l'évènement diagénétique n°2 ou évènement diagénétique n°3 : L'assemblage minéralogique observé dans les roches grises de Jura indique une histoire géologique différente de celle des roches rouges, avec l'absence d'akaganéite et de jarosite au profit de l'hématite grise (Rampe et al., 2020b). La continuité de l'épisode #2, mais plus poussé et plus localisé avec des eaux moins acides et avec des ratios Fe : ClO_3^- et Fe : SO_4^{2-} plus importants, aurait pu favoriser la formation d'hydroxydes et/ou d'oxyhydroxydes de fer préférentiellement, plutôt que de Fe-hydroxychlorures ou de Fe-hydroxysulfates comme dans les roches rouges. Alternativement, un troisième événement diagénétique pourrait être responsable du gradient de couleur latéral rouge-gris par les processus de dissolution-récipitation de l'akaganéite et de la jarosite au profit d'hématite grise, tel que suggéré par L'Haridon et al. (2020). La mobilisation d'une partie du fer et du manganèse (par des fluides légèrement réducteurs seulement, à la limite de stabilité des oxydes ferriques par exemple, pour ne pas mobiliser tout le fer) semble continuer durant cet évènement comme en attestent la plus faible abondance en Mn (par rapport aux roches rouges et à Pettegrove Point) et la plus grande variabilité de l'abondance du fer dans les roches grises. Dans les zones plus oxydantes, le manganèse précipiterait plus tardivement que le fer, menant à des zones d'accumulation légèrement décalées spatialement. La pseudomorphose des cristaux de gypse par des oxydes de fer pourrait être en lien avec cet épisode. La dissolution des minéraux de sulfates suivie de l'interaction entre le fer mobilisé et les ions SO_4^{2-} formeraient ces inclusions d'oxyde de fer.

Tout le fer n'est pas mobilisé durant cet événement et la majeure partie reste sur place. Avec assez de temps et un volume de pores suffisant, des processus de grossissement des grains d'oxydes de fer ont pu se produire dans ces fluides e.g., lors de la maturation d'Ostwald (*Ostwald ripening*, e.g., Steefel et Van Cappellen, 1990), ce qui pourrait expliquer la présence d'hématite grise dans la matrice des roches. Ce processus implique la dissolution des grains solides les plus fins (e.g., nanophases d'hématite et ferrihydrite) au profit des particules les plus grossières (étant donné que la solubilité des particules est dépendante de leur taille) et de la diffusion moléculaire à travers la phase liquide induite par le gradient chimique (Cornell et Schwertmann, 2003). Des processus similaires ont été proposés pour expliquer la formation des grands dépôts d'hématite grise à Meridiani Planum et Aram Chaos, bien que la mobilité et le dépôt des éléments soient ici contrôlés par des gradients de pH et/ou d'Eh (Ormö et al., 2004; Hurowitz et al., 2010). À basse température, l'hématite nanoparticulaire n'est pas le premier oxyde de fer à se former car elle est thermodynamiquement métastable par rapport aux nano-oxy-hydroxydes tels que la ferrihydrite ou la goethite (e.g., Guo et Barnard, 2013). Par conséquent, si aucun minéral d'hématite n'était déjà présent, la formation de l'hématite grise a probablement impliqué un précurseur initial qui s'est transformé en hématite (par déshydratation et/ou réarrangement interne) lorsque la dimension du cristal a atteint une taille critique (Guo et Barnard, 2013). Autrement, Egglseder et al. (2018) ont proposé un modèle pour les formations de fer rubanées (BIF) sur Terre, qui pourrait être pertinent pour expliquer les processus de grossissement de l'hématite observés dans les roches de VRR. Dans leur modèle, pendant la diagénèse, la dissolution des minéraux encapsulant les grains d'hématite conduit à leur accumulation et à leur agrégation par cristallisation non classique, c'est-à-dire par attachement orienté (Penn et Banfield, 1998). Dans le cas où un seul épisode diagénétique est responsable de l'ensemble de la variabilité en fer et manganèse à Jura, une augmentation de la taille des particules d'oxydes de fer dans les roches rouges est également possible, mais dans une moindre mesure. Une interaction eau-sédiment plus limitée dans le temps pourrait être responsable d'une augmentation de la taille de particules moins importante et de la présence en moindre abondance de minéraux opaques d'hématite grise, empêchant un changement des propriétés spectrales des roches rouges.

Evènement diagénétique final : La chronologie relative des évènements menant à la formation des figures diagénétiques associées aux veines de sulfates de *Jura* est complexe. Il serait tentant d'associer la formation des nodules diagénétiques à la mobilité du fer à grande échelle dans *Jura* car les deux phénomènes impliquent un processus similaire. En effet, la formation de ces figures diagénétiques implique une altération des phases riches en fer, suivie d'une mobilisation exclusive de cet élément parmi les éléments majeurs. L'Haridon *et al.* (2020) proposent un fluide légèrement réducteur capable de dissoudre les phases riches en fer, conduisant à la formation des halos d'altération blanchis. Comme ces halos présentent parfois de très forts appauvrissements en fer ($< 5 \text{ wt.}\% \text{ FeO}_T$), ils indiquent une mobilisation des phases incluant Fe²⁺, ainsi que Fe³⁺. Les autres éléments majeurs gardant les mêmes proportions relatives dans les zones blanchies que dans l'encaissant, une altération acide est improbable. Le fer reprécipiterait ensuite sous forme d'hématite grise en conditions plus oxydantes grâce à l'interaction avec des ions SO_4^{2-} au contact des sulfates de calcium.

Cependant, l'existence d'un seul et même évènement responsable de la mobilité du fer par des fluides réducteurs permettant de former les oxydes de fer dans les veines et les enrichissements en oxydes de fer dans les roches sédimentaires pose un problème d'ordre chronologique. En effet, la mobilité du fer à relativement grande échelle dans les roches de *Jura* requiert une circulation de fluide et donc une certaine porosité connectée. Cet épisode interviendrait alors pendant une diagénèse relativement précoce, avant lithification complète des sédiments. En revanche, les figures diagénétiques associées aux veines sont postérieures à la fracturation hydraulique des roches (Caswell et Milliken, 2017), induite par la mise sous pression des sédiments, qui, elle requiert une certaine compaction et induration des roches. Bien que la formation des figures diagénétiques et des sédiments enrichis en fer implique un processus redox similaire, il n'est pas exclu qu'ils soient déconnectés dans le temps. Érosion : Finalement, ces multiples épisodes diagénétiques auraient pu augmenter la cristallinité des phases riches en fer, la taille des grains et la cimentation des sédiments, menant à une résistance plus importante de ces roches (Fraeman *et al.*, 2020a). Une augmentation de la cimentation est également cohérente avec la mesure orbitale de l'inertie thermique de VRR plus importante que les terrains avoisinants (Edwards *et al.*, 2018). L'érosion différentielle des roches sédimentaires du *Mont Sharp* par le vent durant des millions d'années a provoqué l'émergence de VRR comme une ride du fait de cette histoire diagénétique.



FIGURE 5.13 – Résumé simplifié de la séquence d'événements proposée à VRR. a) Après que les sédiments se sont déposés dans un environnement lacustre, avec une composition chimique similaire à celle du membre de Blunts Point, un premier événement diagénétique a formé le membre de Pettegrove Point. La forte abondance en hématite peut être le résultat de l'altération chimique de précurseurs riches en fer tels que des phyllosilicates ou des phases amorphes. b) Un deuxième événement diagénétique, avec des fluides localement légèrement réducteurs, a percolé à travers la formation de *Red Jura*. Une partie du Fe et du Mn est mobilisée durant cet épisode et s'accumule dans des zones plus oxydantes (près du membre de Pettegrove Point). Cela conduit à la diminution globale de l'abondance du Mn dans les roches rouges et à la variabilité du Fe. c) L'événement diagénétique s'est poursuivi préférentiellement dans certaines roches, ou un troisième événement diagénétique s'est produit, dans les roches de Grey Jura. Des fluides légèrement réducteurs ont continué à mobiliser le Fe et le Mn qui se sont accumulés dans les zones oxydantes. Cela explique la plus grande variabilité des abondances de Fe observée dans ces roches et les abondances globalement plus faibles de Mn. Le Fe précipite avant le Mn dans des conditions de plus en plus oxydantes, ce qui entraîne des zones d'accumulation légèrement décalées spatialement. Avec le temps, des processus de grossissement se sont produits dans les fluides (e.g., maturation d'Ostwald), conduisant à la formation d'hématite grise, à grains plus grossiers. d) Les roches sédimentaires sont érodées. VRR apparaît comme une ride en raison de son histoire diagénétique qui augmente sa résistance à l'érosion.

5.4.6 Scénario du fluide chaud

Sur Terre, l'hématite grise est souvent associée à des environnements hydrothermaux (Catling et Moore, 2003; Evenson *et al.*, 2014; Jensen *et al.*, 2018) dont la température excède ~100°C. La présence de fluides avec une température relativement élevée permet d'accélérer les processus de maturation d'Ostwald (Steefel et Van Cappellen, 1990). Par analogie avec cette observation, Rampe *et al.* (2020b), McAdam *et al.* (2020) et Fraeman *et al.* (2020a) supposent que les fluides diagénétiques responsables de la formation de *Grey Jura* avaient des températures relativement élevées. Les analyses CheMin et SAM sont compatibles avec la présence de nontronite, mais également avec de la ferripyrophyllite, qui se forme à des températures de l'ordre de ~60°C (Decarreau *et al.*, 1990). La présence de ferripyrophyllite pourrait être cohérente avec la présence de fluides modérément chauds, mais seulement si elle est authigénique. Par exemple, sur Terre, ces phyllosilicates ont été observés dans des fluides hydrothermaux riches en saumures au fond de la mer Rouge (Badaut *et al.*, 1992). Sur Mars, les sources possibles de chaleur proposées par Fraeman *et al.* (2020a) incluent un enfouissement des sédiments en profondeur associé à un gradient géothermique passé plus important, par la présence de panaches géothermiques, ou par la chaleur radiogénique générée suite à la désintégration d'isotopes instables.

Cependant, la présence de fluides hydrothermaux n'est pas compatible avec le mécanisme de formation de l'hématite grise associée aux veines de sulfates. En effet, l'hématite grise incluse à l'intérieur des veines est contemporaine de la minéralisation des sulfates de calcium. Ces mêmes veines dans les terrains inférieurs de Murray montrent un niveau d'hydratation cohérent avec la bassanite d'après les données ChemCam (Rapin, 2016). Cette même étude suggère que le précurseur de la bassanite est le gypse avant déshydratation. L'hydratation de veines d'anhydrite n'est pas réaliste dans les conditions actuelles de Mars. Par conséquent, les nodules noirs d'hématite associés aux veines se sont probablement formés dans un fluide avec une température inférieure à 60°C permettant également la formation de gypse (Warren, 2006). D'après le modèle géothermique de Borlina et al. (2015), cette température correspond à un enfouissement maximum de 1.5 à 3 km, ce qui est également compatible avec la profondeur d'enfouissement requise pour générer une fracturation hydraulique (Caswell et Milliken, 2017). Par conséquent, un même fluide chaud hydrothermal ne peut pas être responsable de la formation de l'hématite grise et des veines de gypse car ces dernières requièrent un fluide relativement froid. Par ailleurs, l'instrument CheMin n'a pas détecté la présence de zéolites, ni de chlorites, qui se forment par altération hydrothermale de smectites à des températures de $\sim 200^{\circ}$ C, suggérant la présence de fluides à température modérée (Rampe et al., 2020b). La température à laquelle se forme l'hématite grise n'est aujourd'hui pas bien contrainte. Nos observations suggèrent que sa formation à des températures inférieures ou équivalentes à 60°C est possible (permettant également de former la ferripyrophyllite), mais pas à des températures hydrothermales. De la même manière, les concrétions terrestres riches en hématite présentes dans les sandstones Navajo n'ont pas nécessité de fluides hydrothermaux lors de leur formation mais des températures inférieures à 100°C d'après le calcul de la profondeur d'enfouissement des sédiments associée au gradient géothermique (Chan et al., 2000; Parry et al., 2004).

5.5 Conclusion

Grâce à sa méthode d'acquisition rapide et à distance, ChemCam a acquis au cours de la campagne VRR 3902 points d'observation LIBS de roches sédimentaires. Ce jeu de données conséquent permet une étude statistiquement significative des variations chimiques de composition le long de la ride. En plus de l'étude chimio-stratigraphique que permet ce nombre important d'observations, le diamètre submillimétrique (350-550 μ m) du faisceau laser de ChemCam permet d'analyser les propriétés chimiques

des phases minérales les plus grossières, des concrétions diagénétiques, ainsi que des zones restreintes dans l'espace (e.g., halos d'altération).

Dans cette étude, nous avons appliqué une nouvelle calibration du fer aux données ChemCam qui permet d'augmenter la sensibilité pour de petites variations du fer et de fournir une meilleure précision pour les hautes abondances (>50 wt.% FeO_T). Cette étude a mis en évidence que si la mobilité de cet élément est présente dans la ride à petite échelle avec la formation de nodules d'oxyde de fer (L'Haridon *et al.*, 2020), elle l'est également et à plus grande échelle à travers des enrichissements locaux dans certaines roches sédimentaires.

Nos résultats montrent effectivement que l'abondance du fer dans les concrétions diagénétiques, rencontrées en plusieurs endroits de VRR, est compatible avec des oxydes de fer pur, ce qui est cohérent avec un mécanisme de formation impliquant un processus redox, tel qu'initialement proposé par L'Haridon *et al.* (2020).

Par ailleurs, nos résultats, combinés avec les autres observations faites par le rover, ont montré que les sédiments présents à VRR ont subi une histoire géologique post-dépôt complexe. Les processus diagénétiques mis en évidence impliquent probablement de multiples épisodes d'interactions entre fluides et sédiments. La ride n'est pas dans son ensemble une zone où le fer s'est accumulé comme il l'a été envisagé à partir des données orbitales seules (Fraeman et al., 2013, 2016). Dans les roches sédimentaires de Pettegrove Point (la partie inférieure de VRR), l'abondance moyenne du fer reste globalement similaire aux terrains sous-jacents de Blunts Point, ce qui implique que la teneur en hématite plus élevée enregistrée par l'instrument CheMin est principalement associée à une transformation isochimique des phases ferrifères. En revanche, dans la partie supérieure de la ride, ChemCam a enregistré une variabilité plus importante, principalement associée au membre de Jura et à la partie supérieure du membre de Pettegrove Point, que nous attribuons à une variation de la concentration en oxydes de fer anhydres comme l'hématite. Les zones d'enrichissement ne sont pas conformes à la stratigraphie, ce qui implique une origine diagénétique probable. La mobilisation préférentielle du fer ainsi que la cohérence avec la variabilité spatiale des concentrations en manganèse favorise une mobilité induite par un processus redox. Cependant, les propriétés précises de ce processus, c'est-à-dire les agents réducteurs et oxydants impliqués, sont mal contraintes.

Ces fluides ont permis une mobilité des éléments chimiques, mais ont également modifié les propriétés spectrales des roches en jouant sur la cristallinité, les abondances minérales, et les tailles de grains des phases riches en fer (Fraeman *et al.*, 2020a,b). Bien que la chronologie absolue soit incertaine, ces fluides diagénétiques de propriétés différentes suggèrent une relativement longue période de temps durant l'Hespérien pendant laquelle de l'eau liquide était présente dans le cratère *Gale*. De la présence d'eau en surface permettant le dépôt des sédiments lacustres de *Murray*, l'hydrosphère a pu migrer vers la sub-surface plus ou moins en profondeur. La datation de la jarosite à la base du *Mont Sharp* indique la percolation de fluides, plus ou moins épisodique, jusqu'à ~1.5 Ga après les dépôts sédimentaires fluvio-lacustres de *Bradbury* et de *Murray* (Martin *et al.*, 2017), compatible avec nos conclusions.

Des processus diagénétiques similaires à ceux observés à VRR auraient pu survenir à la surface de Mars en d'autres localités mais les données orbitales seules ne permettent pas de les identifier. À *Meridiani Planum*, l'histoire géologique derrière la détection d'hématite par l'instrument TES (e.g., Christensen *et al.*, 2001) a pu être mieux contrainte grâce aux observations au sol. L'origine de la source de ce signal orbital a effectivement pu être attribuée à la présence des concrétions riches en hématite témoignant de multiples interactions avec des fluides (e.g., Squyres *et al.*, 2004; McLennan *et al.*, 2005). De la même manière, nos résultats à VRR montrent l'importance et la complémentarité des analyses *in situ* pour comprendre la succession d'évènements géologiques parfois complexes responsables des assemblages minéralogiques que nous observons aujourd'hui à la surface de Mars. Même avec un rover combinant différentes sources d'informations (chimie, imagerie et minéralogie), il est difficile d'interpréter les archives sédimentaires. Ces données ont permis cependant d'éliminer certains modèles proposés avant analyse *in situ* pour expliquer la présence d'hématite à VRR, et d'identifier un processus redox au vu des observations, bien que le détail de ce processus (agents réducteurs et oxydants impliqués, chronologie précise) reste malheureusement très fortement sous-contraint.



Chapitre 6

Détection des argiles avec ChemCam

6.1 Objectifs de l'étude

Les argiles représentent une part importante de la minéralogie des roches sédimentaires du cratère Gale. Si CheMin est sûrement l'instrument à bord de Curiosity le plus adéquat pour étudier les propriétés de ces phases, il a cependant le désavantage de nécessiter une préparation lourde des échantillons (déploiement du bras, forage, tamisage, analyse) et possède certains consommables en nombre limité. Durant les ~ 23 km de la traverse, "seulement" 26 forages ont été réalisés, ce qui représente en moyenne une à deux analyses minéralogiques par membre stratigraphique. La contribution des argiles à la fraction minérale est très versatile dans ces différents échantillons analysés par CheMin et varie entre ~ 3 et ~ 28 wt.% (Rampe *et al.*, 2020a). Les sites d'échantillonnage sont choisis de manière à être les plus représentatifs possible de la zone, et ce choix est fondé sur l'imagerie et sur les analyses chimiques des autres instruments. Cependant, il est parfois possible de douter de cette représentativité. À titre d'exemple, nous avons montré dans le chapitre 5 que l'abondance en chlore était particulièrement élévée sur le site de Rock Hall par rapport au reste de *Red Jura*, et que par conséquent la teneur en akaganéite donnée par CheMin correspondait très probablement à une limite haute.

A l'inverse, par sa capacité à réaliser des analyses géochimiques de manière rapide et à distance, ChemCam fournit un relevé statistiquement important de la composition des roches tout au long de la traverse. Identifier et caractériser les argiles à partir des données ChemCam permettrait d'étudier leur distribution spatiale et leur variabilité dans une même unité, ce que permet CheMin d'une façon très limitée. Cela permettrait également de contraindre plus précisément leur composition chimique, et ainsi de compléter les analyses minéralogiques réalisées par DRX. Cependant, caractériser des argiles à partir d'une méthode d'analyse chimique comme ChemCam est difficile. Par nature, les phases argileuses possèdent une taille de particules très faible, rendant leur identification par LIBS délicate. Néanmoins, même pour de faibles tailles de grains, s'il existe des variations de concentrations locales à l'échelle du faisceau ChemCam, elles sont susceptibles de produire des droites de mélanges dans la dispersion tir-àtir. Par ailleurs, les argiles peuvent former des agrégats de taille plus importante et se comporter comme des grains de granulométrie plus grossière (Meunier, 2003). Mais la chimie des argiles est très souvent complexe et aucun élément chimique ne peut être utilisé comme un traceur géochimique exclusif à ces phases. À la différence des sols où l'hydrogène est uniquement associé à la composante amorphe par exemple, dans les roches sédimentaires, le budget en eau est réparti entre ces phases non-cristallines et les phyllosilicates. L'hydrogène ne peut donc pas être utilisé, à moins de le coupler avec un autre critère.

 $[\]leftarrow$ Illustration : Mosaïque d'images des roches sédimentaires de *Kimberley* acquises par Mastcam durant le sol 574 (couleurs corrigées), témoignant d'un environnement de dépôt fluvio-lacustre. NASA/JPL-Caltech/MSSS

Si des études précédentes ont montré la possibilité de distinguer entre eux des phyllosilicates de différentes natures avec ChemCam (e.g., Lentz *et al.*, 2008; Tucker *et al.*, 2008), très peu se sont penchées sur la question de leur détectabilité dans des roches martiennes incluant des matrices minéralogiques diverses et complexes. Pourtant le rover évolue aujourd'hui dans les terrains riches en argiles de *Glen Torridon* (Milliken *et al.*, 2010), et déterminer si ChemCam peut servir d'outil de diagnostic de ces phases est plus que jamais nécessaire. Le lithium est souvent employé comme un proxy sur la présence de phyllosilicates (e.g., Frydenvang *et al.*, 2020). Cependant, la viabilité de ce critère reste incertaine, bien que Forni *et al.* (2018) aient montré des corrélations entre Li et Al-Si dans certaines cibles ChemCam qui suggèrent fortement la présence d'argiles.

Dans cette étude préliminaire, nous testons une approche différente afin de déterminer s'il est possible d'observer dans les données tir-à-tir de ChemCam des tendances de compositions qui pourraient être associées à des phyllosilicates. En complément du signal de l'hydrogène, nous voulons tester un critère fondé sur l'indice d'altération chimique CIA (*Chemical Index of Alteration*; Nesbitt et Young, 1982). Cet indice permet de mettre en évidence des enrichissements relatifs en aluminium, propriété caractéristique des argiles de *Gale*. Le CIA a été précédemment utilisé dans les roches de *Bradbury* et du *Mont Sharp*, mais dans l'optique d'étudier d'une manière globale l'altération chimique des roches et leur degré de lessivage (McLennan *et al.*, 2014; Mangold *et al.*, 2019). Ici, nous voulons nous servir de ces critères (CIA et H) pour essayer d'identifier des observations ChemCam ayant théoriquement sondé une plus grande proportion de phyllosilicates. L'identification de telles observations et les variations relatives de composition qui leurs sont associées devraient nous renseigner sur la chimie des argiles. Pour tester la méthode, les données ChemCam acquises directement à proximité de quelques sites d'échantillonnage de CheMin et SAM sont utilisées de manière à avoir la minéralogie la mieux contrainte possible pour interpréter nos résultats.

6.2 Méthode d'identification des argiles avec ChemCam

6.2.1 Les sites d'échantillonnage de Marimba, Quela et Sebina

6.2.1.1 Les phyllosilicates

Les trois sites d'échantillonnage où CheMin a enregistré les concentrations en phyllosilicates les plus importantes (avant *Glen Torridon*) correspondent aux dépôts lacustres des sites successifs de *Marimba* (sol 1422, -4410.4 m), *Quela* (sol 1464, -4379.7 m) et *Sebina* (sol 1495, -4360.8 m). Les deux premiers sites appartiennent aux *mudstones* du membre de *Karasburg*, tandis que le dernier appartient à *Sutton Island*, le membre stratigraphiquement supérieur. Dans ce dernier, des *mudstones* et *sandstones* sont visibles, ainsi que des fentes de dessication très localisées, suggérant des épisodes d'assèchement (Stein *et al.*, 2018).

Les résultats de CheMin donnent deux types de phyllosilicates dans ces sites en proportions variables. Marimba comprend la plus haute teneur en argile, correspondant à 28 ± 3 wt.% de la fraction totale, suivi par Sebina 19 ± 2 wt.% et finalement par Quela 16 ± 2 wt.%. Les diffractogrammes montrent des positions de raies associées à des argiles qui sont identiques pour les trois échantillons, indiquant des natures similaires (Figure 6.1; Bristow et al., 2018; Achilles et al., 2020). Un premier pic de diffraction est visible à ~10° 2 Θ , suivi d'un second à ~22.7-22.9° 2 Θ . Les espacements de ces phyllosilicates correspondent à des argiles effondrées, c'est-à-dire, relativement anhydres après avoir expulsé les molécules d'eau de leurs sites interfoliaires. Cependant, une incertitude demeure, à savoir si ces argiles sont naturellement déshydratées, ou si cette déshydratation est liée au protocole analytique de CheMin. Des expériences de

laboratoire montrent que les conditions de faible humidité relative et de température (5-25°C) à l'intérieur de l'instrument peuvent produire ces effondrements en l'espace de quelques heures/jours (Bristow *et al.*, 2015). Or, plusieurs sols ont été nécessaires entre l'échantillonnage et l'analyse minéralogique. L'hydratation de ces argiles est donc mal contrainte.

Les modélisations permettant de reproduire au mieux ces diffractogrammes incluent des smectites trioctaédriques et dioctaédriques dans des proportions 2 :1, 1 :1 et 3 :5, pour *Marimba*, *Quela* et *Sebina* respectivement (Tableau 6.1; Bristow *et al.*, 2018). La signature des smectites trioctaédriques dans les diffractogrammes CheMin est bien reproduite par le standard de saponite "SapCa-1", et la signature des smectites dioctaédriques par la montmorillonite de référence "SAz-1" (Bristow *et al.*, 2018).



FIGURE 6.1 – Images MAHLI du forage de Marimba a) à une distance de 25 cm (sol 1422), b) à une distance de 5 cm (sol 1420), c) à une distance de 5 cm avec un angle permettant de mettre en évidence les impacts laser de ChemCam sur les bords du forage (sol 1426), d) de la portion d'échantillon alimentant les instruments SAM et CheMin (sol 1425). Le diamètre du forage est de 1.6 cm de large et le diamètre de la coupe de 4.5 cm (d'après Abbey *et al.*, 2020). e) Diffractogrammes CheMin des échantillons de Marimba, Quela, et Sebina. Les phases majeures identifiées sont les plagioclases (Pl), l'hématite (Hem), l'anhydrite (Anh), la jarosite (Jar), des smectites (Sme), et du Kapton (Kap) composant pour ce dernier la cellule CheMin (d'après Achilles *et al.*, 2020)

L'instrument SAM, lui, permet d'apporter quelques contraintes supplémentaires grâce au profil thermique de dégazage des éléments volatils. À *Marimba*, les températures de dégazage d'H₂O (610°C, 780°C et 825°C) sont compatibles avec la déshydroxylation de phyllocilicates trioctaédriques et dioctaédriques. Elles seraient cohérentes avec une smectite riche en Al et Fe (montmorillonite riche en fer et/ou nontronite) et une smectite riche en Mg (saponite magnésienne) (Sutter *et al.*, 2017). Le profil de *Quela* montre des dégazages d'H₂O à ~470°C, cohérents avec de la jarosite et un phyllosilicate riche en fer. Une grande plage de dégazage entre 550-740°C et à 825°C est également enregistrée, compatible avec une smectite dioctaédrique (Sutter *et al.*, 2017). En revanche, l'échantillon de *Sebina* n'a pas été délivré à SAM, et le profil thermique n'est pas connu.

	Marimba	Quela	Sebina
Smectites trioctaédriques	$\sim 18.75 \text{ (wt.\%)}$	$\sim 8 \text{ (wt.\%)}$	$\sim 7.6 \; (\text{wt.\%})$
Smectites dioctaédriques	$\sim 9.25 \; (wt.\%)$	$\sim 8 \text{ (wt.\%)}$	$\sim 11.4 \text{ (wt.\%)}$

Tableau 6.1 – Proportion de smectites trioctaédriques (saponite) et dioctaédriques (nontronite, montmorillonite) dans les échantillons de *Marimba*, *Quela* et *Sebina* d'après les données de CheMin (Achilles *et al.*, 2020).

Finalement, les données orbitales ont montré des signatures de smectites riches en Al et Fe dans des unités latéralement équivalentes aux membres de *Karasburg (Marimba* et *Quela)* et de *Sutton Island (Sebina)*, (Milliken *et al.*, 2010; Fraeman *et al.*, 2016). Les résultats de Curiosity correspondraient ainsi à une première vérité terrain des détections orbitales.

En remontant la colonne stratigraphique, une proportion croissante d'argiles dioctaédriques est observée dans les échantillons par rapport aux argiles trioctaédriques. Un remplacement de la saponite par de la montmorillonite refléterait un milieu de plus en plus oxydant et une altération aqueuse en système ouvert menant à un enrichissement en Al et à un appauvrissement en Mg (Bristow *et al.*, 2018). Ces variations pourraient traduire une altération diagénétique. Il est en effet possible qu'une altération des smectites dioctaédriques en smectites trioctaédriques ait eu lieu préférentiellement dans la section supérieure, impactant préférentiellement les sites Quela et Sebina. La taille de grain plus importante dans ce dernier aurait effectivement pu faciliter la circulation de fluide. Finalement, ces smectites pourraient être détritiques et ces variations refléteraient un changement dans l'altération des régions sources et/ou le long du chemin d'écoulement du fluide.

6.2.1.2 Les phases non argileuses

Identifier des phases argileuses dans les données ChemCam nécessite dans un premier temps de s'intéresser également aux autres phases constituants les roches sédimentaires de *Murray*. La minéralogie globale dans les échantillons de *Marimba*, *Quela* et *Sebina* est sensiblement équivalente (Tableau 6.2). Comme toutes les roches sédimentaires analysées jusqu'à présent, les plagioclases sont les phases de loin les plus abondantes, suivies par l'hématite, l'anhydrite et les pyroxènes. Gypse, bassanite et sanidine sont présents en proportions plus variables et finalement, quartz, jarosite et halite composent les phases accessoires (Bristow *et al.*, 2018; Achilles *et al.*, 2020). Très peu de veines de sulfates sont visibles dans les images contextuelles des sites de forages, ce qui indiquerait que les sulfates de calcium détectés par CheMin sont présents majoritairement comme constituants de la matrice.

La détection de phyllosilicates magnésiens est cohérente avec l'absence d'olivine et la faible proportion de pyroxènes, ce qui pourrait suggérer que ces derniers en sont les précurseurs (Bristow *et al.*, 2018). Cette hypothèse est compatible avec des abondances en argiles plus faibles à *Quela* et *Sebina* et des proportions plus importantes de pyroxènes, bien qu'un changement de régions sources des sédiments puisse également être responsable de ces variations.

Les composantes amorphes à Marimba, Quela et Sebina (respectivement 40 ± 10 , 52 ± 13 , $51\pm13 \text{ wt.\%}$) montrent quelques différences d'ordre chimique. La composante amorphe de Marimba est particulièrement riche en fer. Des variations importantes en soufre sont également observées, ce qui indique des proportions variables en sulfates amorphes (de 6.9 à 11.8 wt.% SO₃; Achilles *et al.*, 2020). Les données SAM indiquent effectivement la présence possible de sulfate Mg et Fe mais pas de sulfate Al (Achilles *et al.*, 2020). Par ailleurs, l'enrichissement en Fe à Marimba, la faible abondance en sulfates de fer dans son profil thermique, et sa plus faible abondance en SO₃ en comparaison des autres sites suggèrent que le fer est principalement porté par des oxydes ou des silicates de fer amorphes plutôt que par des sulfates. (Achilles *et al.*, 2020; Rampe *et al.*, 2020a).

Du fait des nombreuses substitutions cationiques dans les feuillets des argiles, le nombre de combinaisons chimiques possibles est très grand. Ainsi l'incertitude sur la composition chimique des smectites de *Murray* est importante. Pour la détection des argiles, la composante amorphe est problématique car étant multi-phasée, elle possède également de nombreuses phases de compositions chimiques distinctes. En ne se fondant que sur les tendances des éléments majeurs entre eux, il sera toujours possible de trouver un substitut par les phases de la composante amorphe, et donc une ambiguïté sur la détection. Cependant, un point particulièrement intéressant sur la chimie de la composante amorphe est sa relativement faible abondance en aluminium dans les trois sites (entre 4 et 5.8 wt.%) et sa proportion non négligeable en Na, K et Ca. Cette propriété est susceptible d'être utilisée pour distinguer les phyllosilicates des phases amorphes à travers le calcul de l'indice d'altération chimique. Nous ferons ici l'hypothèse que la composante amorphe se comporte comme une unique phase et que la composition chimique donnée par le bilan de masse APXS-CheMin reflète sa composition. Il est cependant nécessaire de garder en mémoire que la présence plus importante localement d'allophane ou de sulfate d'aluminium amorphe pourrait être responsable d'une augmentation de la concentration en Al, même si la composition *bulk* de la composante amorphe est faible pour cet élément.

Fraction cristalline				
	Marimba	Quela	Sebina	
Plagioclase	44.3(30)	43.6(33)	37.9(22)	
Hématite	20.4(14)	22.7(17)	23.7(23)	
Pyroxène	2.2(19)	7.3(19)	6.9(38)	
Anhydrite	11.7(4)	9.4(5)	16.9(10)	
Gypse	6.6(9)	1.3(1)	3.5(2)	
Quartz	1.7(6)	1.1(7)	0.9(2)	
Sanidine	7.5(18)	6.5(13)	4.2(13)	
Bassanite	3.9(10)	5.9(3)	3.5(2)	
Jarosite	1.7(8)	1.4(5)	2.5(5)	
Halite	-	0.8(2)	-	
Total	100	100	100	

Tableau 6.2 – Minéralogie des échantillons de *Marimba*, *Quela* et *Sebina* à partir des résultats CheMin (d'après Morrison *et al.*, 2018; Achilles *et al.*, 2020; Rampe *et al.*, 2020a). Les abondances ont été renormalisées à 100 wt. %. L'incertitude sur les abondances est exprimée par les chiffres entre parenthèses qui s'appliquent à la dernière décimale.

6.2.2 L'indice d'altération chimique CIA

L'indice d'altération chimique est communément utilisé sur Terre pour évaluer le degré de lessivage d'une roche (Nesbitt et Young, 1982; McLennan, 1993). Il est fondé sur la différence de mobilité des éléments chimiques durant l'altération. Les cations mobiles tels que Na⁺, Ca²⁺ et K⁺ sont plus facilement extraits lors d'altérations supergènes que l'Al³⁺, considéré comme un élément immobile. Le CIA se calcule suivant la relation suivante (en masse molaire) :

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O} \times 100$$

Cet indice varie ainsi entre 0 et 100. Un matériel frais et non altéré présentera un CIA moyen faible, c'est-à-dire inférieur à 50. Le protolithe a une importance pour définir le CIA de référence qui varie entre 35 pour une roche ultramafique et 50 pour un granite. Dans les deux cas, le CIA moyen tend vers 100 lorsque la roche est de plus en plus altérée. Dans le cas où l'on cherche à obtenir une valeur moyenne du CIA d'une roche, il est nécessaire d'exclure au préalable les sulfates de calcium qui peuvent être diagénétiques et apportés de manière exogène par un fluide, menant à une sous-estimation de la valeur du CIA. Dans notre étude, cela n'a pas d'importance car nous ne cherchons par à déterminer l'indice d'altération de l'ensemble de la roche, mais uniquement à observer des tendances, et à identifier des valeurs de CIA tir-à-tir importantes.

Les phases pures possèdent des indices d'altération CIA relativement bien définis. Les feldspaths sont relativement riches en Al, mais par définition ont un CIA équivalent à 50 car incluent également d'importante quantité de Na, K et Ca. Ainsi, le CIA est constant quelle que soit leur chimie dans la solution solide entre le pôle des feldpaths plagioclases et le pôle des feldpaths potassiques. La faible résolution angulaire de CheMin ne permet pas de déterminer précisément la nature des pyroxènes mais des clinopyroxènes ferromagnésiens et calciques entre les pôles ferrosilite, enstatite et wollastonite sont préférés à des clinopyroxènes alcalins riches en aluminium (e.g., spodumène). Par conséquent, le pôle pur des pyroxènes ne devrait pas tendre vers un indice CIA important. Les sulfates de calcium (gypse, bassanite et anhydrite) ont des indices d'altération nuls. Parmi les phases accessoires identifiées par CheMin, les pôles purs d'halite (riche en Na) et de jarosite (riche en K et/ou Na) ont également des indices d'altération nuls. Aucune indication n'est donnée par CheMin sur la proportion Na/K dans la jarosite/natrojarosite, mais le degré de substitution n'influencera pas le faible indice CIA pour ces phases.

Les smectites ont des indices CIA variables mais d'une manière générale relativement élevés, c'est à dire >50. D'un point de vue minéralogique, l'augmentation du CIA au dessus de 50 (limite des feldspaths) traduit donc un enrichissement en phases alumineuses telles que des hydroxydes d'aluminium et/ou des smectites. Comme la composante amorphe est relativement pauvre en Al et qu'aucun hydroxyde d'aluminium, ni aucun sulfate d'aluminium ne sont présents dans les échantillons de *Marimba*, *Quela* et *Sebina*, du moins au dessus de seuil de détection de CheMin (~ 1wt.%), l'augmentation du CIA devrait théoriquement être associée à des mélanges incluant une plus grande proportion des smectites identifiées par CheMin.

Cette dernière affirmation n'est cependant pas totalement vraie, car l'hématite est également présente en abondance dans ces roches sédimentaires (ainsi que le quartz de manière accessoire). Or, cette phase ne possède aucun des éléments impliqués dans le calcul de l'indice d'altération. Par conséquent, même un tir ayant préférentiellement analysé de l'hématite va prendre la valeur du CIA associée aux phases plus mineures qui peuvent inclure Al, Na, Ca et/ou K. Cela peut être un problème dans le cas où cette phase accessoire est justement les smectites que nous cherchons à identifier. À titre d'exemple, dans un mélange théorique incluant 90 wt.% d'hématites et 10 wt.% d'argiles, le CIA calculé devrait tendre vers 100 mais la composition chimique totale du mélange sera loin de refléter celle du phyllosilicate. Nous ferons donc l'hypothèse dans notre étude que l'ensemble des différentes phases minérales est globalement mélangé de manière homogène avec l'hématite, ainsi qu'avec les pyroxènes, bien que ces derniers soient moins problématiques car ils incluent généralement un peu de calcium. Il sera vérifié par la suite que la chimie de l'hématite (et des pyroxènes de type enstatite et ferrosilite) ne domine pas les hautes valeurs de scores CIA grâce au signal d'hydrogène.

6.2.3 Sélection des données

Les données LIBS obtenues sur les trois sites de forage de Marimba, Quela et Sebina sont sélectionnées. Les différentes cibles ChemCam situées sur la même dalle de roche (slab) que les forages sont utilisées, ainsi que les points d'observation réalisés dans les trous de forages (drill hole wall). Comme l'hydrogène, le sodium et le potassium sont particulièrement sujets à des effets de matrice physiques entre des poudres et des roches indurées (e.g., Belgacem, 2016), les résidus de forages (drill tailing) analysés par ChemCam ne sont pas utilisés car ils pourraient biaiser la méthode.

- Les cibles Marimba (sol 1418), Marimba_Drill_Hole_1420_ccam (sol 1420), Epukiro (sol 1421), Cabinda (sol 1421), Marimba2_ccam (1423) sont selectionnées dans l'environnement proche du forage de *Marimba*.
- 2. Les cibles Quela_DRT_ccam (sol 1456), Quela_Drill_Hole_ccam (sol 1466), Quela_Drill_Hole_CCAM_1 (sol 1467) sont utilisées pour le site de *Quela*.
- Les cibles Sebina (sol 1496), Sebina_ccam (sol 1492), Musserra (sol 1492), Mussende (sol 1492), Mavinga (sol 1493), et Sebina_Drill_Hole_ccam sont sélectionnées pour la zone de Sebina.

Un filtre sur les hautes abondances en calcium est appliqué de manière à éliminer la contribution des veines de sulfates de calcium. Les smectites étant susceptibles d'incorporer un peu de Ca, le filtre à 5 wt.% CaO usuellement utilisé est revu à la hausse de manière à être plus conservatif. Les observations avec une abondance supérieure à 10 wt.% CaO ne sont pas prises en compte. Ce sont finalement 562, 558 et 464 spectres qui sont ainsi utilisés dans chacun des trois groupes décrits précédemment.

6.3 Résultats

6.3.1 Diagrammes ternaires $Al_2O_3 - CaO + Na_2O - K_2O$

Les valeurs de l'indice CIA calculées à partir des spectres tir-à-tir ChemCam sont représentées dans la Figure 6.2, en complément des phases cristallines majeures (feldspaths et sulfates), de la composante amorphe propre à chaque *drill* identifiée par CheMin ou bilan de masse APXS-CheMin (Achilles *et al.*, 2020), et de phyllosilicates de référence.

Les échantillons de référence de montmorillonite, y compris celui utilisé pour reproduire les diffractogrammes de CheMin (SAz-1), possèdent les indices CIA les plus importants, liés par définition à leur forte concentration en aluminium. La saponite SapCa-1 utilisée par CheMin comme analogue des smectites trioctaédriques de *Murray* (Bristow *et al.*, 2018), ainsi que la saponite Griffith (simulant les saponites de *Bradbury*; Treiman *et al.*, 2014) possèdent des CIA plus faibles par comparaison à d'autres standards de saponite. Il est effectivement possible suivant la composition réelle de ces argiles que les indices varient de manière importante.

Sur la Figure 6.2, pour chacun des trois sites d'échantillonnage, une tendance est visible depuis le pôle pur CaO+Na₂O vers des scores CIA plus élevés (50-60). Cette observation est cohérente avec les résultats de CheMin, car les sulfates de calcium correspondent aux secondes phases les plus abondantes après les plagioclases, si on omet l'hématite (Bristow *et al.*, 2018; Achilles *et al.*, 2020; Rampe *et al.*, 2020a). Les points riches en composantes amorphes devraient également tendre en moyenne vers des valeurs d'indice CIA faibles (≤ 30), et ces phases pourraient contribuer à ces tendances générales.

Il est difficile de déterminer précisément à l'aide de ces diagrammes les pôles purs argileux, mais à première vue, ils posséderaient des indices CIA > 60 et seraient donc plutôt compatibles avec la présence de montmorillonite (e.g., SAz-1). Une saponite plus riche en aluminium et/ou plus pauvre en Na, K et Ca que la SapCa-1 (CIA \sim 55) ou que la Griffith permettrait aussi d'expliquer la tendance. Un mélange SapCa-1 et montmorillonite est également possible, mais *Marimba*, qui possède le plus fort ratio de smectites trioctaédriques/dioctaédriques, montre les indices d'altération les plus importants en comparaison de *Quela* et *Sebina*, ce qui suggérerait la présence d'une saponite alumineuse et/ou pauvre en éléments Na, K et Ca.



FIGURE 6.2 – Diagramme ternaire $Al_2O_3 - CaO + Na_2O - K_2O$ (en proportions molaires) montrant les données ChemCam tir-à-tir pour les sites de a) Marimba, b) Quela et c) Sebina. Les feldspaths, les sulfates de calcium et la composante amorphe propre à chaque échantillon sont également représentés (d'après Achilles *et al.*, 2020). Quelques standards de référence de smectites et illites sont représentés afin d'illustrer leurs positions dans le diagramme (d'après Van Olphen *et al.*, 1979; Post, 1984; Treiman *et al.*, 2014). La saponite (SapCa-1) et la montmorillonite (SAz-1) sont les smectites reproduisant les diffractogrammes CheMin.

Pour les sites de Marimba et Quela en particulier (Figure 6.2.a, b), une légère augmentation de l'abondance en potassium est visible parmi les scores CIA les plus élevés (~ 50). Cette tendance pourrait illustrer la présence plus importante de feldspaths potassiques (sanidine). En effet, les sites de Marimba et Quela possèdent une plus importante proportion de sanidine par rapport à Sebina (Tableau 6.2). Autrement, la présence d'illites ou de smectites interstratiphiées illite-smectite est également une possibilité, telle que suggérée par Mangold et al. (2019). Les illites peuvent être les produits d'altération de smectites, en particulier lors de la diagénèse d'enfouissement (Fedo et al., 1995). Elles requièrent une gamme de profondeur qui est par ailleurs compatible avec celle supposée de l'enfouissement des sédiments de Gale (Borlina et al., 2015). Les températures de dégazage d'eau par SAM sont également compatibles avec la présence d'illite riche en fer (Hogancamp et al., 2017). Cependant, bien que l'illite (ou une illitisation partielle des smectites) puisse également être un candidat possible pour reproduire les diffractogrammes CheMin, Bristow et al. (2018) favorisent la présence de smectite comme phyllosilicate principal, en argumentant sur la faible teneur en K₂O des échantillons.

6.3.2 L'hydrogène et l'indice d'altération chimique

Les abondances en hydrogène tir-à-tir sont susceptibles d'apporter des contraintes supplémentaires sur la nature des phases contribuant à l'augmentation de l'indice d'altération chimique. La corrélation entre les indices CIA et les scores ICA H est représentée dans la Figure 6.3.

Plusieurs pôles se dessinent sur cette figure. Les points possédant des indices CIA faibles, c'est-à-dire entre 25 et 40, montrent des abondances en hydrogène variables. Ces points, correspondant en partie aux sulfates de calcium, n'apparaissent pas comme les phases les plus hydratées de notre jeu de données. Cette observation est cohérente avec les résultats de CheMin qui identifie l'anhydrite comme le sulfate de calcium majoritaire dans les trois échantillons. Gypse et bassanite sont présents mais en plus faibles abondances (Tableau 6.2). Par ailleurs, bien que peu présentes visuellement, les veines diagénétiques de bassanite sont susceptibles de contribuer à l'échantillonnage de CheMin, à la différence de nos données dont les hautes teneurs en calcium ont été filtrées, ce qui augmenterait encore l'écart relatif avec l'anhydrite. Autrement, la composante amorphe est également susceptible d'être porteuse d'H₂O et pourrait contribuer à l'augmentation du signal d'hydrogène pour certains de ces points.

Un second pôle anhydre semble présent, avec un indice CIA ~ 50 qui serait compatible avec une contribution majoritaire des feldspaths.



FIGURE 6.3 – Indice d'altération chimique CIA en fonction des scores ICA de l'hydrogène pour les données tir-à-tir Chem-Cam sur les sites de *Marimba*, *Quela* et *Sebina*.

Finalement, un dernier pôle est visible, montrant des indices CIA parmi les plus importants (>50), ainsi que l'hydratation la plus élevée. Cette observation semble indiquer que les constituants riches en aluminium (par rapport à CaO-Na₂O-K₂O) sont les principales phases porteuses de l'hydratation de ces sédiments. Cette tendance serait compatible avec la présence de smectites hydratées. Un nombre plus important de tirs possédant des indices d'altération élevés (>50) et hydratés est observé pour le site de *Marimba* (points bleus, Figure 6.3), ce qui est cohérent avec sa plus grande abondance en phyllosilicates en comparaison des deux autres sites. L'hydratation importante de ces points permet par ailleurs de confirmer que la composition chimique de l'hématite (ou des pyroxènes) ne domine pas la chimie de ces phases, qui correspondait à la principale incertitude de la méthode. Il est ainsi possible de regarder plus en détail les autres éléments chimiques associés à ces points supposés riches en argiles.

6.3.3 Les éléments majeurs

En premier lieu, les points les plus hydratés associés à un indice CIA important montrent globalement de fortes abondances en SiO_2 (Figure 6.4.a, b), ce qui est compatible avec la présence de silicates. Cette observation permet d'écarter la présence de sulfate d'aluminium amorphe comme responsable des forts indices CIA.

Pour les points les plus hydratés, et malgré leurs indices CIA importants, leurs abondances en Al_2O_3 sont relativement faibles (Figure 6.4.c, d). Par conséquent, bien que déjà suggérée par la faible abondance en aluminium de la composante amorphe (Achilles *et al.*, 2020), la présence d'allophane (ou d'une phase amorphe chimiquement équivalente) ne semble pas être responsable de l'augmentation du CIA et de l'hydratation de ces points. La faible abondance en Al argumente également encore une fois contre la présence de sulfate d'aluminium. Ici, les points les plus hydratés tendent vers un pôle dont les valeurs d'aluminium sont faibles (~9 wt.% Al_2O_3), ce qui suggère l'absence d'argile très alumineuse comme la montmorillonite. Cette phase est effectivement relativement riche en cet élément (> ~15 wt.% Al_2O_3 ; Van Olphen *et al.*, 1979; Treiman *et al.*, 2014) qui seraient plus compatible avec nos observations.

La présence de smectite riche en fer et en magnésium est attendue d'après les données CheMin et SAM. Cependant, aucune augmentation remarquable de ces deux éléments ne semble vraiment apparaître pour les points aux indices CIA et hydrogène importants (Figure 6.4.e-j). Les points les plus hydratés montrent des abondances qui se situent dans la partie haute de la dispersion en Mg+Fe, mais à un niveau comparable à certains points anhydres et aux indices CIA \sim 50, correspondant majoritairement aux plagioclases (les phases les plus abondantes). Par conséquent, ces observations ne permettent pas de confirmer sans équivoque la présence de phyllosilicates riches en Fe et Mg. À noter pour le site de *Quela* les quelques points très enrichis en fer associés à une décroissance du signal d'hydrogène qui reflète probablement la présence de phases plus grossières ou de proportions de mélanges plus importantes de pyroxènes ou d'hématite. Na et K ne sont pas particulièrement abondants dans ces points, ce qui argumente contre la présence de jarosite.

D'une manière plus générale, comme attendu par leurs importants indices d'altération CIA, les éléments Ca, Na et K ne sont pas présents en grand excès dans les points hydratés (Figure 6.4.k-p). Le potassium est très variable pour ces points et ne permet pas de mettre en évidence la présence d'illite. À noter la présence de quelques points particulièrement riches en Na qui correspondent probablement à la présence de halite, au vu de leurs importants pics d'émission de chlore.



FIGURE 6.4 – Indice d'altération chimique CIA (à gauche) et scores ICA H (à droite) tir-à-tir en fonction des autres éléments chimiques (en wt.%; d'après le modèle MOC, Clegg *et al.*, 2017) sur les sites de *Marimba, Quela* et *Sebina*.



6.4 Conclusion

L'utilisation conjointe de l'indice d'altération chimique CIA et du signal d'hydrogène pour mettre en évidence la présence de phyllosilicates dans les données tir-à-tir de ChemCam a été testée sur 3 sites de la formation de *Murray*.

Une tendance commune existe entre les deux critères, c'est-à-dire qu'il existe des observations pour lesquelles ils apparaissent tous les deux importants. Les éléments chimiques majeurs associés à ces points sont compatibles avec des phases silicatées hydratées faiblement alumineuses. Cependant, aucune augmentation en fer ni en magnésium n'est observée, ce qui devrait se produire d'après les contraintes apportées par CheMin et SAM sur la composition des phyllosilicates de *Murray*. Par conséquent, nos résultats ne permettent pas de confirmer de manière stricte que ces tirs riches en hydrogène et possédant des indices d'altération importants reflètent effectivement la présence d'argiles, bien qu'ils soient le mieux expliqués par de telles phases.

L'absence de variation en Fe et Mg pourrait être induite par de trop faibles différences relatives entre les argiles et la composition de la matrice. De plus, la présence possible d'argiles interstratiphiées, en mélangeant différentes compositions, pourrait également rendre leur identification chimique plus complexe pour ces deux éléments.

Dans le cas où les points montrant des indices d'altération chimique élevés et hydratés refléteraient effectivement les argiles de CheMin, nous montrerions que ces phases sont susceptibles de produire des tendances de composition pour certains éléments (e.g., H). Cette observation impliquerait qu'il existe des variations de concentrations locales à l'échelle du faisceau ChemCam (liées à des agrégats de particules par exemple), et que les argiles ne sont pas totalement noyées en tout point dans la matrice.

Nous montrerions également que le standard de smectite SapCa-1 n'est probablement pas un bon analogue chimique des saponites de Marimba et qu'un ratio $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$ plus important est probable. Pour les smectites dioctaédriques, la faible abondance en aluminium dans nos observations suggérerait plutôt une smectite de type nontronite au détriment de la montmorillonite.

Plus intéressant encore, nous montrerions finalement que les smectites possèdent un certain niveau d'hydratation. Elles correspondraient même aux phases les plus hydratées de ces sédiments. Nous montrerions ainsi que les analyses CheMin sont probablement responsables de l'effondrement des smectites, par la "haute" température et faible humidité relative qui règnent dans l'instrument en comparaison des conditions extérieures (Bristow *et al.*, 2015).

Ces résultats ne pourront être confirmés que par l'élaboration d'une méthode robuste de détection des argiles. Celle-ci pourrait être déterminée de deux manières. Tout d'abord, l'identification sans ambiguïté d'une chimie cohérente avec les résultats CheMin via une extension de notre méthode à l'ensemble des points d'observation ChemCam réalisés dans la formation de Murray, et la statistique plus importante que cela engendrerait, pourrait permettre de lever le doute et confirmer la technique. Un élargissement de la méthode en particulier aux terrains riches en phyllosilicates de Knockfarill Hill (Glen Torridon) serait également intéressant. Les études récentes ont montré que ces terrains possèdent les plus importantes concentrations en argiles depuis l'atterrissage du rover (\sim 32 wt.% de la fraction totale) et dont la nature serait à rapprocher à des nontronites effondrées d'après CheMin et SAM (Thorpe et al., 2020; Sutter et al., 2020). Il est intéressant de noter que ce membre stratigraphique riche en argile possède également l'un des indices d'altération chimique CIA moyens parmi les plus importants de Gale (Dehouck et al., 2020).

Autrement, une étape intermédiaire par des études de laboratoire pourrait être bénéfique pour bien appréhender les observations. L'analyse LIBS d'échantillons reproduisant au mieux la minéralogie (phases cristallines et amorphes) des roches sédimentaires de *Murray* pourrait être réalisée, de la même manière qu'un analogue du site de *Cumberland* (*Bradbury*) a été reproduit en laboratoire (Graham *et al.*, 2018). Le calcul d'altération chimique CIA nécessite des données quantifiées, ainsi ces expériences ne peuvent être réalisées à l'IRAP mais nécessiteraient l'utilisation de la suite instrumentale du LANL. En faisant varier les proportions relatives des différentes phases de ces échantillons, il devrait être possible d'identifier l'influence des argiles dans les données, de déterminer l'efficacité du couplage de l'indice CIA et du signal d'hydrogène pour leur identification, voire de déterminer peut-être une autre signature qui leur est propre (e.g., le lithium).


Conclusions et perspectives

Cette thèse s'inscrit dans une volonté de mieux comprendre les processus géologiques passés à la surface de Mars à travers l'étude des enregistrements sédimentaires par l'instrument ChemCam. Ces derniers peuvent préserver des phases d'altération qui constituent des marqueurs géochimiques des conditions paléo-environnementales lors de leur formation. Si les données orbitales ont grandement amélioré nos connaissances sur la nature et la distribution de ces phases secondaires à grande échelle, les études *in situ* à plus fine résolution sont nécessaires pour compléter l'éventail des observations qui, combinées aux études de laboratoire, permettront de déchiffrer les informations mémorisées dans les roches. L'instrument ChemCam embarqué à bord du rover Curiosity offre un moyen inédit de caractériser les minéraux d'altération présents dans les enregistrements géologiques du cratère *Gale*, ainsi que d'étudier les processus responsables de leur formation.

ChemCam est le premier instrument LIBS spatialisé et cette technique analytique est d'une manière générale relativement jeune. L'interprétation des données de cet instrument nécessite souvent en amont des expérimentations de laboratoire, que ce soit dans une optique de quantification des données, ou simplement pour comprendre les paramètres qui contrôlent la mesure. Les travaux menés au cours de cette thèse dans les milieux granulaires et les roches sédimentaires de *Vera Rubin* ont nécessité cette approche. Ces expériences de laboratoire ont été réalisées avec une réplique de ChemCam couplée à une enceinte martienne qui offre la possibilité de reproduire au mieux les conditions de surface (pression et composition).

Ces travaux ont permis de mettre en évidence la sensibilité de la mesure LIBS aux types de mélanges de grains dans les sols, en particulier lors de la présence de vernis d'altération à la surface des particules. Ce résultat illustre la nécessité de bien définir les facteurs clés à la source du signal afin de permettre une interprétation rigoureuse des données de ChemCam. Si nos résultats seront utiles pour interpréter les données de cet instrument, ils peuvent également s'appliquer plus largement que le contexte martien, et être extrapolés d'une manière générale à toutes les analyses LIBS dans la limite des paramètres propres à nos conditions expérimentales (e.g., taille du faisceau ou puissance de l'onde de choc). Bien que nos expériences soient des analogues simplifiés des sols et qu'il puisse être parfois difficile de les transposer simplement aux milieux granulaires martiens, certaines grandes lignes ressortent de cette étude. En particulier, nous confirmons que la dispersion tir-à-tir d'un sol hétérogène est susceptible de renseigner sur la granulométrie des particules pour des mélanges mécaniques. Ensuite, nos expériences révèlent que la méthode LIBS est très sensible aux types de mélanges dans les sols, et que la partie superficielle des grains domine complètement la chimie mesurée par ChemCam, pour l'ensemble des tirs

 $[\]leftarrow \text{Illustration}: \text{mosaïque d'images Mastcam acquises par l'instrument durant le sol 2265 (couleurs corrigées) dans les terrains de Glen Torridon. NASA/JPL-Caltech/MSSS$

pour les grains les plus fins ($<\sim 500 \ \mu$ m), pour les premiers tirs seulement dans les grains les plus grossiers ($>\sim 500 \ \mu$ m). Enfin, nous montrons que le signal d'hydrogène est susceptible d'être un marqueur géochimique efficace des phases d'altération.

L'application martienne de nos observations permet d'aboutir à deux résultats principaux :

- tout d'abord, nous avons mis en évidence que la poussière éolienne et la composante amorphe des sols ne constituaient pas un vernis à la surface de tous les grains de *Rocknest*. En identifiant des particules possédant un signal d'hydrogène plus important que la poussière, nous montrons également que les phases hydratées amorphes des sols ne sont pas, ou du moins pas totalement, portées par celle-ci, en accord avec les résultats de Meslin *et al.* (2013) et Lasue *et al.* (2018).
- à *Rocknest*, en combinant le signal du soufre avec celui de l'hydrogène, nous mettons en évidence la présence de sulfates de magnésium amorphes, qui contribueraient de façon majoritaire à l'hydratation des sols.

La sensibilité de ChemCam à l'hydrogène constitue sûrement l'un de ses atouts principaux (et des instruments LIBS en général) par rapport aux autres instruments géochimiques du rover pour étudier les produits d'altération. La sensibilité au signal d'hydrogène de cet instrument et sa capacité à mettre en évidence des tendances de composition chimique tir-à-tir en font une méthode efficace pour contraindre la nature des phases porteuses de l'hydratation. Si la quantification de cet élément dans les sols est encore aujourd'hui incomplète et constitue sûrement un axe de recherche futur prioritaire pour déterminer précisément la minéralogie des phases en présence, son utilisation de manière relative apporte déjà des contraintes fortes.

Nous supposons que ces sulfates pourraient être, totalement ou en partie, le résultat d'une altération acide à faible ratio fluide/roche d'olivines magnésiennes tel qu'observé dans des expériences de laboratoire (e.g., Tosca *et al.*, 2004), et leur nature amorphe pourrait être subséquente à leur déshydratation par exemple. Une caractérisation complète de l'ensemble de la séquence paragénétique des phases d'altération présentes dans les sols martiens est cependant nécessaire pour comprendre leur formation et leur évolution car en complément des oxydes de fer, d'autres produits secondaires anhydres pourraient exister.

Des études comparatives avec les futures observations des instruments LIBS SuperCam (Wiens et al., 2017) et MarsCoDe (Ren et al., 2018) dans les sols du cratère Jezero et d'Utopia Planitia seront importantes. L'observation de corrélations similaires entre l'hydrogène, le magnésium et le soufre permettrait de mettre en évidence la présence de ces sulfates sur des sites situés à quelques milliers de kilomètres, et soutiendrait alors l'hypothèse d'un processus généralisé à grande échelle. En complément d'analyses chimiques, bien que le champ de vue soit plus de ~ 2 fois supérieur à la zone illuminée par le faisceau LIBS (Wiens et al., 2017), les capacités d'analyses infrarouge et Raman de l'instrument SuperCam (mission Mars2020) sont susceptibles d'apporter des informations sur la présence et la nature des sulfates de magnésium suivant le degré d'amorphisation (e.g., Bonello et al., 2005; Wang et al., 2006a), bien que des effets de matrice, de mélanges et de dilution du signal puissent exister également pour ces techniques. Elles permettraient peut-être de nous renseigner sur le niveau d'hydratation de ces phases, indispensable pour estimer la masse qu'elles représentent dans les sols. L'instrument μ -Raman et de fluorescence Sherloc (Beegle et Bhartia, 2016) serait peut être plus susceptible de s'affranchir des effets de mélanges en analysant les particules avec une résolution plus fine (<100 μ m; Martin et al., 2020). Finalement, le spectromètre à rayons X PIXL aura également la capacité de cartographier des échantillons en 2 dimensions avec une résolution d'analyse de $\sim 120 \ \mu m$ (Allwood et al., 2016). Il permettra peut-être d'apporter des contraintes supplémentaires sur les types de mélanges dans les sols, sur la taille des particules de ces mélanges, ainsi que sur la nature des phases en présence (et notamment les espèces soufrées). Si le diamètre du faisceau d'analyse de cet instrument est plus fin que celui de SuperCam, cette méthode ne sera cependant pas la plus adéquate pour étudier la composition chimique de vernis d'altération sur les grains, du fait de sa profondeur de pénétration importante, propre aux techniques de fluorescence X. L'instrument SuperCam aura donc son rôle à jouer.

Si nous avons montré que le signal d'hydrogène permettait de caractériser les phases d'altération hydratées dans les sols, son utilisation dans les roches sédimentaires, couplée à l'indice d'altération chimique CIA, ne permet pas de mettre en évidence de manière stricte la présence de smectites hydratées. La dispersion tir-à-tir des données ChemCam montre une certain cohérence entre ces deux critères. Ce résultat est encourageant mais nécessiterait des études complémentaires plus approfondies.

Si les capacités d'analyse μ -Raman de Sherloc (Beegle et Bhartia, 2016) et Raman-IR de SuperCam (Wiens *et al.*, 2017) à bord de Perseverance sont susceptibles d'apporter de nouvelles contraintes sur les argiles, aucun instrument DRX n'est présent. Par conséquent, l'élaboration d'une technique d'identification et de caractérisation des argiles avec ChemCam serait bénéfique pour les futurs instruments LIBS martiens (Perseverance et MarsCoDe). Définir une telle méthode constitue effectivement l'une des problématiques importantes à résoudre dans les futures études. Cela permettrait de caractériser plus finement la chimie de ces phases, et notamment leur hydratation, qui pourrait être importante d'après nos résultats préliminaires. Cette caractérisation pourrait se faire *via* l'extension du jeu de données utilisé à l'ensemble de roches sédimentaires de *Murray* par notre méthode, et *via* des études complémentaires d'analogues de laboratoire.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont également mis en évidence le manque de sensibilité de la méthode de quantification actuelle MOC des données ChemCam (Wiens *et al.*, 2013; Clegg *et al.*, 2017) pour de légères variations en fer dans les roches de *Gale*. Ce résultat illustre la nécessité d'étendre autant que possible la diversité chimique des échantillons de la base de calibration. Cette représentativité partielle est probablement le principal problème à ce manque de dynamique de quantification, et les méthodes ICA et PLS ne semblent pas elles-mêmes directement en cause. En effet, la méthode PLS combinée à notre jeu d'échantillons étendu aboutit aux mêmes résultats (Ann Ollila, communication personnelle) en observant des enrichissements en fer dans les mêmes cibles martiennes.

La méthode de quantification du fer développée durant cette thèse permet d'identifier de manière plus fine des variations de concentration dans les roches, ainsi que de quantifier plus précisément des cibles à très hautes abondances en fer (météorites, oxydes de fer). Cependant, le nouveau jeu d'échantillons de référence pourrait encore être étendu et amélioré, et en particulier pour pallier le manque d'hétérogénéité de la matrice basaltique utilisée pour des concentrations supérieures à ~ 20 wt.%. Diversifier ces matrices, par exemple avec les analogues MGS-1 (Cannon *et al.*, 2019), le simulant martien Mojave (Peters *et al.*, 2008) ou le BHVO-2 (Wilson, 1997) dopé en oxydes et autres phases riches en fer, constituerait une évolution de la technique intéressante et permettrait son application avec une meilleure confiance pour divers terrains de *Gale*.

Le développement de notre nouvelle méthode de quantification du fer a permis de mieux contraindre l'histoire géologique de la ride *Vera Rubin* et les processus responsables de l'évolution de ces sédiments. Les données récoltées par Curiosity ont permis de confirmer la présence importante d'hématite, d'obtenir une vérité terrain, et de mieux contraindre les évènements à l'origine de la ride, inaccessibles par les observations orbitales seules. Nos résultats sur les données ChemCam confirment que la partie basale de la ride (*Pettegrove Point*), zone où la plus forte concentration en hématite a été enregistrée par le rover (Rampe *et al.*, 2020b), ne correspond pas à un site où du fer d'origine exogène s'est accumulé. L'hématite s'est ainsi formée sur place par altération de phases précurseurs riches en fer (e.g., oxydes de fer amorphes ou phyllosilicates). L'instrument APXS aboutit à la même conclusion dans ses résultats (Thompson *et al.*, 2020). Cependant, nos observations mettent en lumière une plus forte variabilité en fer dans la partie supérieure de la ride (*Jura*), ainsi que des enrichissements en fer localisés dans l'espace.

Ces zones ne sont pas conformes à la stratification, ce qui implique une origine diagénétique. Au vu du caractère sensible de cet élément aux conditions redox, qui contrôlent sa mobilité dans un fluide, la présence de fer sous forme réduite Fe^{2+} , suivie de son oxydation sous forme Fe^{3+} , permet d'expliquer le mieux ces enrichissements. Un fluide aux propriétés réductrices à l'origine de cette mobilité est préféré à un fluide anoxique qui altère uniquement des phases déjà sous formes réduites. Cette hypothèse est favorisée par analogie avec le processus responsable de la formation des nodules d'oxydes de fer dans les veines de sulfate (L'Haridon *et al.*, 2020) dont nous avons mieux contraint la chimie. Pour ces derniers, la présence de fluides réducteurs est en effet indispensable. Notre scénario est également compatible avec la distribution du manganèse (également sensible aux conditions redox) qui montre une cohérence avec celle du fer, et qui suppose une mobilité induite par un processus commun. Finalement, nos résultats montrent que si le fer est mobilisé à petite échelle avec la formation des nodules d'oxydes de fer, ce même processus existe également à l'échelle de la ride entière.

La présence de tels fluides diagénétiques impliquerait une relativement longue période de temps durant l'Hespérien pendant laquelle de l'eau liquide était présente en sub-surface dans le cratère *Gale*, ce qui renforce l'idée d'une planète habitable par le passé sur un pan important de son histoire.

Finalement, nos résultats montrent que pour étudier des processus impliquant des épisodes d'altération aqueux de sédiments, les observations orbitales d'unités riches en oxydes de fer pourraient constituer des sites à privilégier dans le cadre des futures missions *in situ* d'exploration de Mars.

Bibliographie

- ABBEY, W., ANDERSON, R., BEEGLE, L., PETERS, G., MOROOKIAN, J. M., BIESIADECKI, J., CARSTEN, J., COLLINS, C., DAVIS, K., KINNETT, R. et al. (2020). A look back, part ii : The drilling campaign of the curiosity rover during the mars science laboratory's second and third martian years. *Icarus*, page 113885.
- ACHILLES, C., DOWNS, R. T., MING, D., RAMPE, E., MORRIS, R., TREIMAN, A., MORRISON, S., BLAKE, D., VANIMAN, D., EWING, R. et al. (2017). Mineralogy of an active eolian sediment from the namib dune, gale crater, mars. Journal of Geophysical Research : Planets, 122(11):2344–2361.
- ACHILLES, C., RAMPE, E., DOWNS, R., BRISTOW, T., MING, D., MORRIS, R., VANIMAN, D., BLAKE, D., YEN, A., MCADAM, A. et al. (2020). Evidence for multiple diagenetic episodes in ancient fluvial-lacustrine sedimentary rocks in gale crater, mars. *Journal of Geophysical Research : Planets*, page e2019JE006295.
- AIDE, M. (2005). Elemental composition of soil nodules from two alfisols on an alluvial terrace in missouri. Soil science, 170(12):1022–1033.
- ALLEN, C. C., GOODING, J. L., JERCINOVIC, M. et KEIL, K. (1981). Altered basaltic glass : A terrestrial analog to the soil of mars. *Icarus*, 45(2):347–369.
- ALLEN, C. C., JAGER, K. M., MORRIS, R. V., LINDSTROM, D. J., LINDSTROM, M. M. et LOCKWOOD, J. P. (1998). Jsc mars-1 : a martian soil simulant. In Space 98, pages 469–476.
- ALLWOOD, A., WADE, L. et HUROWITZ, J. (2016). Pixl investigation on the mars 2020 rover. LPICo, 1980:4138.
- AMUNDSON, R., EWING, S., DIETRICH, W., SUTTER, B., OWEN, J., CHADWICK, O., NISHIIZUMI, K., WALVOORD, M. et MCKAY, C. (2008). On the in situ aqueous alteration of soils on mars. *Geochimica et Cosmochimica* Acta, 72(15):3845–3864.
- ANDERSON, D., EHLMANN, B., FORNI, O., CLEGG, S., COUSIN, A., THOMAS, N., LASUE, J., DELAPP, D., MCINROY, R., GASNAULT, O. et al. (2017a). Characterization of libs emission lines for the identification of chlorides, carbonates, and sulfates in salt/basalt mixtures for the application to msl chemcam data. Journal of Geophysical Research : Planets, 122(4):744–770.
- ANDERSON, R. B. et BELL, J. (2010). Geologic mapping and characterization of gale crater and implications for its potential as a mars science laboratory landing site. Mars the international journal of Mars science and exploration, pages 76–128.
- ANDERSON, R. B., CLEGG, S. M., FRYDENVANG, J., WIENS, R. C., MCLENNAN, S., MORRIS, R. V., EHLMANN, B. et DYAR, M. D. (2017b). Improved accuracy in quantitative laser-induced breakdown spectroscopy using sub-models. Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 129:49–57.
- ANDERSON, R. C., JANDURA, L., OKON, A., SUNSHINE, D., ROUMELIOTIS, C., BEEGLE, L., HUROWITZ, J., KEN-NEDY, B., LIMONADI, D., MCCLOSKEY, S. et al. (2012). Collecting samples in gale crater, mars; an overview of the mars science laboratory sample acquisition, sample processing and handling system. Space science reviews, 170(1-4):57–75.
- ANZANO, J. M., VILLORIA, M. A., RUÍZ-MEDINA, A. et LASHERAS, R. J. (2006). Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative spectrochemical analysis of geological materials : Effects of the matrix and simultaneous determination. Analytica chimica acta, 575(2):230–235.
- ARCHER, P. D., FRANZ, H. B., SUTTER, B., AREVALO JR, R. D., COLL, P., EIGENBRODE, J. L., GLAVIN, D. P., JONES, J. J., LESHIN, L. A., MAHAFFY, P. R. et al. (2014). Abundances and implications of volatile-bearing species from evolved gas analysis of the rocknest aeolian deposit, gale crater, mars. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 119(1):237–254.
- ARVIDSON, R. E., GOODING, J. L. et MOORE, H. J. (1989). The martian surface as imaged, sampled, and analyzed by the viking landers. *Reviews of Geophysics*, 27(1):39–60.

- ARVIDSON, R. E., SQUYRES, S. W., ANDERSON, R. C., BELL, J. F., BLANEY, D., BRUECKNER, J., CABROL, N. A., CALVIN, W. M., CARR, M. H., CHRISTENSEN, P. R. *et al.* (2006). Overview of the spirit mars exploration rover mission to gusev crater : Landing site to backstay rock in the columbia hills. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 111(E2).
- BADAUT, D., DECARREAU, A. et BESSON, G. (1992). Ferripyrophyllite and related fe 3+-rich 2 : 1 clays in recent deposits of atlantis ii deep, red sea. *Clay Minerals*, 27(2):227–244.
- BAKER, M. M., LAPOTRE, M. G., MINITTI, M. E., NEWMAN, C. E., SULLIVAN, R., WEITZ, C. M., RUBIN, D. M., VASAVADA, A. R., BRIDGES, N. T. et LEWIS, K. W. (2018). The bagnold dunes in southern summer : Active sediment transport on mars observed by the curiosity rover. *Geophysical Research Letters*, 45(17):8853–8863.
- BANDFIELD, J. L. (2002). Global mineral distributions on mars. Journal of Geophysical Research : Planets, 107(E6):9–1.
- BANDFIELD, J. L., HAMILTON, V. E. et CHRISTENSEN, P. R. (2000). A global view of martian surface compositions from mgs-tes. *Science*, 287(5458):1626–1630.
- BANHAM, S. G., GUPTA, S., RUBIN, D. M., WATKINS, J. A., SUMNER, D. Y., EDGETT, K. S., GROTZINGER, J. P., LEWIS, K. W., EDGAR, L. A., STACK-MORGAN, K. M. et al. (2018). Ancient martian aeolian processes and palaeomorphology reconstructed from the stimson formation on the lower slope of aeolis mons, gale crater, mars. Sedimentology, 65(4):993–1042.
- BANIN, A., HAN, F., KAN, I. et CICELSKY, A. (1997). Acidic volatiles and the mars soil. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 102(E6):13341–13356.
- BARNHART, C. J., HOWARD, A. D. et MOORE, J. M. (2009). Long-term precipitation and late-stage valley network formation : Landform simulations of parana basin, mars. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 114(E1).
- BARRÓN, V. et TORRENT, J. (2002). Evidence for a simple pathway to maghemite in earth and mars soils. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66(15):2801–2806.
- BECK, P., POMMEROL, A., ZANDA, B., REMUSAT, L., LORAND, J., GÖPEL, C., HEWINS, R., PONT, S., LEWIN, E., QUIRICO, E. et al. (2015). A noachian source region for the "black beauty" meteorite, and a source lithology for mars surface hydrated dust? *Earth and planetary science letters*, 427:104–111.
- BEEGLE, L. et BHARTIA, R. (2016). Sherloc : an investigation for mars 2020. EGUGA, pages EPSC2016-11215.
- BEITLER, B., PARRY, W. et CHAN, M. A. (2005). Fingerprints of fluid flow : Chemical diagenetic history of the jurassic navajo sandstone, southern utah, usa. *Journal of Sedimentary Research*, 75(4):547–561.
- BELGACEM, I. (2016). Etude des effets de matrice physique avec la technique du libs, avec application aux sols de mars. Mémoire de D.E.A.
- BENNETT, K., RIVERA-HERNANDEZ, F., TINKER, C., HORGAN, B., FEY, D., EDWARDS, C. et WILLIAMS, A. (2020). Extensive diagenesis revealed by fine-scale features at vera rubin ridge, gale crater. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 125(8).
- BENSON, T. R., COBLE, M. A., RYTUBA, J. J. et MAHOOD, G. A. (2017). Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to li deposits in caldera basins. *Nature communications*, 8(1):1–9.
- BERGER, G., MEUNIER, A. et BEAUFORT, D. (2014). Clay mineral formation on mars : Chemical constraints and possible contribution of basalt out-gassing. *Planetary and Space Science*, 95:25–32.
- BERGER, G., TOPLIS, M. J., TREGUIER, E., D'USTON, C. et PINET, P. (2009). Evidence in favor of small amounts of ephemeral and transient water during alteration at meridiani planum, mars. *American Mineralogist*, 94(8-9):1279–1282.
- BERGER, J. A., SCHMIDT, M. E., GELLERT, R., CAMPBELL, J. L., KING, P. L., FLEMMING, R. L., MING, D. W., CLARK, B. C., PRADLER, I., VANBOMMEL, S. J. et al. (2016). A global mars dust composition refined by the alpha-particle x-ray spectrometer in gale crater. *Geophysical Research Letters*, 43(1):67–75.
- BIBRING, J.-P., ARVIDSON, R., GENDRIN, A., GONDET, B., LANGEVIN, Y., LE MOUELIC, S., MANGOLD, N., MOR-RIS, R., MUSTARD, J., POULET, F. et al. (2007). Coupled ferric oxides and sulfates on the martian surface. *Science*, 317(5842):1206–1210.
- BIBRING, J.-P., LANGEVIN, Y., GENDRIN, A., GONDET, B., POULET, F., BERTHÉ, M., SOUFFLOT, A., ARVIDSON, R., MANGOLD, N., MUSTARD, J. et al. (2005). Mars surface diversity as revealed by the omega/mars express observations. Science, 307(5715):1576–1581.

- BIBRING, J.-P., LANGEVIN, Y., MUSTARD, J. F., POULET, F., ARVIDSON, R., GENDRIN, A., GONDET, B., MAN-GOLD, N., PINET, P., FORGET, F. et al. (2006). Global mineralogical and aqueous mars history derived from omega/mars express data. science, 312(5772):400–404.
- BINNS, R. (1967). Stony meteorites bearing maskelynite. Nature, 213(5081):1111-1112.
- BISH, D. L., BLAKE, D., VANIMAN, D., CHIPERA, S., MORRIS, R., MING, D., TREIMAN, A., SARRAZIN, P., MOR-RISON, S., DOWNS, R. T. et al. (2013). X-ray diffraction results from mars science laboratory : Mineralogy of rocknest at gale crater. science, 341(6153):1238932.
- BISHOP, J. L., GATES, W. P., MAKAREWICZ, H. D., MCKEOWN, N. K. et HIROI, T. (2011). Reflectance spectroscopy of beidellites and their importance for mars. *Clays and Clay Minerals*, 59(4):378–399.
- BJØRLYKKE, K., NEDKVITNE, T., RAMM, M. et SAIGAL, G. C. (1992). Diagenetic processes in the brent group (middle jurassic) reservoirs of the north sea : an overview. *Geological Society, London, Special Publications*, 61(1):263–287.
- BLACIC, J., PETTIT, D., CREMERS, D. et ROESSLER, N. (1992). Laser-induced breakdown spectroscopy for remote elemental analysis of planetary surfaces. *ssr*, pages 15–20.
- BLAKE, D., VANIMAN, D., ACHILLES, C., ANDERSON, R., BISH, D., BRISTOW, T., CHEN, C., CHIPERA, S., CRISP, J., DES MARAIS, D. et al. (2012). Characterization and calibration of the chemin mineralogical instrument on mars science laboratory. Space Science Reviews, 170(1-4):341–399.
- BLAKE, D. F., MORRIS, R. V., KOCUREK, G., MORRISON, S., DOWNS, R. T., BISH, D., MING, D., EDGETT, K., RUBIN, D., GOETZ, W. et al. (2013). Curiosity at gale crater, mars : Characterization and analysis of the rocknest sand shadow. *Science*, 341(6153):1239505.
- BLAND, P. et SMITH, T. (2000). Meteorite accumulations on mars. Icarus, 144(1):21-26.
- BLANEY, D. L., WIENS, R. C., MAURICE, S., CLEGG, S., ANDERSON, R., KAH, L., LE MOUÉLIC, S., OLLILA, A., BRIDGES, N., TOKAR, R. et al. (2014). Chemistry and texture of the rocks at rocknest, gale crater : Evidence for sedimentary origin and diagenetic alteration. Journal of Geophysical Research : Planets, 119(9):2109–2131.
- BOLES, J. R. (1984). Secondary porosity reactions in the stevens sandstone, san joaquin valley, california : Part 2. aspects of porosity modification.
- BONELLO, G., BERTHET, P. et D'HENDECOURT, L. (2005). Identification of magnesium sulfate hydration state derived from nir reflectance spectroscopy. *LPI*, page 1996.
- BORISOV, O. V., MAO, X. et RUSSO, R. E. (2000). Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* : *Atomic Spectroscopy*, 55(11):1693–1704.
- BORLINA, C. S., EHLMANN, B. L. et KITE, E. S. (2015). Modeling the thermal and physical evolution of mount sharp's sedimentary rocks, gale crater, mars : Implications for diagenesis on the msl curiosity rover traverse. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 120(8):1396–1414.
- BOULEY, S., CRADDOCK, R. A., MANGOLD, N. et ANSAN, V. (2010). Characterization of fluvial activity in parana valles using different age-dating techniques. *Icarus*, 207(2):686–698.
- BOULEY, S., KEANE, J. T., BARATOUX, D., LANGLAIS, B., MATSUYAMA, I., COSTARD, F., HEWINS, R., PAYRÉ, V., SAUTTER, V., SÉJOURNÉ, A. et al. (2020). A thick crustal block revealed by reconstructions of early mars highlands. Nature Geoscience, 13(2):105–109.
- BOWEN, B. B., BENISON, K. C., OBOH-IKUENOBE, F., STORY, S. et MORMILE, M. R. (2008). Active hematite concretion formation in modern acid saline lake sediments, lake brown, western australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 268(1-2):52–63.
- BOYNTON, W. V., TAYLOR, G., EVANS, L. G., REEDY, R., STARR, R., JANES, D., KERRY, K., DRAKE, D., KIM, K., WILLIAMS, R. et al. (2007). Concentration of h, si, cl, k, fe, and th in the low-and mid-latitude regions of mars. Journal of Geophysical Research : Planets, 112(E12).
- BOYNTON, W. V., TAYLOR, G. J., KARUNATILLAKE, S., REEDY, R. C. et KELLER, J. M. (2008). *Elemental abundances determined via the Mars Odyssey GRS*, page 103–124. Cambridge Planetary Science. Cambridge University Press.
- BRIDGES, J. C., CATLING, D., SAXTON, J., SWINDLE, T., LYON, I. et GRADY, M. (2001). Alteration assemblages in martian meteorites : Implications for near-surface processes. *Space Science Reviews*, 96(1-4):365–392.

- BRIMHALL, G. H. et DIETRICH, W. E. (1987). Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems : results on weathering and pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3):567–587.
- BRISTOW, T. F., BISH, D. L., VANIMAN, D. T., MORRIS, R. V., BLAKE, D. F., GROTZINGER, J. P., RAMPE, E. B., CRISP, J. A., ACHILLES, C. N., MING, D. W. et al. (2015). The origin and implications of clay minerals from yellowknife bay, gale crater, mars. *American Mineralogist*, 100(4):824–836.
- BRISTOW, T. F., RAMPE, E. B., ACHILLES, C. N., BLAKE, D. F., CHIPERA, S. J., CRAIG, P., CRISP, J. A., DES MARAIS, D. J., DOWNS, R. T., GELLERT, R. *et al.* (2018). Clay mineral diversity and abundance in sedimentary rocks of gale crater, mars. *Science advances*, 4(6):eaar3330.
- BRÜCKNER, J., DREIBUS, G., RIEDER, R. et WÄNKE, H. (2003). Refined data of alpha proton x-ray spectrometer analyses of soils and rocks at the mars pathfinder site : Implications for surface chemistry. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 108(E12).
- BUNCH, T., KEIL, K. et OLSEN, E. (1970). Mineralogy and petrology of silicate inclusions in iron meteorites. Contributions to Mineralogy and Petrology, 25(4):297–340.
- BURNS, R. G. et FISHER, D. S. (1990). Iron-sulfur mineralogy of mars : Magmatic evolution and chemical weathering products. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 95(B9):14415–14421.
- BURNS, R. G. et FISHER, D. S. (1993). Rates of oxidative weathering on the surface of mars. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 98(E2):3365–3372.
- CAI, S., TANG, Y., WANG, F., XIONG, Y., SUN, X. et MING, X. (2020). Investigation of the multi-elemental self-absorption mechanism and experimental optimization in laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(5):912–926.
- CALEF, F. et PARKER, T. (2016). Msl gale merged orthophoto mosaic, pds annex. US Geological Survey.
- CAMPBELL, J. L., LEE, M., JONES, B., ANDRUSHENKO, S., HOLMES, N., MAXWELL, J. et TAYLOR, S. (2009). A fundamental parameters approach to calibration of the mars exploration rover alpha particle x-ray spectrometer. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 114(E4).
- CAMPBELL, J. L., PERRETT, G. M., GELLERT, R., ANDRUSHENKO, S. M., BOYD, N. I., MAXWELL, J. A., KING, P. L. et Schofield, C. D. (2012). Calibration of the mars science laboratory alpha particle x-ray spectrometer. *Space Science Reviews*, 170(1-4):319–340.
- CANNON, K. M., BRITT, D. T., SMITH, T. M., FRITSCHE, R. F. et BATCHELDOR, D. (2019). Mars global simulant mgs-1 : A rocknest-based open standard for basaltic martian regolith simulants. *Icarus*, 317:470–478.
- CARDOSO, J.-F. (1997). Infomax and maximum likelihood for blind source separation. *IEEE Signal processing letters*, 4(4):112–114.
- CARDOSO, J.-F. et SOULOUMIAC, A. (1993). Blind beamforming for non-gaussian signals. In IEE proceedings F (radar and signal processing), volume 140, pages 362–370. IET.
- CARR, M. H. (1973). Volcanism on mars. Journal of Geophysical Research, 78(20):4049-4062.
- CARR, M. H. (1996). Water on early mars. In Ciba Foundation Symposium, pages 249–267. Wiley Online Library.
- CARR, M. H. et HEAD, J. W. (2010). Geologic history of mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 294(3-4):185–203.
- CARTER, J. et POULET, F. (2013). Ancient plutonic processes on mars inferred from the detection of possible anorthositic terrains. *Nature Geoscience*, 6(12):1008–1012.
- CARTER, J., VIVIANO-BECK, C., LOIZEAU, D., BISHOP, J. et LE DEIT, L. (2015). Orbital detection and implications of akaganeite on mars. *Icarus*, 253:296–310.
- CASWELL, T. E. et MILLIKEN, R. E. (2017). Evidence for hydraulic fracturing at gale crater, mars : Implications for burial depth of the yellowknife bay formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 468:72–84.
- CATLING, D. C. et MOORE, J. M. (2003). The nature of coarse-grained crystalline hematite and its implications for the early environment of mars. *Icarus*, 165(2):277–300.
- CERTINI, G., KARUNATILLAKE, S., ZHAO, Y.-Y. S., MESLIN, P.-Y., COUSIN, A., HOOD, D. R. et SCALENGHE, R. (2020). Disambiguating the soils of mars. *Planetary and Space Science*, page 104922.

- CHADWICK, O. A., GAVENDA, R. T., KELLY, E. F., ZIEGLER, K., OLSON, C. G., ELLIOTT, W. C. et HENDRICKS, D. M. (2003). The impact of climate on the biogeochemical functioning of volcanic soils. *Chemical Geology*, 202(3-4):195–223.
- CHAN, M. A., BEITLER, B., PARRY, W., ORMÖ, J. et KOMATSU, G. (2004). A possible terrestrial analogue for haematite concretions on mars. *Nature*, 429(6993):731–734.
- CHAN, M. A., BOWEN, B. B., PARRY, W. et ORMÖ, J. (2005). Red rock and red planet diagenesis. GSA today, 15:4–10.
- CHAN, M. A., PARRY, W. et BOWMAN, J. (2000). Diagenetic hematite and manganese oxides and fault-related fluid flow in jurassic sandstones, southeastern utah. *AAPG bulletin*, 84(9):1281–1310.
- CHANGELA, H. et BRIDGES, J. (2010). Alteration assemblages in the nakhlites : Variation with depth on mars. Meteoritics & Planetary Science, 45(12):1847–1867.
- CHEVRIER, V. et MATHÉ, P. (2007). Mineralogy and evolution of the surface of mars : a review. *Planetary and Space Science*, 55(3):289–314.
- CHEVRIER, V., MATHÉ, P.-E., ROCHETTE, P., GRAUBY, O., BOURRIE, G. et TROLARD, F. (2006). Iron weathering products in a co2+(h2o or h2o2) atmosphere : Implications for weathering processes on the surface of mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16):4295–4317.
- CHEVRIER, V., POULET, F. et BIBRING, J.-P. (2007). Early geochemical environment of mars as determined from thermodynamics of phyllosilicates. *Nature*, 448(7149):60–63.
- CHEVRIER, V., ROCHETTE, P., MATHÉ, P.-E. et GRAUBY, O. (2004). Weathering of iron-rich phases in simulated martian atmospheres. *Geology*, 32(12):1033–1036.
- CHIDE, B., MAURICE, S., MURDOCH, N., LASUE, J., BOUSQUET, B., JACOB, X., COUSIN, A., FORNI, O., GASNAULT, O., MESLIN, P.-Y. et al. (2019). Listening to laser sparks : a link between laser-induced breakdown spectroscopy, acoustic measurements and crater morphology. Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 153:50–60.
- CHILDS, C., DOWNES, C. et WELLS, N. (1982). Hydrous iron oxide minerals with short range order deposited in a spring/stream system, tongariro national park, new zealand. *Soil Research*, 20(2):119–129.
- CHIPERA, S. J. et VANIMAN, D. T. (2007). Experimental stability of magnesium sulfate hydrates that may be present on mars. *Geochimica et cosmochimica acta*, 71(1):241–250.
- CHRISTENSEN, P., BANDFIELD, J. L., SMITH, M. D., HAMILTON, V. E. et CLARK, R. N. (2000). Identification of a basaltic component on the martian surface from thermal emission spectrometer data. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 105(E4):9609–9621.
- CHRISTENSEN, P., MCSWEEN, H., BANDFIELD, J., RUFF, S., ROGERS, A., HAMILTON, V., GORELICK, N., WYATT, M., JAKOSKY, B., KIEFFER, H. et al. (2005). Evidence for magmatic evolution and diversity on mars from infrared observations. Nature, 436(7050):504–509.
- CHRISTENSEN, P., MORRIS, R., LANE, M., BANDFIELD, J. L. et MALIN, M. (2001). Global mapping of martian hematite mineral deposits : Remnants of water-driven processes on early mars. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 106(E10):23873–23885.
- CIUCCI, A., CORSI, M., PALLESCHI, V., RASTELLI, S., SALVETTI, A. et TOGNONI, E. (1999). New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 53(8):960–964.
- CLANCY, R., SANDOR, B. et MORIARTY-SCHIEVEN, G. (2004). A measurement of the 362 ghz absorption line of mars atmospheric h2o2. *Icarus*, 168(1):116–121.
- CLARK, B. C. (1993). Geochemical components in martian soil. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 57(19):4575–4581.
- CLARK, B. C., BAIRD, A., ROSE, H. J., TOULMIN, P., CHRISTIAN, R. P., KELLIHER, W. C., CASTRO, A. J., ROWE, C. D., KEIL, K. et HUSS, G. R. (1977). The viking x ray fluorescence experiment : Analytical methods and early results. *Journal of Geophysical Research*, 82(28):4577–4594.
- CLARK, B. C., MORRIS, R., MCLENNAN, S., GELLERT, R., JOLLIFF, B., KNOLL, A., SQUYRES, S., LOWENSTEIN, T., MING, D., TOSCA, N. et al. (2005). Chemistry and mineralogy of outcrops at meridiani planum. Earth and Planetary Science Letters, 240(1):73–94.

- CLEGG, S. M., ANDERSON, R., RAPIN, W., EHLMANN, B., ANDERSON, D., THOMAS, N., GASDA, P., FRYDENVANG, J., FORNI, O., NEWSOM, H. et al. (2018). Chemcam sulfur quantitative analysis and interpretation. In Lunar and Planetary Science Conference, volume 49.
- CLEGG, S. M., ANDERSON, R., RAPIN, W., EHLMANN, B., ANDERSON, D., THOMAS, N., GASDA, P., FRYDENVANG, J., FORNI, O., NEWSOM, H. et al. (2019). Chemcam sulfur quantitative analysis of the askival altered feldspathic cumulate target, gale crater, mars. In Lunar and Planetary Science Conference, volume 50.
- CLEGG, S. M., SKLUTE, E., DYAR, M. D., BAREFIELD, J. E. et WIENS, R. C. (2009). Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques. Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 64(1):79–88.
- CLEGG, S. M., WIENS, R., MISRA, A. K., SHARMA, S. K., LAMBERT, J., BENDER, S., NEWELL, R., NOWAK-LOVATO, K., SMREKAR, S., DYAR, M. D. et al. (2014). Planetary geochemical investigations using raman and laser-induced breakdown spectroscopy. Applied spectroscopy, 68(9):925–936.
- CLEGG, S. M., WIENS, R. C., ANDERSON, R., FORNI, O., FRYDENVANG, J., LASUE, J., COUSIN, A., PAYRE, V., BOUCHER, T., DYAR, M. D. et al. (2017). Recalibration of the mars science laboratory chemcam instrument with an expanded geochemical database. Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 129:64–85.
- COLAO, F., FANTONI, R., LAZIC, V. et PAOLINI, A. (2004). Libs application for analyses of martian crust analogues : search for the optimal experimental parameters in air and co 2 atmosphere. *Applied Physics A*, 79(1):143–152.
- COMON, P. (1990). Analyse en composantes indépendantes et identification aveugle. Traitement du signal, 7(5):435-450.
- CONNERNEY, J. E. P., ACUÑA, M. H., WASILEWSKI, P. J., NESS, N. F., RÈME, H., MAZELLE, C., VIGNES, D., LIN, R. P., MITCHELL, D. L. et CLOUTIER, P. A. (1999). Magnetic lineations in the ancient crust of mars. *Science*, 284(5415):794–798.
- CORNELL, R. M., POSNER, A. et QUIRK, J. (1974). Crystal morphology and the dissolution of goethite. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 36(9):1937–1946.
- CORNELL, R. M. et SCHWERTMANN, U. (2003). The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences and uses. John Wiley & Sons.
- COTTON, F. A., WILKINSON, G., MURILLO, C. A., BOCHMANN, M. et GRIMES, R. (1988). Advanced inorganic chemistry, volume 5. Wiley New York.
- COUSIN, A. (2012). LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) analysis for Martian exploration. Theses, Université Paul Sabatier - Toulouse III.
- COUSIN, A., DEHOUCK, E., MESLIN, P.-Y., FORNI, O., WILLIAMS, A. J., STEIN, N., GASNAULT, O., BRIDGES, N., EHLMANN, B., SCHRÖDER, S. *et al.* (2017a). Geochemistry of the bagnold dune field as observed by chemcam and comparison with other aeolian deposits at gale crater. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 122(10):2144–2162.
- COUSIN, A., MESLIN, P., WIENS, R., RAPIN, W., MANGOLD, N., FABRE, C., GASNAULT, O., FORNI, O., TOKAR, R., OLLILA, A. *et al.* (2015). Compositions of coarse and fine particles in martian soils at gale : A window into the production of soils. *Icarus*, 249:22–42.
- COUSIN, A., SAUTTER, V., PAYRÉ, V., FORNI, O., MANGOLD, N., GASNAULT, O., LE DEIT, L., JOHNSON, J., MAURICE, S., SALVATORE, M. et al. (2017b). Classification of igneous rocks analyzed by chemcam at gale crater, mars. *Icarus*, 288:265–283.
- CREMERS, D. A. et RADZIEMSKI, L. J. (1987). Laser plasmas for chemical analysis. In Laser Spectroscopy and Its Applications.
- CREMERS, D. A. et RADZIEMSKI, L. J. (2006). History and fundamentals of libs. Laser Induced Breakdown Spectroscopy : Fundamentals and Applications, pages 9–16.
- CREMERS, D. A. et RADZIEMSKI, L. J. (2013). Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. John Wiley & Sons.
- CRISTOFORETTI, G., DE GIACOMO, A., DELL'AGLIO, M., LEGNAIOLI, S., TOGNONI, E., PALLESCHI, V. et OME-NETTO, N. (2010). Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy : beyond the mcwhirter criterion. Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 65(1):86–95.
- CURRIE, L. A. (1968). Limits for qualitative detection and quantitative determination. application to radiochemistry. *Analytical chemistry*, 40(3):586–593.

- CURRIE, L. A. (1999). Detection and quantification limits : origins and historical overview. Analytica Chimica Acta, 391(2):127–134.
- DAVID, G., COUSIN, A., FORNI, O., MESLIN, P.-Y., DEHOUCK, E., MANGOLD, N., L'HARIDON, J., RAPIN, W., GASNAULT, O., JOHNSON, J. et al. (2020a). Analyses of high-iron sedimentary bedrock and diagenetic features observed with chemcam at vera rubin ridge, gale crater, mars : calibration and characterization. Journal of Geophysical Research : Planets, 125(8):e2019JE006314.
- DAVID, G., COUSIN, A., FORNI, O., MESLIN, P.-Y., DEHOUCK, E., MANGOLD, N., L'HARIDON, J., RAPIN, W., GASNAULT, O., JOHNSON, J. *et al.* (2020b). Libs laboratory spectra irap, doi.org/10.5281/zenodo.3772349. *Zenodo*.
- DAVID, G., COUSIN, A., FORNI, O., MESLIN, P.-Y., DEHOUCK, E., MANGOLD, N., L'HARIDON, J., RAPIN, W., GASNAULT, O., JOHNSON, J. et al. (2020c). Libs laboratory spectra lanl, doi.org/10.5281/zenodo.3902232. Zenodo.
- DAVILA, A. F., FAIRÉN, A. G., GAGO-DUPORT, L., STOKER, C., AMILS, R., BONACCORSI, R., ZAVALETA, J., LIM, D., SCHULZE-MAKUCH, D. et MCKAY, C. P. (2008). Subsurface formation of oxidants on mars and implications for the preservation of organic biosignatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1-2):456–463.
- DECARREAU, A., BADAUT, D. et BLANC, G. (1990). Origin and temperature formation of fe rich clays from atlantis ii deep deposits (red sea). an oxygen isotopic geochemistry approach. *ChGeo*, 84(1-4):363–364.
- DEHOUCK, E., CHEVRIER, V., GAUDIN, A., MANGOLD, N., MATHÉ, P.-E. et ROCHETTE, P. (2012). Evaluating the role of sulfide-weathering in the formation of sulfates or carbonates on mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 90:47–63.
- DEHOUCK, E., COUSIN, A., MANGOLD, N., FRYDENVANG, J., GASNAULT, O., DAVID, G., LASUE, J., MESLIN, P.-Y., RAPIN, W., GASDA, P. *et al.* (2020). Is the clay-bearing unit distinct in gale crater? geochemical diversity and open-system alteration revealed by msl and chemcam at glen torridon, mars. *LPI*, (2326):2770.
- DEHOUCK, E., DAVID, G., MESLIN, P., COUSIN, A., GASNAULT, O., FORNI, O., MAURICE, S. et WIENS, R. (2018). Independent characterization of the amorphous component of martian soils using chemcam libs data. *In Lunar* and Planetary Science Conference, volume 49.
- DEHOUCK, E., MCLENNAN, S. M., MESLIN, P.-Y. et COUSIN, A. (2014). Constraints on abundance, composition, and nature of x-ray amorphous components of soils and rocks at gale crater, mars. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 119(12):2640–2657.
- DEHOUCK, E., MCLENNAN, S. M., SKLUTE, E. C. et DYAR, M. D. (2017). Stability and fate of ferrihydrite during episodes of water/rock interactions on early mars : An experimental approach. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 122(2):358–382.
- DEQUAIRE, T., MESLIN, P.-Y., BECK, P., JABER, M., COUSIN, A., RAPIN, W., LASNE, J., GASNAULT, O., MAURICE, S., BUCH, A. et al. (2017). Analysis of carbon and nitrogen signatures with laser-induced breakdown spectroscopy; the quest for organics under mars-like conditions. Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 131:8–17.
- DESROUSSEAUX, A., DOUKHAN, J., FIENI, C., PERRON, C., JEANNOT, J., LAVIELLE, B., RENAUD, D., VAN DUYSEN, J., CAFFEE, M. et NISHIIZUMI, K. (1996). A new iron meteorite from france. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 31.
- DETALLE, V., GLORIEUX, Q., BRUDER, R. *et al.* (2007). La spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser (libs) : un nouvel outil analytique pour l'étude in situ de la peinture murale et des polychromies. *L'actualité chimique*, (312-313):98–104.
- DI ACHILLE, G. et HYNEK, B. M. (2010). Ancient ocean on mars supported by global distribution of deltas and valleys. *Nature Geoscience*, 3(7):459–463.
- DORN, R. I. et OBERLANDER, T. M. (1981). Microbial origin of desert varnish. Science, 213(4513):1245–1247.
- DROMART, G., LE DEIT, L., RAPIN, W., ANDERSON, R., GASNAULT, O., LE MOUELLIC, S., MANGOLD, N., MAU-RICE, S. et WIENS, R. (2018). The light-toned yardang unit, mount sharp, gale crater, mars spotted by the long distance remote micro-imager of chemcam (msl mission). *LPI*, (2083):1222.
- EDGAR, L. A., FEDO, C. M., GUPTA, S., BANHAM, S., FRAEMAN, A. A., GROTZINGER, J. P., STACK, K., STEIN, N., BENNETT, K., RIVERA-HERNÁNDEZ, F. et al. (2020). A lacustrine paleoenvironment recorded at vera rubinridge, gale crater : Overview of the sedimentology and stratigraphy observed by the mars sciencelaboratory curiosity rover. Journal of Geophysical Research : Planets, 125(8):e2019JE006307.

- EDGETT, K. S., YINGST, R. A., RAVINE, M. A., CAPLINGER, M. A., MAKI, J. N., GHAEMI, F. T., SCHAFFNER, J. A., BELL, J. F., EDWARDS, L. J., HERKENHOFF, K. E. et al. (2012). Curiosity's mars hand lens imager (mahli) investigation. Space science reviews, 170(1-4):259–317.
- EDWARDS, C. S., BANDFIELD, J., CHRISTENSEN, P. et FERGASON, R. (2009). Global distribution of bedrock exposures on mars using themis high-resolution thermal inertia. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 114(E11).
- EDWARDS, C. S., PIQUEUX, S., HAMILTON, V. E., FERGASON, R. L., HERKENHOFF, K. E., VASAVADA, A. R., BENNETT, K. A., SACKS, L., LEWIS, K. et SMITH, M. D. (2018). The thermophysical properties of the bagnold dunes, mars : Ground-truthing orbital data. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 123(5):1307–1326.
- EFFENBERGER, J. A. et Scott, R. J. (2010). Effect of atmospheric conditions on libs spectra. *Sensors*, 10(E5): 4907–4925.
- EGGLETON, R. A., FOUDOULIS, C. et VARKEVISSER, D. (1987). Weathering of basalt : changes in rock chemistry and mineralogy. *Clays and Clay Minerals*, 35(3):161–169.
- EGGLSEDER, M., CRUDEN, A., TOMKINS, A., WILSON, S. et LANGENDAM, A. (2018). Colloidal origin of microbands in banded iron formations. *Geochemical Perspectives Letters*, 6:43–49.
- EHLMANN, B. L., BERGER, G., MANGOLD, N., MICHALSKI, J. R., CATLING, D. C., RUFF, S. W., CHASSEFIÈRE, E., NILES, P. B., CHEVRIER, V. et POULET, F. (2013). Geochemical consequences of widespread clay mineral formation in mars' ancient crust. *Space Science Reviews*, 174(1-4):329–364.
- EHLMANN, B. L., EDGETT, K., SUTTER, B., ACHILLES, C., LITVAK, M., LAPOTRE, M., SULLIVAN, R., FRAEMAN, A., ARVIDSON, R., BLAKE, D. et al. (2017). Chemistry, mineralogy, and grain properties at namib and high dunes, bagnold dune field, gale crater, mars: A synthesis of curiosity rover observations. Journal of Geophysical Research : Planets, 122(12):2510–2543.
- EHLMANN, B. L. et EDWARDS, C. S. (2014). Mineralogy of the martian surface. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 42:291–315.
- EHLMANN, B. L., MUSTARD, J. et MURCHIE, S. L. (2010). Geologic setting of serpentine deposits on mars. Geophysical research letters, 37(6).
- EHLMANN, B. L., MUSTARD, J. F., MURCHIE, S. L., BIBRING, J.-P., MEUNIER, A., FRAEMAN, A. A. et LANGEVIN, Y. (2011). Subsurface water and clay mineral formation during the early history of mars. *Nature*, 479(7371):53– 60.
- EHLMANN, B. L., MUSTARD, J. F., MURCHIE, S. L., POULET, F., BISHOP, J. L., BROWN, A. J., CALVIN, W. M., CLARK, R. N., DES MARAIS, D. J., MILLIKEN, R. E. et al. (2008). Orbital identification of carbonate-bearing rocks on mars. *Science*, 322(5909):1828–1832.
- EHLMANN, B. L., MUSTARD, J. F., SWAYZE, G. A., CLARK, R. N., BISHOP, J. L., POULET, F., DES MARAIS, D. J., ROACH, L. H., MILLIKEN, R. E., WRAY, J. J. et al. (2009). Identification of hydrated silicate minerals on mars using mro-crism : Geologic context near nili fossae and implications for aqueous alteration. Journal of Geophysical Research : Planets, 114(E2).
- EPPLER, A. S., CREMERS, D. A., HICKMOTT, D. D., FERRIS, M. J. et KOSKELO, A. C. (1996). Matrix effects in the detection of pb and ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 50(9):1175–1181.
- EVANS, D. L. et ADAMS, J. B. (1979). Comparison of viking lander multispectral images and laboratory reflectance spectra of terrestrial samples. In Lunar and Planetary Science Conference Proceedings, volume 10, pages 1829– 1834.
- EVANS, D. L. et ADAMS, J. B. (1980). Amorphous gels as possible analogs to martian weathering products. In Lunar and Planetary Science Conference, volume 11, pages 757–763.
- EVENSON, N. S., REINERS, P. W., SPENCER, J. E. et SHUSTER, D. L. (2014). Hematite and mn oxide (u-th)/he dates from the buckskin-rawhide detachment system, western arizona : Gaining insights into hematite (u-th)/he systematics. *American Journal of Science*, 314(10):1373–1435.
- FABRE, C., MAURICE, S., COUSIN, A., WIENS, R., FORNI, O., SAUTTER, V. et GUILLAUME, D. (2011). Onboard calibration igneous targets for the mars science laboratory curiosity rover and the chemistry camera laser induced breakdown spectroscopy instrument. Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 66(3-4):280– 289.

- FARRAND, W. H., GLOTCH, T. D., RICE JR, J. W., HUROWITZ, J. A. et SWAYZE, G. A. (2009). Discovery of jarosite within the mawrth vallis region of mars : Implications for the geologic history of the region. *Icarus*, 204(2):478–488.
- FAU, A., BEYSSAC, O., GAUTHIER, M., MESLIN, P., COUSIN, A., BENZERARA, K., BERNARD, S., BOULLIARD, J.-C., GASNAULT, O., FORNI, O. et al. (2019). Pulsed laser-induced heating of mineral phases : Implications for laser-induced breakdown spectroscopy combined with raman spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 160:105687.
- FAURE, G. (1997). *Principles and applications of geochemistry*, volume 625. Prentice Hall Upper Saddle River, NJ.
- FEDO, C. M., GROTZINGER, J., GUPTA, S., BANHAM, S., BENNETT, K., EDGAR, L., FOX, V., FRAEMAN, A., HOUSE, C., LEWIS, K. et al. (2019). Evidence for persistent, water-rich, lacustrine deposition preserved in the murray formation, gale crater : A depositional system suitable for sustained habitability. LPICo, 2089:6308.
- FEDO, C. M., WAYNE NESBITT, H. et YOUNG, G. M. (1995). Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23(10):921–924.
- FLAHAUT, J., QUANTIN, C., CLENET, H., ALLEMAND, P., MUSTARD, J. F. et THOMAS, P. (2012). Pristine noachian crust and key geologic transitions in the lower walls of valles marineris : Insights into early igneous processes on mars. *Icarus*, 221(1):420–435.
- FLEISCHER, I., SCHROEDER, C., KLINGELHOEFER, G., ZIPFEL, J., MORRIS, R. V., ASHLEY, J. W., GELLERT, R., WEHRHEIM, S. et EBERT, S. (2011). New insights into the mineralogy and weathering of the meridiani planum meteorite, mars. *Meteoritics & Planetary Science*, 46(1):21–34.
- FLEISHER, M., LIU, T., BROECKER, W. S. et MOORE, W. (1999). A clue regarding the origin of rock varnish. Geophysical Research Letters, 26(1):103–106.
- FOLEY, C. N., ECONOMOU, T. et CLAYLON, R. N. (2003). Final chemical results from the mars pathfinder alpha proton x-ray spectrometer : Mars exploration rover mission and landing sites. *Journal of geophysical research*, 108(E12):ROV37–1.
- FONES, G. R., DAVISON, W. et HAMILTON-TAYLOR, J. (2004). The fine-scale remobilization of metals in the surface sediment of the north-east atlantic. *Continental shelf research*, 24(13-14):1485–1504.
- FORGET, F., WORDSWORTH, R., MILLOUR, E., MADELEINE, J.-B., KERBER, L., LECONTE, J., MARCQ, E. et HA-BERLE, R. M. (2013). 3d modelling of the early martian climate under a denser co2 atmosphere : Temperatures and co2 ice clouds. *Icarus*, 222(1):81–99.
- FORNI, O., DAVID, G., COUSIN, A., DEHOUCK, E., MANGOLD, N., GASNAULT, O., WIENS, R., MESLIN, P. et MAURICE, S. (2018). Phyllosilicate identification through chemcam elemental correlation. LPI, (2083):1410.
- FORNI, O., GAFT, M., TOPLIS, M. J., CLEGG, S. M., MAURICE, S., WIENS, R. C., MANGOLD, N., GASNAULT, O., SAUTTER, V., LE MOUÉLIC, S. et al. (2015). First detection of fluorine on mars : Implications for gale crater's geochemistry. *Geophysical Research Letters*, 42(4):1020–1028.
- FORNI, O., MAURICE, S., GASNAULT, O., WIENS, R. C., COUSIN, A., CLEGG, S. M., SIRVEN, J.-B. et LASUE, J. (2013). Independent component analysis classification of laser induced breakdown spectroscopy spectra. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 86:31–41.
- FRAEMAN, A. A., ARVIDSON, R., CATALANO, J., GROTZINGER, J. P., MORRIS, R., MURCHIE, S., STACK, K., HUMM, D., MCGOVERN, J., SEELOS, F. et al. (2013). A hematite-bearing layer in gale crater, mars : Mapping and implications for past aqueous conditions. Geology, 41(10):1103–1106.
- FRAEMAN, A. A., EDGAR, L. A., RAMPE, E. B., THOMPSON, L. M., FRYDENVANG, J., FEDO, C. M., CATALANO, J. G., DIETRICH, W. E., GABRIEL, T. S., VASAVADA, A. et al. (2020a). Evidence for a diagenetic origin of vera rubin ridge, gale crater, mars : Summary and synthesis of curiosity's exploration campaign. Journal of Geophysical Research : Planets, 125(8):e2020JE006527.
- FRAEMAN, A. A., EHLMANN, B., ARVIDSON, R., EDWARDS, C., GROTZINGER, J., MILLIKEN, R., QUINN, D. et RICE, M. (2016). The stratigraphy and evolution of lower mount sharp from spectral, morphological, and thermophysical orbital data sets. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 121(9):1713–1736.
- FRAEMAN, A. A., JOHNSON, J. R., ARVIDSON, R., RICE, M. S., WELLINGTON, D., MORRIS, R. V., FOX, V., HORGAN, B., JACOB, S., SALVATORE, M. et al. (2020b). Synergistic ground and orbital observations of iron oxides on mt. sharp and vera rubin ridge. Journal of Geophysical Research : Planets, 125(8):e2019JE006294.

- FRANCIS, R., ESTLIN, T., GAINES, D., DORAN, G., GASNAULT, O., JOHNSTONE, S., MONTANO, S., MOUSSET, V., VERMA, V., BORNSTEIN, B. et al. (2016). Aegis intelligent targeting deployed for the curiosity rover's chemcam instrument. LPI, (1903):2487.
- FRYDENVANG, J., MANGOLD, N., WIENS, R., CLARK, B., FRAEMAN, A., FORNI, O., MESLIN, P., OLLILA, A., GASDA, P., PAYRÉ, V. et al. (2018). Geochemical variations observed with the chemcam instrument on vera rubin ridge in gale crater, mars. Proceedings Lunar and Planetary Science Conference2018a, 49.
- FRYDENVANG, J., MANGOLD, N., WIENS, R. C., FRAEMAN, A. A., EDGAR, L. A., FEDO, C., L'HARIDON, J., BEDFORD, C. C., GUPTA, S., GROTZINGER, J. P. et al. (2020). The chemostratigraphy of the murray formation and role of diagenesis at vera rubin ridge in gale crater, mars, as observed by the chemcam instrument. Journal of Geophysical Research : Planets, 125(8):e2019JE006320.
- GABRIEL, T., HARDGROVE, C., CZARNECKI, S., RAMPE, E., RAPIN, W., ACHILLES, C., SULLIVAN, D., NOWICKI, S., THOMPSON, L., LITVAK, M. et al. (2018). Water abundance of dunes in gale crater, mars from active neutron experiments and implications for amorphous phases. *Geophysical Research Letters*, 45(23):12–766.
- GASDA, P., HALDEMAN, E. B., WIENS, R. C., RAPIN, W., BRISTOW, T. F., BRIDGES, J. C., SCHWENZER, S. P., CLARK, B., HERKENHOFF, K., FRYDENVANG, J. et al. (2017). In situ detection of boron by chemcam on mars. *Geophysical Research Letters*, 44(17):8739–8748.
- GASDA, P., LANZA, N., LAMM, S., L'HARIDON, J., MESLIN, P.-Y., FORNI, O., FRYDENVANG, J., STEIN, N., FISCHER, W., RIVERA-HERNANDEZ, F. et al. (2018). Evidence of redox sensitive elements associated with possible shoreline deposits in gale crater. LPI, (2083):2483.
- GATTACCECA, J., ROCHETTE, P., SCORZELLI, R., MUNAYCO, P., AGEE, C., QUESNEL, Y., COURNÈDE, C. et GEISSMAN, J. (2014). Martian meteorites and martian magnetic anomalies : A new perspective from nwa 7034. *Geophysical Research Letters*, 41(14):4859–4864.
- GELLERT, R., RIEDER, R., ANDERSON, R., BRÜCKNER, J., CLARK, B., DREIBUS, G., ECONOMOU, T., KLIN-GELHÖFER, G., LUGMAIR, G., MING, D. *et al.* (2004). Chemistry of rocks and soils in gusev crater from the alpha particle x-ray spectrometer. *Science*, 305(5685):829–832.
- GENDRIN, A., MANGOLD, N., BIBRING, J.-P., LANGEVIN, Y., GONDET, B., POULET, F., BONELLO, G., QUANTIN, C., MUSTARD, J., ARVIDSON, R. et al. (2005). Sulfates in martian layered terrains : the omega/mars express view. Science, 307(5715):1587–1591.
- GERMAN, C. et VON DAMM, K. (2006). Hydrothermal processes. Treatise on geochemistry, 6:181–222.
- GIRTY, G. H., MOSSMAN, B. J. et PINCUS, S. D. (1988). Petrology of holocene sand, peninsular ranges, california and baja norte, mexico; implications for provenance-discrimination models. *Journal of Sedimentary Research*, 58(5):881–887.
- GISLASON, S. R. et EUGSTER, H. P. (1987). Meteoric water-basalt interactions. i : A laboratory study. Geochim. Cosmochim. Acta, 51(10):2827–2840.
- GLOTCH, T., MORRIS, R., CHRISTENSEN, P. et SHARP, T. (2004). Effect of precursor mineralogy on the thermal infrared emission spectra of hematite : Application to martian hematite mineralization. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 109(E7).
- GOETZ, W., BERTELSEN, P., BINAU, C. S., GUNNLAUGSSON, H. P., HVIID, S. F., KINCH, K. M., MADSEN, D. E., MADSEN, M. B., OLSEN, M., GELLERT, R. et al. (2005). Indication of drive periods on mars from the chemistry and mineralogy of atmospheric dust. *Nature*, 436(7047):62–65.
- GOLDEN, D., MING, D. W., MORRIS, R. V. et MERTZMAN, S. A. (2005). Laboratory-simulated acid-sulfate weathering of basaltic materials : Implications for formation of sulfates at meridiani planum and gusev crater, mars. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 110(E12).
- GÓMEZ-ELVIRA, J., ARMIENS, C., CASTAÑER, L., DOMÍNGUEZ, M., GENZER, M., GÓMEZ, F., HABERLE, R., HARRI, A.-M., JIMÉNEZ, V., KAHANPÄÄ, H. et al. (2012). Rems : The environmental sensor suite for the mars science laboratory rover. Space science reviews, 170(1-4):583–640.
- GOODING, J. L. (1978). Chemical weathering on mars thermodynamic stabilities of primary minerals (and their alteration products) from mafic igneous rocks. *icarus*, 33(3):483–513.
- GOODING, J. L. (1992). Soil mineralogy and chemistry on mars : Possible clues from salts and clays in snc meteorites. *Icarus*, 99(1):28–41.

- GOUDGE, T. A., FASSETT, C. I., HEAD, J. W., MUSTARD, J. F. et AURELI, K. L. (2016). Insights into surface runoff on early mars from paleolake basin morphology and stratigraphy. *Geology*, 44(6):419–422.
- GRAFF, T., MORRIS, R., CLEGG, S., WIENS, R. et ANDERSON, R. (2011). Dust removal on mars using laser-induced breakdown spectroscopy. *In Lunar and Planetary Science Conference*, volume 42.
- GRAHAM, H., STERN, J., FREISSINET, C., MCADAM, A., KNUDSON, C., MORRIS, R., LASUE, J., SZOPA, C., LEWIS, J., NAVARRO-GONZALEZ, R. et al. (2018). Characterization and development of a mineralogical and chemical analog of cumberland drill sample sediments for organic molecule identification in evolved gas analysis experiments. AGUFM, 2018:P51C-15B.
- GREELEY, R., ARVIDSON, R., BARLETT, P., BLANEY, D., CABROL, N., CHRISTENSEN, P., FERGASON, R. L., GOLOMBEK, M., LANDIS, G. A., LEMMON, M. *et al.* (2006). Gusev crater : Wind-related features and processes observed by the mars exploration rover spirit. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 111(E2).
- GREELEY, R. et KRAFT, M. (2001). Survivability of aggregate sands on mars. LPI, page 1839.
- GROTT, M., BARATOUX, D., HAUBER, E., SAUTTER, V., MUSTARD, J., GASNAULT, O., RUFF, S. W., KARATO, S.-I., DEBAILLE, V., KNAPMEYER, M. et al. (2013). Long-term evolution of the martian crust-mantle system. Space Science Reviews, 174(1-4):49–111.
- GROTZINGER, J. P., CRISP, J., VASAVADA, A. R., ANDERSON, R. C., BAKER, C. J., BARRY, R., BLAKE, D. F., CONRAD, P., EDGETT, K. S., FERDOWSKI, B. et al. (2012). Mars science laboratory mission and science investigation. Space science reviews, 170(1-4):5–56.
- GROTZINGER, J. P., GUPTA, S., MALIN, M., RUBIN, D., SCHIEBER, J., SIEBACH, K., SUMNER, D., STACK, K., VASAVADA, A., ARVIDSON, R. *et al.* (2015). Deposition, exhumation, and paleoclimate of an ancient lake deposit, gale crater, mars. *Science*, 350(6257).
- GROTZINGER, J. P., SUMNER, D. Y., KAH, L., STACK, K., GUPTA, S., EDGAR, L., RUBIN, D., LEWIS, K., SCHIEBER, J., MANGOLD, N. et al. (2014). A habitable fluvio-lacustrine environment at yellowknife bay, gale crater, mars. *Science*, 343(6169).
- Guo, H. et BARNARD, A. S. (2013). Naturally occurring iron oxide nanoparticles : morphology, surface chemistry and environmental stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1):27–42.
- HAHN, D. W. et OMENETTO, N. (2010). Laser-induced breakdown spectroscopy (libs), part i : review of basic diagnostics and plasma-particle interactions : still-challenging issues within the analytical plasma community. *Applied spectroscopy*, 64(12):335A-366A.
- HALBACH, P., GIOVANOLI, R. et VON BORSTEL, D. (1982). Geochemical processes controlling the relationship between co, mn, and fe in early diagenetic deep-sea nodules. *Earth and Planetary Science Letters*, 60(2):226–236.
- HAMILTON, V. E., MCSWEEN JR, H. Y. et HAPKE, B. (2005). Mineralogy of martian atmospheric dust inferred from thermal infrared spectra of aerosols. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 110(E12).
- HARDGROVE, C., MOERSCH, J. et DRAKE, D. (2011). Effects of geochemical composition on neutron die-away measurements : Implications for mars science laboratory's dynamic albedo of neutrons experiment. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 659(1):442–455.
- HARGRAVES, R., COLLINSON, D., ARVIDSON, R. et CATES, P. (1979). Viking magnetic properties experiment : Extended mission results. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 84(B14):8379–8384.
- HARMON, R. S., RUSSO, R. E. et HARK, R. R. (2013). Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis : A comprehensive review. Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 87:11–26.
- HARROLD, P. J. et MOORE, J. C. (1975). 17. composition of deep-sea sands from marginal basins of the northwestern pacific.
- HARTMANN, W. K. (1973). Martian cratering, 4, mariner 9 initial analysis of cratering chronology. Journal of Geophysical Research, 78(20):4096–4116.
- HARTMANN, W. K. et NEUKUM, G. (2001). Cratering chronology and the evolution of mars. In Chronology and evolution of Mars, pages 165–194. Springer.
- HASKIN, L. A., WANG, A., JOLLIFF, B. L., MCSWEEN, H. Y., CLARK, B. C., DES MARAIS, D. J., MCLENNAN, S. M., TOSCA, N. J., HUROWITZ, J. A., FARMER, J. D. et al. (2005). Water alteration of rocks and soils on mars at the spirit rover site in gusev crater. *Nature*, 436(7047):66–69.

- HASSLER, D. M., ZEITLIN, C., WIMMER-SCHWEINGRUBER, R., BÖTTCHER, S., MARTIN, C., ANDREWS, J., BÖHM, E., BRINZA, D., BULLOCK, M., BURMEISTER, S. et al. (2012). The radiation assessment detector (rad) investigation. Space science reviews, 170(1-4):503–558.
- HENMI, T., WELLS, N., CHILDS, C. et PARFITT, R. (1980). Poorly-ordered iron-rich precipitates from springs and streams on andesitic volcanoes. *Geochimica et cosmochimica acta*, 44(2):365–372.
- HERD, C. (2006). An occurrence of jarosite in mil 03346 : implications for conditions of martian aqueous alteration. M&PSA, 41:5027.
- HEWINS, R. H., ZANDA, B., HUMAYUN, M., NEMCHIN, A., LORAND, J.-P., PONT, S., DELDICQUE, D., BELLUCCI, J. J., BECK, P., LEROUX, H. et al. (2017). Regolith breccia northwest africa 7533 : Mineralogy and petrology with implications for early mars. *Meteoritics & Planetary Science*, 52(1):89–124.
- HILL, E., MELLIN, M. J., DEANE, B., LIU, Y. et TAYLOR, L. A. (2007). Apollo sample 70051 and high-and lowti lunar soil simulants mls-1a and jsc-1a : Implications for future lunar exploration. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 112(E2).
- HOGANCAMP, J., MING, D., MCADAM, A., ARCHER, P., MORRIS, R., BRISTOW, T., RAMPE, E., MAHAFFY, P. et GELLERT, R. (2017). Identification of phyllosilicates in mudstone samples using water releases detected by the sample analysis at mars (sam) instrument in gale crater, mars.
- HOKE, M. R., HYNEK, B. M. et TUCKER, G. E. (2011). Formation timescales of large martian valley networks. Earth and Planetary Science Letters, 312(1-2):1–12.
- HOOD, D., KARUNATILLAKE, S., GASNAULT, O., WILLIAMS, A., DUTROW, B., OJHA, L., KOBS, S., KIM, K., HELDMANN, J. et FRALICK, C. (2019). Contrasting regional soil alteration across the topographic dichotomy of mars. *Geophysical Research Letters*, 46(23):13668–13677.
- HORGAN, B. H. N. et BELL, J. F. (2012). Widespread weathered glass on the surface of mars. *Geology*, 40(5):391–394.
- HORGAN, B. H. N., JOHNSON, J. R., FRAEMAN, A. A., RICE, M. S., SEEGER, C., BELL, J. F., BENNETT, K., CLOUTIS, E., FRYDENVANG, J., L'HARIDON, J. et al. (2020). Diagenesis of vera rubin ridge, gale crater, mars from mastcam multispectral images. Journal of Geophysical Research : Planets, 125(8):e2019JE006294.
- HUNTEN, D. M. (1979). Possible oxidant sources in the atmosphere and surface of mars. *Journal of Molecular Evolution*, 14(1-3):71–78.
- HUROWITZ, J. A., FISCHER, W. W., TOSCA, N. J. et MILLIKEN, R. E. (2010). Origin of acidic surface waters and the evolution of atmospheric chemistry on early mars. *Nature Geoscience*, 3(5):323–326.
- HUROWITZ, J. A., GROTZINGER, J. P., FISCHER, W. W., MCLENNAN, S. M., MILLIKEN, R. E., STEIN, N., VASA-VADA, A. R., BLAKE, D. F., DEHOUCK, E., EIGENBRODE, J. L. *et al.* (2017). Redox stratification of an ancient lake in gale crater, mars. *Science*, 356(6341).
- HUROWITZ, J. A. et MCLENNAN, S. M. (2007). A 3.5 ga record of water-limited, acidic weathering conditions on mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 260(3-4):432–443.
- HYNEK, B. M., BEACH, M. et HOKE, M. R. (2010). Updated global map of martian valley networks and implications for climate and hydrologic processes. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 115(E9).
- ISHIGURO, M., MAKINO, T. et HATTORI, Y. (2006). Sulfate adsorption and surface precipitation on a volcanic ash soil (allophanic and isol). *Journal of colloid and interface science*, 300(2):504–510.
- JACKSON, A., DAVILA, A. F., BÖHLKE, J. K., STURCHIO, N. C., SEVANTHI, R., ESTRADA, N., BRUNDRETT, M., LACELLE, D., MCKAY, C. P., POGHOSYAN, A. et al. (2016). Deposition, accumulation, and alteration of cl-, no3-, clo4- and clo3- salts in a hyper-arid polar environment : Mass balance and isotopic constraints. Geochimica et Cosmochimica Acta, 182:197–215.
- JACOB, S., WELLINGTON, D., BELL, J., ACHILLES, C., FRAEMAN, A., HORGAN, B., JOHNSON, J., MAURICE, S., PE-TERS, G., RAMPE, E. et al. (2020). Spectral, compositional, and physical properties of the upper murray formation and vera rubin ridge, gale crater, mars. Journal of Geophysical Research : Planets, 125(8):e2019JE006290.
- JAKOSKY, B. M., PEPIN, R. O., JOHNSON, R. E. et FOX, J. L. (1994). Mars atmospheric loss and isotopic fractionation by solar-wind-induced sputtering and photochemical escape. *Icarus*, 111(2):271–288.
- JENSEN, J. L., SIDDOWAY, C. S., REINERS, P. W., AULT, A. K., THOMSON, S. N. et STEELE-MACINNIS, M. (2018). Single-crystal hematite (u-th)/he dates and fluid inclusions document widespread cryogenian sand injection in crystalline basement. *Earth and Planetary Science Letters*, 500:145–155.

- JOHNSON, J. R., BELL, J., BENDER, S., BLANEY, D., CLOUTIS, E., DEFLORES, L., EHLMANN, B., GASNAULT, O., GONDET, B., KINCH, K. et al. (2015). Chemcam passive reflectance spectroscopy of surface materials at the curiosity landing site, mars. *Icarus*, 249:74–92.
- JOHNSON, J. R., BELL, J. F., BENDER, S., BLANEY, D., CLOUTIS, E., EHLMANN, B., FRAEMAN, A., GASNAULT, O., KINCH, K., LE MOUÉLIC, S. et al. (2016). Constraints on iron sulfate and iron oxide mineralogy from chemcam visible/near-infrared reflectance spectroscopy of mt. sharp basal units, gale crater, mars. American Mineralogist, 101(7):1501–1514.
- JOHNSON, J. R., CLOUTIS, E., FRAEMAN, A., BELL, J., WELLINGTON, D., HORGAN, B., RAMPE, E., VANIMAN, D. et PINET, P. (2019). Variations in visible/near-infrared hematite spectra related to grain size and crystallinity.
- JOHNSON, J. R., MESLIN, P., BELL, J.F., a. W. R., MAURICE, S., GASNAUT, O. et RAPIN, W. (2020). Progress on iron meteorite detections by the mars science laboraty curiosity rover. *In Lunar and Planetary Science Conference*, Lunar and Planetary Science Conference, page 1136.
- JOHNSSON, M. J. (1990). Tectonic versus chemical-weathering controls on the composition of fluvial sands in tropical environments. *Sedimentology*, 37(4):713–726.
- JOHNSSON, M. J., STALLARD, R. F. et LUNDBERG, N. (1991). Controls on the composition of fluvial sands from a tropical weathering environment : Sands of the orinoco river drainage basin, venezuela and colombia. *Geological* Society of America Bulletin, 103(12):1622–1647.
- JUDGE, E. J., BAREFIELD II, J. E., BERG, J. M., CLEGG, S. M., HAVRILLA, G. J., MONTOYA, V. M., LE, L. A. et LOPEZ, L. N. (2013). Laser-induced breakdown spectroscopy measurements of uranium and thorium powders and uranium ore. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 83:28–36.
- KARUNATILLAKE, S., SQUYRES, S. W., TAYLOR, G. J., KELLER, J. M., GASNAULT, O., EVANS, L. G., REEDY, R. C., STARR, R., BOYNTON, W., JANES, D. M. et al. (2006). Composition of northern low-albedo regions of mars : Insights from the mars odyssey gamma ray spectrometer. Journal of Geophysical Research : Planets, 111(E3).
- KARUNATILLAKE, S., WRAY, J., GASNAULT, O., MCLENNAN, S., ROGERS, A., SQUYRES, S., BOYNTON, W. V., SKOK, J., OJHA, L. et OLSEN, N. (2014). Sulfates hydrating bulk soil in the martian low and middle latitudes. *Geophysical Research Letters*, 41(22):7987–7996.
- KING, P. L. et MCLENNAN, S. M. (2010). Sulfur on mars. Elements, 6(2):107-112.
- KITE, E. S., LEWIS, K. W., LAMB, M. P., NEWMAN, C. E. et RICHARDSON, M. I. (2013). Growth and form of the mound in gale crater, mars : Slope wind enhanced erosion and transport. *Geology*, 41(5):543–546.
- KLEIN, C. (2005). Some precambrian banded iron-formations (bifs) from around the world : Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins. *American Mineralogist*, 90(10):1473–1499.
- KLINGELHÖFER, G., MORRIS, R. V., BERNHARDT, B., SCHRÖDER, C., RODIONOV, D. S., DE SOUZA, P., YEN, A., GELLERT, R., EVLANOV, E., ZUBKOV, B. et al. (2004). Jarosite and hematite at meridiani planum from opportunity's mössbauer spectrometer. Science, 306(5702):1740–1745.
- KNIGHT, A. K., SCHERBARTH, N. L., CREMERS, D. A. et FERRIS, M. J. (2000). Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (libs) for application to space exploration. *Applied Spectroscopy*, 54(3):331–340.
- KOUNAVES, S. P., HECHT, M. H., KAPIT, J., QUINN, R. C., CATLING, D. C., CLARK, B. C., MING, D. W., GOSPODINOVA, K., HREDZAK, P., MCELHONEY, K. et al. (2010). Soluble sulfate in the martian soil at the phoenix landing site. *Geophysical Research Letters*, 37(9).
- KRAUSKOPF, K. B. (1957). Separation of manganese from iron in sedimentary processes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 12(1-2):61–84.
- KURNIAWAN, K. H., TJIA, M. O. et KAGAWA, K. (2014). Review of laser-induced plasma, its mechanism, and application to quantitative analysis of hydrogen and deuterium. *Applied Spectroscopy Reviews*, 49(5):323–434.
- KWON, K. D. et KUBICKI, J. D. (2004). Molecular orbital theory study on surface complex structures of phosphates to iron hydroxides : Calculation of vibrational frequencies and adsorption energies. *Langmuir*, 20(21):9249–9254.
- LAMARCHE, C. Q., CURTIS, J. S. et METZGER, P. T. (2011). Permeability of jsc-1a : A lunar soil simulant. *Icarus*, 212(1):383–389.
- LAMMER, H., LICHTENEGGER, H., KOLB, C., RIBAS, I., GUINAN, E., ABART, R. et BAUER, S. (2003). Loss of water from mars : : Implications for the oxidation of the soil. *Icarus*, 165(1):9–25.

- LANGEVIN, Y., POULET, F., BIBRING, J.-P. et GONDET, B. (2005). Sulfates in the north polar region of mars detected by omega/mars express. Science, 307(5715):1584–1586.
- LANZA, N. L., CLEGG, S. M., WIENS, R. C., MCINROY, R. E., NEWSOM, H. E. et DEANS, M. D. (2012). Examining natural rock varnish and weathering rinds with laser-induced breakdown spectroscopy for application to chemcam on mars. *Applied optics*, 51(7):B74–B82.
- LANZA, N. L., FISCHER, W., LAMM, S., GASDA, P., MESLIN, P.-Y., OLLILA, A., FRYDENVANG, J., CLEGG, S., COUSIN, A., DELAPP, D. et al. (2019). Variable redox conditions in gale crater as indicated by manganese abundance along the curiosity traverse. LPI, (2132):3146.
- LANZA, N. L., FISCHER, W. W., WIENS, R. C., GROTZINGER, J., OLLILA, A. M., COUSIN, A., ANDERSON, R. B., CLARK, B. C., GELLERT, R., MANGOLD, N. et al. (2014). High manganese concentrations in rocks at gale crater, mars. Geophysical Research Letters, 41(16):5755–5763.
- LANZA, N. L., OLLILA, A. M., COUSIN, A., WIENS, R. C., CLEGG, S., MANGOLD, N., BRIDGES, N., COOPER, D., SCHMIDT, M., BERGER, J. et al. (2015). Understanding the signature of rock coatings in laser-induced breakdown spectroscopy data. *Icarus*, 249:62–73.
- LAPOTRE, M. G., EHLMANN, B., MINSON, S. E., ARVIDSON, R., AYOUB, F., FRAEMAN, A., EWING, R. et BRIDGES, N. (2017). Compositional variations in sands of the bagnold dunes, gale crater, mars, from visible-shortwave infrared spectroscopy and comparison with ground truth from the curiosity rover. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 122(12):2489–2509.
- LASUE, J., CLEGG, S., FORNI, O., COUSIN, A., WIENS, R., LANZA, N., MANGOLD, N., LEDEIT, L., GASNAULT, O., MAURICE, S. et al. (2016). Observation of: 5 wt% zinc by chemcam libs at the kimberley, gale crater, mars. J. Geophys. Res. Planets, 121:338–352.
- LASUE, J., COUSIN, A., MESLIN, P.-Y., MANGOLD, N., WIENS, R. C., BERGER, G., DEHOUCK, E., FORNI, O., GOETZ, W., GASNAULT, O. et al. (2018). Martian eolian dust probed by chemcam. Geophysical Research Letters, 45(20):10–968.
- LASUE, J., WIENS, R., CLEGG, S., VANIMAN, D., JOY, K., HUMPHRIES, S., MEZZACAPPA, A., MELIKECHI, N., MCINROY, R. et BENDER, S. (2012). Remote laser-induced breakdown spectroscopy (libs) for lunar exploration. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 117(E1).
- LAXMIPRASAD, A., SRIDHAR, R., GOSWAMI, A., LOHAR, K., RAO, M., SHILA, K., MAHAJAN, M., RAHA, B., SMARAN, T. et KRISHNAMPRASAD, B. (2020). Laser induced breakdown spectroscope on chandrayaan-2 rover : a miniaturized mid-uv to visible active spectrometer for lunar surface chemistry studies. *Current Science* (00113891), 118(4).
- LE DEIT, L., HAUBER, E., FUETEN, F., PONDRELLI, M., ROSSI, A. P. et JAUMANN, R. (2013). Sequence of infilling events in gale crater, mars : Results from morphology, stratigraphy, and mineralogy. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 118(12):2439–2473.
- LE MOUÉLIC, S., GASNAULT, O., HERKENHOFF, K., BRIDGES, N., LANGEVIN, Y., MANGOLD, N., MAURICE, S., WIENS, R., PINET, P., NEWSOM, H. *et al.* (2015). The chemcam remote micro-imager at gale crater : Review of the first year of operations on mars. *Icarus*, 249:93–107.
- LEASK, E. K. et EHLMANN, B. L. (2016). Identifying and quantifying mineral abundance through vswir microimaging spectroscopy : A comparison to xrd and sem. In 2016 8th Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing : Evolution in Remote Sensing (WHISPERS), pages 1–5. IEEE.
- LENTZ, R., SHARMA, S., MISRA, A., CLEGG, S. et CLARK, R. (2008). Laser-induced breakdown spectroscopy (libs) of phyllosilicates : Preparing for chemcam on mars. *LPI*, (1391):2015.
- LESHIN, L., MAHAFFY, P., WEBSTER, C., CABANE, M., COLL, P., CONRAD, P., ARCHER, P., ATREYA, S., BRUNNER, A., BUCH, A. *et al.* (2013). Volatile, isotope, and organic analysis of martian fines with the mars curiosity rover. *Science*, 341(6153):1238937.
- L'HARIDON, J. (2018). Diagenetic processes on Mars : analysis by the ChemCam instrument on the Curiosity rover. Thèse de doctorat, Nantes.
- L'HARIDON, J., MANGOLD, N., FRAEMAN, A., JOHNSON, J., COUSIN, A., RAPIN, W. et al. (2020). Iron mobility during diagenesis as observed by chemcam at the vera rubin ridge, gale crater. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 125(8):e2019JE006299.

- L'HARIDON, J., MANGOLD, N., WIENS, R., COUSIN, A., DAVID, G., JOHNSON, J., FRAEMAN, A., RAPIN, W., FRYDENVANG, J., DEHOUCK, E. *et al.* (2019). Iron-rich diagenetic features analysed in the murray formation at gale crater, mars, using chemcam onboard the curiosity rover. *LPICo*, 2089:6079.
- LICHTFOUSE, E., SCHWARZBAUER, J. et ROBERT, D. (2011). Environmental chemistry for a sustainable world : volume 2 : remediation of air and water pollution, volume 2. Springer Science & Business Media.
- LIE, Z. S., PARDEDE, M., TJIA, M. O., KURNIAWAN, K. H. et KAGAWA, K. (2015). Nanosecond nd-yag laser induced plasma emission characteristics in low pressure co2 ambient gas for spectrochemical application on mars. *Journal of Applied Physics*, 118(8):083304.
- LILLIS, R., FREY, H. et MANGA, M. (2008). Rapid decrease in martian crustal magnetization in the noachian era: Implications for the dynamo and climate of early mars. *Geophysical Research Letters*, 35(14).
- LITVAK, M., MITROFANOV, I., BARMAKOV, Y. N., BEHAR, A., BITULEV, A., BOBROVNITSKY, Y., BOGOLUBOV, E., BOYNTON, W. V., BRAGIN, S., CHURIN, S. *et al.* (2008). The dynamic albedo of neutrons (dan) experiment for nasa's 2009 mars science laboratory. *Astrobiology*, 8(3):605–612.
- LOIZEAU, D., MANGOLD, N., POULET, F., ANSAN, V., HAUBER, E., BIBRING, J.-P., GONDET, B., LANGEVIN, Y., MASSON, P. et NEUKUM, G. (2010). Stratigraphy in the mawrth vallis region through omega, hrsc color imagery and dtm. *Icarus*, 205(2):396–418.
- LOIZEAU, D., MANGOLD, N., POULET, F., BIBRING, J.-P., GENDRIN, A., ANSAN, V., GOMEZ, C., GONDET, B., LANGEVIN, Y., MASSON, P. et al. (2007). Phyllosilicates in the mawrth vallis region of mars. Journal of Geophysical Research : Planets, 112(E8).
- LORIGNY, E. et NELSON, A. E. (2014). Operating the chemcam instrument from two operations centers. In SpaceOps 2014 Conference, page 1913.
- LYNN, D. et BONATTI, E. (1965). Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. *Marine Geology*, 3(6):457–474.
- MADDEN, M. E., BODNAR, R. et RIMSTIDT, J. (2004). Jarosite as an indicator of water-limited chemical weathering on mars. Nature, 431(7010):821–823.
- MADSEN, M., HVIID, S., GUNNLAUGSSON, H., KNUDSEN, J., GOETZ, W., PEDERSEN, C., DINESEN, A., MOGENSEN, C., OLSEN, M. et HARGRAVES, R. (1999). The magnetic properties experiments on mars pathfinder. *Journal* of Geophysical Research : Planets, 104(E4):8761–8779.
- MADSEN, M. B., GOETZ, W., BERTELSEN, P., BINAU, C., FOLKMANN, F., GUNNLAUGSSON, H. P., *i* HJØLLUM, J., HVIID, S., JENSEN, J., KINCH, K. *et al.* (2009). Overview of the magnetic properties experiments on the mars exploration rovers. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 114(E6).
- MAHAFFY, P. R., WEBSTER, C. R., CABANE, M., CONRAD, P. G., COLL, P., ATREYA, S. K., ARVEY, R., BARCINIAK, M., BENNA, M., BLEACHER, L. *et al.* (2012). The sample analysis at mars investigation and instrument suite. *Space Science Reviews*, 170(1-4):401–478.
- MALIN, M. C. et EDGETT, K. S. (2000). Evidence for recent groundwater seepage and surface runoff on mars. Science, 288(5475):2330–2335.
- MALIN, M. C., RAVINE, M. A., CAPLINGER, M. A., TONY GHAEMI, F., SCHAFFNER, J. A., MAKI, J. N., BELL, J. F., CAMERON, J. F., DIETRICH, W. E., EDGETT, K. S. *et al.* (2017). The mars science laboratory (msl) mast cameras and descent imager : investigation and instrument descriptions. *Earth and Space Science*, 4(8):506–539.
- MANGOLD, N., BARATOUX, D., WITASSE, O., ENCRENAZ, T. et SOTIN, C. (2016a). Mars : a small terrestrial planet. *The Astronomy and Astrophysics Review*, 24(1):15.
- MANGOLD, N., DEHOUCK, E., FEDO, C., FORNI, O., ACHILLES, C., BRISTOW, T., DOWNS, R. T., FRYDENVANG, J., GASNAULT, O., L'HARIDON, J. et al. (2019). Chemical alteration of fine-grained sedimentary rocks at gale crater. *Icarus*, 321:619–631.
- MANGOLD, N., FORNI, O., DROMART, G., STACK, K., WIENS, R. C., GASNAULT, O., SUMNER, D. Y., NACHON, M., MESLIN, P.-Y., ANDERSON, R. B. et al. (2015). Chemical variations in yellowknife bay formation sedimentary rocks analyzed by chemcam on board the curiosity rover on mars. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 120(3):452–482.
- MANGOLD, N., GENDRIN, A., GONDET, B., LEMOUELIC, S., QUANTIN, C., ANSAN, V., BIBRING, J.-P., LANGEVIN, Y., MASSON, P. et NEUKUM, G. (2008). Spectral and geological study of the sulfate-rich region of west candor chasma, mars. *Icarus*, 194(2):519–543.

- MANGOLD, N., KITE, E., KLEINHANS, M., NEWSOM, H., ANSAN, V., HAUBER, E., KRAAL, E., QUANTIN, C. et TANAKA, K. (2012). The origin and timing of fluvial activity at eberswalde crater, mars. *Icarus*, 220(2):530–551.
- MANGOLD, N., POULET, F., MUSTARD, J., BIBRING, J.-P., GONDET, B., LANGEVIN, Y., ANSAN, V., MASSON, P., FASSETT, C., HEAD III, J. et al. (2007). Mineralogy of the nili fossae region with omega/mars express data : 2. aqueous alteration of the crust. Journal of Geophysical Research : Planets, 112(E8).
- MANGOLD, N., THOMPSON, L., FORNI, O., WILLIAMS, A., FABRE, C., LE DEIT, L., WIENS, R., WILLIAMS, R., ANDERSON, R., BLANEY, D. L. *et al.* (2016b). Composition of conglomerates analyzed by the curiosity rover : Implications for gale crater crust and sediment sources. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 121(3):353–387.
- MARSHALL, C. P. et FAIRBRIDGE, R. W. (1999). Encyclopedia of geochemistry. Springer Science & Business Media.
- MARTIN, P. E., EHLMANN, B. L., THOMAS, N. H., WIENS, R. C., HOLLIS, J. J., BEEGLE, L. W., BHARTIA, R., CLEGG, S. M. et BLANEY, D. L. (2020). Studies of a lacustrine-volcanic mars analog field site with mars-2020-like instruments. *Earth and Space Science*, 7(2):e2019EA000720.
- MARTIN, P. E., FARLEY, K., COHEN, B., MAHAFFY, P., MALESPIN, C., SCHWENZER, S., VASCONCELOS, P., MING, D., MCADAM, A. et NAVARRO-GONZALES, R. (2017). Young k-ar gae of jarosite in the mojave sample at gale crater, mars.
- MASSÉ, M., BECK, P., SCHMITT, B., POMMEROL, A., MCEWEN, A., CHEVRIER, V., BRISSAUD, O. et SÉJOURNÉ, A. (2014). Spectroscopy and detectability of liquid brines on mars. *Planetary and space science*, 92:136–149.
- MASURSKY, H. (1973). An overview of geological results from mariner 9. Journal of Geophysical Research, 78(20):4009–4030.
- MAURICE, S., CLEGG, S. M., WIENS, R. C., GASNAULT, O., RAPIN, W., FORNI, O., COUSIN, A., SAUTTER, V., MANGOLD, N., LE DEIT, L. et al. (2016). Chemcam activities and discoveries during the nominal mission of the mars science laboratory in gale crater, mars. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 31(4):863–889.
- MAURICE, S., WIENS, R., SACCOCCIO, M., BARRACLOUGH, B., GASNAULT, O., FORNI, O., MANGOLD, N., BARA-TOUX, D., BENDER, S., BERGER, G. et al. (2012). The chemcam instrument suite on the mars science laboratory (msl) rover : Science objectives and mast unit description. Space science reviews, 170(1-4):95–166.
- MCADAM, A. C., FRANZ, H. B., SUTTER, B., ARCHER JR, P. D., FREISSINET, C., EIGENBRODE, J. L., MING, D. W., ATREYA, S. K., BISH, D. L., BLAKE, D. F. *et al.* (2014). Sulfur-bearing phases detected by evolved gas analysis of the rocknest aeolian deposit, gale crater, mars. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 119(2):373–393.
- MCADAM, A. C., SUTTER, B., ARCHER, P. D., FRANZ, H. B., WONG, G. M., LEWIS, J. M., EIGENBRODE, J. L., STERN, J. C., KNUDSON, C. A., CLARK, J. V. *et al.* (2020). Constraints on the mineralogy and geochemistry of the vera rubin ridge, gale crater, mars, from mars science laboratory sample analysis at mars evolved gas analyses. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 125(8):e2019JE006309.
- MCCANTA, M., DOBOSH, P., DYAR, M. et NEWSOM, H. (2013). Testing the veracity of libs analyses on mars using the libssim program. *Planetary and Space Science*, 81:48–54.
- MCKAY, D. S., CARTER, J. L., BOLES, W. W., ALLEN, C. C. et ALLTON, J. H. (1994). Jsc-1 : A new lunar soil simulant. *Engineering, construction, and operations in space IV*, 2:857–866.
- MCLENNAN, S. M. (1993). Weathering and global denudation. The Journal of Geology, 101(2):295–303.
- MCLENNAN, S. M., ANDERSON, R., BELL, J., BRIDGES, J., CALEF, F., CAMPBELL, J. L., CLARK, B., CLEGG, S., CONRAD, P., COUSIN, A. *et al.* (2014). Elemental geochemistry of sedimentary rocks at yellowknife bay, gale crater, mars. *science*, 343(6169).
- MCLENNAN, S. M., BELL, J., CALVIN, W., CHRISTENSEN, P., CLARK, B. d., DE SOUZA, P., FARMER, J., FARRAND, W., FIKE, D., GELLERT, R. et al. (2005). Provenance and diagenesis of the evaporite-bearing burns formation, meridiani planum, mars. Earth and Planetary Science Letters, 240(1):95–121.
- MCLENNAN, S. M. et GROTZINGER, J. (2008). The sedimentary rock cycle of mars. mscm, page 541.
- McSween, H. Y. (1994). What we have learned about mars from snc meteorites. *Meteoritics*, 29(6):757–779.
- MCSWEEN, H. Y., ARVIDSON, R. E., BELL, J., BLANEY, D., CABROL, N. A., CHRISTENSEN, P. R., CLARK, B. C., CRISP, J., CRUMPLER, L. S., DES MARAIS, D. et al. (2004). Basaltic rocks analyzed by the spirit rover in gusev crater. science, 305(5685):842–845.

- McSween, H. Y. et Keil, K. (2000). Mixing relationships in the martian regolith and the composition of globally homogeneous dust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(12):2155–2166.
- MCSWEEN, H. Y., MCGLYNN, I. O. et ROGERS, A. D. (2010). Determining the modal mineralogy of martian soils. Journal of Geophysical Research : Planets, 115(E7).
- MCSWEEN, H. Y., MURCHIE, S., CRISP, J., BRIDGES, N., ANDERSON, R., BELL, J., BRITT, D., BRÜCKNER, J., DREIBUS, G., ECONOMOU, T. *et al.* (1999). Chemical, multispectral, and textural constraints on the composition and origin of rocks at the mars pathfinder landing site. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 104(E4):8679–8715.
- MCSWEEN, H. Y., RUFF, S., MORRIS, R., BELL, J., HERKENHOFF, K., GELLERT, R., STOCKSTILL, K., TORNABENE, L., SQUYRES, S., CRISP, J. et al. (2006). Alkaline volcanic rocks from the columbia hills, gusev crater, mars. Journal of Geophysical Research : Planets, 111(E9).
- MCSWEEN, H. Y., TAYLOR, G. J. et WYATT, M. B. (2009). Elemental composition of the martian crust. *Science*, 324(5928):736–739.
- MESLIN, P.-Y., CICUTTO, L., FORNI, O., DROUET, C., RAPIN, W., NACHON, M., COUSIN, A., BLANK, J., MCCUB-BIN, F., GASNAULT, O. *et al.* (2016). Calibration of the fluorine, chlorine and hydrogen content of apatites with the chemcam libs instrument.
- MESLIN, P.-Y., GASDA, P., L'HARIDON, J., FORNI, O., LANZA, N., LAMM, S., JOHNSON, J., WIENS, R., THOMPSON, L., RAPIN, W. et al. (2018). Detection of hydrous manganese and iron oxides with variable phosphorus and magnesium contents in the lacustrine sediments of the murray formation, gale, mars. LPI, (2083):1447.
- MESLIN, P.-Y., GASNAULT, O., FORNI, O., SCHRÖDER, S., COUSIN, A., BERGER, G., CLEGG, S., LASUE, J., MAU-RICE, S., SAUTTER, V. *et al.* (2013). Soil diversity and hydration as observed by chemcam at gale crater, mars. *Science*, 341(6153):1238670.
- MESLIN, P.-Y., JOHNSON, J., FORNI, O., BECK, P., COUSIN, A., BRIDGES, J., RAPIN, W., COHEN, B., NEWSOM, H., SAUTTER, V. et al. (2017). Egg rock encounter : Analysis of an iron-nickel meteorite found in gale crater by curiosity. LPI, (1964):2258.
- MESLIN, P.-Y., WELLINGTON, D., WIENS, R., JOHNSON, J., VAN BEEK, J., GASNAULT, O., SAUTTER, V., MARO-GER, I., LASUE, J., BECK, P. *et al.* (2019). Diversity and areal density of iron-nickel meteorites analyzed by chemcam in gale crater. *LPI*, (2132):3179.
- MEUNIER, A. (2003). Argiles. Contemporary Publishing international-GB Science publisher.
- MILLIKEN, R., GROTZINGER, J. et THOMSON, B. (2010). Paleoclimate of mars as captured by the stratigraphic record in gale crater. *Geophysical Research Letters*, 37(4).
- MILTON, D. J. (1973). Water and processes of degradation in the martian landscape. Journal of Geophysical Research, 78(20):4037–4047.
- MING, D. W., ARCHER, P., GLAVIN, D., EIGENBRODE, J., FRANZ, H., SUTTER, B., BRUNNER, A., STERN, J., FREIS-SINET, C., MCADAM, A. *et al.* (2014). Volatile and organic compositions of sedimentary rocks in yellowknife bay, gale crater, mars. *Science*, 343(6169).
- MING, D. W., MORRIS, R. V. et CLARK, B. C. (2008). Aqueous alteration on mars. The Martian surface : Composition, mineralogy, and physical properties, 6:519–540.
- MITRA, K. et CATALANO, J. G. (2019). Chlorate as a potential oxidant on mars : Rates and products of dissolved fe (ii) oxidation. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 124(11):2893–2916.
- MITROFANOV, I., LITVAK, M., VARENIKOV, A., BARMAKOV, Y., BEHAR, A., BOBROVNITSKY, Y., BOGOLUBOV, E., BOYNTON, W. V., HARSHMAN, K., KAN, E. et al. (2012). Dynamic albedo of neutrons (dan) experiment onboard nasa's mars science laboratory. Space science reviews, 170(1-4):559–582.
- MIZIOLEK, A., PALLESCHI, V. et SCHECHTER, I. (2006). Libs fundamentals and applications.
- MORELAND, E., MITRA, K. et CATALANO, J. (2020). Stoichiometric efficiency of iron oxidation by chlorate on mars. LPI, (2326):1033.
- MORRIS, R. V., AGRESTI, D. G., LAUER JR, H. V., NEWCOMB, J. A., SHELFER, T. D. et MURALI, A. (1989). Evidence for pigmentary hematite on mars based on optical, magnetic, and mossbauer studies of superparamagnetic (nanocrystalline) hematite. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 94(B3):2760–2778.

- MORRIS, R. V., GOLDEN, D., BELL, J. F., SHELFER, T. D., SCHEINOST, A. C., HINMAN, N. W., FURNISS, G., MERTZMAN, S. A., BISHOP, J. L., MING, D. W. *et al.* (2000). Mineralogy, composition, and alteration of mars pathfinder rocks and soils : Evidence from multispectral, elemental, and magnetic data on terrestrial analogue, snc meteorite, and pathfinder samples. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 105(E1):1757–1817.
- MORRIS, R. V., GOLDEN, D., MING, D., SHELFER, T., JØRGENSEN, L., BELL, J., GRAFF, T. et MERTZMAN, S. (2001). Phyllosilicate-poor palagonitic dust from mauna kea volcano (hawaii) : A mineralogical analogue for magnetic martian dust? Journal of Geophysical Research : Planets, 106(E3):5057–5083.
- MORRIS, R. V., GOLDEN, D., SHELFER, T. D. et LAUER JR, H. (1998). Lepidocrocite to maghemite to hematite : a pathway to magnetic and hematitic martian soil. *Meteoritics & Planetary Science*, 33(4):743–751.
- MORRIS, R. V., KLINGELHOEFER, G., BERNHARDT, B., SCHRÖDER, C., RODIONOV, D. S., DE SOUZA, P., YEN, A., GELLERT, R., EVLANOV, E., FOH, J. et al. (2004). Mineralogy at gusev crater from the mössbauer spectrometer on the spirit rover. Science, 305(5685):833–836.
- MORRIS, R. V., KLINGELHOEFER, G., SCHRÖDER, C., RODIONOV, D. S., YEN, A., MING, D. W., DE SOUZA, P., WDOWIAK, T., FLEISCHER, I., GELLERT, R. *et al.* (2006). Mössbauer mineralogy of rock, soil, and dust at meridiani planum, mars : Opportunity's journey across sulfate-rich outcrop, basaltic sand and dust, and hematite lag deposits. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 111(E12).
- MORRIS, R. V., MING, D., BLAKE, D., VANIMAN, D., BISH, D., CHIPERA, S., DOWNS, R., GELLERT, R., TREIMAN, A., YEN, A. *et al.* (2013). The amorphous component in martian basaltic soil in global perspective from msl and mer missions.
- MORRIS, R. V., MING, D., GRAFF, T., ARVIDSON, R., BELL, J., SQUYRES, S., MERTZMAN, S., GRUENER, J., GOLDEN, D., LE, L. et al. (2005). Hematite spherules in basaltic tephra altered under aqueous, acid-sulfate conditions on mauna kea volcano, hawaii : Possible clues for the occurrence of hematite-rich spherules in the burns formation at meridiani planum, mars. Earth and Planetary Science Letters, 240(1):168–178.
- MORRIS, R. V., RAMPE, E., GRAFF, T., ARCHER JR, P., LE, L., MING, D. et SUTTER, B. (2015). Transmission x-ray diffraction (xrd) patterns relevant to the msl chemin amorphous component : Sulfates and silicates.
- MORRIS, R. V., RAMPE, E., VANIMAN, D., CHRISTOFFERSEN, R., YEN, A., MORRISON, S., MING, D., ACHILLES, C., FRAEMAN, A., LE, L. et al. (2020). Hydrothermal precipitation of sanidine (adularia) having full al, si structural disorder and specular hematite at maunakea volcano (hawai'i) and at gale crater (mars). Journal of Geophysical Research : Planets, 125(8):e2019JE006324.
- MORRISON, S. M., DOWNS, R. T., BLAKE, D. F., VANIMAN, D. T., MING, D. W., HAZEN, R. M., TREIMAN, A. H., ACHILLES, C. N., YEN, A. S., MORRIS, R. V. et al. (2018). Crystal chemistry of martian minerals from bradbury landing through naukluft plateau, gale crater, mars. *American Mineralogist*, 103(6):857–871.
- MÜCKE, A. (1994). Part i. postdiagenetic ferruginization of sedimentary rocks (sandstones, oolitic ironstones, kaolins and bauxites)—including a comparative study of the reddening of red beds. In Developments in Sedimentology, volume 51, pages 361–395. Elsevier.
- MÜCKE, A. et CABRAL, A. R. (2005). Redox and nonredox reactions of magnetite and hematite in rocks. *Geochemistry*, 65(3):271–278.
- MUKHERJEE, S. (2013). The science of clays. Netherlands : Springer Science and Business Media.
- MURCHIE, S. L., MUSTARD, J. F., EHLMANN, B. L., MILLIKEN, R. E., BISHOP, J. L., MCKEOWN, N. K., NOE DO-BREA, E. Z., SEELOS, F. P., BUCZKOWSKI, D. L., WISEMAN, S. M. et al. (2009). A synthesis of martian aqueous mineralogy after 1 mars year of observations from the mars reconnaissance orbiter. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 114(E2).
- MUSTARD, J. F., MURCHIE, S. L., PELKEY, S., EHLMANN, B., MILLIKEN, R., GRANT, J. A., BIBRING, J.-P., POULET, F., BISHOP, J., DOBREA, E. N. *et al.* (2008). Hydrated silicate minerals on mars observed by the mars reconnaissance orbiter crism instrument. *Nature*, 454(7202):305–309.
- MUSTARD, J. F., POULET, F., GENDRIN, A., BIBRING, J.-P., LANGEVIN, Y., GONDET, B., MANGOLD, N., BELLUCCI, G. et Altieri, F. (2005). Olivine and pyroxene diversity in the crust of mars. *Science*, 307(5715):1594–1597.
- MUTTIK, N., MCCUBBIN, F. M., KELLER, L. P., SANTOS, A. R., MCCUTCHEON, W. A., PROVENCIO, P. P., RAHMAN, Z., SHEARER, C. K., BOYCE, J. W. et AGEE, C. B. (2014). Inventory of h20 in the ancient martian regolith from northwest africa 7034 : The important role of fe oxides. *Geophysical Research Letters*, 41(23):8235–8244.

- NACHON, M. (2016). Minéralogie de la surface de mars par l'analyse des données élémentaires de chemcam sur curiosity couplée à des simulations en laboratoire.
- NACHON, M., CLEGG, S., MANGOLD, N., SCHRÖDER, S., KAH, L., DROMART, G., OLLILA, A., JOHNSON, J., OEHLER, D., BRIDGES, J. et al. (2014). Calcium sulfate veins characterized by chemcam/curiosity at gale crater, mars. Journal of Geophysical Research : Planets, 119(9):1991–2016.
- NACHON, M., MANGOLD, N., FORNI, O., KAH, L. C., COUSIN, A., WIENS, R. C., ANDERSON, R., BLANEY, D., BLANK, J. G., CALEF, F. et al. (2017). Chemistry of diagenetic features analyzed by chemcam at pahrump hills, gale crater, mars. *Icarus*, 281:121–136.
- NAGEL, N. (2009). Géologie des argiles, Cours en ligne (www.ages.ulg.ac.be).
- NESBITT, H. et YOUNG, G. (1982). Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *nature*, 299(5885):715–717.
- NEUKUM, G. et HILLER, K. (1981). Martian ages. Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 86(B4):3097–3121.
- NEUKUM, G., JAUMANN, R., HOFFMANN, H., HAUBER, E., HEAD, J., BASILEVSKY, A., IVANOV, B., WERNER, S., VAN GASSELT, S., MURRAY, J. et al. (2004). Recent and episodic volcanic and glacial activity on mars revealed by the high resolution stereo camera. Nature, 432(7020):971–979.
- NEUKUM, G. et WISE, D. (1976). Mars- a standard crater curve and possible new time scale. *Science*, 194(4272): 1381–1387.
- NEWSOM, H. E. et HAGERTY, J. J. (1997). Chemical components of the martian soil : Melt degassing, hydrothermal alteration, and chondritic debris. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 102(E8):19345–19355.
- NIMMO, F. et TANAKA, K. (2005). Early crustal evolution of mars. Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 33:133-161.
- NYQUIST, L., BOGARD, D., SHIH, C.-Y., GRESHAKE, A., STÖFFLER, D. et EUGSTER, O. (2001). Ages and geologic histories of martian meteorites. In Chronology and evolution of Mars, pages 105–164. Springer.
- O'CONNELL-COOPER, C., SPRAY, J., THOMPSON, L., GELLERT, R., BERGER, J., BOYD, N., DESOUZA, E., PERRETT, G., SCHMIDT, M. et VANBOMMEL, S. (2017). Apxs-derived chemistry of the bagnold dune sands : Comparisons with gale crater soils and the global martian average. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 122(12):2623–2643.
- ODY, A., POULET, F., LANGEVIN, Y., BIBRING, J.-P., BELLUCCI, G., ALTIERI, F., GONDET, B., VINCENDON, M., CARTER, J. et MANAUD, N. (2012). Global maps of anhydrous minerals at the surface of mars from omega/mex. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 117(E11).
- OJHA, L., LEWIS, K., KARUNATILLAKE, S. et SCHMIDT, M. (2018). The medusae formation as the single largest source of dust on mars. *Nature communications*, 9(1):1–7.
- OJHA, L., MCEWEN, A., DUNDAS, C., BYRNE, S., MATTSON, S., WRAY, J., MASSE, M. et SCHAEFER, E. (2014). Hirise observations of recurring slope lineae (rsl) during southern summer on mars. *Icarus*, 231:365–376.
- OLLILA, A. M., NEWSOM, H. E., CLARK III, B., WIENS, R. C., COUSIN, A., BLANK, J. G., MANGOLD, N., SAUTTER, V., MAURICE, S., CLEGG, S. M. et al. (2014). Trace element geochemistry (li, ba, sr, and rb) using curiosity's chemcam : early results for gale crater from bradbury landing site to rocknest. Journal of Geophysical Research : Planets, 119(1):255–285.
- ORMÖ, J., KOMATSU, G., CHAN, M. A., BEITLER, B. et PARRY, W. T. (2004). Geological features indicative of processes related to the hematite formation in meridiani planum and aram chaos, mars : A comparison with diagenetic hematite deposits in southern utah, usa. *Icarus*, 171(2):295–316.
- PALUCIS, M. C., DIETRICH, W. E., HAYES, A. G., WILLIAMS, R. M., GUPTA, S., MANGOLD, N., NEWSOM, H., HARDGROVE, C., CALEF, F. et SUMNER, D. Y. (2014). The origin and evolution of the peace vallis fan system that drains to the curiosity landing area, gale crater, mars. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 119(4): 705–728.
- PARRY, W., CHAN, M. A. et BEITLER, B. (2004). Chemical bleaching indicates episodes of fluid flow in deformation bands in sandstone. AAPG bulletin, 88(2):175–191.
- PAYRE, V., FABRE, C., COUSIN, A., SAUTTER, V., WIENS, R. C., FORNI, O., GASNAULT, O., MANGOLD, N., MESLIN, P.-Y., LASUE, J. et al. (2017). Alkali trace elements in gale crater, mars, with chemcam : Calibration update and geological implications. Journal of Geophysical Research : Planets, 122(3):650–679.

- PAYRE, V. (2017). Contribution de l'instrument ChemCam à la compréhension de la croûte primitive martienne et des mécanismes d'altération de la surface de Mars : quantification LIBS des éléments traces Li, Rb, Sr, Ba et Cu. Thèse de doctorat.
- PENN, R. L. et BANFIELD, J. F. (1998). Imperfect oriented attachment : dislocation generation in defect-free nanocrystals. Science, 281(5379):969–971.
- PERET, L., GASNAULT, O., DINGLER, R., LANGEVIN, Y., BENDER, S., BLANEY, D., CLEGG, S., CLEWANS, C., DELAPP, D., DONNY, C. M. et al. (2016). Restoration of the autofocus capability of the chemcam instrument onboard the curiosity rover. In 14th International Conference on Space Operations, page 2539.
- PETERS, G. H., ABBEY, W., BEARMAN, G. H., MUNGAS, G. S., SMITH, J. A., ANDERSON, R. C., DOUGLAS, S. et BEEGLE, L. W. (2008). Mojave mars simulant—characterization of a new geologic mars analog. *Icarus*, 197(2):470–479.
- PHILLIPS, R. J., ZUBER, M. T., SOLOMON, S. C., GOLOMBEK, M. P., JAKOSKY, B. M., BANERDT, W. B., SMITH, D. E., WILLIAMS, R. M. E., HYNEK, B. M., AHARONSON, O. et HAUCK II, S. A. (2001). Ancient geodynamics and global-scale hydrology on mars. *Science*, 291(5513):2587–2591.
- PICHON, H., GAUDON, P., BENHASSAINE, A. et ETERRADOSSI, O. (1996). Caractérisation et quantification de la fraction réactive dans les pouzzolanes volcaniques. *Bulletin-Laboratoire des ponts et chaussées*, pages 29–38.
- PONTONI, A. (2017). Evolution of the signal induced by chemcam on mars as a function of focus. Mémoire de D.E.A., Luleå University of Technology, Space Technology.
- POST, J. (1984). Saponite from near ballarat, california. Clays and Clay Minerals, 32(2):147-153.
- POTTER, R. M. et ROSSMAN, G. R. (1977). Desert varnish : the importance of clay minerals. *Science*, 196(4297): 1446–1448.
- POULET, F., ARVIDSON, R. E., GOMEZ, C., MORRIS, R., BIBRING, J.-P., LANGEVIN, Y., GONDET, B. et GRIFFES, J. (2008). Mineralogy of terra meridiani and western arabia terra from omega/mex and implications for their formation. *Icarus*, 195(1):106–130.
- POULET, F., BIBRING, J.-P., MUSTARD, J., GENDRIN, A., MANGOLD, N., LANGEVIN, Y., ARVIDSON, R., GONDET, B. et GOMEZ, C. (2005). Phyllosilicates on mars and implications for early martian climate. *Nature*, 438(7068):623–627.
- RADZIEMSKI, L. J. (2002). From laser to libs, the path of technology development. Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 57(7):1109–1113.
- RALCHENKO, Y., JOU, F. C., KELLEHER, D. E., KRAMIDA, A., MUSGROVE, A., READER, J., WIESE, W. L. et OLSEN, K. J. (2006). Nist atomic spectra database (version 3.1. 0). Rapport technique.
- RAMPE, E., BLAKE, D., BRISTOW, T., MING, D., VANIMAN, D., MORRIS, R., ACHILLES, C., CHIPERA, S., MORRI-SON, S., TU, V. et al. (2020a). Mineralogy and geochemistry of sedimentary rocks and eolian sediments in gale crater, mars : A review after six earth years of exploration with curiosity. Geochemistry, 80(2):125605.
- RAMPE, E., LAPOTRE, M., BRISTOW, T., ARVIDSON, R., MORRIS, R., ACHILLES, C., WEITZ, C., BLAKE, D., MING, D., MORRISON, S. et al. (2018). Sand mineralogy within the bagnold dunes, gale crater, as observed in situ and from orbit. *Geophysical Research Letters*, 45(18):9488–9497.
- RAMPE, E., MING, D., BLAKE, D., BRISTOW, T., CHIPERA, S., GROTZINGER, J., MORRIS, R., MORRISON, S., VANIMAN, D., YEN, A. et al. (2017). Mineralogy of an ancient lacustrine mudstone succession from the murray formation, gale crater, mars. Earth and Planetary Science Letters, 471:172–185.
- RAMPE, E., MORRIS, R., RUFF, S., HORGAN, B., DEHOUCK, E., ACHILLES, C., MING, D., BISH, D. et CHIPERA, S. (2014). Amorphous phases on the surface of mars. *In International Conference on Mars*, volume 8.
- RAMPE, E. B., BRISTOW, T., MORRIS, R., MORRISON, S., ACHILLES, C., MING, D., VANIMAN, D., BLAKE, D., TU, V., CHIPERA, S. et al. (2020b). Mineralogy of vera rubin ridge from the mars science laboratory chemin instrument. Journal of Geophysical Research : Planets, 125(8):e2019JE006306.
- RAMPE, E. B., MORRIS, R. V., ARCHER, P. D., AGRESTI, D. G. et MING, D. W. (2016). Recognizing sulfate and phosphate complexes chemisorbed onto nanophase weathering products on mars using in-situ and remote observations. *American Mineralogist*, 101(3):678–689.
- RAPIN, W. (2016). Hydratation de la surface de Mars à partir des données du rover Curiosity. Thèse de doctorat, Toulouse 3.

- RAPIN, W., BOUSQUET, B., LASUE, J., MESLIN, P.-Y., LACOUR, J.-L., FABRE, C., WIENS, R., FRYDENVANG, J., DEHOUCK, E., MAURICE, S. et al. (2017a). Roughness effects on the hydrogen signal in laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 137:13–22.
- RAPIN, W., EHLMANN, B., DROMART, G., SCHIEBER, J., THOMAS, N., FISCHER, W., FOX, V., STEIN, N., NACHON, M., CLARK, B. et al. (2019). An interval of high salinity in ancient gale crater lake on mars. *Nature Geoscience*, 12(11):889–895.
- RAPIN, W., MESLIN, P.-Y., MAURICE, S., WIENS, R. C., LAPORTE, D., CHAUVIRÉ, B., GASNAULT, O., SCHRÖDER, S., BECK, P., BENDER, S. et al. (2017b). Quantification of water content by laser induced breakdown spectroscopy on mars. Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 130:82–100.
- REN, X., CAI, T., LIU, D., LIU, J., ZHANG, H., FU, Q., ZHANG, Z. et XU, W. (2018). Preliminary scientific exploration programs for mars surface composition detection package of china's first mars exploration. In 12th European Planetary Science Congress, page Abstract, volume 759.
- RIVERA-HERNÁNDEZ, F., SUMNER, D. Y., MANGOLD, N., STACK, K. M., FORNI, O., NEWSOM, H., WILLIAMS, A., NACHON, M., L'HARIDON, J., GASNAULT, O. *et al.* (2019). Using chemcam libs data to constrain grain size in rocks on mars : Proof of concept and application to rocks at yellowknife bay and pahrump hills, gale crater. *Icarus*, 321:82–98.
- ROBIGOU, V., DELANEY, J. R. et STAKES, D. S. (1993). Large massive sulfide deposits in a newly discovered active hydrothermal system, the high-rise field, endeavour segment, juan de fuca ridge. *Geophysical Research Letters*, 20(17):1887–1890.
- ROGERS, A. D., BANDFIELD, J. L. et CHRISTENSEN, P. R. (2007). Global spectral classification of martian lowalbedo regions with mars global surveyor thermal emission spectrometer (mgs-tes) data. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 112(E2).
- RUFF, S. W. et CHRISTENSEN, P. R. (2002). Bright and dark regions on mars : Particle size and mineralogical characteristics based on thermal emission spectrometer data. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 107(E12):2–1.
- RUFF, S. W., CHRISTENSEN, P. R., BLANEY, D., FARRAND, W., JOHNSON, J. R., MICHALSKI, J., MOERSCH, J., WRIGHT, S. et SQUYRES, S. W. (2006). The rocks of gusev crater as viewed by the mini-tes instrument. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 111(E12).
- SALLÉ, B., CREMERS, D. A., MAURICE, S. et WIENS, R. C. (2005). Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications : Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples. Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 60(4):479–490.
- SALVATORE, M., TRUITT, K., ROSZELL, K., LANZA, N., RAMPE, E., MANGOLD, N., DEHOUCK, E., WIENS, R. et CLEGG, S. (2019). Investigating the role of anhydrous oxidative weathering on sedimentary rocks in the transantarctic mountains and implications for the modern weathering of sedimentary lithologies on mars. *Icarus*, 319:669–684.
- SAUTTER, V., FABRE, C., FORNI, O., TOPLIS, M., COUSIN, A., OLLILA, A., MESLIN, P., MAURICE, S., WIENS, R., BARATOUX, D. et al. (2014). Igneous mineralogy at bradbury rise : The first chemcam campaign at gale crater. Journal of Geophysical Research : Planets, 119(1):30–46.
- SAUTTER, V., TOPLIS, M., WIENS, R., COUSIN, A., FABRE, C., GASNAULT, O., MAURICE, S., FORNI, O., LASUE, J., OLLILA, A. et al. (2015). In situ evidence for continental crust on early mars. *Nature Geoscience*, 8(8):605–609.
- SCHELLMANN, W. (1994). Geochemical differentiation in laterite and bauxite formation. Catena, 21(2-3):131-143.
- SCHMIDT, M. E., PERRETT, G. M., BRAY, S. L., BRADLEY, N. J., LEE, R. E., BERGER, J. A., CAMPBELL, J. L., LY, C., SQUYRES, S. W. et TESSELAAR, D. (2018). Dusty rocks in gale crater : assessing areal coverage and separating dust and rock contributions in apxs analyses. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 123(7):1649–1673.
- SCHRÖDER, C., RODIONOV, D. S., MCCOY, T. J., JOLLIFF, B. L., GELLERT, R., NITTLER, L. R., FARRAND, W. H., JOHNSON, J. R., RUFF, S. W., ASHLEY, J. W. et al. (2008). Meteorites on mars observed with the mars exploration rovers. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 113(E6).
- SCHRÖDER, S., MESLIN, P.-Y., GASNAULT, O., MAURICE, S., COUSIN, A., WIENS, R., RAPIN, W., DYAR, M., MANGOLD, N., FORNI, O. et al. (2015). Hydrogen detection with chemcam at gale crater. *Icarus*, 249:43–61.
- SCHWENZER, S., ABRAMOV, O., ALLEN, C., BRIDGES, J., CLIFFORD, S., FILIBERTO, J., KRING, D., LASUE, J., MCGOVERN, P., NEWSOM, H. et al. (2012). Gale crater : Formation and post-impact hydrous environments. *Planetary and Space Science*, 70(1):84–95.

- SCHWERTMANN, U. (1958). The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. In Advances in soil science, pages 171–200. Springer.
- SEFTON-NASH, E., CATLING, D., WOOD, S., GRINDROD, P. M. et TEANBY, N. (2012). Topographic, spectral and thermal inertia analysis of interior layered deposits in iani chaos, mars. *Icarus*, 221(1):20–42.
- SHERMAN, D. M. et WAITE, T. D. (1985). Electronic spectra of fe3+ oxides and oxide hydroxides in the near ir to near uv. American Mineralogist, 70(11-12):1262–1269.
- SINGER, R. B. (1985). Spectroscopic observation of mars. Advances in Space Research, 5(8):59–68.
- SINGER, R. B., MCCORD, T. B., CLARK, R. N., ADAMS, J. B. et HUGUENIN, R. L. (1979). Mars surface composition from reflectance spectroscopy : A summary. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 84(B14):8415–8426.
- SINGH, B., SHERMAN, D., GILKES, R., WELLS, M. et MOSSELMANS, J. (2000). Structural chemistry of fe, mn, and ni in synthetic hematites as determined by extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 48(5):521–527.
- SMITH, D. E., ZUBER, M. T., SOLOMON, S. C., PHILLIPS, R. J., HEAD, J. W., GARVIN, J. B., BANERDT, W. B., MUHLEMAN, D. O., PETTENGILL, G. H., NEUMANN, G. A. *et al.* (1999). The global topography of mars and implications for surface evolution. *Science*, 284(5419):1495–1503.
- SODERBLOM, L. A., ANDERSON, R. C., ARVIDSON, R. E., BELL, J., CABROL, N. A., CALVIN, W., CHRISTENSEN, P. R., CLARK, B. C., ECONOMOU, T., EHLMANN, B. L. *et al.* (2004). Soils of eagle crater and meridiani planum at the opportunity rover landing site. *Science*, 306(5702):1723–1726.
- SODERBLOM, L. A., CONDIT, C., WEST, R. A., HERMAN, B. et KREIDLER, T. (1974). Martian planetwide crater distributions : Implications for geologic history and surface processes. *Icarus*, 22(3):239–263.
- SOULOUMIAC, A. et CARDOSO, J.-F. (1991). Comparaisons de methodes de separation de sources. In 13 Colloque sur le traitement du signal et des images, FRA, 1991. GRETSI, Groupe d'Etudes du Traitement du Signal et des Images.
- SQUYRES, S. W., ARVIDSON, R. E., RUFF, S., GELLERT, R., MORRIS, R., MING, D., CRUMPLER, L., FARMER, J., DES MARAIS, D., YEN, A. et al. (2008). Detection of silica-rich deposits on mars. Science, 320(5879):1063–1067.
- SQUYRES, S. W., GROTZINGER, J. P., ARVIDSON, R. E., BELL, J., CALVIN, W., CHRISTENSEN, P. R., CLARK, B. C., CRISP, J., FARRAND, W. H., HERKENHOFF, K. E. *et al.* (2004). In situ evidence for an ancient aqueous environment at meridiani planum, mars. *science*, 306(5702):1709–1714.
- STARKEY, H. C. (1982). The role of clays in fixing lithium. Numéro 1278. US Government Printing Office.
- STEEFEL, C. I. et VAN CAPPELLEN, P. (1990). A new kinetic approach to modeling water-rock interaction : The role of nucleation, precursors, and ostwald ripening. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(10):2657–2677.
- STEIN, N. T., GROTZINGER, J., SCHIEBER, J., MANGOLD, N., HALLET, B., NEWSOM, H., STACK, K., BERGER, J., THOMPSON, L., SIEBACH, K. et al. (2018). Desiccation cracks provide evidence of lake drying on mars, sutton island member, murray formation, gale crater. Geology, 46(6):515–518.
- STEIN, N. T., QUINN, D. P., GROTZINGER, J. P., FEDO, C., EHLMANN, B. L., STACK, K. M., EDGAR, L. A., FRAEMAN, A. A. et DEEN, R. (2020). Regional structural orientation of the mount sharp group revealed by in situ dip measurements and stratigraphic correlations on the vera rubin ridge. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 125(8):e2019JE006298.
- STERN, J. C., SUTTER, B., JACKSON, W. A., NAVARRO-GONZÁLEZ, R., MCKAY, C. P., MING, D. W., ARCHER, P. D. et MAHAFFY, P. R. (2017). The nitrate/(per) chlorate relationship on mars. *Geophysical Research Letters*, 44(6):2643–2651.
- STOLPER, E., BAKER, M., NEWCOMBE, M., SCHMIDT, M., TREIMAN, A., COUSIN, A., DYAR, M., FISK, M., GEL-LERT, R., KING, P. et al. (2013). The petrochemistry of jake_m : A martian mugearite. science, 341(6153).
- STUMM, W. et MORGAN, J. J. (2012). Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters, volume 126. John Wiley & Sons.
- SUGIMOTO, T., MURAMATSU, A., SAKATA, K. et SHINDO, D. (1993). Characterization of hematite particles of different shapes. *Journal of colloid and interface science*, 158(2):420–428.
- SUGIMOTO, T., WAKI, S., ITOH, H. et MURAMATSU, A. (1996). Preparation of monodisperse platelet-type hematite particles from a highly condensed β -feooh suspension. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 109:155–165.

- SUN, V. Z., STACK, K. M., KAH, L. C., THOMPSON, L. M., FISCHER, W., WILLIAMS, A. J., JOHNSON, S. S., WIENS, R. C., KRONYAK, R. E., NACHON, M. et al. (2019). Late-stage diagenetic concretions in the murray formation, gale crater, mars. *Icarus*, 321:866–890.
- SUTTER, B., MCADAM, A. C., ACHILLES, C. N., RAMPE, E. B., ARCHER, P. D., THOMPSON, L., MING, D. W., STERN, J. C., HOUSE, C., NAVARRO-GONZALEZ, R. *et al.* (2020). Aqueous processes and microbial habitability of gale crater sediments from the blunts point to the glenn torridon clay unit.
- SUTTER, B., MCADAM, A. C., MAHAFFY, P. R., MING, D. W., EDGETT, K. S., RAMPE, E. B., EIGENBRODE, J. L., FRANZ, H. B., FREISSINET, C., GROTZINGER, J. P. et al. (2017). Journal of Geophysical Research : Planets, 122(12):2574–2609.
- SUTTNER, L. J., BASU, A. et MACK, G. H. (1981). Climate and the origin of quartz arenites. *Journal of Sedimentary* Research, 51(4):1235–1246.
- SWAYZE, G., EHLMANN, B., MILLIKEN, R., POULET, F., WRAY, J., RYE, R., CLARK, R., DESBOROUGH, G., CROW-LEY, J., GONDET, B. *et al.* (2008). Discovery of the acid-sulfate mineral alunite in terra sirenum, mars, using mro crism : Possible evidence for acid-saline lacustrine deposits? *AGUFM*, 2008:P44A–04.
- TAKAHASHI, T. et THORNTON, B. (2017). Quantitative methods for compensation of matrix effects and selfabsorption in laser induced breakdown spectroscopy signals of solids. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 138:31–42.
- TANAKA, K. L., ROBBINS, S., FORTEZZO, C., SKINNER JR, J. et HARE, T. M. (2014). The digital global geologic map of mars : Chronostratigraphic ages, topographic and crater morphologic characteristics, and updated resurfacing history. *Planetary and Space Science*, 95:11–24.
- TANAKA, K. L., SKINNER, J. A. et HARE, T. M. (2005). Geologic map of the northern plains of mars.
- TAYLOR, S. R. et MCLENNAN, S. (2009). *Planetary crusts : their composition, origin and evolution*, volume 10. Cambridge University Press.
- THERIAULT, G. A., BODENSTEINER, S. et LIEBERMAN, S. H. (1998). A real-time fiber-optic libs probe for the in situ delineation of metals in soils. *Field Analytical Chemistry & Technology*, 2(2):117–125.
- THOMAS, N., EHLMANN, B., MESLIN, P.-Y., RAPIN, W., ANDERSON, D., RIVERA-HERNÁNDEZ, F., FORNI, O., SCHROEDER, S., COUSIN, A., MANGOLD, N. et al. (2019). Mars science laboratory observations of chloride salts in gale crater, mars. *Geophysical Research Letters*, 46(19):10754–10763.
- THOMAS, N., EHLMANN, B. L., ANDERSON, D., CLEGG, S. M., FORNI, O., SCHRÖDER, S., RAPIN, W., MESLIN, P.-Y., LASUE, J., DELAPP, D. M. et al. (2018). Characterization of hydrogen in basaltic materials with laserinduced breakdown spectroscopy (libs) for application to msl chemcam data. Journal of Geophysical Research : Planets, 123(8):1996–2021.
- THOMPSON, L. M., BERGER, J., SPRAY, J., FRAEMAN, A., MCCRAIG, M., O'CONNELL-COOPER, C. et BOYD, N. (2020). Apxs-derived compositional characteristics of vera rubin ridge and murray formation, gale crater, mars : Geochemical implications for the origin of the ridge. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 125(8).
- THOMPSON, L. M., GELLERT, R., SPRAY, J., KAH, L., TEAM, A., TEAM, M. et al. (2015). The composition of the basal murray formation at pahrump hills, gale crater, mars. LPI, (1832):1429.
- THOMPSON, L. M., YEN, A., SPRAY, J., JOHNSON, J. R., FRAEMAN, A., BERGER, J. A., GELLERT, R., BOYD, N., DESOUZA, E., O'CONNELL-COOPER, C. *et al.* (2017). Recent compositional trends within the murray formation, gale crater, mars, as seen by apxs : Implications for sedimentary, diagenetic and alteration history. *AGUFM*, 2017:P31A–2790.
- THOMSON, B., BRIDGES, N., MILLIKEN, R., BALDRIDGE, A., HOOK, S., CROWLEY, J., MARION, G., de SOUZA FILHO, C., BROWN, A. et WEITZ, C. (2011). Constraints on the origin and evolution of the layered mound in gale crater, mars using mars reconnaissance orbiter data. *Icarus*, 214(2):413–432.
- THORPE, M., BRISTOW, T., RAMPE, E., GROTZINGER, J., FOX, V., BENNETT, K., YEN, A., VASAVADA, A., VA-NIMAN, D., TU, V. *et al.* (2020). Glen torridon mineralogy and the sedimentary history of the clay mineral bearing unit.
- TORRES, N. T., OCH, L. M., HAUSER, P. C., FURRER, G., BRANDL, H., VOLOGINA, E., STURM, M., BÜRGMANN, H. et MÜLLER, B. (2014). Early diagenetic processes generate iron and manganese oxide layers in the sediments of lake baikal, siberia. *Environmental Science : processes & impacts*, 16(4):879–889.

- TOSCA, N. J., MCLENNAN, S. M., DYAR, M. D., SKLUTE, E. C. et MICHEL, F. M. (2008). Fe oxidation processes at meridiani planum and implications for secondary fe mineralogy on mars. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 113(E5).
- TOSCA, N. J., MCLENNAN, S. M., LINDSLEY, D. H. et SCHOONEN, M. A. (2004). Acid-sulfate weathering of synthetic martian basalt : The acid fog model revisited. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 109(E5).
- TREIMAN, A. H., MORRIS, R. V., AGRESTI, D. G., GRAFF, T. G., ACHILLES, C. N., RAMPE, E. B., BRISTOW, T. F., MING, D. W., BLAKE, D. F., VANIMAN, D. T. et al. (2014). Ferrian saponite from the santa monica mountains (california, usa, earth) : Characterization as an analog for clay minerals on mars with application to yellowknife bay in gale crater. *American Mineralogist*, 99(11-12):2234–2250.
- TUCKER, J., DYAR, M., CLEGG, S., WIENS, R., BAREFIELD, J., SCHAEFER, M. et BISHOP, J. (2008). Quantitative chemistry of phyllosilicate minerals using laser-induced breakdown spectroscopy. *LPICo*, 1441:79–80.
- VAN OLPHEN, H., FRIPIAT, J. J. et al. (1979). Data handbook for clay materials and other non-metal lic minerals : providing those involved in clay research and indus trial application with sets of authoritative data describing the physical and chemical properties and mineralogical composition of the available reference materials.
- VANIMAN, D., BISH, D., MING, D., BRISTOW, T., MORRIS, R., BLAKE, D., CHIPERA, S., MORRISON, S., TREIMAN, A., RAMPE, E. et al. (2014). Mineralogy of a mudstone at yellowknife bay, gale crater, mars. science, 343(6169).
- VANIMAN, D., CHIPERA, S., BISH, D., CAREY, J. et FELDMAN, W. (2005). Martian relevance of dehydration and rehydration in the mg-sulfate system. *LPI*, page 1486.
- VANIMAN, D., DYAR, M., WIENS, R., OLLILA, A., LANZA, N. L., LASUE, J., RHODES, J., CLEGG, S. et NEWSOM, H. (2012). Ceramic chemcam calibration targets on mars science laboratory. *Space science reviews*, 170(1-4):229–255.
- VAREKAMP, J. C., LUHR, J. F. et PRESTEGAARD, K. L. (1984). The 1982 eruptions of el chichón volcano (chiapas, mexico) : character of the eruptions, ash-fall deposits, and gasphase. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 23(1-2):39–68.
- VIGLIOTTI, L., CAPOTONDI, L. et TORII, M. (1999). Magnetic properties of sediments deposited in suboxicanoxic environments : relationships with biological and geochemical proxies. *Geological Society, London, Special Publications*, 151(1):71–83.
- WALKER, T. R. (1967). Formation of red beds in modern and ancient deserts. *Geological Society of America Bulletin*, 78(3):353–368.
- WANG, A., FREEMAN, J. J., JOLLIFF, B. L. et CHOU, I.-M. (2006a). Sulfates on mars : A systematic raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates. *Geochimica et cosmochimica acta*, 70(24):6118–6135.
- WANG, A., HASKIN, L. A., SQUYRES, S. W., JOLLIFF, B. L., CRUMPLER, L., GELLERT, R., SCHRÖDER, C., HER-KENHOFF, K., HUROWITZ, J., TOSCA, N. J. et al. (2006b). Sulfate deposition in subsurface regolith in gusev crater, mars. Journal of Geophysical Research : Planets, 111(E2).
- WARREN, J. K. (2006). Evaporites : sediments, resources and hydrocarbons. Springer Science & Business Media.
- WASSON, J. (1985). Book-review-meteorites. S & T, 70:567.
- WELLINGTON, D. F., BELL, J. F., JOHNSON, J. R., KINCH, K. M., RICE, M. S., GODBER, A., EHLMANN, B. L., FRAEMAN, A. A. et HARDGROVE, C. (2017). Visible to near-infrared msl/mastcam multispectral imaging : Initial results from select high-interest science targets within gale crater, mars. *American Mineralogist*, 102(6):1202– 1217.
- WELLINGTON, D. F., JOHNSON, J. R., MESLIN, P. Y. et BELL, J. F. (2018). Iron Meteorite Candidates Within Gale Crater, Mars, from MSL/Mastcam Multispectral Observations. In Lunar and Planetary Science Conference, Lunar and Planetary Science Conference, page 1832.
- WENTWORTH, S. J. et GOODING, J. L. (1994). Carbonates and sulfates in the chassigny meteorite : Further evidence for aqueous chemistry on the snc parent planet. *Meteoritics*, 29(6):860–863.
- WENTWORTH, S. J., THOMAS-KEPRTA, K. L. et MCKAY, D. S. (2000). Weathering and secondary minerals in the martian meteorite shergotty.
- WIENS, R. C., MAURICE, S., BARRACLOUGH, B., SACCOCCIO, M., BARKLEY, W. C., BELL, J. F., BENDER, S., BERNARDIN, J., BLANEY, D., BLANK, J. et al. (2012). The chemcam instrument suite on the mars science laboratory (msl) rover : Body unit and combined system tests. Space science reviews, 170(1-4):167–227.

- WIENS, R. C., MAURICE, S., LASUE, J., FORNI, O., ANDERSON, R., CLEGG, S., BENDER, S., BLANEY, D., BAR-RACLOUGH, B., COUSIN, A. et al. (2013). Pre-flight calibration and initial data processing for the chemcam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the mars science laboratory rover. Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy, 82:1–27.
- WIENS, R. C., MAURICE, S. et RULL PEREZ, F. (2017). The supercam remote sensing instrument suite for the mars 2020 rover mission : A preview. Spectroscopy, 32(LA-UR-17-26876).
- WIENS, R. C., WAN, X., LASUE, J. et MAURICE, S. (2020). Chapter 20 laser-induced breakdown spectroscopy in planetary science. In SINGH, J. P. et THAKUR, S. N., éditeurs : Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Second Edition), pages 441 – 471. Elsevier, Amsterdam, second edition édition.
- WILLIAMS, R. M., GROTZINGER, J. P., DIETRICH, W., GUPTA, S., SUMNER, D., WIENS, R., MANGOLD, N., MALIN, M., EDGETT, K., MAURICE, S. et al. (2013). Martian fluvial conglomerates at gale crater. science, 340(6136): 1068–1072.
- WILSON, J., MCLENNAN, S., GLOTCH, T., RASBURY, E., GIERLOWSKI-KORDESCH, E. et TAPPERO, R. (2012). Pedogenic hematitic concretions from the triassic new haven arkose, connecticut : Implications for understanding martian diagenetic processes. *Chemical Geology*, 312:195–208.
- WILSON, S. (1997). Data compilation for usgs reference material bhvo-2, hawaiian basalt. US geological survey open-file report, pages 2–3.
- WINNENDAEL, M., BAGLIONI, P. et VAGO, J. (2005). Development of the esa exomars rover. In Proc. 8th Int. Symp. Artif. Intell., Robot. Automat. Space, pages 5–8. Citeseer.
- WONG, G., LEWIS, J., KNUDSON, C., MILLAN, M., MCADAM, A., EIGENBRODE, J., ANDREJKOVIČOVÁ, S., GÓMEZ, F., NAVARRO-GONZÁLEZ, R. et HOUSE, C. (2020). Detection of reduced sulfur on vera rubin ridge by quadratic discriminant analysis of volatiles observed during evolved gas analysis. *Journal of Geophysical Research* : *Planets*, 125(8):e2019JE006304.
- WORDSWORTH, R. D. (2016). The climate of early mars. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 44:381–408.
- WORDSWORTH, R. D., FORGET, F., MILLOUR, E., HEAD, J., MADELEINE, J.-B. et CHARNAY, B. (2013). Global modelling of the early martian climate under a denser co2 atmosphere : Water cycle and ice evolution. *Icarus*, 222(1):1–19.
- WRAY, J. J., HANSEN, S. T., DUFEK, J., SWAYZE, G. A., MURCHIE, S. L., SEELOS, F. P., SKOK, J. R., IRWIN III, R. P. et GHIORSO, M. S. (2013). Prolonged magmatic activity on mars inferred from the detection of felsic rocks. *Nature Geoscience*, 6(12):1013–1017.
- WRAY, J. J., SQUYRES, S. W., ROACH, L. H., BISHOP, J. L., MUSTARD, J. F. et DOBREA, E. Z. N. (2010). Identification of the ca-sulfate bassanite in mawrth vallis, mars. *Icarus*, 209(2):416–421.
- WYATT, M. B. et MCSWEEN, H. Y. (2002). Spectral evidence for weathered basalt as an alternative to andesite in the northern lowlands of mars. *Nature*, 417(6886):263–266.
- YANA, C., LORIGNY, E., GASNAULT, O. et NELSON, A. E. (2014). Two years of operations of the chemcam instrument onboard the curiosity rover at fimoc, the french operations center for mars instruments. *In SpaceOps* 2014 Conference, page 1901.
- YEN, A. S., GELLERT, R., SCHRÖDER, C., MORRIS, R. V., BELL, J. F., KNUDSON, A. T., CLARK, B. C., MING, D. W., CRISP, J. A., ARVIDSON, R. E. et al. (2005). An integrated view of the chemistry and mineralogy of martian soils. *Nature*, 436(7047):49–54.
- YEN, A. S., MING, D., VANIMAN, D., GELLERT, R., BLAKE, D., MORRIS, R., MORRISON, S., BRISTOW, T., CHIPERA, S., EDGETT, K. et al. (2017). Multiple stages of aqueous alteration along fractures in mudstone and sandstone strata in gale crater, mars. Earth and Planetary Science Letters, 471:186–198.
- YEN, A. S., MORRIS, R., CLARK, B. C., GELLERT, R., KNUDSON, A., SQUYRES, S., MITTLEFEHLDT, D., MING, D., ARVIDSON, R., MCCOY, T. et al. (2008). Hydrothermal processes at gusev crater : An evaluation of paso robles class soils. Journal of Geophysical Research : Planets, 113(E6).
- ZOLOTOV, M. Y. et SHOCK, E. L. (2005). Formation of jarosite-bearing deposits through aqueous oxidation of pyrite at meridiani planum, mars. *Geophysical Research Letters*, 32(21).

Annexe A

Les opérations MSL et ChemCam

L'une des particularités d'opérer un rover qui évolue dans un environnement situé à ~ 200 millions de kilomètres de la Terre est l'incapacité à prévoir sur le long terme ses actions. Celles-ci ne peuvent être planifiées que quelques jours maximum à l'avance, et se font pour la plupart du temps directement pour le lendemain. Cela n'est possible que grâce à une stratégie opérationnelle bien rodée et à des équipes efficaces grâce à l'héritage acquis des missions martiennes précédentes.

Au début de chaque sol, Curiosity reçoit un plan de travail avec les différentes activités qu'il va accomplir durant la journée (ou sur plusieurs jours durant le week-end). Une fois celui-ci réalisé, le rover passe ensuite généralement en mode veille pour la nuit (bien que certaines activités nocturnes soient parfois réalisées) avant de recommencer un cycle d'activité le lendemain. Les opérations réalisées pendant le sol ne sont pas nécessairement scientifiques et peuvent inclure le déplacement du rover ou plus rarement des opérations de "maintenance" telles que des mises à jour de logiciel ou la résolution d'anomalies. Les activités scientifiques sont, elles, réparties dans des créneaux dédiés (*Science block*) qui peuvent durer entre 30 minutes et 2 heures. Jusqu'à 3 *Science blocks* peuvent être effectués par jour, dont il faudra répartir le temps entre les différents instruments suivant les priorités scientifiques du moment et les ressources disponibles (e.g., puissance et volume de données).

Parmi les 10 instruments scientifiques, ChemCam est l'instrument le plus utilisé au jour le jour de la charge utile du rover. Pour rappeler quelques chiffres, en huit ans à la surface de Mars, ChemCam a réalisé plus de 25 000 points d'analyse (800 000 tirs laser) sur plus de 3 400 cibles différentes, et acquis plus de 12 000 images RMI contextuelles des cibles ou à longue distance. Étant peu coûteux en temps et en énergie, l'instrument est souvent utilisé en reconnaissance avant de déployer les instruments de contact pour des analyses complémentaires. ChemCam est de conception binationale, et les opérations se font donc à tour de rôle 5 jours sur 7 entre les équipes françaises et américaines (au LANL), mais toujours à l'heure californienne. En terme de ressource humaine, environ 10 ingénieurs et 30 scientifiques se relaient du coté français pour assurer les opérations quotidiennes de l'instrument. L'activité principale est réalisée au FIMOC (*French Instrument Mars Operation Center*) du CNES (Lorigny et Nelson, 2014), où est assurée également une partie des opérations de l'instrument SAM.

Les opérations scientifiques se distinguent en deux catégories. D'un côté se trouvent les rôles "stratégiques", qui vont guider les objectifs à long terme du rover et les campagnes de terrain en cours, en s'aidant des observations orbitales par exemple. Ils vont s'assurer que les objectifs et les priorités préalablement définis sont bien suivis.

Le second groupe correspond aux rôles "tactiques", et mon activité personnelle dans les opérations ChemCam se situe exclusivement dans cette catégorie. Ces rôles se divisent en différentes fonctions :

Le PEL (*Payload Element Lead*) est le responsable scientifique des opérations, et s'occupe de la conception des activités du jour prochain (sol n) et réalise lorsque c'est possible une version préliminaire du plan du surlendemain (sol n+1) qui servira à l'équipe suivante.

- Le SPUL (*Science Payload Uplink Lead*) assiste le PEL et son rôle consiste également à discuter avec l'ensemble de l'équipe scientifique des cibles envisagées, à réaliser le pointage de l'instrument, et à vérifier que les séquences prévues ne violent pas les *Flight Rules* (Lorigny et Nelson, 2014). L'instrument par exemple ne peut pas réaliser plus de 1000 tirs dans la journée, ou être pointé en direction du soleil, ce qui risquerait d'endommager les optiques du *Mast Unit*. Par ailleurs, les points d'observation LIBS ne peuvent pas être réalisés en zone de collision (Figure A.1), c'est-à-dire à proximité du bras, si celui-ci est déployé, ou d'autres parties du rover, auquel cas Curiosity deviendrait une cible potentielle. Le pointage est réalisé à partir des images Navcam. En arrivant à un nouveau site après un déplacement, le schéma typique est d'acquérir une mosaïque 360° afin de définir un espace de travail et de décider des cibles et des séquences d'activités qui doivent être livrées le soir même.

Les rôles que j'ai assumés durant les opérations de ChemCam sont majoritairements les fonctions de SPDL, ainsi que de STG.

- Le STG (*Science Team Group member*) aide à caractériser les cibles d'intérêt géologique et le pointage des nouvelles cibles, en lien avec le SPUL et le PEL.

- Le SPDL (*Science Payload Downlink Lead*) réalise une analyse rapide des dernières données acquises par ChemCam. Il vérifie que toutes les données attendues sont bien descendues, et contrôle leur qualité, c'est-à-dire si l'autofocus est correct et les spectres de bonne qualité. Il réalise également une première interprétation géochimique rapide des spectres LIBS (éléments majeurs et mineurs), ainsi que plus rarement des données passives. Enfin, il effectue une comparaison avec les précédentes observations ChemCam (généralement du membre où se situe le rover). Cette analyse a deux objectifs. Tout d'abord, il
s'agit d'identifier des cibles analysées qui présentent un intérêt scientifique particulier, et qui justifieraient de modifier le futur plan d'activité. Pour donner des exemples, cela pourrait consister en la présence d'une cible de composition chimique particulièrement intéressante dont le rover s'apprêterait à quitter la zone, ou une cible prioritaire dont le pointage aurait été défaillant (e.g., un *drill hole* manqué). Dans un second temps, le rapport que réalise le SPDL pour chaque nouvelle cible joue également un rôle d'archivage, qui sera ensuite disponible à l'ensemble de l'équipe scientifique de MSL.



FIGURE A.1 – Image NavCam montrant une zone d'étude autour du rover (d'après Yana *et al.*, 2014). Les points bleus représentent des cibles ChemCam d'intérêt scientifique définies par l'équipe opérationnelle. Il n'est possible d'analyser qu'une à trois cibles par sol et un choix de priorité doit être réalisé. Les points rouges correspondent à des cibles potentielles mais qui se trouvent en zone de collision avec le bras du rover une fois celui-ci déployé et ne peuvent pas par conséquent être analysées.

A la différence des commandes envoyées depuis la Terre (*Uplink*), qui sont réceptionnées directement par Curiosity, la récupération des données scientifiques (*Downlink*) nécessite de transiter par les sondes *Mars Reconnaissance Orbiter*, *Mars Odyssey*, *MAVEN*, *Mars Express*, ou *Tras Gas Orbiter*, et cette réception se fait donc au gré des orbites et du volume de données disponible (la télémétrie et les informations sur la santé du rover étant prioritaires). En général, le SPDL dispose d'environ 3h pour accomplir sa fonction, mais il arrive que très peu de temps ne sépare le moment où les données arrivent sur Terre et la fin de préparation de la séquence pour le lendemain. Il est alors impératif d'être rapide pour le SPDL. Les différents rôles en général doivent remplir leurs fonctions dans un temps très limité, et un planning strict est à respecter (Figure A.2). La réunion tactique la plus importante est le SOWG (*Science Operations Working Group*) qui définit les activités de chaque instrument pour le prochain plan. C'est durant cette réunion que les séquences d'activités sont validées par les scientifiques et les ingénieurs, et envoyées ensuite au rover.

= Tactical (1) 🔤 = Strategic (2) 🔜 = Moval (3) 📗 = Plac	eholder (4	0 📕 + A	(theation (5)																				Ann mbri	100	Ten.m.	dalline 2
	-	822		-		1000		201 05 2		-	1112	ELLES	61323	1523	ENECS	11201	6222	-	ESED	82833	ERECT	2017 05-29 010	1820	123	1225	1205	EX
ass (last bit) 799		Ré	cept	ion	des	\rightarrow																					
ity DL Briefing			don	nées																			Tem	nps ad	ctuel		
ystem Poll		n	narti	enne	es						P	répa	ratio	on de	es												
Plan Fragment Dev.		(dow	nlink	()					-	a	ctivit	és d	u sol	n								1				1
49 0/17 7/04 4 7/1																								-			
ragment Delivery				Ve	érific	ation	et									1				1	1			-			
a 2017 796 470				v	alida	tion d	u		\rightarrow		1	1				1	1			1			1				
ty Refinement Deadline				1	plai	n par					T)	1		1	Valid	atio	n pa	r	1			1				T
ty Plan Review				sci	entif	iques	et				T	-	1	1		les ir	ngén	ieur	s					-			-
A 40 002 706 470					ingéi	nieurs								X	(des s	éque	ence	s		-		-	-			
Valkthrough				1	1							1			10	le co	mma	ande	25	1							
Delivery no 786 470							_							1		1		-					-	-			1
teport Walkthrough				1			_					-	1	1		>	8	-			-		-	-			
40 002 766 470				1	1					112						/		-		1							٦.
nand Readiness Deadline				1			3	£	Det	ut de	plan	ificat	tion	des		-		_	En	voi d	le la	séqu	ence	3			
k for this plan								8		activit	es d	u sol	n+1	1.57	1	i di		-	d	'acti	vité	au ro	ver	-	>		F .
k for this day			-	-			- 2	5	Dis	cussic	ons s	lent	ifiqu	es		22	-				-		-				
agup 60 DAB Ext Eco				1			1	bera				V				atio	1	1		1			-	1			
H Kickoff / Sci Discussion								eso							1	obe	1	1					1				T
+1 Fragment Dev.							- 3	5			-				t,	des		-			-						
Ahead Plan Meeting				1	1		-	Geb			-					5	-	-	-	1	-	-	-	-			1

 $\label{eq:FIGURE} FIGURE A.2 - Planning des 21 téléconférences journalières suivies par les équipes d'ingénieurs et de scientifiques préparant les activités de MSL.$



FIGURE A.3 – Exemple des cibles des différents instruments du rover sur le site de Highfield à VRR. La grande majorité correspond à des cibles ChemCam.

Annexe B

Documents complémentaires chapitre 3

						Estimatio	on de la c	ompositio	on chimiq	ue des eci ICD-MS	hantillon	<u>.</u>	
Tune de mélange	Granulomátria	Phase nº1	% Phace p°1 (wt %)	Phace nº2	% Phace nº7 (w# %)	sion			EeOT	Mao	600	Na2O	1/20
rype de meiange	Granulometrie	Phase II 1	20 Phase II 1 (WC.20)	Pliase II 2	% Phase n 2 (wc.%)	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%
Echantillon pur	< 45 um	JSC-L	100	JSC-M	0	47.20	1.81	17.90	10.30	5.93	10.50	3.53	0.82
Mécanique	< 45 µm	JSC-L	98.5	JSC-M	1.5	47.08	1.85	18.02	10.39	5.86	10.46	3.49	0.81
Mécanique	< 45 um	JSC-L	95	JSC-M	5	46.79	1.95	18.31	10.61	5.70	10.38	3.40	0.80
Mécanique	< 45 um	JSC-L	75	JSC-M	25	45.15	2.50	19.94	11.86	4.78	9.90	2.89	0.72
Mécanique	< 45 um	JSC-L	50	JSC-M	50	43.10	3.19	21.98	13.42	3.64	9.30	2.24	0.62
Echantillon pur	< 45 um	JSC-L	0	JSC-M	100	39.00	4.56	26.06	16.53	1.34	8.09	0.95	0.42
Echantillon pur	125-250 um	JSC-L	100	JSC-M	0	46.20	1.85	17.10	11.20	6.87	9.43	3.33	0.85
Mécanique	125-250 um	JSC-L	98.5	JSC-M	1.5	46.16	1.88	17.19	11.24	6.82	9.38	3.32	0.85
Mécanique	125-250 um	JSC-L	95	JSC-M	5	46.07	1.95	17.41	11.34	6.70	9.27	3.28	0.84
Mécanique	125-250 um	JSC-L	85	JSC-M	15	45.80	2.14	18.03	11.62	6.35	8.95	3.19	0.81
Mécanique	125-250 um	JSC-L	75	JSC-M	25	45.53	2.34	18.65	11.90	6.00	8.62	3.10	0.79
Mécanique	125-250 um	JSC-L	50	JSC-M	50	44.85	2.83	20.20	12.60	5.14	7.82	2.87	0.73
Echantillon pur	125-250 um	ISC-L	0	ISC-M	100	43.50	3.80	23.30	14.00	3.40	6.20	2.40	0.60
Echantillon pur	250-500 um	JSC-L	100	JSC-M	0	46.20	1.85	17.10	11.20	6.87	9.43	3.33	0.85
Mécanique	250-500 um	JSC-L	98.5	JSC-M	1.5	46.16	1.88	17.19	11.24	6.82	9.38	3.32	0.85
Mécanique	250-500 µm	ISC-L	95	JSC-M	5	46.07	1.95	17.41	11.34	6.70	9.27	3.28	0.84
Mécanique	250-500 µm	ISC-L	85	ISC-M	15	45.80	2.14	18.03	11.62	635	8.95	3.19	0.81
Mécanique	250-500 µm	JSC-L	75	JSC-M	25	45.53	2.34	18.65	11.90	6.00	8.62	3.10	0.79
Mécanique	250-500 µm	JSC-L	50	JSC-M	50	44.85	2.83	20.20	12.60	5.14	7.82	2.87	0.73
Echantillon nur	250-500 µm	ISC-I	0	ISC-M	100	43 50	3 80	23.30	14.00	3.40	6.20	2.40	0.60
Echantillon pur	0.5-1 mm	ISC-I	100	ISC-M	0	46 20	1.85	17 10	11 20	6.87	9.43	3 33	0.85
Mécanique	0.5-1 mm	ISC-I	98.5	ISC-M	15	46.16	1.88	17.10	11 24	6.87	0.38	3 32	0.85
Mécanique	0.5.1 mm	ISC-I	95	ISC-M	5	46.07	1.05	17.41	11 34	6.70	9.37	3.78	0.84
Mécanique	0.5-1 mm	ISC-L	85	ISC-M	15	45.80	2.14	18.03	11.62	6.35	8 95	3.10	0.81
Mécanique	0.5-1 mm	ISC-I	75	ISC-M	25	45.52	7 24	19.65	11.02	6.00	8.67	2 10	0.79
Mécanique	0.5-1 mm	ISC-L	50	ISC-M	50	40.00	2.34	20.20	12.60	5.14	7.92	3.10	0.73
Echaptillan pur	0.5-1 mm	ISC-L	0	ISC-M	100	44.00	2,05	20.20	14.00	3.14	6.20	2.07	0.75
Mécanique	250 500 um	ISC-L	09.5	Sulfate de magnésium	1.6	45.50	1.00	16.94	11.02	7.20	0.20	2.40	0.00
Mécanique	250-500 µm	JSC-L	90.5	Sulfate de magnésium	1.5	43.31	1.02	16.35	10.64	7.20	9.29	3.20	0.04
Mécanique	250-500 µm	JSC-L	95	Sulfate de magnésium	15	45.69	1.70	14 54	0.53	10.21	8.90	3.10	0.01
Mécanique	250-500 µm	ISC-L	75	Sulfate de magnésium	25	33.65	1.37	13.03	9.92	12.44	7.07	2.03	0.72
Mécanique	250-500 µm	JSC-L	75 E0	Sulfate de magnésium	23	34.05	1.55	0 55	0.4U	12.44	4.73	1.67	0.04
T-hastilles even	250-500 µm	JSC-L	50	Sulfate de magnésium	50	23.10	0.93	0.00	0.00	18.00	4.72	1.07	0.43
Echantilion pur	250-500 µm	JSC-L	U	Suitate de magnesium	100	0.00	0.00	0.00	0.00	29.13	0.00	0.00	0.00
Vernis	0.5-1 mm	JSC-L	95	Hématite	5	43.89	1.76	16.25	15.14	6.53	8.96	3.16	0.81
Vernis	125-250 µm	JSC-L	98.5	Sulfate de magnésium	1.5	45.51	1.82	16.84	11.03	7.20	9.29	3.28	0.84
Vernis	125-250 µm	JSC-L	85	Sulfate de magnésium	15	39.27	1.57	14.54	9.52	10.21	8.02	2.83	0.72
Vernis	250-500 µm	JSC-L	98.5	Sulfate de magnésium	1.5	45.51	1.82	16.84	11.03	7.20	9.29	3.28	0.84
Vernis	250-500 µm	JSC-L	95	Sulfate de magnésium	5	43.89	1.76	16.25	10.64	7.98	8.96	3.16	0.81
Vernis	250-500 µm	JSC-L	85	Sulfate de magnésium	15	39.27	1.57	14.54	9.52	10.21	8.02	2.83	0.72
Vernis	0.5-1 mm	JSC-L	98.5	Sulfate de magnésium	1.5	45.51	1.82	16.84	11.03	7.20	9.29	3.28	0.84
Vernis	0.5-1 mm	JSC-L	85	Sulfate de magnésium	15	39.27	1.57	14.54	9.52	10.21	8.02	2.83	0.72

La composition de la kiesérite est utilisée commes approximation de la compostion du sulfate de magnésium

Pour les fractions >125 µm, les compositions bulk du JSC-M et JSC-L sont utilisées

FIGURE B.1 – Liste des échantillons de sols préparés et analysés en laboratoire suivant les deux types de mélanges : mécaniques et vernis à la surface des particules.



FIGURE B.2 – Ecart-type des scores ICA sur les 150 tirs LIBS acquis par échantillon de sol, suivant les différentes concentrations (JSC-L et JSC-M) et tailles de grains (voir section 3.4.1.1). Bien qu'une certaine variabilité soit observée, une tendance commune se dégage pour tous les éléments. Pour un mélange donnée les grains grossiers possèdent la dispersion la plus importante, et les grains fins la plus faible. La moyenne des écarts type (sur toutes les proportions de mélanges) par granulométrie est représentée par les droites horizontales.



FIGURE B.3 – Distribution des scores ICA dans les dunes de Bagnold à Gale pour les grains < 150 μ m (gauche) et 150-500 μ m (droite). Seul l'élément hydrogène montre une divergence significative entre les deux populations (1^{er} quartile de la fraction grossière > 3^e quartile de la fraction fine).



FIGURE B.4 – Scores ICA des éléments H, Si, Na et K en fonction de l'aire du pic du soufre à 564 nm pour les sols de *Rocknest* à *Gale*. L'anti-corrélation entre S et Si, Na et K est cohérente avec la présence de sulfate (voir texte section 3.5.3.3, et la corrélation S et H indique que ces phases sont hydratées.

Annexe C

Documents complémentaires

chapitres 4 et 5

	JSC-1 martian simulant ¹	JSC-1 martian simulant (volatile-free) ¹	Fine JSC-1 martian simulant (<45µm) ²	Average VRR bedrock (MOC) ^{2*}
SiO ₂	34.5	43.5	39.00	53.58 (2.66)
TiO ₂	3.0	3.8	4.56	1.05 (0.15)
Al_2O_3	18.5	23.3	26.06	11.95 (1.57)
FeO _T	11.14	14.0	16.53	19.48 (1.40)
MgO	2.7	3.4	1.34	4.57 (0.91)
CaO	4.9	6.2	8.09	2.05 (0.82)
Na ₂ O	1.9	2.4	0.95	2.81 (0.46)
K ₂ O	0.5	0.6	0.42	1.39 (0.42)
MnO	0.2	0.3	0.43	-
Cr_2O_3	2 4 0	1200 C		-
P_2O_5	0.7	0.9	0.61	
SO_3	-	-	-	-
Cl	141	-	-	12 C
Total	77.94	98.6	97.99	96.88

FIGURE C.1 – Composition élémentaire du JSC Mars-1 (JSC-M) *bulk* et *bulk* renormalisée sans les éléments volatils (¹ d'après Allen *et al.*, 1998). La composition obtenue par LA-ICP-MS (²) de la fraction fine ($< 45 \ \mu$ m) du JSC Mars-1 est également représentée. Finalement la composition moyenne des roches de VRR par le modèle de quantification MOC (^{2*} Clegg *et al.*, 2017) est montrée pour permettre la comparaison. L'écart type est présenté entre parenthèses.

	JSCM (>45 μm) SiO2 wt.%	TiO2 wt.%	Al2O3 wt.%	FeOT wt.%	MnO wt.%	MgO wt.%	CaO wt.%	Na2O wt.%	K2O wt.%	P 2O5 wt.%
#1	22.1979874	8.62429263	21.390184	9.20816277	0.49986231	1.2336262	34.2013079	1.62563247	0.54813015	0.47081425
#2	42.8352368	3.56837935	25.2406981	21.6174503	0.47389412	1.50250042	3.2936264	0.55031582	0.33539562	0.58250302
#3	41.9379671	3.83458238	27.1037085	19.8725256	0.4065561	1.18332927	4.02738845	0.68249159	0.33622095	0.61523013
#4	42.4332045	3.75548292	27.2516573	18.7801836	0.33257473	0.94551041	4.46583433	0.96864382	0.46337314	0.60353535
#5	38.7403049	4.49184929	27.3994796	21.1914487	0.48213156	1.14678219	4.64534029	0.79331733	0.39877097	0.71057516
#6	42.4641331	4.1263794	27.1995852	18.61863	0.46262516	0.88571887	4.16876441	1.03492732	0.47530838	0.5639281
#7	41.2810163	4.05630083	26.8624605	19.1773718	0.37891715	1.18478725	4.78917423	1.1698298	0.41149033	0.68865175
#8	39.8137895	3.99744032	26.0314425	20.1232157	0.41212563	2.66623336	5.11308327	0.80045126	0.36964766	0.67257082
Average	38.9629549	4.55683839	26.059902	16.530525	0.43108584	1.343561	8.08806491	0.95320118	0.41729215	0.61347607

B10	B11	\$33	534	Cr52	Ni60	Ni62
Hg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
3.53417237	2.99457291	<128.9232	<45.3064	91.2189511	45.4332193	44.5324859
<88.2063	13.5642016	524.345781	847.775674	82.5741629	22.0601174	<29.045
<214.6778	11.1280244	734.198438	1265.06739	53.5134179	26.0195446	<31.6419
<307.3403	8.8690314	931.479874	1317.30462	52.8504187	30.1876614	<33.5138
472.16077	10.8749654	1147.80662	1784.98996	58.3845232	22.1615379	<33.2312
<662.1044	10.4455606	1072.22006	1223.28291	36.250986	19.3167126	<39.6832
<767.7421	12.8203711	1595.96729	1764.13978	90.0226621	39.3370408	60.8177196
<830.2766	8.76415616	1438.74879	2010.07329	83.1667183	34.1054266	<36.4672

	limenite									
	SiO2	TiO2	AI2O3	FeOT	MnO	MgO	CaO	Na2O	K20	P2O5
	wt.%									
#1	8.16663863	33.250637	3.54797767	50.5912741	0.17036946	2.21057332	1.19254729	0.48767374	0.34568472	0.03662405
#2	4.16072337	37.9681818	1.53622137	52.9948601	0.18576366	2.11307636	0.4444387	0.33003156	0.23749729	0.02920582
#3	5.50151652	34.7499531	2.14091769	54.1382593	0.16916348	2.09528793	0.61086532	0.34744267	0.20962482	0.03696915
#4	4.25854605	39.4468019	1.89935602	50.9880941	0.185437	2.07269448	0.60574514	0.33962759	0.17145431	0.03224343
#5	4.65043535	39.477936	2.18722949	50.1322143	0.19254477	1.98286466	0.82690075	0.32711824	0.17199994	0.05075646
#6	4.74128663	41.9374964	2.21009068	47.5096713	0.19584396	2.09601191	0.72645041	0.36214235	0.2054664	0.01553995
#7	5.28884162	40.3582611	2.21256052	48.415491	0.19120429	2.28620247	0.66956384	0.38998272	0.17346768	0.01442473
#8	5.66464931	45.7866348	2.22058148	42.572646	0.18318333	2.45830802	0.54856948	0.41153412	0.14792212	0.00597137
Average	5.30407968	39.1219878	2.24436687	44.2043543	0.18418874	2.16437739	0.70313512	0.37444412	0.20788966	0.02771687

B10	B11	\$33	\$34	Cr52	Ni60	Ni62
µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
<726.4613	3.37341583	2538.1702	1858.13942	498.494131	93.2278907	158.505472
<569.0105	<2.6294	2744.09713	2699.36729	511.386026	73.1165751	163.523555
<468.3497	2.57024132	1501.58267	1734.68855	590.097517	85.4987611	152.43773
<424.2707	3.39883221	1020.96199	2854.19761	496.196999	107.290406	203.076984
<398.0056	<2.9848	1713.53823	2356.95927	508.281544	109.880911	193.289556
<331.9127	<3.2685	1884.47687	1581.99719	455.049099	82.0793706	126.24636
<203.9194	3.07302156	4127.09381	5176.84043	503.077871	65.6847961	161.179639
<96.4955	2.52141373	1534.38603	1802.43305	516.583129	80.2755358	128.411746

FIGURE C.2 – Composition chimique des poudres utilisées dans nos expériences : JSC-M (<45 μ m) et ilménite. Les analyses ont été réalisées par LA-ICP-MS, sur huit points différents et avec un faisceau d'une taille de ~60 μ m.

Hematite SiO2 wt.%	TiO2 wt.%	Al2O3 wt.%	Fe2O3 wt.%	MnO wt.%	MgO wt.%	CaO wt.%	Na2O wt.%	K2O wt.%	P2O5 wt.%
0.21806481	0.01049045	0.19388589	100.068409	0.0289179	0.00245226	< 0.0034177	0.06136263	0.00082841	< 0.024148
0.2186352	0.01038767	0.20828108	99.4013358	0.03064701	0.00257788	< 0.0037161	0.0622175	0.00056461	0.06535321
0.20308131	0.01120955	0.20840517	99.4428384	0.03658756	0.00217999	< 0.0040269	0.06098218	0.00085379	0.03111876
0.18726294	0.01072963	0.20910511	99.477516	0.0272981	0.00234021	< 0.0042641	0.06142757	0.0005727	0.02209124
0.15844558	0.0118714	0.21147982	99.5077055	0.02828206	0.00267512	< 0.0044659	0.05795411	<0.0004286	0.01941101
0.18396231	0.01112182	0.21222521	99.4828263	0.0294417	0.00243906	<0.0047824	0.05793229	<0.0004586	0.01997092
0.14362461	0.01079454	0.21158617	99.5193645	0.02913958	0.00209716	< 0.004631	0.06289166	0.0007312	0.01977057
0.19089352	0.01004888	0.20748236	99.4820502	0.02818341	0.00308828	<0.0049629	0.05976007	< 0.0004744	0.01802303
0.18799628	0.01083174	0.20780635	99.5477558	0.02981217	0.00248124	< 0.005	0.060566	0.00071014	0.02796268
	Hematite SiO2 wt.% 0.21806481 0.2186352 0.20308131 0.18726294 0.15844558 0.18396231 0.14362461 0.19089352 0.18799628	Hematite SiO2 TiO2 wt.% wt.% 0.21806481 0.01049045 0.2186352 0.01038767 0.20308131 0.01120955 0.18726294 0.01072963 0.15844558 0.0118714 0.18396231 0.01112182 0.14362461 0.01079454 0.19089352 0.0104888 0.18799628 0.01083174	Hematite KiO2 TiO2 Al2O3 wt.% wt.% wt.% 0.21806481 0.01049045 0.19388589 0.2180522 0.01038767 0.20828108 0.2186352 0.0102955 0.20840517 0.18726294 0.01072963 0.20910511 0.15844558 0.0118714 0.21147982 0.18396231 0.0112182 0.2122521 0.14362461 0.01079454 0.21158617 0.19089352 0.0104888 0.20748236 0.18799628 0.01083174 0.20780635	Hematite Fe2O3 SiO2 TiO2 Al2O3 Fe2O3 wt.% wt.% wt.% wt.% 0.21806481 0.01049045 0.19388589 100.068409 0.2186352 0.01038767 0.20828108 99.4013358 0.20308131 0.01120955 0.20840517 99.4428384 0.18726294 0.01072963 0.20910511 99.477516 0.15844558 0.0118714 0.21147982 99.5077055 0.18396231 0.0112182 0.21222521 99.4828263 0.14362461 0.01079454 0.21158617 99.5193645 0.19089352 0.01004888 0.20748236 99.4820502 0.18799628 0.01083174 0.20780635 99.5477558	Hematite SiO2 TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO wt.% wt.% wt.% wt.% wt.% 0.21806481 0.01049045 0.19388589 100.068409 0.0289179 0.2186352 0.01038767 0.20828108 9.4013358 0.03064701 0.20308131 0.01120955 0.20840517 9.4428384 0.03658756 0.18726294 0.01072963 0.20910511 99.477516 0.0272981 0.15844558 0.0118714 0.21147982 99.5077055 0.02882066 0.18396231 0.0112182 0.2122521 99.4828263 0.0294417 0.14362461 0.01079454 0.21158617 99.5193645 0.02913958 0.19089352 0.01004888 0.20748236 9.4820502 0.02818341 0.18799628 0.01083174 0.20780635 99.5477558 0.02981217	Hematite SiO2 TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO wt.% wt.% wt.% wt.% wt.% wt.% 0.21806481 0.01049045 0.19388589 100.068409 0.0289179 0.00245226 0.2186352 0.01038767 0.20828108 99.4013358 0.03064701 0.00257788 0.20308131 0.01120955 0.20840517 99.4428384 0.03658756 0.00217999 0.18726294 0.01072963 0.20910511 99.477516 0.0272981 0.00244212 0.15844558 0.0118714 0.21147982 99.5077055 0.02828206 0.00267512 0.18396231 0.0112182 0.2122251 99.4828263 0.0294147 0.00243906 0.14362461 0.01079454 0.21158617 99.5193645 0.02913958 0.00209716 0.19089352 0.0104888 0.20748236 99.4820502 0.02818341 0.00308828 0.18799628 0.01083174 0.20780635 99.5477558 0.02981217 0.00248124	Hematite SiO2 TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO wt.% wt.% wt.% wt.% wt.% wt.% wt.% wt.% 0.21806481 0.01049045 0.19388589 100.068409 0.0289179 0.00245226 <0.0034177	Hematite SiO2 TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO Na2O wt.% wt.% <td< td=""><td>Hematite SiO2 TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO Na2O K2O wt.% wt.%</td></td<>	Hematite SiO2 TiO2 Al2O3 Fe2O3 MnO MgO CaO Na2O K2O wt.% wt.%

	B10	B11	\$33	\$34	Cr52	Ni60	Ni62
i,	HE/E	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	H8/8	µg/g
1	<138.6787	3.75598451	9319.9624	6498.33836	259.981308	48.5279658	52.8480628
	<198.2623	3.22268889	9156.64519	6831.54776	272.69606	51.5600521	56.5243782
	<294.9429	4.73131951	9288.2436	6954.40317	271.201841	50.5723576	52.5106324
	<395.1021	3.65106053	8864.22738	6616.10734	252.410451	49.0612543	36.5505689
	<472.9248	3.69145239	8855.48974	6669.03027	257.110717	43.7087102	41.0590429
	<598.9763	3.38521917	9573.25029	7294.98332	261.465783	50.3909128	47.980212
	<644.8724	3.28082682	9578.99231	7067.20367	269.246954	50.5798063	38.8942726
	<782.2799	7.28841171	9502.5354	6786.67917	263.136799	46.0084175	49.8569832

	Goethite									
	SIO2	TIO2	AI203	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5
	wt.%									
#1	0.05912659	0.02693448	0.04851915	89.8175645	0.01251941	0.00607389	0.00222168	0.02568429	0.00289824	<7.9142e05
#2	0.07232637	0.02456794	0.05275421	89.799532	0.01330561	0.00656981	0.00654185	0.02581667	0.00092097	<0.0010752
#3	0.10055759	0.02789199	0.05300492	89.7624097	0.01399568	0.00698923	0.00977284	0.0293366	0.00148325	< 0.0002062
#4	0.0908977	0.02815403	0.05358029	89.7781395	0.01493653	0.00744733	0.01000089	0.02824148	0.00132358	<0.0004940
#5	0.09965099	0.02812988	0.05581052	89.7277498	0.01531231	0.00697457	0.00790824	0.03213027	0.0015271	0.02480636
#6	0.0959221	0.03149431	0.06099185	89.7274015	0.01550335	0.00818041	0.01349435	0.03297415	0.00190414	0.01213385
#7	0.10111536	0.03282396	0.06016675	89.7271895	0.01616285	0.00791312	0.01164079	0.03249425	0.00189473	0.0085987
#8	0.08717921	0.02971194	0.05982647	89.7478305	0.01547452	0.00841815	0.01264314	0.03029091	0.0012485	0.00737664
Average	0.08834699	0.02872607	0.05558177	89.7609771	0.01465128	0.00732081	0.00929047	0.02962108	0.00165006	0.01322889

B10	B11	\$33	\$34	Cr52	Ni60	Ni62
µg/g	µg/g	μg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
28.2713044	1.52338022	4817.60611	4241.67007	86.2876063	<2.9761	<8.0625
2.18058976	1.7258059	5539.3808	4659.68854	93.5890449	<3.2358	<8.6531
15.9141624	1.67447614	6119.09681	5253.94318	95.624719	<3.1705	<8.4687
<14.6691	1.56080348	5790.93299	4999.26945	99.0436098	4.22120107	<7.7723
7.98013623	1.16192803	6151.38592	5360.37683	96.1240277	<3.0235	<8.0701
5.02583104	1.64947947	6405.47996	5517.12414	104.327399	4.97185141	<8.1181
11.0953086	1.54591864	6524.51144	5899.11856	107.665862	6.92774805	<8.4352
16.1446316	1.71244454	6739.86814	6030.61252	102.653053	3.95555107	<8.4181

FIGURE C.3 – Composition chimique des poudres utilisées dans nos expériences : hématite et goethite. Les analyses ont été réalisées par LA-ICP-MS, sur huit points différents et avec un faisceau d'une taille de $\sim 60 \ \mu m$.

Sample	Mineral	Mineral in mixture	Matrix used	Matrix in mixture	Compositions	SiO2	TiO2	AI203	FeOT	MnO	MgO	CaO	Na2O	K20	P205
#		(%)		(%)		wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%
1		0	JSCM+ilmenite	100	Calculated	34.25	9.40	22.73	20.40	0.40	1.46	7.05	0.87	0.39	0.53
2	hematite	0.5	JSCM+ilmenite	99.5	Calculated	34.08	9.35	22.61	20.75	0.39	1.45	7.02	0.87	0.39	0.53
3	hematite	1	JSCM+ilmenite	99	Calculated	33.91	9.30	22.50	21.09	0.39	1.44	6.98	0.86	0.38	0.53
4	hematite	2	JSCM+ilmenite	98	Calculated	33.57	9.21	22.28	21.77	0.39	1.43	6.91	0.86	0.38	0.52
5	hematite	3	JSCM+ilmenite	97	Calculated	33.23	9.11	22.05	22.45	0.39	1.41	6.84	0.85	0.38	0.52
6	hematite	4	JSCM+ilmenite	96	Calculated	32.89	9.02	21.83	23.13	0.38	1.40	6.77	0.84	0.37	0.51
7	hematite	5	JSCM+ilmenite	95	Calculated	32.55	8.93	21.60	23.81	0.38	1.39	6.70	0.83	0.37	0.51
8	hematite	10	JSCM+ilmenite	90	Calculated	30.84	8.46	20.47	27.22	0.36	1.31	6.35	0.79	0.35	0.48
9	hematite	15	JSCM+ilmenite	85	Calculated	29.14	7.99	19.35	30.63	0.34	1.24	6.00	0.75	0.33	0.45
10	hematite	20	JSCM+ilmenite	80	Calculated	27.44	7.52	18.22	34.04	0.32	1.17	5.64	0.71	0.31	0.43
11	hematite	25	JSCM+ilmenite	75	Calculated	25.74	7.05	17.10	37.45	0.30	1.09	5.29	0.67	0.29	0.40
12	hematite	50	JSCM+ilmenite	50	Calculated	17.22	4.70	11.47	54.50	0.21	0.73	3.53	0.47	0.19	0.28
13	hematite	75	JSCM+ilmenite	25	Calculated	8.70	2.36	5.84	71.55	0.12	0.37	1.77	0.26	0.10	0.15
14	hematite	100	JSCM+ilmenite	0	ICPMS	0.19	0.01	0.21	88.60	0.03	0.00	0.00	0.06	0.00	0.02
15	goethite	0.5	JSCM+ilmenite	99.5	Calculated	34.08	9.35	22.61	20.70	0.39	1.45	7.02	0.87	0.39	0.53
16	goethite	1	JSCM+ilmenite	99	Calculated	33.91	9.30	22.50	21.00	0.39	1.44	6.98	0.86	0.38	0.53
17	goethite	2	JSCM+ilmenite	98	Calculated	33.57	9.21	22.27	21.59	0.39	1.43	6.91	0.86	0.38	0.52
18	goethite	3	JSCM+ilmenite	97	Calculated	33.23	9.11	22.05	22.19	0.39	1.41	6.84	0.85	0.38	0.52
19	goethite	4	JSCM+ilmenite	96	Calculated	32.88	9.02	21.82	22.78	0.38	1.40	6.77	0.84	0.37	0.51
20	goethite	5	JSCM+ilmenite	95	Calculated	32.54	8.93	21.59	23.38	0.38	1.39	6.70	0.83	0.37	0.51
21	goethite	10	JSCM+ilmenite	90	Calculated	30.83	8.46	20.46	26.35	0.36	1.31	6.35	0.79	0.35	0.48
22	goethite	15	JSCM+ilmenite	85	Calculated	29.13	7.99	19.33	29.33	0.34	1.24	6.00	0.75	0.33	0.45
23	goethite	20	JSCM+ilmenite	80	Calculated	27.42	7.52	18.19	32.30	0.32	1.17	5.65	0.70	0.31	0.43
24	goethite	25	JSCM+ilmenite	75	Calculated	25.71	7.05	17.06	35.28	0.30	1.10	5.29	0.66	0.29	0.40
25	goethite	50	JSCM+ilmenite	50	Calculated	17.17	4.71	11.39	50.15	0.21	0.73	3.53	0.45	0.19	0.27
26	goethite	75	JSCM+ilmenite	25	Calculated	8.63	2.37	5.72	65.02	0.11	0.37	1.77	0.24	0.10	0.14
27	goethite	100	JSCM+ilmenite	0	ICPMS	0.09	0.03	0.06	79.89	0.01	0.01	0.01	0.03	0.00	0.01
	18.62														

Calculated : calculated composition considering a weighted sum of materials implied

Calculated* : calculated composition considering a weighted sum of materials implied, where theoretical composition is used for one of the products

Sample	Mineral	Mineral in mixture	Matrix used	Matrix in mixture	Compositions	SiO2	TiO2	AI203	FeOT	MnO	MgO	CaO	Na2O	K20	P2O5
#		(%)		(%)		wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%
28	magnetite	1	JSCM+ilmenite	99	Calculated*	33.91	9.30	22.50	21.12	0.39	1.44	6.98	0.86	0.38	0.53
29	magnetite	2	JSCM+ilmenite	98	Calculated*	33.57	9.21	22.27	21.84	0.39	1.43	6.91	0.85	0.38	0.52
30	magnetite	3	JSCM+ilmenite	97	Calculated*	33.22	9.11	22.04	22.57	0.38	1.41	6.84	0.85	0.38	0.52
31	magnetite	5	JSCM+ilmenite	95	Calculated*	32.54	8.93	21.59	24.01	0.38	1.39	6.70	0.83	0.37	0.50
32	magnetite	10	JSCM+ilmenite	90	Calculated*	30.83	8.46	20.45	27.61	0.36	1.31	6.35	0.78	0.35	0.48
33	magnetite	15	JSCM+ilmenite	85	Calculated*	29.11	7.99	19.32	31.21	0.34	1.24	6.00	0.74	0.33	0.45
34	magnetite	25	JSCM+ilmenite	75	Calculated*	25.69	7.05	17.04	38.41	0.30	1.09	5.29	0.65	0.29	0.40
35		0	JSCM	100	ICPMS	38.96	4.56	26.06	16.53	0.43	1.34	8.09	0.95	0.42	0.61
36	hematite	2	JSCM	98	Calculated	38.19	4.47	25.54	17.97	0.42	1.32	7.93	0.94	0.41	0.60
37	hematite	5	JSCM	95	Calculated	37.02	4.33	24.77	20.13	0.41	1.28	7.68	0.91	0.40	0.58
38	hematite	8	JSCM	92	Calculated	35.86	4.19	23.99	22.30	0.40	1.24	7.44	0.88	0.38	0.57
39	hematite	24	JSCM	76	Calculated	29.66	3.47	19.86	33.83	0.33	1.02	6.15	0.74	0.32	0.47
40	hematite	45	JSCM	55	Calculated	21.51	2.51	14.43	48.96	0.25	0.74	4.45	0.55	0.23	0.35
41	hematite	72	JSCM	28	Calculated	11.04	1.28	7.45	68.42	0.14	0.38	2.27	0.31	0.12	0.19
42	Anhydrite/bassanite/gypsum (1:1:1)	83	JSCM	17	Calculated*	6.62	0.77	4.43	2.81	0.07	0.23	32.47	0.16	0.07	0.10
43	Anhydrite/bassanite/gypsum (1:1:1)	61	JSCM	39	Calculated*	15.20	1.78	10.16	6.45	0.17	0.52	26.00	0.37	0.16	0.24
44	Anhydrite/bassanite/gypsum (1:1:1)	44	JSCM	56	Calculated*	21.82	2.55	14.59	9.26	0.24	0.75	21.01	0.53	0.23	0.34
45	Anhydrite/bassanite/gypsum (1:1:1)	16	JSCM	84	Calculated*	32.73	3.83	21.89	13.89	0.36	1.13	12.79	0.80	0.35	0.52
46	Magnesium sulfate (kieserite)	72	JSCM	28	Calculated*	10.91	1.28	7.30	4.63	0.12	21.35	2.26	0.27	0.12	0.17
47	Magnesium sulfate (kieserite)	16	JSCM	84	Calculated*	32.73	3.83	21.89	13.89	0.36	5.79	6.79	0.80	0.35	0.52
48	Magnesium sulfate (kieserite)	72	JSCM+ilmenite	28	Calculated*	9.59	2.63	6.36	5.71	0.11	21.38	1.98	0.24	0.11	0.15
49	Magnesium sulfate (kieserite)	16	JSCM+ilmenite	84	Calculated*	28.77	7.89	19.09	17.14	0.33	5.89	5.93	0.73	0.33	0.45
50		0	Mojave sand	100	ICPMS	46.04	2.40	15.71	10.15	0.17	8.30	8.80	3.74	1.84	0.60
51		0	BHVO2	100	from Wilson, 1997	49.90	2.73	13.50	10.94	-	7.23	11.40	2.22	0.52	0.27
52	hematite	0.5	BHVO2	99.5	Calculated*	49.65	2.72	13.43	11.33		7.19	11.34	2.21	0.52	0.27
53	hematite	1	BHVO2	99	Calculated*	49.40	2.70	13.37	11.72	8 н	7.16	11.29	2.20	0.51	0.27
54	hematite	2	BHVO2	98	Calculated*	48.91	2.68	13.23	12.49	e 9	7.09	11.17	2.18	0.51	0.27
55	hematite	3	BHVO2	97	Calculated*	48.41	2.65	13.10	13.27	8 Q.	7.01	11.06	2.16	0.50	0.26

Calculated : calculated composition considering a weighted sum of materials implied

Calculated* : calculated composition considering a weighted sum of materials implied, where theoretical composition is used for one of the products (e.g., magnetite, calcium and magnesium sulfate)

FIGURE C.4 – Liste des 55 échantillons préparés pour étendre la base de calibration actuelle de ChemCam, comprenant les proportions de mélanges et les compositions chimiques. Le JSC-M, l'ilménite, l'hématite et la goethite ont été analysés par LA-ICP-MS. La composition théorique est utilisée pour les sulfates et la magnétite (produits commerciaux). Finalement, la composition d'un mélange est estimé simplement par une somme pondérée des produits impliqués.



FIGURE C.5 – Résidus du modèle de régression, c'est-à-dire les différences entre les valeurs observées des coefficients de corrélation et les valeurs estimées par le modèle. L'absence de structure particulière dans la distribution des résidus indique que le modèle ne présente pas de biais systématique.



FIGURE C.6 – Exemple de diagrammes de Pourbaix représentant le potentiel Eh en fonction du pH pour deux éléments : Fe et Mn (d'après L'Haridon, 2018). Il permet de donner une idée du champ de stabilité des phases minérales dominantes, et des ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et Mn^{2+} en solution pour deux gammes de température et de pression reflétant une diagénèse précoce (gauche) et tardive (droite). L'activité des ions Fe et Mn est fixée arbitrairement. Une activité plus faible décalera le champ des éléments en solution vers de plus important pH.



FIGURE C.7 – Abondances en FeO_T (wt.%) prédites par le modèle pour les points d'observation individuels de ChemCam dans les roches sédimentaires de VRR en fonction du SiO₂, CaO, Al₂O₃, TiO₂, Na₂O et K₂O (d'après la méthode MOC; Clegg *et al.*, 2017). Les cibles de *Pettegrove Point*, *Red Jura* et *Grey Jura* sont respectivement représentées en bleu, rouge et gris. Toutes les figures diagénétiques ont été supprimées des données.



FIGURE C.8 – Abondance moyenne en fer par cible ChemCam dans les roches sédimentaires de VRR (minimum 5 points d'observation par cible). Le fond de carte correspond à une mosaïque HiRISE et aux profondeurs des bandes d'absorption CRISM à 860 nm (d'après Calef et Parker, 2016). Les flèches jaunes indiquent les localités où les figures diagénétiques riches en fer de *Jura* ont été observées. Les flèches plus grosses correspondent aux sites d'échantillonnages de CheMin.

Annexe D

$\mathbf{1}^{\grave{e}re}$ publication



JGR Planets

RESEARCH ARTICLE 10.1029/2019JE006314

Special Section:

Investigations of Vera Rubin Ridge, Gale Crater

Key Points:

- We present a dedicated ChemCam calibration for high-iron abundances and apply it to Vera Rubin Ridge bedrock and diagenetic concretions
- Dark-toned diagenetic features have iron contents close to pure anhydrous iron oxides
- Iron variability is observed among bedrock in the upper part of the ridge, attributed to iron mobility during diagenesis

Supporting Information: • Supporting Information S1

Correspondence to: G. David,

gdavid@irap.omp.eu

Citation:

David, G., Cousin, A., Forni, O., Meslin, P.-Y., Dehouck, E., Mangold, N., et al. (2020). Analyses of high-iron sedimentary bedrock and diagenetic features observed with ChemCam at Vera Rubin Ridge, Gale Crater, Mars: Calibration and characterization. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 125, e2019JE006314. https:// doi.org/10.1029/2019JE006314

Received 4 DEC 2019 Accepted 21 JUL 2020 Accepted article online 10 AUG 2020

Analyses of High-Iron Sedimentary Bedrock and Diagenetic Features Observed With ChemCam at Vera Rubin Ridge, Gale Crater, Mars: Calibration and Characterization

G. David¹ [2], A. Cousin¹ [2], O. Forni¹ [2], P.-Y. Meslin¹ [3], E. Dehouck² [2], N. Mangold³ [2], J. L'Haridon³, W. Rapin⁴ [3], O. Gasnault¹ [3], J. R. Johnson⁵ [3], A. M. Ollila⁶, A. R. Newell⁶, M. Salvatore⁷, T. S. J. Gabriel⁸, R. C. Wiens⁶ [3], and S. Maurice¹

¹Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie, Université de Toulouse, UPS, CNRS, CNES, Toulouse, France, ²University of Lyon, ENSL, CNRS, LGL-TPE, Claude Bernard University Lyon 1, Villeurbanne, France, ³Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes, Nantes, France, ⁴Division of Geological and Planetary Sciences, California Institute of Technology, Pasadena, CA, USA, ⁵Applied Physics Laboratory, Johns Hopkins University, Laurel, MD, USA, ⁶Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA, ⁷Department of Physics and Astronomy, Northern Arizona University, Flagstaff, AZ, USA, ⁸School of Earth and Space Exploration, Arizona State University, Tempe, AZ, USA

Abstract Curiosity investigated a topographic rise named Vera Rubin Ridge (VRR) in Gale Crater, for which a distinct hematite-like signature was observed from orbit. However, the Chemistry and Camera (ChemCam) and Alpha Particle x-ray Spectrometer (APXS) instruments on board the rover did not record any significant iron enrichment in the bulk of the ridge compared to previous terrains. For this study, we have reverified ChemCam iron calibration at moderate abundances and developed more accurate calibrations at high-iron abundances using iron-oxide mixtures in a basaltic matrix in order to complete the ChemCam calibration database. The high-iron calibration was first applied to the analysis of dark-toned diagenetic features encountered at several locations on VRR, which showed that their chemical compositions are close to pure anhydrous iron oxides. Then, we tracked iron abundances in the VRR bedrock and demonstrated that although there is no overall iron enrichment in the bulk of the ridge $(21.2 \pm 1.8$ -wt.% FeO_T) compared to underlying terrains, the iron content is more variable in its upper section with areas of enhanced iron abundances in the bedrock (up to 26.6 ± 0.85 -wt.% FeO_T). Since the observed variability in iron abundances does not conform to the stratigraphy, the involvement of diagenetic fluid circulation was likely. An in-depth chemical study of these Fe-rich rocks reveals that spatial gradients in redox potential (Eh) may have driven iron mobility and reactions that precipitated and accumulated iron oxides. We hypothesize that slightly reducing fluids were probably involved in transporting ferrous iron. Mobile Fe^{2+} could have precipitated as iron oxides in more oxidizing conditions.

Plain Language Summary Curiosity investigated a positive relief ridge named Vera Rubin Ridge (VRR) located in the Gale Crater. Orbital data indicate the presence of hematite (an iron oxide) in this ridge. Surprisingly, no significant enrichment in iron was observed by the two rover instruments (Chemistry and Camera [ChemCam] and Alpha Particle x-ray Spectrometer [APXS]) that determined the chemical compositions. Here, we have made a dedicated iron calibration for ChemCam Martian data for high-iron abundances. For this, we prepared mixtures of basaltic powder and iron oxides (hematite, goethite, or magnetite) and analyzed them with a ChemCam laboratory unit. The objective was to increase the set of standards currently used for ChemCam iron quantification. This method has shown that dark-toned concretions located in some VRR bedrock have an iron abundance similar to pure hematite. An iron survey along the ridge revealed that there is no overall enrichment compared to underlying terrains. However, iron abundances do not follow the rock stratification, which suggests that the phenomenon responsible for the iron variability did not occur during the sediment deposition but rather occurred later, during diagenesis. Fluids percolating into the sediment are most likely responsible for iron mobility.

©2020. American Geophysical Union. All Rights Reserved.



1. Introduction

The Mars Science Laboratory (MSL) rover Curiosity has been investigating Gale Crater, on Mars, since August 2012. This crater formed ~3.6 billion years ago in the Late Noachian/Early Hesperian (Le Deit et al., 2013; Thomson et al., 2011) and is located to the south of Elysium Planitia at the border of the Aeolis Mensae region. The rover is currently climbing Aeolis Mons (informally known as Mount Sharp), a ~5-km tall mountain of which the lower layered sedimentary rocks contain a record of surface environmental variations over time (e.g., Milliken et al., 2010). One of the main goals of the MSL mission is to better constrain the past history of water and habitability on the surface of the planet and the evolution of its climate (Grotzinger et al., 2012). Gale Crater is the lowest topographic point for a thousand kilometers in any direction, enabling a rich hydrological history (Grotzinger et al., 2015). Extensive fluvio-lacustrine activity was observed in the crater, as evidenced by geomorphologic features visible from orbit (e.g., Peace Vallis Fan; Palucis et al., 2014) and detailed sedimentological observations from Curiosity (e.g., fluvial conglomerates and lacustrine mudstones; Grotzinger et al., 2014; Williams et al., 2013). Past fluvio-lacustrine activity reflects very different environmental conditions than currently observed in Gale Crater. Geochemical and mineralogical data are also important to assess paleoenvironments. Secondary minerals hold information about the environment of deposition and lithification. Mineralogy observed from orbit before Curiosity landed includes the secondary products phyllosilicates, sulfates, or iron oxide minerals along the slopes of Mount Sharp (Fraeman et al., 2016; Milliken et al., 2010; Thomson et al., 2011), and the relationship between mineralogy with different strata was thought to reflect varying depositional environments combined with postdepositional history. Constraining the chemistry of the sedimentary record of Gale Crater is an important means to understand the past conditions of the planet and its evolution.

In this work, we focus on Curiosity's observations at Vera Rubin Ridge (VRR), which is located on the lower slopes of Mount Sharp. Spectral reflectance data from the Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) instrument (Murchie et al., 2007) showed a clear signature of red crystalline hematite associated with VRR (Fraeman et al., 2013; this issue). However, Curiosity reached VRR around sol (Martian day) 1800 of the mission and neither the Chemistry and Camera (ChemCam; (Maurice et al., 2012; Wiens et al., 2012), nor the Alpha Particle x-ray Spectrometer (APXS; Campbell et al., 2012) recorded any significant iron enrichment in the bulk composition of the ridge relative to underlying terrains (Frydenvang et al., 2019; this issue). On the other hand, sporadic millimeter-scale Fe-rich diagenetic features have been observed in the form of dark-toned nodular concretions within or in close association with light-toned calcium sulfate veins on VRR (L'Haridon et al., 2020). Due to their very fine scale, areal coverage, and spectral properties, these features are unlikely the source of the spectral features observed with CRISM. But from a ChemCam perspective, these dark-toned features consisted of \geq 36-wt.% FeO_T with the current Major Oxide Composition (MOC) quantification method (Clegg et al., 2017). However, these high values are beyond the range of most of the FeO_T abundances present in reference samples for the ChemCam's calibration so that pure or nearly pure phases could not be ruled out, e.g., as in hematite-rich concretions. High-Fe compositions are not sufficiently represented in the ChemCam calibration database used in 2017, especially in terms of hematite mixtures. For this study, we have revalidated and refined the ChemCam iron calibration using iron-oxide mixtures in a basaltic matrix. The goal of this work was to study VRR iron oxides and their formation conditions. We propose a specific model for iron quantification in Fe-oxide mixtures, particularly for VRR where hematite is one of the major Fe-bearing phases (Rampe et al., 2020). It was important to check the Fe calibration for VRR given that the first measurements did not show the expected iron increase. In this paper, we first describe the use of additional reference samples to refine the ChemCam calibration for high-iron abundances. Then, we apply our laboratory results to the ChemCam data acquired on VRR in order to identify iron-rich materials and precisely quantify their iron abundances. These iron-rich materials include dark-toned diagenetic features and localized iron enrichments in the bedrock. The diagenetic features and their formation processes are described, morphologically and chemically, in L'Haridon et al. (2020), and interpretations in that paper focus on the role of fluids in the bedrock to explain these diagenetic features. The present work focuses on difference in iron abundances in the bedrock at a larger scale and on their implications in relation to the diagenetic history of the various members of the ridge.



2. VRR Geological Setting

VRR is a ~200-m wide and ~6.5-km long distinct topographic and textural sedimentary feature (Fraeman et al., 2013), within the Murray Formation. The Murray Formation is more than 300-m thick section of mudstones interpreted to have been deposited in a lake or lake margin (Grotzinger et al., 2015; Stack et al., 2019). The Murray Formation below VRR is subdivided into five lithostratigraphic members named the Pahrump Hills member, Hartmann's Valley member, Karasburg member, Sutton Island member, and Blunts Point member (Fedo et al., 2019). No unconformity was observed in situ between the top of the Blunts Point member and base of VRR. The bedding orientations within the ridge are relatively horizontal, similar to the strata below, which imply a depositional continuity between the different members of the Murray Formation and that the ridge is part of the original Mount Sharp stratigraphic sequence (Bennett et al., 2020; Edgar et al., 2020; Stein et al., 2020). Similarly, only limited chemical variations were documented by ChemCam in the bedrock (Frydenvang et al., 2020). In addition to a clear hematite-like spectral orbital signature, the ridge appears to have higher orbital thermal inertia and is more resistant to erosion than the other adjacent Murray terrains (Fraeman et al., 2016). The increase of rock hardness—making the drilling process difficult (Voyageurs, Ailsa_Craig, and Inverness drill targets were aborted; c.f. Jacob et al., 2020)—also contrasts with underlying Murray terrains and could reflect the presence of greater cementation in the bedrock.

Based on in situ and orbital observations, VRR was divided into two lithostratigraphic members within the Murray Formation named the Pettegrove Point (PP) member and the Jura member. Sediments within these members were thought to be deposited in a low-energy lacustrine environment as suggested by the persistent fine laminations (0.22–0.59 mm; Edgar et al., 2020). This observation coupled with the lack of desiccation features suggests a deposition in a lake with a stable water level (Fedo et al., 2019). The boundaries at the base of VRR, defined by a break in the local slope, and between the two members of VRR do not conform to elevation. This suggests a diagenetic origin to the ridge and/or other postdepositional process, e.g., differential compaction (Edgar et al., 2020).

The Pettegrove Point member is the lowest part of VRR and consists of well-cemented, finely laminated mudstones. The Jura member, which is also composed predominantly of finely laminated mudstone conformably lying on top of the Pettegrove Point member, is on average darker than the underlying member. This member also shows lateral color variations from red to gray (hereafter referred as "red Jura" and "gray Jura"). The bedrock of the gray Jura occurs in meter to tens of meter-sized patches that often form shallow depressions along the top of the ridge. Unlike red Jura, Ca-sulfate veins located in the gray Jura are more irregular, with a rugged texture, and appeared more resistant to erosion compared to surrounding bedrock. In close association with these veins, millimeter-scale dark-toned features were observed, exhibiting several unique morphologies including crystal molds, nodular concretions, and dark-toned vein fills (L'Haridon et al., 2020). Due to their millimeter to submillimeter scale, precise pointing with the ChemCam Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) instrument was challenging, but these features showed one of the highest FeO_T contents probed with this instrument since the beginning of the mission. Bleached host rocks depleted in iron (mainly <10-wt.% FeO_T) were locally observed in the vicinity of these dark-toned features, which hints at a genetic link with the high-Fe dark-toned features, with iron mobility potentially driven by a redox process as discussed in L'Haridon et al. (2020).

In order to obtain constraints on the mineralogy with the Chemistry and Mineralogy (CheMin; Blake et al., 2012) and Sample Analysis at Mars (SAM; Mahaffy et al., 2012) instruments, three drilled samples were acquired on VRR: Stoer (ST) in the Pettegrove Point member, Rock Hall (RH) in the red Jura member, and Highfield (HF) in the gray Jura member. At ST, the CheMin instrument, an X-ray diffractometer, recorded feldspar (An_{41(±0.4)}Ab_{59(±0.4)}), hematite, and phyllosilicate as the major crystalline minerals (Rampe et al., 2020), and X-ray amorphous materials (38 wt.%). Minor phases in the ST sample include pyroxene, magnetite, akaganeite, and jarosite in addition to calcium sulfates (anhydrite, gypsum, and bassanite). The mineralogical analysis at the RH drill location (red Jura) reveals the presence of amorphous phases (34 wt.%), iron oxides (akaganeite and hematite), sulfate minerals (anhydrite and jarosite), and possibly of fluorapatite. There are also igneous minerals including plagioclase feldspar and pyroxene, in different abundances than at Pettegrove Point (respectively -3 and +5.8 wt.% relative to whole rock concentrations, Rampe et al., 2020, but no K-feldspar. Mineral phases present in the HF drill location (gray Jura) show differences compared to the red Jura, especially with the presence of gray hematite (Rampe



10.1029/2019JE006314

et al., 2020) and the lack of akaganeite and jarosite. Abundant amorphous component (AmC) is also present (49 wt.%). The lack of ferric absorption features in ChemCam passive reflectance observations, made without utilization of the laser (Johnson et al., 2015, 2016), and Mastcam multispectral observations suggest that specular gray hematite could be located in the gray Jura samples (Horgan et al., 2020; Jacob et al., 2020; this issue; L'Haridon et al., 2020). The color of hematite turns gray instead of red when particle sizes are greater than ~5 μ m (e.g., Catling & Moore, 2003; Sherman & Waite, 1985). The smaller full-width at half maximum (FWHM) of the hematite peak measured by the CheMin instrument is also evidence for a greater hematite crystallite size in the VRR samples compared to the Blunts Point sample (Rampe et al., 2020).

3. Methods and Data

3.1. Sample Selection and Preparation

The iron quantification refinements developed in this study are based on laboratory LIBS spectra from the current MOC sample reference database (Clegg et al., 2017) and enhanced with additional mixtures of basaltic materials and iron oxides prepared specifically for this study and analyzed with a ChemCam laboratory unit. Each iron oxide was mixed with the Martian regolith simulant JSC Mars-1 (Allen et al., 1998). The basaltic analog used in our experiment, which is considered as a close spectral analog to the bright region of Mars (Evans & Adams, 1979), is composed of altered glassy ashes and cinders from the Pu'u Nene volcanic cone on Mauna Kea, Hawaii. It contains mostly amorphous palagonite with anorthite, Ti-rich magnetite, hematite, pyroxene, olivine, and nanophase ferric oxides. Therefore, although the JSC Mars-1 is among the most used Martian simulants, it is not a perfect simulant for the VRR bedrock. It shows some differences in terms of mineralogy but also in chemistry. Specifically, compared to the average composition of the VRR bedrock, it shows lower SiO₂, MgO, FeO_T, Na₂O, and K₂O abundances and higher TiO₂, Al₂O₃, and CaO abundances (see Table S1). However, this material was selected for our experiments due to its relatively high-iron content in the fine fraction. Indeed, the simulant was sieved, and only the finest fraction of the powder (<45 µm) was kept. The sieving enabled us to prepare mixtures with a particle size much smaller than the ChemCam-focused laser beam diameter (\sim 425 \pm 25 μ m; Chide et al., 2019; Maurice et al., 2012) and consequently to minimize heterogeneity issues in our LIBS analyses. Chemical analyses of the fine fraction of the JSC Mars-1 material were performed using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICPMS; 8 observation points with a sampling area of 60 µm); they show that the iron content is ~16.5-wt.% FeO_T (see Tables S1 and S2; David, 2020c), which is still lower than the average VRR bedrock (~20-wt.% FeO_T; Frydenvang et al., 2019; this issue). Consequently, natural ilmenite ($Fe^{2+}TiO_3$) was added to the simulant (14-wt.% ilmenite and 86-wt.% JSC Mars-1) to bring the iron abundance of the mixture to the typical level of Gale rocks. The ilmenite powder composition was also analyzed with LA-ICPMS (see Table S2).

Then, this mixture (JSC Mars-1 simulant with ilmenite) was mixed with three different iron oxide phases (hematite, goethite, and magnetite) in different samples. These iron oxides were selected because they are known to occur on the Martian surface. The most thermodynamically stable mineral under present Martian conditions is hematite (Gooding, 1978; Morris et al., 1989), which has been observed in many locations on Mars. Hematite ($\text{Fe}^{3+}_{2}O_{3}$) is the final product of many chemical and thermal transformation pathways of other iron oxides (Barrón & Torrent, 2002; Morris et al., 1998). Crystalline hematite occurrences are widespread on the Martian surface as observed from orbit (e.g., Christensen et al., 2000, 2001) or in situ as minerals (e.g., in Gusev and Gale craters; Morris et al., 2006; Rampe et al., 2017) or as diagenetic concretions as observed in Meridiani Planum (McLennan et al., 2005). Nanophase hematite is also thought to be present in Martian dust (e.g., Morris et al., 1989).

The second iron oxide species used in our samples is magnetite $(Fe^{3+}_2Fe^{2+}O_4)$. Similar to hematite, magnetite was observed in both Gusev (Morris et al., 2006) and Gale craters (Rampe et al., 2017) and Martian dust (e.g., Goetz et al., 2005). During Curiosity's traverse, magnetite was observed in the Bradbury group sedimentary rocks, from the Yellowknife Bay Formation unit to Pahrump Hills (Hurowitz et al., 2017; Morrison et al., 2018; Rampe et al., 2017). Hematite dominates most of the Murray Formation rocks, from Pahrump Hills up to VRR, except the Telegraph Peak and Bucksin drilled samples, where magnetite was the primary iron oxide phase.



The third mineral used in our experiment is goethite ($Fe^{3+}O$ [OH]), which is an iron oxyhydroxide that forms under aqueous conditions. It is not thermodynamically stable at the Martian surface (Burns & Fisher, 1990; Fish, 1966), but as it is a long timescale metastable phase, goethite can be still observed in Martian rocks as an indicator of paleoenvironmental conditions suitable for goethite formation. Goethite was detected for example on the plains and in the Columbia Hills of Gusev Crater (Morris et al., 2006) but not yet in Gale Crater. Goethite was also observed in Martian meteorites (Bridges et al., 2001). This iron oxide is an important potential candidate precursor to the widespread Martian hematite by dehydration (Glotch et al., 2004; Zolotov & Shock, 2005).

Each iron oxide was mixed with the Martian regolith simulant JSC Mars-1/ilmenite mixture, at different concentrations (from 0% up to 100 wt.% for hematite and goethite mixtures and from 0% up to 25 wt.% for magnetite mixtures; see mixture proportion and composition in Table S2, in the section on mixture compositions). These additional basaltic mixtures are aimed to complete the ChemCam calibration database (Clegg et al., 2017) that has relatively few standards with iron abundances greater than 20-wt.% FeO_T (only 14 from over 408). The step size in the range of composition between 20- and 30-wt.% FeO_T in our samples is intentionally low, in order to have a more accurate iron abundance for small iron variations in the VRR bedrock.

One supplementary set was made consisting of a mixture of JSC Mars-1 (without ilmenite) and hematite (2-, 5-, 8-, 24-, 45-, and 72-wt.% hematite). Additional mixtures were prepared between JSC Mars-1 and Mg-sulfate (kieserite) and between JSC Mars-1 (with and without ilmenite) and Ca-sulfates (1:1:1 mixture of anhydrite, bassanite, and gypsum). Additional reference basaltic material such as BHVO2 (Wilson, 1997) was also mixed with a few percent hematite powder (0.5-, 1-, 2-, and 3-wt.% hematite). Finally, one sample of pure Mojave Mars simulant (Peters et al., 2008) was also prepared. These additional materials were used in our study to have some points with "low" abundances of iron (<20-wt.% FeO_T).

Reference compositions for hematite, goethite and the Mojave sand were obtained thanks to ICPMS analyses. Magnetite, Ca-sulfates, and Mg-sulfate powders were theoretical, but they are commercial products (purity >97%). Sulfate products were also commercial reagent powders, and the mineralogy of the Ca-sulfates was measured using Raman spectroscopy (Rapin et al., 2016). Iron abundance of the BHVO2 was obtained from literature (Wilson, 1997). Finally, each iron content per mixture was calculated considering a weighted sum of materials implied.

Mixtures were compacted under 10 tons of pressure to obtain indurated pressed pellets (13-mm diameter), which were hard enough to be analyzed by the LIBS laser beam. Each pellet was probed on five different locations with the ChemCam clone in the laboratory to minimize heterogeneity effects in the sample. Each laser burst included 30 shots.

3.2. ChemCam Flight Model and IRAP Setup

The ChemCam LIBS instrument onboard the Curiosity rover probes elemental chemistry remotely at a submillimeter scale. ChemCam uses a Nd: KGW nanosecond pulsed laser at 1,067 nm to ablate rocks and soils, with a frequency ranging from 1 to 10 Hz, and laser power on target of 14 mJ (Maurice et al., 2012). The three spectrometers of the ChemCam instrument, located on the body unit of the rover, cover the spectral ranges of ultraviolet (UV: 240.1-342.2 nm), violet (VIO: 382.1-469.3 nm), and visible and near-infrared (VNIR: 474-906.5 nm), with a spectral resolution respectively of 0.15, 0.20, and 0.65 nm (Wiens et al., 2012). These spectrometers capture the emission spectrum of the plasma created by the interaction between the surface material and the laser (during 3 ms for Martian standard measurement). The plasma contains ionized species that emit photons during radiative decay at wavelengths characteristic of the elements present in the sample (e.g., Knight et al., 2000). The laser beam has a sampling area that ranges from 350 to 550 μ m (Maurice et al., 2012, 2016), depending mostly on the distance of the target (between 2 and 7 m), enabling to probe at very fine scale geological targets. By way of comparison, the APXS instrument has a spatial resolution of 1.7 cm (Campbell et al., 2012) at its closest position to the target, providing a complementary bulk composition. With ChemCam, repeated shots on the same point (30 for a standard measurement) remove large amounts of dust from the surface of the rocks (Lasue et al., 2018; Maurice et al., 2016) and can be used to study chemical variability with depth (e.g., Lanza et al., 2012). Geological context and localization of LIBS pits are documented with the Remote Micro-Imaging system (Le Mouélic et al., 2015; Maurice et al., 2012), which can resolve details of ChemCam targets with ~50-µrad resolution. For each ChemCam observation



point, dark spectra are acquired (spectra without laser, called passive mode) in order to remove the ambient light reflected by the sample and to correct the thermal noise of the CCD on active spectra. Although ChemCam spectrometers were not designed for reflectance spectroscopy, they have enough sensitivity to provide some mineralogical information on surface targets through the use of passive relative reflectance spectroscopy (Johnson et al., 2015, 2016).

In active mode (LIBS mode), most major rock-forming elements, typically reported as oxides (SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, K₂O, Na₂O, TiO₂, and FeO_T), can be detected and quantified with the ChemCam instrument (Clegg et al., 2017; Wiens et al., 2013). ChemCam is also sensitive to some minor and trace elements, including H, Li, F, Cl, P, Cr, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, S, Ni, C, and Ba (Forni et al., 2015; Lanza et al., 2014; Lasue et al., 2016; Meslin et al., 2018; Ollila et al., 2014; Payré et al., 2017, 2019; Rapin et al., 2016). The current MOC quantification routine combines two multivariate methods: the partial least squares (Anderson, Clegg et al., 2017; Clegg et al., 2009) and the independent component analysis (ICA) (Forni et al., 2013). Multivariate analyses use the entire spectrum rather than a single peak and consequently are less subject to matrix effects, which allows better elemental estimation. The introduction of this new approach was accompanied by the extension of the calibration database from 66 to 408 standards leading to vast improvements of the quantification, especially for extreme compositions (Clegg et al., 2017). However, for specific endmembers like pure iron oxide, the expanded database is still insufficient as it contains only two samples with FeO_T contents above 49 wt.% (natural hematite and a mixture of basaltic material and hematite). This gap leads to an underestimation of FeO_T in iron-rich Martian targets (and probably to an overestimation of other elements, as observed in iron meteorite samples; Meslin et al., 2017, 2019). This makes it problematic when tracking and studying enriched iron oxides in VRR. The abundances of major elements measured by ChemCam on VRR and how they vary generally with the Murray Formation stratigraphy are reported in Frydenvang et al. (2020).

A ChemCam instrument is available at the IRAP laboratory consisting of the Engineering Qualification Model (EQM) version for the Mast Unit, and the Engineering Model (EM) for the Body Unit (for a more detailed description, see Cousin et al., 2011; Rapin et al., 2016). The instrument is located in a thermal chamber cooled at -10° C, the laser's optimal operating temperature, which allows to reach the same level of laser energy per pulse (~10 mJ) as the ChemCam flight instrument on Mars (~14 mJ). On the other hand, samples are located in a separate Martian chamber, allowing the laser-matter interaction to occur under Mars surface atmospheric pressure (~7 mbar) and composition (mainly CO₂, 1.6% Ar and 2.7% N₂). Atmospheric pressure and composition are important parameters to reproduce Martian measurements because they have strong impacts on the spectral intensity and resolution and also in the detection limits of species (Colao et al., 2004; Effenberger & Scott, 2010; Knight et al., 2000; Lasue et al., 2012). To make the samples degas and release their volatiles, the chamber was pumped to vacuum (10^{-3} mbar) for several hours before introducing the Martian simulant atmospheric gases. Finally, the preprocessing of the laboratory data was done similarly to Martian data (Wiens et al., 2013) to obtain clean and calibrated spectra.

3.3. Iron Quantification Method

In order to minimize spectral intensity fluctuations related to variations in target properties, each spectrum acquired on geological targets is normalized. Many factors inherent to the LIBS technique can be responsible for variations in the spectra, including differences in laser irradiance due to focus quality (or distance of the target) as well as coupling issues due to the optical properties of the targets. Similarly to the ChemCam MOC quantification method, the appropriate method of normalization of laboratory samples is dependent on the iron abundance in the sample (Anderson, Clegg et al., 2017; Clegg et al., 2017). For iron abundances higher than 17-wt.% FeO_T in the sample, each pixel of the spectrum is divided by the total emission intensity of the three spectrometers (referred to "Norm1" in Clegg et al., 2017, such that the sum of all normalized pixels is equal to 1). Conversely, for iron abundance lower than 15-wt.% FeO_T in the sample, each pixel of a given spectrometer is divided by the total emission intensity of the corresponding spectrometer (referred to "Norm3" in Clegg et al., 2017, such that the sum of the normalized pixels is equal to 3). In the 15- to 17-wt.% FeO_T compositional range, a blend model corresponding to a linear weighted sum of the two aforementioned submodels is used (Anderson, Clegg et al., 2017).



Figure 1. (a) Regression curve showing the Fe correlation factor (or Pearson correlation factor) as a function of the FeO_T (wt.%) in the reference samples. Spectra acquired with both IRAP and LANL laboratory setups are represented. Spectra obtained on K1919 basaltic products mixed with hematite (1:1 ratio) were also used and were sampled with the LANL laboratory instrument (Anderson, Ehlmann et al., 2017). All points are fitted with a fourth-degree polynomial function (dashed line), and the corresponding equation is represented. Red lines correspond to the 95% confidence bands and blue lines to the 95% prediction bands. The limit of detection (LOD) and the critical level (L_c) of hematite above average FeO_T encountered in Gale bedrock (~19.5-wt.% FeO_T) are graphically obtained based on the prediction bands (see text). (b) FeO_T (wt.%) predicted by the model for each ChemCam observation points of the geological samples as a function of the known FeO_T (wt.%) compositions. The dashed line corresponds to the 1:1 ratio.

The ChemCam laboratory setup in Toulouse (France) and the flight instrument have different instrumental responses, especially due to the set of additional windows and folding mirror in the optical pathway of the former. Consequently, the quantification routine used for Martian data (the MOC algorithm) cannot be directly applied to our laboratory data. Applying the MOC method to the data obtained with the setup in Toulouse would require us to run the entire set of calibration standards with that setup as it was done at the Los Alamos National Laboratory (Clegg et al., 2017). To avoid this issue, we used a similar approach as the ICA algorithm, used with ChemCam data (Forni et al., 2013). Our method of iron quantification is based on the determination of the linear Pearson correlation coefficient between the spectrum of each geological sample and the spectrum of an iron reference. This Fe correlation factor is directly correlated to the iron abundance in the sample, which enabled us to build an iron regression curve (Figure 1). However, while ICA uses an independent component as the reference spectrum for iron quantification extracted from Martian spectra with the Joint Approximate Diagonalization of Eigenmatrices (JADE) algorithm (e.g., Cardoso, 1997; Cardoso & Souloumiac, 1993; Forni et al., 2013, for details about algorithm), we used a spectrum obtained on natural samples of almost pure iron. The iron reference used is dependent on the data set. For terrestrial analyses, we used the spectrum of the Mont Dieu iron meteorite (>92-wt.% Fe; Desrousseaux et al., 1996) as our iron standard. A similar iron meteorite was probed with the ChemCam instrument on Mars and is used as a reference for Martian spectra: the Aeolis Mons 001 (or Egg Rock from the name of the ChemCam target at sol 1505; Meslin et al., 2017, 2019). Both meteorites have very similar LIBS spectra highly dominated by iron peaks (Meslin et al., 2017). Nickel abundances are also relatively similar between the Mont Dieu and Egg Rock meteorites with respectively ~7.6- and ~5-wt.% Ni (Desrousseaux et al., 1996; Meslin et al., 2019). However, to minimize the effects of small chemical differences and of different optical transmission functions between the instruments, we masked all wavelengths that showed a strong divergence in intensity between the two iron meteorites' spectra. First, we removed the wavelengths at the edges of the three spectrometers (also done for the MOC method; Clegg et al., 2017) as these ranges have the greatest differences in the instrument transmission functions (240-251.45, 340.5-388.09, and 473.2-496.7 nm). Then, most of the VNIR range was masked as there is no Fe line in that part of the spectra (563.64-905.6 nm). Linear regression was calculated from the intensities of both spectra ($I_{Mont Dieu}$ vs. $I_{Egg Rock}$) of these remaining pixels that correspond to the best correlation. The correlation parameters a = 0.8 and b = -4.26E-7 are different than a 1:1 line because the two spectra have differences in total intensity. Then, for each wavelength of the spectra, the absolute difference between the two spectra (I_{Mont}



10.1029/2019JE006314



Figure 2. (a) The number of samples as the function of their iron composition used to build the model. (b) Root-meanssquare error of prediction (RMSE) calculated from Equation 1 as a function of the wt.% FeO_T of the samples used to build the model. The RMSE is computed for all samples within a window of ± 10 -wt.% FeO_T.

 $_{\text{Dieu}} - I_{\text{Egg Rock}}$) was calculated, as well as a threshold (*d*) set to the median absolute deviation of all these differences. Then, for each wavelength *i*, if the absolute difference observed between the two spectra at this wavelength was higher than *E*, the wavelength was masked, where *E* can be expressed as

 $E = (I_{\text{Mont Dieu}}(i) - (a^*I_{\text{Mont Dieu}}(i) + b + d)$

The next step consisted in removing the wavelengths that may be the source of interference between iron emission peaks and other chemical elements. In the spectral range covered by the three spectrometers, iron and titanium have the highest number of emission peaks, which sometimes overlap, especially in the UV spectral range. To avoid problematic bias in our method due to interference with titanium peaks, we removed from our spectra all spectral regions with titanium contributions. Titanium emission peaks were identified using the JADE algorithm applied to our laboratory data, also used in the ICA method (Forni et al., 2013). From this titanium spectrum, we empirically identified all the Ti emission peaks. In addition to Ti interference, we also removed strong emission peaks linked to Mg and Ca elements that are also potential sources of interference with iron. The list of selected wavelengths can be found in Table S3 (David, 2020c). From the original 6,144 channels of our LIBS spectra, the final spectrum was made of 1,406 channels, including wavelengths from the three spectral regions (from UV to VNIR).

To develop our improved high-iron calibration, we also used spectra from the ChemCam calibration database, which were acquired at the Los Alamos National Laboratory using the EM of the Mast Unit and the EQM of the Body Unit (Clegg et al., 2017). For this data set (see Table S2, in the section on the ChemCam calibration database), the iron reference used corresponds to a spectrum of a pure hematite sample acquired with the LANL setup. This iron reference was processed the same way as described above. Hematite, goethite, and magnetite mixtures were also analyzed with the LANL experimental setup. This enables us to check that the method gives consistent results when using two different ChemCam setups.

The linear Pearson correlation coefficient between the spectrum of each geological sample and the spectrum of an iron reference (terrestrial or Martian references depending on the LIBS data set used) is shown in Figure 1a. Samples with heterogeneity issues (due to imperfect mixing or varying grain sizes) were removed from the data set. The standard deviation and the average for each sample were computed from the iron correlation factors obtained on the five observation points. The sample was removed if the standard deviation value was higher than the heterogeneity threshold (defined as the mean of all standard deviations + 2σ). The number of samples as a function of the known FeO_T composition can be found in Figure 2a.

The linear Pearson correlation coefficients as a function of the FeO_T abundances were fitted with a fourth-degree polynomial function (dashed line in Figure 1a). A third-degree (and lower) and a fifth-degree polynomial curves are not able to fit efficiently all points of the calibration database and show



higher residuals. The calibration curve does not show a linear correlation between the Fe correlation factor and the iron abundance in the samples. Instead, the curve illustrates the challenge to quantify Fe-rich targets because a small variation in the signal corresponds to a large variation in the predicted abundance, thus justifying this dedicated work. Such a phenomenon is inherent to the method used and linked to the behavior of iron emission peaks. Indeed, beyond a certain iron abundance (~30-wt.% FeO_T), iron peak intensities evolve much more slowly with increasing iron concentration, and other major-element peaks are negligible. In other words, as the intensity is not correlated linearly with concentration, this leads to a change in the slope of the model.

Among the five observation points in each sample, the scatter of iron correlation factors was relatively low (once heterogeneous outliers were removed). It means that the repeatability of the LIBS analysis per sample is good, and the scatter among observation points observed in the Figure 1a (especially in the lower iron abundances of the regression curve) is intersample rather than intrasample. This is due to chemical matrix effects between samples, induced by the large range of mineralogical assemblages used to build the model. Consequently, we are confident in the ability of the model to track small variations in iron content in Gale Crater rocks, as the mineralogical assemblage in a given stratigraphic member is not expected to show drastic change.

The model uncertainty on iron quantification is defined by the root-mean-square error (RMSE) of prediction, defined as follows:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (d_i^2)}$$
(1)

In Equation 1, *d* is defined as the difference between predicted and known compositions of the sample, and *n* corresponds to the number of samples in the model. The enhancement of the ChemCam calibration database by our mixtures brings the number of spectra in our model to 70,500 (or 2,350 observation points) from 437 different laboratory samples. For each iron abundance, a corresponding RMSE is calculated based on all of the samples that have iron abundances within a window of \pm 10-wt.% FeO_T. The results are presented in Figure 2b. The level of confidence in the RMSE is dependent on the total number of samples per compositional range (Figure 2a). As an example, the RMSE calculated for iron abundances typical of Gale Crater bedrock (~20-wt.% FeO_T from the MOC quantification method) is lower than 3-wt.% FeO_T. The Pearson coefficient calibration becomes quite inaccurate between 40- and 60-wt.% FeO_T but appears to improve again at ~80- to 100-wt.% FeO_T with a RMSE for pure iron oxide lower than 7-wt.% FeO_T.

Comparing with the standard FeO_T abundances archived by the project in the Planetary Data System (MOC; Clegg et al., 2017), this calibration curve provides essentially identical results up to ~23-wt.% FeO_T from MOC (see Figure S1), e.g., for nearly all of the >20,000 Mars observation points quantified by ChemCam. Indeed, only less than 10% of ChemCam observation points appear to be underestimated with the MOC quantification method. This result gives strong confidence that the standard MOC compositions are appropriate over the typical range of FeO_T for Gale targets. Above ~30-wt.% FeO_T, the calibration in this work tends toward higher iron abundances than MOC. Given the relatively few standards used for MOC at high-Fe abundances, this is not too surprising, and due to this fact, MOC abundances >36-wt.% FeO_T have not been validated or archived over the course of the mission.

3.4. LOD of Excess Iron

In this section, we defined the limits of our iron quantification model for which we are able to observe an excess of iron (or iron oxides) from a certain level of abundance considered as reference. For this purpose, we used the critical level (L_c) and the limit of detection (LOD) concepts (Curie, 1968). For a ChemCam-like setup, both parameters were estimated from all laboratory samples used to build the iron quantification method. The LOD corresponds to the true net lowest iron concentration that can be reliably detected with respect to a blank sample and considering false negatives and positives (with a given level of confidence, here chosen to be 97.5%). The L_c is defined with respect to false positives only (at the 97.5% confidence level). In Gale Crater, the average iron abundance observed in VRR basaltic bedrock is equivalent to ~19.5-wt.% FeO_T from the MOC quantification method. Consequently, the LOD and L_c are graphically



obtained (Figure 1a) similarly to Lasue et al. (2012) or Wiens et al. (2013), from this level of composition, using the prediction intervals of the regression curve. The interval between both boundaries of the prediction bands for a value given by the upper prediction band at the average iron abundance observed in VRR rocks gives the LOD (Figure 1a). This method takes into account all sources of variation. The critical level L_c is defined similarly and corresponds to the range between the upper prediction interval and the regression model at a compositional level of reference. The LOD and L_c for excess iron above the iron average observed in Gale bedrock and for individual ChemCam observation point measurements are respectively equivalent to ~7-wt.% FeO_T (equivalent to ~7.8-wt.% Fe_2O_3) and ~2.5-wt.% FeO_T (equivalent to ~2.8-wt.% Fe_2O_3). However, these values correspond most probably to an upper limit for the L_c and LOD as the model was built using a large set of mineralogical assemblages, which introduces variations in the regression curve. This ensures that the regression curve is applicable to a large suite of samples, including VRR mineralogy, but this increases the L_c and LOD. Moreover, these parameters are expected to decrease as the number of rocks analyzed is increased. We conclude that the increase in hematite content should be higher than the $L_{\rm c}$ (~2.8-wt. % Fe₂O₃) to be significantly detected with high confidence using such a method, independently of the matrix considered. This result shows that ChemCam should be able to reliably observe relatively small increases of iron oxides in Martian rocks. For comparison, the combined abundances of iron oxides and iron sulfates (hematite, magnetite, akaganeite, and jarosite) measured by the CheMin instrument at the ST (Pettegrove Point), HF (gray Jura), and RH (red Jura) represent increases of 12.4, +4.2, and +6.4 wt.% (respectively) relative to the Duluth drill sample (DU, pre-VRR terrain).

3.5. Martian Data Selection

For Martian applications, we used the same procedure currently used by the MOC quantification method for Martian data (Anderson, Clegg et al., 2017). For all new targets, the Norm1 was used to normalize the spectrum. If the iron abundance fell in the high-iron range (17- to 100-wt.% FeO_T), the abundance was kept. Otherwise, if the iron abundance predicted fell in the low-iron range (0- to 15-wt.% FeO_T), the method was run again normalizing the spectrum with Norm3 (see section 3.4), and a new iron abundance was predicted. If the first prediction gave an iron abundance in the 15- to 17-wt.% FeO_T, the blend model was used to predict a new iron abundance considering a linear weighted sum of the two predicted FeO_T abundances with Norm1 and Norm3. Empirically, for our laboratory data set, such a procedure gives a better result than using only one method of normalization, applied to the full range of iron abundance in the samples.

Among all the ChemCam analyses acquired along with the VRR traverse and pre-VRR terrains at Blunts Point (5,382 ChemCam observation points), two data sets were selected to refine the composition of dark-toned features and to monitor iron variability in the VRR bedrock. Both lists of selected targets can be found in Table S4 (David, 2020c).

The first data set included the ChemCam observation points located on dark-toned features observed in the Jura member. These dark-toned diagenetic features were classified into three different groups reflecting distinct morphologies: nodular concretions near calcium sulfate veins, dark-toned fracture fills, and crystal-shaped casts in the host rocks (L'Haridon et al., 2020). This data set (59 ChemCam observation points) was primarily selected based on the ChemCam RMI images combined with the first iron estimation given by the MOC method. Because laser shots can be located on the edge of dark-toned features and surrounding host rock or light-toned Ca-sulfate veins, some dilution effects are expected.

The second data set included all the ChemCam observation points acquired in the bedrock of the three lithostratigraphic members including VRR (Pettegrove Point and Jura) and Blunts Point member. Soil and float rock targets, as well as pervasive diagenetic concretions observed along with the Murray Formation (Sun et al., 2019), dark-toned features, bleached-halos, and light-toned calcium sulfate veins, were removed from that data set in order to have the more representative targets of the sedimentary rocks. To avoid laser points that probed a mixture of bedrock and Ca-sulfate veins, we excluded all ChemCam observation points showing more than 5-wt.% CaO, in addition to the visual sorting of diagenetic features. After this data selection, 2,677 ChemCam observation points remained. The distinction between the red and gray Jura was made using the Mastcam contextual color images (Malin et al., 2017), which provide a 150- μ m/pixel resolution at ~2 m.





Figure 3. (a) Iron abundance in Martian bedrock as a function of the elevation (from sol 1697–2300 of the mission). Targets from Murray Formation are represented: Blunts Point member (gray circles), Pettegrove Point member (blue circles), red Jura member (red circles), and gray Jura member (gray circles). Running average smoothed with a width of 150 points. Diagenetic features such as bleached host rocks (blue squares), crystal-shaped casts (white squares), dark-toned fracture fills (gray squares), and nodular concretions (black squares) are also represented. In addition, the histogram showing the iron distribution in Blunts Point member (orange line), Pettegrove Point member (blue line), red Jura member (red line), and gray Jura member (gray line) for ChemCam observation points is presented (without diagenetic features). (b) Average iron abundance per target plotted on the HiRISE mosaic at VRR (excluding diagenetic features such as dark-toned features or calcium sulfate veins). Color code indicates the iron abundances from low (blue) to high (red) areas. The yellow arrows correspond to areas where dark-toned features were encountered.

4. Results

4.1. Variation of Iron Abundance Along Stratigraphy

Figure 3a displays the results given by our refined model in Martian bedrock as a function of the elevation (from sol 1697–2300 of the mission), for three of the Murray stratigraphic members: Blunts Point (orange dots), Pettegrove Point (blue dots), and Jura (red and gray dots). Dark-toned features and associated bleached-host rocks encountered mainly in the gray Jura member (and to a lesser extent in Pettegrove Point and red Jura as well) are also represented (squares in Figure 3a). The highest iron abundances recorded by ChemCam along VRR traverse were encountered in the dark-toned diagenetic features (see Figure 4a for illustration). Note that our data set does not include iron meteorites. In Figure 3a, all three types of dark-toned features follow the same distribution between pure iron composition and typical iron abundances observed in bedrock. Even though we selected the dark-toned features with the lowest visible contamination from the surrounding material (veins or bedrock), such a trend suggests that contamination at different levels occurs nonetheless due to the very small scale of the features. However, our new method of determining iron abundances confirmed that dark-toned features with a low level of contamination have iron abundances that are very close to pure iron oxide composition.

When considering only bedrock targets without diagenetic features, the iron quantification method developed for this study gives an average iron abundance at VRR that remains overall in line with the underlying terrain (Figure 3a). The average iron values at Blunts Point member and VRR are within statistical error of each other, with 20.2 ± 1.5 - and 21.2 ± 1.8 -wt.% FeO_T (Table 1).

Therefore, the higher hematite content recorded by the CheMin instrument (Rampe et al., 2020) at Pettegrove Point (14.7 \pm 0.8-wt.% hematite) compared to the underlying Blunts Point member (4.3 \pm 0.7-wt.% hematite) is likely associated with the isochemical transformation of iron-bearing phases. Indeed, the increase in hematite abundance observed in this member should be counterbalanced by an equivalent drop of other Fe-bearing minerals. This observation is consistent with another study (Rampe et al., 2020), which observed an overall decrease in smectite phyllosilicate abundances and a lack of iron-bearing



Figure 4. RMI context image of the (a) Loch_Maree_ccam (sol 1938) and (b) Beinn_Dearg_Mhor (sol 2008) targets. Iron abundance is also shown for each ChemCam observation point of the sequence. In the Loch_Maree target, dark-toned features were hit in points #6, #7, #8, and #9, and bleached-halos in points (#1, #2, and #3). Note the different scale of the *y*-axis between the two plots.

phases in the AmC in Pettegrove Point compared to Blunts Point member. Such phases could be the source of iron after chemical weathering, suggesting that hematite is probably mostly authigenic, formed from the same iron bulk reservoir as the whole Murray. Consequently, VRR was not an area where iron was preferentially concentrated. The same conclusion was made with the MOC ChemCam quantification method (Frydenvang et al., 2020) and also by APXS (Thompson et al., 2020). Note that the latter recorded a decreasing trend in iron going up section, which is not observed in ChemCam data; this apparent disagreement could be due to differences in the number of targets analyzed and/or in the scale of analysis of both instruments.

Interestingly, although the average iron abundances were overall similar along VRR traverse for the three members (Figure 3a), the iron variability recorded by ChemCam in bedrock increased in the upper half part

Table 1		
Average FeO _T Abundance Observed i	n	VRR

ana Gray Jura), ana Underlying Member (Biunis Poini)					
Member	Average ${\rm FeO}_{\rm T}$ abundance (wt.%)				
Blunts Point	20.2 (1.5)				
Pettegrove Point	21.0 (1.3)				
Red Jura	20.9 (1.7)				
Gray Jura	21.7 (2.2)				
All VRR	21.2 (1.8)				
Note Standard deviations are reported in parentheses					

bedrock (Pettegrove Point, Red Jura,

of the ridge (from -4,175 to -4,145 m), mostly associated with the Jura member and the top of the Pettegrove Point member. This observation is also visible in Table 1, where the standard deviations of iron abundances for red and gray Jura bedrock are higher than Pettegrove Point and Blunts Point. This variability is not a sampling bias because there are a similar number of points acquired with ChemCam at Blunts Point, Pettegrove Point, and red and gray Jura members. This higher variability is also observed in the histogram (inset in Figure 3a) showing the iron distribution through these lithostratigraphic members. In VRR, a higher number of ChemCam observation points located in the bedrock exhibited iron abundances in the 22- to 27-wt.% FeO_T range are observed, compared to pre-VRR



10.1029/2019JE006314



Figure 5. Shot-to-shot depth profiles for all ChemCam observations points of the high-iron group (>23.5-wt.% FeO_T), for the three members of VRR. Pettegrove Point and the red and gray Jura members are respectively represented in blue, red, and gray. The average per shot number is represented to highlight the overall lack of variation with depth. The first shots are often considered as probing a mixture of the bedrock and the dust cover and usually show low-iron abundances, but they are not used to estimate bulk compositions. In the Pettegrove Point member (blue dots), some shots show higher iron abundances (up to 54-wt.% FeO_T), which are probably associated with the presence of coarse-grained Fe-rich phases, or with high-iron dust, or with a thin high-iron layer.

terrains. Nearly 10% of the ChemCam points (202 out of 2,050) show some enrichment above 23.5-wt.% FeO_T in VRR. This threshold of 23.5-wt.% FeO_T is defined as the average iron value observed at VRR (see Table 1) plus the critical level (L_c) defined for iron-oxide mixtures with our quantification model. More ChemCam observation points with FeO_T > 23.5 wt.% were recorded in the gray Jura (19.9%, 118 out of 591 points) compared to red Jura (5.9%, 39 out of 662 points) and Pettegrove Point (5.6%, 45 out of 797 points). For comparison, only 2% (13 out of 627) of ChemCam observations points showed higher abundance than 23.5-wt.% FeO_T in the pre-VRR Blunts Point member (and 9 points of the total 13 points were localized in the same target near the base of VRR).

If the iron oxide grain size increases (to nearly the size of the laser beam diameter), it would also increase the scatter of the FeO_T abundances measured with ChemCam in a raster, as coarse grains cannot be statistically hit by the laser with the same proportion of the matrix for each observation point of the raster. This could be a partial explanation for the gray Jura part, as coarse-grained gray hematite grains are thought to be present in the bedrock according to MastCam and passive ChemCam observations (Jacob et al., 2020; L'Haridon et al., 2020) as mentioned in section 2, although these grains are probably small compared to the 350-to 550- μ m diameter of the laser beam. However, ChemCam rock analyses reveal that variability in iron content (when discarding diagenetic features) is not observed within the same ChemCam raster but is mainly observed between different targets, sometimes within a narrow range of distance (meter to 10-m scale), even though no change in rock texture is observed among them. ChemCam observation points that show iron

abundances higher than 23.5-wt.% FeO_T are often encountered together within the same targets (considering only targets with a minimum of 5 points of analysis), and the iron abundance scatter in these rocks is quite low. We noticed that 66% of all the Fe-rich points (>23.5-wt.% FeO_T) observed in VRR were encountered in targets with at least half of their points being Fe rich. In other words, iron abundances are spatially coherent at the scale of ChemCam analyses (e.g., Figure 4b), with the areas of enhanced iron abundances (maximum observed in a target 26.6-wt.% FeO_T with σ = 0.85). Consequently, as the variability in iron abundance was mainly observed between different targets and to a lesser extent in the same ChemCam raster sequence, we can assume that grain size has only a second-order effect. In addition, neutron-absorbing elements (the main elements on Mars are Fe and Cl; Hardgrove et al., 2011) measured by DAN in active mode show higher variability across the Jura member compared to Pettegrove Point and Blunts Point (Fraeman, Edgar, et al., 2020), indicating that our chemostratigraphic trends from target to target are qualitatively consistent with bulk-rock measurements in VRR.

Figure 3b represents the average iron abundance per ChemCam target at VRR along the rover traverse. This map shows that Fe-enhanced areas are particularly located in the south-south/west of the rover path. Local variations between rock slabs were also observed all along the traverse, as well as an enhancement in the easternmost area of the rover traverse. Sedimentary stratification within the ridge is nearly horizontal (Bennett et al., 2020; Edgar et al., 2020; Stein et al., 2020). Consequently, the variations of iron abundances observed in VRR do not appear to be stratigraphically controlled, as lateral iron variations are observed. In VRR Fe-rich bedrock, no visible diagenetic features like nodules, concretions, or vein fills were observed in the RMI context images (e.g., Figure 4b). Moreover, areas of Fe-enhanced abundances in the bedrock do not show a strong correlation with areas where dark-toned features were encountered (Figure 3b), eliminating the possibility of contamination from these Fe-rich features.

4.2. Depth Profiles of Fe-Rich Bedrock

Because ChemCam performs 30 shots per observation point, it is possible to study the compositional variations with depth. The laser ablation rate is usually of the order of ~1 μ m/shot (Chide et al., 2019; Maurice et al., 2016; Wiens et al., 2013). Figure 5 shows the shot-to-shot profiles on ChemCam observation points



10.1029/2019JE006314





from VRR defined as "Fe-rich points", i.e., with iron abundances higher than 23.5-wt.% FeO_T in bedrock (excluding diagenetic features). Some first shots in the Pettegrove Point member show higher iron abundances (up to 54-wt.% FeO_T), probably due to the presence of coarse-grained Fe-rich phases hit by the laser beam, to high-iron dust, or to a thin high-iron layer. Only four ChemCam observation points (out of 202) show high-Fe abundances in the first shots and probably correspond to specific cases. Consequently, there is overall no chemical iron gradient with depth in the bedrock of VRR. Iron-bearing phases are probably homogeneously present as mineral grains within the rocks, rather than as a rock varnish that can occur during weathering, unless a thick coating of several tens of micrometers is present. The absence of iron rock coating in ChemCam's chemistry is consistent with passive observations that show that the rock surfaces have similar ferric spectral signatures to freshly fractured bedrock or similar to the drill tailings (Fraeman, Johnson, et al., 2020; Jacob et al., 2020). Moreover, the comparison to terrestrial analogs suggests that chemical surface weathering on "modern" Mars (i.e., Amazonian) is commonly outpaced by physical erosion, preventing the development of alteration rinds on rocks (Salvatore et al., 2019).

4.3. Major and Minor Element Abundances in the VRR Bedrock

Correlations between chemical compounds can be used to infer the presence of specific mineral phases in ChemCam data. However, ChemCam observation points that are relatively enriched in iron do not show any positive correlation between Fe and other major elements (see Figure S2), but iron-rich points are generally associated with lower abundances of Si, Mg, Ca, Al, Ti, and Na elements.

Trace and minor elements may display greater changes in concentration than major elements. Among trace and minor elements, we selected lithium and hydrogen because they can bring clues on the nature of the Fe-rich phases. Li is expected to be associated with silicate or clays rather than iron oxides (Cornell & Schwertmann, 2003; Marshall & Fairbridge, 1999). Consequently, an increase of the Li abundance associated with an increase of the iron content would argue against iron oxide detection. Otherwise, H signal can help to constrain the hydration state of the Fe-rich phases. First, as seen in Figure 6a, Li abundances quantified from the 670-nm emission line (Payré et al., 2017) are overall lower in iron-rich ChemCam observation points. Similarly, the hydrogen abundances quantified from the Balmer alpha wavelength of 656.6 nm, normalized to total intensity (Rapin et al., 2016), follow the same trend (Figure 6b), with on average a weak H signal in the iron-enriched targets. The triangular form in the scatter of ChemCam data (observed in the Figure 6 plots) can be explained by the presence of mixtures including several major chemical phases in variable proportions. For each element (H and Li), a Kolmogorov-Smirnov test (5% of significance level) was performed to confirm that the two iron ranges (<23.5- and >23.5-wt.% FeO_T) do not follow the same distribution. Lithium and hydrogen can help to constrain the nature of Fe-bearing phases in addition to major chemistry, as discussed in more detail in section 5.1.1.





Figure 7. Ternary plots showing major elements quantified by ChemCam (in molar proportions) for red Jura (red dots, right plots of each pair) and gray Jura (gray dots, left plots of each pair) bedrock (diagenetic features were removed). Dark-toned features (black squares) and associated bleached halos (blue squares) are also represented. Similarly to bedrock data, only dark-toned features and bleached host rocks showing less than 5-wt.% CaO are represented in the ternary plots. Iron variability observed directly within red and gray Jura bedrock plots along a mixing line, similarly to dark-toned features and bleached-halos.

The relative abundances in major elements compared to iron can help to constrain the process responsible for iron variability observed in the VRR bedrock. Ternary plots (Figure 7) show the iron abundances in VRR rocks compared to the other major elements measured by ChemCam. In these plots, in addition to ChemCam measurements in the VRR bedrock, also included are the dark-toned diagenetic features of gray Jura as well as associated bleached light-toned halos. In Figure 7, we observe that iron content variations in the Jura bedrock follow the same trend defined by bleached halos depleted in iron (blue squares in Figure 7), dark-toned features (black squares in Figure 7), and pure iron composition. Implications for such a trend between dark-toned features and bleached halos are discussed in L'Haridon et al. (2020). For the VRR bedrock, the trend toward pure iron composition shows that ChemCam observation points with enhanced iron abundances are not associated with variations in other elements, as they keep the same relative abundances. Some points in bedrock are trending toward the Mg endmember (especially for iron abundances near VRR average value) possibly induced, for example, by the presence of Mg-bearing phases with higher variability in particle sizes or by Mg-rich concretions, although no such features are visible in the RMI images. Such variability in Mg is also observed in bleached-host rocks (blue squares in Figure 7). However, these Mg enrichments are not associated with an overall increase in iron abundance. For Fe-rich points, no depletion in mobile elements (Na, K, and Ca) compared to immobile elements (Ti, Al, or to a less extent Si) is observed (Figure 7). Consequently, these observations show that in these points, iron is the only variable element among these bedrock outcrops compared to other major elements.

5. Discussion

5.1. Mineralogy of VRR From ChemCam and Other Data Sets

The CheMin instrument observed some noticeable changes in the mineralogy of the three members of VRR, as previously noted in section 2 and summarized in Table 2. This table also summarizes some ChemCam observations from the present and other studies.



10.1029/2019JE006314

Table 2

Mineralogy of the Fe-bearing Phases Observed in VRR by CheMin and Summary of Some ChemCam Observations

Member	Bulk mineralogy	ChemCam observations (chemistry)
Pettegrove Point bedrock	Stoer drill location: Amorphous ^a : 38 wt.% Plagioclase ^a : 23.2 (10) wt.% <u>Red hematite^a: 14.7 (8) wt.%</u> <u>Phyllosilicate^a: 10 (5) wt.%</u> <u>Pyroxene^a: 3.3 (9) wt.%</u> <u>Pyroxene^a: 3.3 (9) wt.%</u> Anhydrite ^a : 3.1 (3) wt.% Gypsum ^a : 2.4 (8) wt.% K-spar ^a : 1.6 (13) wt.% <u>Akaganeite^a: 1.2 (7) wt.%</u> <u>Jarosite^a: 1.0 (3) wt.%</u> <u>Quartz^a: 0.7 (4) wt.%</u> Bassanite ^a : 0.5 (2) wt.%	 High-iron variability in the upper part of the member^c High-Mn abundances in the upper section^d
Red Jura bedrock	Anagilette (0.5) (0.7 wt.% Rock Hall drill docation: Amorphous ⁴ : 34 (15) wt.% Plagioclase ⁴ : 20.2 (22) wt.% Phyllosilicate ⁴ : 13 (6) wt.% Anhydrite ⁴ : 1.1.2 (14) wt.% Pyroxene ⁶ : 9.1 (10) wt.% Akaganeite ⁴ : 6.0 (5) wt.% Hematite ⁴ : 2.9 (2) wt.% Jarosite ⁴ : 2.3 (5) wt.% F-apatite ⁴ : 1.3 (4) wt.%	 Higher Cl in the Rock Hall drill location compared to the whole member. Slightly higher Cl in the red Jura compared to other VRR members (Figure 8)^C High-iron variability in the member^C Overall low Mn abundances^d
Gray Jura Bedrock	Highfield drill location: <u>Amorphous^a: 49 wt.%</u> Plagioclase ^a : 19.9 (9) wt.% <u>Gray hematite^a: 8.5 (5) wt.%</u> Phyllosilicate ^a : 5 (2) wt.% <u>Pyroxene^a: 4.2 (15) wt.%</u> Opal-CT ^a : 4 (2) wt.% Anhydrite ^a : 3.5 (5) wt.% Gypsum ^a : 2.2 (5) wt.% K-spar ^a : 1.6 (5) wt.% Bassanite ^a : 1.1 (3) wt.% <u>Magnetite^a: 0.5 (5) wt.%</u> Quartz ^a : 0.5 (3) wt.%	 Coarse-grained gray hematite (passive observations)^b High-iron variability in the member^c Overall low Mn abundances^d
Dark-toned features	 Consistent with hematite (crystal angles around 120°)^D 	 Iron oxide composition^c

Note. Fe-bearing phases are underlined. 1-sigma errors are reported in parentheses for CheMin mineral abundances. Low major elements, Li, and H abundances were associated with high-Fe points in all members. Also, no Fe-rich rock coatings were observed in any of the members. ^aFrom Rampe et al., 2020. ^bFrom L'Haridon et al., 2020. ^cThis study. ^dFrom Frydenvang et al., 2020.

5.1.1. Iron-Oxide Detections in VRR

CheMin results at VRR show the presence of several iron-rich phases such as Fe-bearing clays, iron oxides (hematite, akaganeite, and magnetite), pyroxene, and jarosite (Rampe et al., 2020; Table 2). All these phases, if sampled with ChemCam in greater proportion, could be responsible for the increased iron in some bedrock. However, pyroxene is unlikely to be the source of areas of enhanced iron abundances because we would expect to see some positive correlation between Fe and Si or/and Mg or/and Ca (if ferrosilite or/and enstatite or/and wollastonite are present), which is not observed (Figure 7). ChemCam observation points have shown that Li abundance is lower in the Fe-rich areas (section 4.3). This element is not expected to be particularly associated with iron oxides/sulfates (Cornell & Schwertmann, 2003) but rather with silicates or absorbed by clay minerals during weathering (Marshall & Fairbridge, 1999). The lack of H₂O releases at high temperature during the SAM evolved gas analysis (EGA) indicates that phyllosilicates in VRR are consistent with dioctahedral Fe-rich smectite (McAdam et al., 2020). However, the decrease in hydrogen abundance in Fe-rich points is inconsistent with the presence of hydrous iron-bearing phyllosilicates such as smectite. This would suggest that the Fe-rich points observed by ChemCam could correspond

Journal of Geophysical Research: Planets

10.1029/2019JE006314



Figure 8. Box plots showing the minimum (lower part of the whiskers), lower quartile (lower part of the box), median, upper quartile (upper part of the box), and maximum (upper part of the whiskers) values of the 837.8-nm chlorine peak area in Pettegrove Point, gray Jura, red Jura (excluding ChemCam data from the Rock Hall drill location), and ChemCam data from the Rock Hall drill location. In order to avoid any contribution with possible halite detections, Na-rich points have been removed (Na₂O > 3.5 wt.%).

to Fe oxides or sulfates instead of Fe-rich clays. Finally, increased iron content is not associated with elements like phosphorus or sulfur, which makes the presence of iron sulfates and iron phosphates unlikely. The lack of a positive correlation between Fe and K could suggest that jarosite (which can contain up to 9-wt.% K₂O, depending on the K/Na ratio) is probably not responsible for the entire increase in iron abundance, although the low abundance of this mineral phase in VRR (Rampe et al., 2020) and mixing with other Fe-rich phases could make it difficult to detect with ChemCam. Our study shows that the increase in iron abundance in some VRR bedrock is not associated with relative variation in other elements (see section 4.3 and Figure 7). Consequently, all these observations indicate that ChemCam observation points with higher iron abundances correspond mainly to the addition of iron oxides.

Interestingly, hematite is by far the major Fe-bearing phase in the Pettegrove Point member (Table 2). The mass balance calculations using both CheMin and APXS data suggest that the AmCs of the VRR samples are Fe-poor compared to their crystalline counterparts, especially at ST (Rampe et al., 2020). Consequently, ChemCam observations with higher iron contents in the Pettegrove Point and Jura members are best explained by an increase in the abundance of one or more Fe-rich crystalline phases (primarily hematite, according to XRD results) rather than by an increase in the abundance of

the AmC. The drop in hydrogen abundances recorded in ChemCam observation points with high-iron abundances is attributed to the enhanced sampling of anhydrous iron oxides that is consistent with hematite (rather than akaganeite or jarosite).

5.1.2. Chlorine Observations in VRR

In red Jura, the major iron oxide mineral observed by CheMin is akaganeite (Table 2) followed by hematite. ChemCam is only sensitive to chemistry and not directly to mineralogy, and therefore, the contribution from each Fe-bearing mineral in the LIBS iron signal cannot be discriminated. However, because akaganeite is a Cl-bearing iron hydroxide, the LIBS chlorine signal can be useful to track the presence of this mineral. Relative chlorine abundances are estimated from the 837.8-nm peak area. In order to avoid any contribution from possible halite detections, Na-rich points have been removed ($Na_2O > 3.5$ wt.%). Nevertheless, no obvious correlation between Fe and Cl has been observed in the red Jura data points. Moreover, the Cl signal observed in red Jura bedrock (excluding the RH drill data points) is only slightly higher than that of the other VRR locations. On the other hand, the Cl signal is clearly higher in the RH drill location (where CheMin recorded the highest concentration of akaganeite), compared to the rest of the red Jura member (Figure 8). This difference is significant as the first quartile of the RH drill location data is above the third quartile of the red Jura data (without ChemCam observation points located in the RH drill location). This could also be consistent with active neutron data from the DAN instrument, which is sensitive to Fe, Cl, and H at ~60-cm depth in a ~3-m surface footprint (e.g., Litvak et al., 2008). Using the method of Gabriel et al. (2018) at the RH location, active DAN analysis indicates a significant enrichment in Cl or/and Fe in the bulk rock near the drill site (Fraeman, Edgar, et al., 2020). Fe-rich observation points in ChemCam data are not associated with a strong H signal, which supports the idea that anhydrous iron oxide (like hematite) could be present in greater amounts than hydrous iron oxides (e.g., akaganeite and jarosite) as seen in section 4.3. These observations indicate that the amount of akaganeite given by CheMin analysis of RH likely represents an upper limit for VRR or that akaganeite with a lower amount of Cl is present in the rest of VRR. RH not being fully representative of the entire red Jura is also supported by the higher SiO₂ abundances recorded from ChemCam at the drill location, as well as the sudden rise of the chemical index of alteration at this location (Frydenvang et al., 2020; this issue). These observations suggest that akaganeite could be present in highly variable proportions throughout this member.

5.1.3. Iron Abundances in Dark-Toned Features

The dark-toned diagenetic features are present mostly in the gray Jura member and exhibit an Fe abundance close to pure iron oxide composition. This result is consistent with other observations made in L'Haridon et al. (2020), who report the lack of element detection like phosphorous, fluorine, carbon, chlorine, or



sulfur in dark-toned features. The absence of these elements argues in favor of iron oxide minerals rather than iron sulfate or iron phosphate. Our quantification model has an RMSE equivalent to ~7-wt.% FeO_T for reference samples with >80-wt.% FeO_T. Considering such uncertainty, the highest iron abundance given by our model in dark-toned features (98-wt.% FeO_T) likely corresponds to the target with the least contamination from surrounding materials and is consistent with anhydrous iron oxide (e.g., hematite or magnetite) and inconsistent with iron sulfate or iron phosphate. L'Haridon et al. (2020) observed that the H signal is not particularly elevated in dark-toned concretions, and therefore, the presence of iron hydroxides like goethite, lepidocrocite, or ferrihydrite is rather unlikely. The flat passive spectra of dark-toned features suggest the presence of opaque minerals such as gray hematite or mixed-valence Fe oxide like magnetite (L'Haridon et al., 2020). As the oxygen signal in LIBS spectra is mainly controlled by the atmospheric contribution, it is difficult to decipher the oxidation number of these iron oxides phases. However, the hexagonal habit and distribution of angles (median ~120°) observed on some dark-toned crystals are consistent with crystalline gray hematite, preferentially to any other iron oxides (L'Haridon et al., 2020).

5.2. Processes Responsible for Enhanced Iron Abundances Observed by ChemCam in the VRR Bedrock

Chemical sedimentary rock compositions are influenced by several factors including variations in the source of sediments (Cousin et al., 2017; Girty et al., 1988; Harrold & Moore, 1975; Johnsson, 1990), differences in the degree of chemical weathering (e.g., variation in the water-rock reaction) during transport and deposition (Mangold et al., 2019; Suttner et al., 1981), physical sorting (Johnsson et al., 1991), original depositional setting (e.g., pH and redox conditions), and diagenetic processes (Bjørlykke et al., 1992; Boles, 1984; Hurowitz et al., 2017). For sedimentation in a lake with a stable level, as proposed for VRR (Fedo et al., 2019), all these processes can induce a variation of the chemical composition of sedimentary rocks. Excluding diagenesis (with fluid flow disconnected from the lake water), such processes are expected to produce iron variations that would be consistent with stratigraphy. However, the iron variations observed in VRR do not appear to be entirely stratigraphically controlled, since lateral variations of iron content are observed (Figure 3b). Consequently, even though some of the Fe-bearing phases could be authigenic and precipitated from the lake, or iron-rich sedimentary input, some diagenetic processes including groundwater circulation are required to produce such iron variations. Indeed, during diagenesis, the total iron abundance of the sediments could change (increase or decrease), or iron could change its valence state, which controls its mobility (e.g., Bowen et al., 2008; Mücke, 1994; Vigliotti et al., 1999). The increase in iron abundance variability among rocks of the upper VRR part could indicate that this area of the ridge underwent more extensive alteration and/or with different fluid conditions.

Our study shows that the increase in iron abundance in some VRR bedrock is not associated with relative variation in other elements as they keep the same relative abundances (see section 4.3 and Figure 7). This observation argues against the scenario where the increase in iron abundances in bedrock is controlled by passive enrichment during chemical weathering. Indeed, differential leaching zones where soluble elements are drained by fluids during weathering leading to a relative enrichment of immobile elements such as Fe³⁺ (similarly to iron laterite formation process on Earth (e.g., Schellmann, 1994) are not a relevant hypothesis for the source of iron variability observed in VRR rocks. In such a case, Fe-rich rocks are expected to also show passive enrichment in other insoluble elements like Ti, Al, or to a less extent Si, compared to more mobile elements (like Ca, Mg, K, or Na), which is not observed here. Furthermore, iron mobility driven by fluctuations in acidity conditions should show a similar trend, with depletion in mobile elements. However, Na, K, Ca, and Mg elements do not show any decrease relative to Ti or Al in Fe rich rocks (see section 4.3 and Figure 7). Consequently, this observation argues in favor of iron abundance variability being mostly driven by redox processes that only affect redox-sensitive elements such as iron. The variability in iron abundance observed in the bedrock highlighted by our study potentially originates from a redox process similar to the process that formed the dark-toned features and bleached halos (see L'Haridon et al. (2020) for details about the formation of the dark-toned features) but at the scale of the whole member.

5.3. Possible Scenario Responsible for the Mobility of Iron

Because the iron variability seen in ChemCam data is mainly observed in the upper part of the ridge, the redox process involved in the iron mobility is probably related to the alteration episode that formed the



Jura member. Due to the higher proportion of Fe-rich ChemCam observation points in the gray Jura bedrock (19.9% compared to 5.6% in the red Jura; see section 4.1), we conclude that some iron mobility took place during the alteration of this member. However, we have no ability to determine whether the iron variability observed in red Jura is associated with the same event with limited fluid percolation into this member or if it was associated with a distinct diagenetic episode. Consequently, both possibilities are considered.

In both scenarios, the source of ferric iron could be provided by local source remobilization from igneous minerals, iron oxide minerals such as hematite (or its precursors), and iron phases present in the AmC (e.g., Np-Ox/ferrihydrite or hisingerite; Dehouck et al., 2014, 2017). Indeed, amorphous phases such as ferrihydrite dissolve much faster than goethite or hematite (Cornell et al., 1974) due to their poorly ordered and nanoparticulate nature (Schwertmann et al., 1999).

The red Jura member location sampled by CheMin is characterized by the presence of higher anhydrite content combined with akaganeite and an acidic mineral such as jarosite (Rampe et al., 2020), in addition to hematite (Table 2), which suggests that this member—or at least this location—underwent a diagenetic event involving an acidic saline brine. The variable proportions of Cl, suggestive of akaganeite observed in red Jura seen by ChemCam (section 5.1.2), could suggest that the fluid flow was perhaps not pervasive but patchy or that akaganeite was destabilized afterward during fluid circulation events. Our study shows that iron enrichment in some rocks is most likely induced by changes in redox conditions, as iron is preferentially mobilized compared to other major elements. Indeed, temporal and spatial gradients in Eh may drive diffusive mass transfer and reactions that could precipitate and accumulate iron oxides via abiotic means (Chan et al., 2004, 2005). Ferric iron could be reduced to Fe^{2+} ions in slightly reducing media (also suggested in Frydenvang et al., 2020), which allows iron mobility toward areas of preferential recrystallization as ferric minerals like hematite, akaganeite, and jarosite (Figure 9b). Both Jura drill samples were identified as possibly containing sulfide minerals by EGA analyses (Wong et al., 2020), unlike the underlying Pettegrove Point member. This is consistent with the presence of reducing alteration fluids, although such minerals could be also primary.

Precipitation and accumulation of iron oxides in preferential areas imply an additional source of oxidant species in the diagenetic fluids, the nature of which remains unclear. Dissolution of chlorate (ClO_3) salts into the reducing solution could be an important iron oxidant for the production of Fe³⁺ oxides/sulfates in localized areas. Oxychlorine species were recorded in the red Jura (McAdam et al., 2020) and were not observed since the Buckskin drill sample at the Marias Pass, lower in the Mount Sharp sequence (~250 m of stratigraphy below VRR). Actually, chlorate and sulfate in solution with dissolved Fe²⁺ would produce goethite and/or lepidocrocite as well as akaganeite and jarosite (both observed in Jura member) in a wide range of pH (Mitra & Catalano, 2019). The possible preservation of apatite minerals in the red Jura (Forni et al., 2019; Rampe et al., 2020), which are unstable in acidic media, probably implies that the fluid flow event was not long-lived and/or was highly localized in its effect. Goethite and lepidocrocite hydroxide minerals produced during such reactions could be the precursors of hematite mineral observed currently following dehydration (Guo & Barnard, 2013). Alternatively, the supply of oxidant species could be carried by another fluid. Indeed, the confluence and mixing of reducing Fe²⁺-bearing fluid with an oxidizing fluid could also lead to the reprecipitation of iron as ferric iron oxides (Figure 9b). A similar process can be observed on Earth, in the Navajo sandstone (Chan et al., 2004), although the VRR bedrock is mainly composed of mudstone and consequently is probably less permeable than the terrestrial case.

Frydenvang et al. (2020) observed a decrease of Mn abundances in the Jura member compared to the upper part of the Pettegrove Point member, in which the Mn content appears uncommonly high compared to the rest of the Murray Formation. Because Mn is also a redox-sensitive element, such a difference in the two members of VRR may be related to the circulation of reducing fluids. Such fluids would be able to remobilize Mn from Jura bedrock. Slight changes in the pH and/or Eh conditions of the fluids during transport could have triggered the reprecipitation of Mn in the upper part of Pettegove Point, located bellow the Jura member, as proposed by Frydenvang et al. (2020). This hypothesis is consistent with our observations of the presence of fluids that spatially change in redox conditions. Because Fe oxides need lower potential oxidants and/or lower pH conditions than Mn oxides to form, iron minerals' redistribution could be limited to the Jura members, whereas Mn^{2+} would remain in a soluble state and would be leached mainly toward the Pettegrove Point member. The small amount of akaganeite and jarosite



10.1029/2019JE006314



Figure 9. Summary of the proposed sequence of events. (a) After sediments were deposited in a lacustrine environment, with a bulk chemical composition similar to the Blunts Point member, a first diagenetic event formed the Pettegrove Point member. The high hematite abundance can be the result of chemical weathering of precursors such as Fe-phyllosilicates or Fe-bearing amorphous components. (b) A second diagenetic event involving slightly reducing fluids led to the formation of the red Jura. Fe and Mn are mobilized and are reprecipitated in localized oxidizing zones near the top of the Pettegrove Point member. This led to the overall decrease in Mn abundance in the red Jura rocks and the variability in Fe. (c) The diagenetic event continued preferentially in some rocks, or a third diagenetic event occurred responsible for the gray Jura formation. Reducing fluids continued to mobilize Fe and Mn and accumulated in oxidizing zones. This would explain the higher variability in Fe abundances observed in these rocks and the overall lower Mn abundances. Fe precipitates before Mn under oxidizing conditions, leading to slightly shifted zones of accumulation. With time, coarsening processes occurred in the fluids (e.g., Ostwald ripening) leading to the formation of coarse-grained gray hematite. (d) Sedimentary rocks are eroded. VRR appears as a ridge due to its diagenetic history that increases its resistance to erosion.

recorded in the ST drill location in the Pettegrove Point member could indicate that these fluids percolated through this member as well but to a limited extent, due potentially to its lower permeability (Horgan et al., 2020), or that the $Fe^{2+}:ClO_3^{-}$ and $Fe^{2+}:SO_4^{2-}$ ratios increased leading to mostly precipitated Fe hydroxides and/or Fe oxyhydroxides (rather than Fe hydroxychlorides or Fe hydroxysulfates), which finally transform to anhydrous iron oxides with time.

The mineralogical assemblage observed in the gray Jura indicates a different geological history than the red Jura member, with the absence of akaganeite and jarosite minerals in favor of gray hematite (Rampe et al., 2020). Moreover, some evaporitic minerals have been replaced and filled by dark-toned materials (L'Haridon et al., 2020) in the gray Jura and not in the red one. This suggests that diagenesis ceased in the red Jura before it ceased in the gray Jura. The Mn abundances recorded by ChemCam show a decreasing trend across the three members (Frydenvang et al., 2020) that could reflect a different degree of alteration. A second diagenetic event has been proposed to be responsible for the lateral red-to-gray color gradient by dissolution-reprecipitation processes of akaganeite and jarosite by diagenetic fluids into gray hematite (L'Haridon et al., 2020). The variability of iron abundance in the bedrock highlighted by our study could be related to this event. Indeed, such a hypothesis is not incompatible with our proposed scenario



involving slightly reducing fluids to explain the iron mobility. From our observations, slightly reducing fluids are most likely required to transport some iron (Fe^{2+}) and oxidizing fluids to accumulate iron oxides in some areas. Indeed, as the fluids dissolve iron oxides, they become less and less reducing. Then, the iron mobilized from the host rock by diagenetic fluids could have reprecipitated in bedrock if the fluids became locally sufficiently oxidizing (Figure 9c). However, similarly to red Jura, the source of oxidant remains largely unconstrained. Oxidation and precipitation of Mn, apparently from groundwater, have been observed earlier (Lanza et al., 2016), in which case the source of oxidation was also unknown.

Given enough time and sufficient pore volume, coarsening processes of gray hematite could have occurred in these fluids, e.g., by Ostwald ripening, which could explain the dispersed gray hematite in the bedrock. Ostwald ripening implies the dissolution of smaller solid grains to the advantage of larger ones, due to the higher surface area (given that particle solubility is size dependent) and molecular diffusion through the liquid phase induced by chemical gradient (Cornell & Schwertmann, 2003). Similar processes have been proposed to explain the large hematite deposits in Meridiani Planum and Aram Chaos, although the iron mobility and deposition in that case could be triggered by differences in pH and/or Eh (Hurowitz et al., 2010; Ormö et al., 2004). At low temperature, nanoparticulate hematite is not the first iron oxide to form because it is thermodynamically metastable relative to nano-oxyhydroxides such as ferrihydrite or goethite (Guo & Barnard, 2011, 2013). Consequently, if no relict hematite minerals were already present, the formation of gray hematite probably involved an initial precursor that transformed into hematite (by dehydration and internal rearrangement) when the crystal dimension reached a critical size (Guo & Barnard, 2011, 2013). Alternatively, Egglseder et al. (2018) proposed a model for the banded iron formations (BIFs) on Earth, which could be relevant to explain the hematite coarsening processes observed in the VRR bedrock. In their model, during diagenesis, dissolution of minerals encapsulated hematite grains leads to their accumulation and aggregation by nonclassical crystallization, i.e., by oriented attachment (Penn & Banfield, 1998).

Assuming that only one diagenetic episode is responsible for all of the iron variability observed at VRR, it would potentially imply that hematite coarsening also occurred in the red Jura and Pettegrove Point as well but to a more limited extent, as also suggested by the restricted observations of dark-toned features. Limited groundwater interaction in red Jura and Pettegrove Point rocks could be consistent with a less developed coarsening effect, which prevents significant spectral properties change of the rocks due to a lower abundance of opaque gray hematite.

6. Conclusions

Due to its rapid remote sensing method of acquisition, during the VRR campaign, ChemCam acquired LIBS spectra from 3,902 observation points that provide a statistically significant survey of the bedrock chemistry along the ridge. In addition to monitoring the chemostratigraphy, the submillimeter ($350-550 \mu m$) diameter of the ChemCam laser beam enables it to probe to very fine features such as mineral phases or diagenetic concretions.

In this work, we first refined the ChemCam iron calibration with new Fe-rich samples in order to increase the sensibility of the ChemCam iron quantification for small variations of iron and to provide improved accuracy for iron-rich measurements such as iron oxides. The attempt for a refined calibration confirmed the validity of the method used for the archived data (MOC; Clegg et al., 2017) typically up to ~23-wt.% FeO_T. Our model allows us to include in the analysis a few Fe-rich bedrock points and support the analysis of very high-Fe data.

Our results show that the iron abundance of diagenetic concretions (referred to as dark-toned features in this paper), encountered at several locations on VRR, is close to pure anhydrous iron oxide, which is consistent with other work (L'Haridon et al., 2020).

In the VRR bedrock, the average iron abundance remains overall in line with the underlying stratigraphic unit at Blunts Point, as also observed with the APXS instrument (Thompson et al., 2020). This suggests that the higher hematite content recorded by the CheMin instrument (Rampe et al., 2020) at Pettegrove Point (14.7 \pm 0.8 wt.% hematite) compared to the underlying Blunts Point member (4.3 \pm 0.7-wt.% hematite) is mostly associated with the isochemical transformation of iron-bearing phases.



10.1029/2019JE006314

Although the average iron content is generally similar to the underlying stratigraphic unit, ChemCam recorded a higher variability in the upper part of the ridge, mainly associated with the Jura member and the upper part of the Pettegove Point member, which is attributed to a change in the bulk iron content of the rocks, and not to grain size effects. In-depth chemical study, these Fe-rich bedrocks with other major elements show that the enhanced iron abundance is most likely associated with the addition of anhydrous iron oxides such as hematite. CheMin recorded the minerals akaganeite (Fe³⁺O [OH,Cl]) as the major Fe-bearing phase in red Jura. However, ChemCam data show that the Cl signal is particularly high in the drill sample location only and not in the other rocks of red Jura. This indicates that akaganeite formation could be spatially heterogeneous and that the amount of the mineral given by CheMin analysis likely represents an upper limit for VRR.

Given that the locations of areas of enhanced iron abundance in VRR do not conform to the stratigraphy, we conclude that diagenetic fluids are involved. In Fe-rich bedrock, mobile elements do not show any depletion compared to insoluble elements, which argues against passive enrichment during chemical weathering. Also, iron mobility driven by acidity should show a similar trend with depletion in mobile elements. Consequently, Eh variations of the fluids are likely the source of iron mobility and accumulation. Except under highly acidic conditions, iron is only soluble in its ferrous state (Fe²⁺), which suggests a reducing fluid was involved in its transport. Reducing conditions are also involved to explain the preferential mobility of manganese (that is also a redox-sensitive element) from the Jura member into the upper Pettegrove Point member as suggested by Frydenvang et al. (2020). In our study, we hypothesized that areas of enhanced iron are most probably due to the increase of the Eh conditions of the fluids. Although the source of oxidant remains largely unconstrained, we propose chlorates as a possible candidate for Fe²⁺ oxidation due to its occurrence in red Jura (McAdam et al., 2020), and the detection of akaganeite minerals expected from such reaction (Mitra & Catalano, 2019), observed in both Pettegrove Point and red Jura.

Data Availability Statement

All the ChemCam data used in this paper are released and can be found on the Planetary Data System (https://pds-geosciences.wustl.edu/missions/msl/index.htm). Laboratory LIBS experiments were conducted at the Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP), Toulouse, France, and at the Los Alamos National Laboratory (LANL), USA, and data can be found respectively in David (2020a, 2020b). Information about laboratory samples and VRR targets can be in the supplementary tables and are also available from David (2020c).

References

Allen, C. C., Jager, K. M., Morris, R. V., Lindstrom, D. J., Lindstrom, M. M., & Lockwood, J. P. (1998). Martian regolith simulant JSC Mars-1. 29th Lunar and Planetary Science Conference. Abstract #1690

- Anderson, D. E., Ehlmann, B. L., Forni, O., Clegg, S. M., Cousin, A., Thomas, N. H., et al. (2017). Characterization of LIBS emission lines for the identification of chlorides, carbonates, and sulfates in salt/basalt mixtures for the application to MSL ChemCam data. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 122, 744–770. https://doi.org/10.1002/2016JE005164
- Anderson, R. B., Clegg, S. M., Frydenvang, J., Wiens, R. C., McLennan, S., Morris, R. V., et al. (2017). Improved accuracy in quantitative laser-induced breakdown spectroscopy using sub-models. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 129, 49–57. https://doi.org/ 10.1016/j.sab.2016.12.002
- Barrón, V., & Torrent, J. (2002). Evidence for a simple pathway to maghemite in Earth and Mars soils. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66(15), 2801–2806. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00876-1
- Bennett, K. A., Rivera-Hernandez, F., Tinker, C., Horgan, B., Fey, D. M., Edwards, C., et al. (2020). Extensive diagenesis revealed by fine-scale features at Vera Rubin Ridge, Gale Crater, Mars. Journal of Geophysical Research: Planets, 125, 2019JE006311.
- Bjørlykke, K., Nedkvitne, T., Ramn, M., & Saigal, G. C. (1992). Diagenetic processes in the Brent group (Middle Jurassic) reservoirs of the North Sea: An overview. *Geological Society, London, 61*(1), 263–287. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1992.061.01.15 Blake, D., Vaniman, D., Achilles, C., Anderson, R., Bish, D., Bristow, T., et al. (2012). Characterization and calibration of the CheMin
- mineralogical instrument on Mars Science Laboratory. Space Science Reviews, 170(1-4), 341-399. https://doi.org/10.1007/s11214-012-9905-1
- Boles, J. R. (1984). Secondary porosity reaction in the Stevens sandstone, San Joaquim Valley, California: Part 2. Aspects of porosity modification. AAPG Special Volumes, 37, 217–224.
- Bowen, B. B., Benison, K. C., Oboh-Ikuenobe, F. E., Story, S., & Mormile, M. R. (2008). Active hematite concretion formation in modern acid saline lake sediments, Lake Brown, Western Australia. Earth and Planetary Science Letters, 268, 52–63.

Bridges, J. C., Catling, D. C., Saxton, J. M., Swindle, T. D., Lyon, I. C., & Grady, M. M. (2001). Alteration assemblages in Martian meteorites: Implications for near-surface processes. *Space Science Reviews*, 96(1–4), 365–392. https://doi.org/10.1023/A:1011965826553

Acknowledgments

We are grateful to the MSL science and operation teams who developed the rover and collected data. Funding for the ChemCam instrument and operations was provided by the NASA Mars Exploration Program in the United States and by the Centre National d'Etude Spatiales (CNES) and the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) in France.
Burns, R. G., & Fisher, D. S. (1990). Iron-sulfur mineralogy of Mars: Magmatic evolution and chemical weathering products. Journal of Geophysical Research, 95(B9), 14,415–14,414. https://doi.org/10.1029/JB095iB09p14415

Campbell, J. L., Perrett, G. M., Gellert, R., Andrushenko, S. M., Boyd, N. I., Maxwell, J. A., et al. (2012). Calibration of the Mars Science Laboratory Alpha Particle X-ray Spectrometer. *Space Science Reviews*, 170(1–4), 319–340. https://doi.org/10.1007/s11214-012-9873-5 Cardoso, J. F. (1997). Infomax and maximum likelihood for blind source separation. *IEEE Signal Processing Letters*, 4(4), 112–114. https:// doi.org/10.1109/97.566704

Cardoso, J. F., & Souloumiac, T. A. (1993). Blind beamforming for non Gaussian signals. *IEEE Proceedings F - Radar and Signal Processing*, 140(6), 362–370.

Catling, D. C., & Moore, J. M. (2003). The nature of coarse-grained crystalline hematite and its implications for the early environment of Mars. *Icarus*, 165(2), 277–300. https://doi.org/10.1016/S0019-1035(03)00173-8

Chan, M., Bowen, B., Parry, W., Ormö, J., & Komatsu, G. (2004). A possible terrestrial analogue for hematite concretions on Mars. *Nature*, 429, 731–734. https://doi.org/10.1038/nature02600

Chan, M. A., Bowen, B. B., Parry, W. T., Ormö, J., & Komatsu, G. (2005). Red rock and red planet diagenesis: Comparisons of Earth and Mars concretions. GSA Today, 15(8).

Chide, B., Maurice, S., Murdoch, N., Lasue, J., Bousquet, B., Jacob, X., et al. (2019). Listening to laser sparks: A link between laser-induced breakdown spectroscopy, acoustic measurements and crater morphology. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 153, 50–60. https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.01.008

Christensen, P. R., Bandfield, J. L., Clark, R. N., Edgett, K. S., Hamilton, V. E., Hoefen, T., et al. (2000). Detection of crystalline hematite mineralization on Mars by the thermal emission spectrometer: Evidence for near-surface water. *Journal of Geophysical Research*, 105(E4), 9623–9642. https://doi.org/10.1029/1999JE001093

Christensen, P. R., Bandfield, J. L., Hamilton, V. E., Ruff, S. W., Kieffer, H. H., Titus, T. N., et al. (2001). Mars global surveyor thermal emission spectrometer experiment: Investigation description and surface science results. *Journal of Geophysical Research*, 106(E10), 23,823–23,871. https://doi.org/10.1029/2000JE001370

Clegg, S. M., Sklute, E., Dyar, M. D., Barefield, J. E., & Wiens, R. C. (2009). Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 64(1), 79–88. https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.10.045

Clegg, S. M., Wiens, R. C., Anderson, R., Forni, O., Frydenvang, J., Lasue, J., et al. (2017). Recalibration of the Mars Science Laboratory ChemCam instrument with an expanded geochemical database. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 129, 64–85. https:// doi.org/10.1016/j.sab.2016.12.003

Colao, F., Fantoni, R., Lazic, V., & Paolini, A. (2004). LIBS application for analyses of Martian crust analogues: Search for the optimal experimental parameters in air and CO₂ atmosphere. *Applied Physics A*, 79(1), 143–152. https://doi.org/10.1007/s00339-003-2262-x Cornell, R. M., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1974). Crystal morphology and the dissolution of goethite. *Journal of Inoraganic and Nuclear*

Cornell, R. M., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1974). Crystal morphology and the dissolution of goethite. Journal of Inoraganic and Nuclear Chemistry, 36(9), 1937–1946.

Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

Cousin, A., Forni, O., Maurice, S., Gasnault, O., Fabre, C., Sautter, V., et al. (2011). Laser induced breakdown spectroscopy library for the Martian environment. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 66(11–12), 805–814. https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.10.004 Cousin, A., Sautter, V., Payré, V., Forni, O., Mangold, N., Gasnault, O., et al. (2017). Classification of igneous rocks analyzed by ChemCam at Gale Crater, Mars. Icarus, 288, 265–283. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.01.014

Curie, L. A. (1968). Limits of qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Analytical Chemistry*, 40(3), 586-593. https://doi.org/10.1021/ac60259a007

David, G. (2020a). LIBS laboratory spectra IRAP. Zenodo. https://doi.org/10.5281/zenodo.3772349

David, G. (2020b). LIBS laboratory spectra LANL [dataset]. Zenodo. http://doi.org/10.5281/zenodo.3902232

David, G. (2020c). Fe quantification model, samples informations—VRR targets [dataset]. Zenodo. http://doi.org/10.5281/zenodo.3903074 Dehouck, E., McLennan, S. M., Meslin, P. Y., & Cousin, A. (2014). Constraints on abundance, composition, and nature of X-ray amorphous components of soils and rocks at Gale Crater, Mars. Journal of Geophysical Research: Planets, 119, 2640–2657. https://doi.org/10.1002/ 2014JE004716

Dehouck, E., McLennan, S. M., Sklute, E. C., & Dyar, M. D. (2017). Stability and fate of ferrihydrite during episodes of water/rock interactions on early Mars: An experimental approach. Journal of Geophysical Research: Planets, 122, 358–382. https://doi.org/10.1002/ 2016JE005222

Desrousseaux, A., Doukhan, J. C., Fieni, C., Perron, C., Jeannot, J. P., & Lavielle, B. (1996). A new iron meteorite from France. Meteoritics & Planetary Science, 31, 36.

Edgar, L. A., Fraeman, A. A., Fedo, C. M., Gupta, S., Banham, S. G., Grotzinger, J. P., et al. (2020). A lacustrine paleoenvironment recorded at Vera Rubin Ridge, Gale Crater: Overview of the sedimentology and stratigraphy observed by the Mars Science Laboratory Curiosity rover. Journal of Geophysical Research: Planets, 125, e2019JE006307. https://doi.org/10.1029/2019JE006307

Effenberger, A. J., & Scott, J. R. (2010). Effect of atmospheric conditions on LIBS spectra. *Sensors* (Basel, Switzerland), 10(5), 4907–4925. https://doi.org/10.3390/s100504907

Egglseder, M. S., Cruden, A. R., Tomkins, A. G., Wilson, S. A., & Langendam, A. D. (2018). Colloidal origin of microbands in banded iron formations. *Geochemical Perspectives Letters*, 6, 43–49. https://doi.org/10.7185/geochemlet.1808

Evans, D. L., & Adams, J. B. (1979). Comparison of Viking Lander multispectral images and laboratory reflectance spectra of terrestrial samples. 10th Lunar and Planetary Science Conference, 1829–1834.

Fedo, C. M., Grotzinger, J. P., Gupta, S., Banham, S., Bennett, K., Edgar, L., et al. (2019). Evidence for persistent, water-rich, lacustrine deposition preserved in the Murray Formation, Gate Crater: A depositional system suitable for substained habitability. Ninth International Conference on Mars. Abstract #6308

Fish, F. F. (1966). The stability of goethite on Mars. Journal of Geophysical Research, 71(12), 3063–3068. https://doi.org/10.1029/ JZ071i012p03063

Forni, O., Gaft, M., Clegg, S. M., Maurice, S., Wiens, R. C., Gasnault, O., et al. (2015). First detection of fluorine on Mars: Implications for Gale Crater's geochemistry. *Geophysical Research Letters*, 42, 1020–1028. https://doi.org/10.1002/2014GL062742

Forni, O., Maurice, S., Gasnault, O., Wiens, R. C., Cousin, A., Clegg, S. M., et al. (2013). Independent component analysis classification of laser induced breakdown spectroscopy spectra. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 86, 31–41. https://doi.org/10.1016/j. sab.2013.05.003

- Forni, O., Meslin, P. Y., Cousin, A., Clegg, S. M., Mangold, N., Le Deit, L., et al. (2019). Fluorine on Mars: Seven years of detection with ChemCam on-board MSL. Ninth International Conference on Mars. Abstract #6095
- Fraeman, A. A., Arvidson, R. E., Catalano, J. G., Grotzinger, J. P., Morris, R. V., Murchie, S. L., et al. (2013). A hematite-bearing layer in Gale Crater, Mars: Mapping and implications for past aqueous conditions. *Geology*, 41(10), 1103–1106. https://doi.org/10.1130/G34613.1 Fraeman, A. A., Edgar, L. A., Rampe, E. B., Thompson, L. M., Frydenvang, C. M., Fedo, C. M., et al. (2020). Evidence for a diagenetic origin of Vera Rubin Ridge, Gale Crater, Mars: Summary and synthesis of Curiosity's exploration campaing. *Journal of Geophysical Research*:
- Planets, 125, e2020JE006527. https://doi.org/10.1029/2020JE006527
 Fraeman, A. A., Ehlmann, B. L., Arvidson, R. E., Edwards, C. S., Grotzinger, J. P., Milliken, R. E., et al. (2016). The stratigraphy and evolution of lower Mount Sharp from spectral, morphological, and thermophysical orbital data sets. *Journal of Geophysical Research:* Planets, 121, 1713–1736. https://doi.org/10.1002/2016JE005095
- Fraeman, A. A., Johnson, R. E., Arvidson, M. S., Wellington, R. V., Morris, V. K., Fox, B. H., et al. (2020). Synergistic ground and orbital observations of iron oxides on Mt. Sharp and Vera Rubin Ridge. Journal of Geophysical Research: Planets, 125, e2019JE006294. https:// doi.org/10.1029/2019je006294
- Frydenvang, J., Mangold, N., Wiens, R. C., Fraeman, A. A., Edgar, L. A., Fedo, C., et al. (2020). The chemostratigraphy of the Murray Formation and role of diagenesis at Vera Rubin Ridge in Gale Crater, Mars, as observed by the ChemCam instrument. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 125, e2019JE006320. https://doi.org/10.1029/2019JE006320
- Frydenvang, J., Mangold, N., Wiens, R. C., Fraeman, A. A., Edgar, L. A., Fedo, C., et al. (2019). The role of large-scale diagenesis in the formation of Vera Rubin Ridge in Gale Crater, Mars, as implied by ChemCam observations. 50th Lunar and Planetary Science Conference, Abstract #1863.
- Gabriel, T. S. J., Hardgrove, C., Czarnecki, S., Rampe, E. B., Rapin, W., Achilles, C. N., et al. (2018). Water abundance of Dunes in Gale Crater, Mars from active neutron experiments and implications for amorphous phases. *Geophysical Research Letters*, 45, 12,766–12,775. https://doi.org/10.1029/2018GL079045
- Girty, G. H., Mossman, B. J., & Pincus, S. D. (1988). Petrology of Holocene sand, peninsular ranges, California and Baja Norte, Mexico; implications for provenance-discrimination models. *Journal of Sedimentary Research*, 58(5), 881–887.
- Glotch, T. D., Morris, R. V., Christensen, P. R., & Sharp, T. G. (2004). Effect of precursor mineralogy on the thermal infrared emission spectra of hematite: Application to Martian hematite mineralization. *Journal of Geophysical Research*, 109, E07003. https://doi.org/ 10.1029/2003JE002224
- Goetz, W., Bertelsen, P., Binau, C. S., Gunnlaugsson, H. P., Hviid, S. F., Kinch, K. K., et al. (2005). Indication of drier periods on Mars from the chemistry and mineralogy of atmospheric dust. *Nature*, 436, 62–65. https://doi.org/10.1038/nature03807

Gooding, J. L. (1978). Chemical weathering on Mars thermodynamic stabilities of primary minerals (and their alteration products) from mafic igneous rocks. *Icarus*, 33(3), 483–513. https://doi.org/10.1016/0019-1035(78)90186-0 Grotzinger, J. P., Gupta, S., Malin, M. C., Rubin, D. M., Schieber, J., Siebach, K., et al. (2015). Deposition, exhumation, and paleoclimate of

Grotzinger, J. P., Gupta, S., Malin, M. C., Rubin, D. M., Schieber, J., Siebach, K., et al. (2015). Deposition, exhumation, and paleoclimate of an ancient lake deposit, Gale Crater, Mars. Science, 350(6257). https://doi.org/10.1126/science.aac7575

Grotzinger, J. P., Sumner, D. Y., Kah, L. C., Stack, K., Gupta, S., Edgar, L., et al. (2014). A habitable fluvio-lacustrine environment at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. *Science*, 343(6169), 1242777. https://doi.org/10.1126/science.1242777

Grotzinger, J. P., Vasavada, A. R., Anderson, R. C., Baker, C. J., Barry, R., Blake, D. F., et al. (2012). Mars Science Laboratory mission and science investigation. Space Science Reviews, 170(1), 5–56. https://doi.org/10.1007/s11214-012-9892-2 Guo, H., & Barnard, A. S. (2011). Thermodynamic modelling of nanomorphologies of hematite and goethite. Journal of Materials Chemistry

- A, 21, 11566–11577.
 Guo, H., & Barnard, A. S. (2013). Naturally occurring iron oxide nanoparticles: Morphology, surface chemistry and environmental stability. Journal of Materials Chemistry A, 1, 27–42.
- Hardgrove, C., Moersch, J., & Drake, D. (2011). Effects of geochemical composition on neutron die-away measurements: Implications for Mars Science Laboratory's dynamic albedo of neutrons experiment. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 659(1), 442–455.
- Harrold, P. J., & Moore, J. C. (1975). Composition of deep-sea sands from marginal basins of the northwestern Pacific. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 31, 507–514.
- Horgan, B., Johnson, J. R., Fraeman, A. A., Bell, J. F. III, Bennett, K., Cloutis, E., et al. (2020). Diagenesis of Vera Rubin Ridge, Gale Crater, Mars from Mastcam multispectral images. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 125, https://doi.org/10.1002/essoar.10501380.1
- Mars from Mastcam multispectral images. Journal of Geophysical Research: Planets, 125. https://doi.org/10.1002/essoar.10501380.1
 Hurowitz, J. A., Fischer, W. W., Tosca, N. J., & Milliken, R. E. (2010). Origin of acidic surface waters and the evolution of atmospheric chemistry on early Mars. Nature Geoscience, 3(5), 323–326. https://doi.org/10.1038/ngeo831

Hurowitz, J. A., Grotzinger, J. P., Fischer, W. W., McLennan, S. M., Milliken, R. E., Stein, N., et al. (2017). Redox stratification of an ancient lake in Gale Crater, Mars. Science, 356(6341). https://doi.org/10.1126/science.aah6849

- Jacob, S. R., Wellington, D., Bell, J. F. III, Achilles, C., Fraeman, A. A., Horgan, B., et al. (2020). Spectral, compositional, and physical properties of the Upper Murray Formation and Vera Rubin Ridge, Gale Crater, Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 125, e2019JE006294. https://doi.org/10.1029/2019JE006294
- Johnson, J. R., Bell, J. F., Bender, S., Blaney, D., Cloutis, E., DeFlores, L., et al. (2015). ChemCam passive reflectance spectroscopy of surface materials at the Curiosity landing site, Mars. *Icarus*, 249, 74–92. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.02.028 Johnson, J. R., Bell, J. F., Bender, S., Blaney, D., Cloutis, E., Ehlmann, B., et al. (2016). Constraints on iron sulfate and iron oxide mineralogy
- Jonnson, J. K., Beil, J. F., Bender, S., Bianey, D., Cloutis, E., Enimann, B., et al. (2016). Constraints on iron suifate and iron oxide mineralogy from ChemCam visible/near-infrared reflectance spectroscopy of Mt. Sharp basal units, Gale Crater, Mars. American Mineralogist, 101(7), 1501–1514. https://doi.org/10.2138/am-2016-5553
- Johnsson, M. J. (1990). Tectonic versus chemical-weathering controls on the composition of fluvial sands in tropical environments. Sedimentology, 37(4), 713–726.
- Johnsson, M. J., Stallard, R. F., & Lundberg, N. (1991). Controls on the composition of fluvial sands from a tropical weathering environment: Sands of the Orinoco River drainage basin, Venezuela and Colombia. *Geological Society of America*, 103(12), 1622–1647.
- Knight, A. K., Scherbarth, N. L., Cremers, D. A., & Ferris, M. J. (2000). Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration. *Applied Spectroscopy*, 54(3), 331–340. https://doi.org/10.1366/0003702001949591 L'Haridon, J., Mangold, N., Fraeman, A. A., Johnson, J. R., Cousin, A., Rapin, W., et al. (2020). Iron mobility during diagenesis as observed
- L'Hardon, J., Mangold, N., Fraeman, A. A., Johnson, J. K., Cousin, A., Kapin, W., et al. (2020). Iron mobility during diagenesis as observed by ChemCam at the Vera Rubin Ridge, Gale Crater, Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 125, e2019JE006314. https://doi.org/ 10.1029/2019JE006314
- Lanza, N. L., Clegg, S. M., Wiens, R. C., McInroy, R. E., Newsom, H. E., & Deans, M. D. (2012). Examining natural rock varnish and weathering rinds with laser-induced breakdown spectroscopy for application to ChemCam on Mars. *Applied Optics*, 51(7), B74–B82. https://doi.org/10.1364/AO.51.000B74

DAVID ET AL.

- Lanza, N. L., Fischer, W. W., Wiens, R. C., Grotzinger, J. P., Ollila, A. M., Cousin, A., et al. (2014). High manganese concentrations in rocks at Gale Crater, Mars. *Geophysical Research Letters*, 41, 5755–5763. https://doi.org/10.1002/2014GL060329
 Lanza, N. L., Wiens, R. C., Arvidson, R. E., Clark, B. C., Fischer, W. W., Gellert, R., et al. (2016). Oxidation of manganese in an ancient
- Lanza, N. L., Wiens, K. C., AFVidson, K. E., Clark, B. C., Fischer, W. W., Gener, K., et al. (2016). Oxidation of manganese in an ancient aquifer, Kimberley formation, Gale Crater, Mars. Geophysical Research Letters, 43, 7398–7407. https://doi.org/10.1002/2016GL069109 Lasue, J., Clegg, S. M., Forni, O., Cousin, A., Wiens, R. C., Lanza, N., et al. (2016). Observation of >5 wt.% zinc at the Kimberley outcrop,
- Gale Crater, Mars. Journal of Geophysical Research: Planets, 121, 338–352. https://doi.org/10.1002/2015JE004946 Lasue, J., Cousin, A., Meslin, P. Y., Mangold, N., Wiens, R. C., Berger, G., et al. (2018). Martian eolian dust probed by ChemCam.
- Geophysical Research Letters, 45, 10,968–10,977. https://doi.org/10.1029/2018GL079210 Lasue, J., Wiens, R. C., Clegg, S. M., Vaniman, D. T., Joy, K. H., Humphries, S., et al. (2012). Remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for lunar exploration. Journal of Geophysical Research, 117, E01002. https://doi.org/10.1029/2011JE003898
- Le Deit, L., Hauber, E., Fueten, F., Pondrelli, M., Rossi, A. P., & Jaumann, R. (2013). Sequence of infilling events in Gale Crater, Mars: Results from morphology, stratigraphy, and mineralogy. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 118, 2439–2473. https://doi.org/ 10.1002/2012JE004322
- Le Mouélic, S., Gasnault, O., Herkenhoff, K. E., Bridges, N. T., Langevin, Y., Mangold, N., et al. (2015). The ChemCam remote micro-imager at Gale Crater: Review of the first year of operations on Mars. *Icarus*, 249, 93–107. https://doi.org/10.1016/j. icarus.2014.05.030
- Litvak, M. L., Mitrofanov, I. G., Barmakov, Y. N., Behar, A., Bitulev, A., Bobovnitsky, Y., et al. (2008). The dynamic albedo of neutrons (DAN) experiment for NASA's 2009 Mars Science Laboratory. *Astrobiology*, 8(3), 605–612. https://doi.org/10.1089/ast.2007.0157 Mahaffy, P. R., Webster, R., Cabane, M., Conrad, P. G., Coll, P., Atreya, S. K., et al. (2012). The sample analysis at Mars investigation an
- instrument suite. Space Science Reviews, 170(1-4), 401–478. https://doi.org/10.1007/s11214-012-9879-z Malin, M. C., Ravine, M. A., Caplinger, M. A., Ghaemi, F. T., Schaffner, J. A., Justin, N., et al. (2017). The Mars Science Laboratory (MSL)
- Mast cameras and descent imager: Investigation and instrument descriptions. Earth and Space Science, 4, 506–539. https://doi.org/ 10.1002/2016EA000252
- Mangold, N., Dehouck, E., Fedo, C., Forni, O., Achilles, C., Bristow, T., et al. (2019). Chemical alteration of fine-grained sedimentary rocks at Gale Crater. *Icarus*, 321, 619–631. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2018.11.004
- Marshall, C. P., & Fairbridge, R. W. (1999). Encyclopedia of geochemistry. Netherlands: Springer Science & Business Media.
- Maurice, S., Clegg, S. M., Wiens, R. C., Gasnault, O., Rapin, W., Forni, O., et al. (2016). ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of Mars Science Laboratory in Gale Crater, Mars. Journal of Analytical Atomic Spectroscopy, 31(4), 863–889. https://doi. org/10.1039/C5JA00417A
- Maurice, S., Wiens, R. C., Saccoccio, M., Barraclough, B., Gasnault, O., Forni, O., et al. (2012). The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science objectives and mast unit description. Space Science Reviews, 170(1–4), 95–166. https://doi.org/ 10.1007/s11214-012-9912-2
- McAdam, A. C., Sutter, B., Archer, P. D., Franz, H. B., Wong, G. M., Lewis, J. M. T., et al. (2020). Constraints on the mineralogy and geochemistry of the Vera Rubin Ridge, Gale Crater, Mars, from Mars Science Laboratory Sample Analysis at Mars Evolved Gas. *Journal* of Geophysical Research: Planets, 125, e2019JE006309R. https://doi.org/10.1029/2019JE006309
- McLennan, S. M., Bell, J. F., Calvin, W. M., Christensen, P. R., Clark, B. C., de Souza, P. A., et al. (2005). Provenance and diagenesis of the evaporite-bearing Burns formation, Meridiani Planum, Mars. Earth and Planetary Science Letters, 240(1), 95–121. https://doi.org/ 10.1016/j.epsl.2005.09.041
- Meslin, P. Y., Gasda, P. J., L'Haridon, J., Forni, O., Lanza, N. L., Lamm, S., et al. (2018). Detection of hydrous manganese and Iron oxides with variable phosphorus and magnesium contents in the lacustrine sediments of the Murray Formation, Gale, Mars. 49th Lunar and Planetary Science Conference. Abstract #1447
- Meslin, P. Y., Johnson, J. R., Forni, O., Beck, P., Cousin, A., Bridges, J., et al. (2017). Egg rock encounter: Analysis of an iron-nickel meteorite found in Gale Crater by Curiosity. 48th Lunar and Planetary Science Conference. Abstract #2258
- Meslin, P. Y., Wellington, D., Wiens, R. C., Johnson, R. C., Van Beek, J., Gasnault, O., et al. (2019). Diversity and areal density of iron-nickel meteorites analyzed by ChemCam in Gale. 50th Lunar and Planetary Science Conference. Abstract #3179
- Milliken, R. E., Grotzinger, J. P., & Thomson, B. J. (2010). Paleoclimate of Mars as captured by the stratigraphic record in Gale Crater. Geophysical Research Letters, 37, L04201. https://doi.org/10.1029/2009GL041870
- Mitra, K., & Catalano, J. G. (2019). Chlorates as a potential oxidant on Mars: Rates and products of dissolved Fe (II) oxidation. Journal of Geophysical Research: Planet, 124, 2893–2916. https://doi.org/10.1029/2019JE006133
- Morris, R. C., Golden, D. C., & Lauer, H. V. (1998). Lepidocrocite to maghemite to hematite: A pathway to magnetic and hematitic Martian soil. *Meteoritics & Planetary Science*, 33(4), 743–751.
 Morris, R. V., Agresti, D. G., Lauer, H. V., Newcomb, J. A., Shelfer, T. D., & Murali, A. V. (1989). Evidence for pigmentary hematite on Mars
- Morris, K. V., Agresu, D. G., Lader, H. V., Newcomo, J. A., Shener, T. D., & Mutar, A. V. (1969). Evidence for pigmentary mematice on wats based on optical, magnetic, and Moessbauer studies of superparamagnetic (nanocrystalline) hematite. *Journal of Geophysical Research*, 94, 2760–2778. https://doi.org/10.1029/JB094iB03p02760
- Morris, R. V., Klingelöfer, G., Schröder, C., Rodionov, D. S., Yen, A., Ming, D. W., et al. (2006). Mössbauer mineralogy of rock, soil, and dust at Gusev crater, Mars: Spirit's journey through weakly altered olivine basalt on the plains and pervasively altered basalt in the Columbia Hills. Journal of Geophysical Research, 111, E02S13. https://doi.org/10.1029/2005JE002584 Morrison, S. M., Downs, R. T., Blake, D. F., Vaniman, D. T., Ming, D. W., Hazen, R. M., et al. (2018). Crystal chemistry of Martian minerals
- Morrison, S. M., Downs, R. T., Blake, D. F., Vaniman, D. T., Ming, D. W., Hazen, R. M., et al. (2018). Crystal chemistry of Martian minerals from Bradbury Landing through Naukluft Plateau, Gale Crater, Mars. American Mineralogist, 103(6), 857–871. https://doi.org/10.2138/ am-2018-6124
- Mücke, A. (1994). Postdiagenetic ferruginization of sedimentary rocks (sandstones, oolitic ironstones, kaolins, and bauxites). Including a comparative study of the reddening of red beds. Developments in Sedimentology, 51, 361–395. https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08) 70444-8
- Murchie, S. L., Arvidson, R. E., Bedini, P., Beisser, K., Bibring, J. P., Bishop, J., et al. (2007). Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) on Mars Reconnaissance Orbiter (MRO). Journal of Geophysical Research, 112, E05S03. https://doi.org/10.1029/ 2006JE002682
- Ollila, A. M., Horton, H. E., Benton, C., Wiens, R. C., Cousin, A., Blank, J. G., et al. (2014). Trace element geochemistry (Li, Ba, Sr and Rb) using Curiosity's ChemCam: Early results for Gale Crater from Bradbury landing site to Rocknest. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 119, 255–285. https://doi.org/10.1002/2013JE004517
- Ormö, J., Komatsu, G., Chan, M. A., Beitler, B., & Parry, W. T. (2004). Geological features indicative of processes related to the hematite formation in Meridiani Planum and Aram Chaos, Mars: A comparison with diagenetic hematite deposits in the southern Utah, USA. *Icarus*, 171, 295–316.

DAVID ET AL.

- Palucis, M. C., Dietrich, W. E., Hayes, A. G., Williams, R. M. E., Gupta, S., Mangold, N., et al. (2014). The origin and evolution of the Peace Vallis Fan system that drains to the Curiosity landing area, Gale Crater, Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets, 119*, 705–728. https://doi.org/10.1002/2013JE004583
- Payré, V., Fabre, C., Cousin, A., Sautter, V., Wiens, R. C., Forni, O., et al. (2017). Alkali trace elements in Gale Crater, Mars, with ChemCam: Calibration update and geological implications. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 122, 650–679. https://doi.org/ 10.1002/2016JE005201
- Payré, V., Fabre, C., Sautter, V., Cousin, A., Mangold, N., Le Deit, L., et al. (2019). Copper enrichments in the Kimberley formation in Gale Crater, Mars: Evidence for a Cu deposit at the source. *Icarus*, 321(15), 736–751. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2018.12.015
- Penn, R. L., & Banfield, J. F. (1998). Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals. Science, 281, 969–971. https://doi.org/10.1126/science.281.5379.969
- Peters, G. H., Abbey, W., Bearman, G. H., Mungas, G. S., Smith, A., Anderson, R. C., et al. (2008). Mojave Mars simulant—Characterization of a new geologic Mars analog. *Icarus*, 197(2), 470–479. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.05.004
- Rampe, E. B., Bristow, T. F., Morrison, S. M., Achilles, C. N., Ming, D. W., Vaniman, D. T., et al. (2020). Mineralogy of Vera Rubin Ridge from the Mars Science Laboratory CheMin instrument. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 125, e2019JE006306. https://doi.org/ 10.1029/2019JE006306
- Rampe, E. B., Ming, D. W., Blake, D. F., Bristow, T. F., Chipera, S. J., Grotzinger, J. P., et al. (2017). Mineralogy of an ancient lacustrine mudstone succession from the Murray Formation, Gale Crater, Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 471, 172–185. https://doi.org/ 10.1016/j.epsl.2017.04.021

Rapin, W., Meslin, P. Y., Maurice, S., Vaniman, D., Nachon, M., Mangold, N., et al. (2016). Hydration state of calcium sulfates in Gale Crater, Mars: Identification of bassanite veins. *Earth and Planetary Science Letters*, 452, 197–205. https://doi.org/10.1016/j. epsl.2016.07.045

- Salvatore, M., Truitt, K., Roszell, K., Lanza, N., Rampe, E., Mangold, N., et al. (2019). Investigating the role of anhydrous oxidative weathering on sedimentray rocks in the Transantarctic Moutains and implications for the modern weathering of sedimentary lithologies on Mars. *Icarus*, 319, 669–684. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2018.10.007
- Schellmann, W. (1994). Geochemical differentiation in laterite and bauxite formation. Catena, 21(2), 131-143. https://doi.org/10.1016/0341-8162(94)90007-8
- Schwertmann, U., Friedl, J., & Stanjek, H. (1999). From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. Journal of Colloid and Interface Science, 209(1), 215–223. https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5899
 Sherman, D. M., & Waite, T. D. (1985). Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. American

Snerman, D. M., & Walte, T. D. (1985). Electronic spectra of Fe⁻⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. American Mineralogist, 70(11–12), 1262–1269.

Stack, K. M., Grotzinger, J. P., Lam, M. P., Gupta, S., Rubin, D. M., Kah, L. C., et al. (2019). Evidence for plunging river plume deposits in the Pahrumps Hills member of the Murray Formation, Gale Crater, Mars. Sedimentology, 66(5), 1768–1802. https://doi.org/10.1111/ sed.12558

Stein, N. T., Quinn, D. P., Grotzinger, J. P., Fedo, C. M., Ehlmann, B. L., Stack, K. M., et al. (2020). Regional structural orientation of the Mt. Sharp group revealed by in-situ dip measurements and stratigraphic correlations on the Vera Rubin Ridge. Journal of Geophysical Research: Planets, 125, e2019JE006298. https://doi.org/10.1029/2019JE006298

Sun, V. Z., Stack, K. M., Kah, L. C., Thompson, L., Fischer, W., Williams, A. J., et al. (2019). Late-stage diagenetic concretions in the Murray Formation, Gale Crater, Mars. *Icarus*, 321, 866–890. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2018.12.030

Suttner, L. J., Basu, A., & Mack, G. H. (1981). Climate and the origin of quartz arenites. Journal of Geophysical Research, 51(4), 1235–1246. Thompson, L. M., Berger, J. A., Spray, J. G., Fraeman, A. A., McCraig, M., O'Connell-Cooper, C., et al. (2020). APXS-derived compositional characteristics of the Vera Rubin Ridge, Gale Crater, Mars: Geochemical implications for the origin of the ridge. Journal of Geophysical Research: Planets, 122, 2623–2643. https://doi.org/10.1002/2017JE005268

Thomson, B. J., Bridges, B. T., Milliken, R., Baldridge, A., Hook, S. J., Crowler, J. K., et al. (2011). Constraints on the origin and evolution of the layered mound in Gale Crater, Mars, using Mars Reconnaissance Orbiter data. *Icarus*, 214(2), 413–432. https://doi.org/10.1016/j. icarus.2011.05.002

Vigliotti, L., Capotondi, L., & Masayeda, T. (1999). Magnetic properties of sediments deposited in suboxic-anoxic environments: Relationships with biological and geochemical proxies. *Geological Society of London, Special Publication*, 151, 71–83. https://doi.org/ 10.1144/GSL.SP.1999.151.01.08

Wiens, R. C., Maurice, S., Barraclough, B., Saccoccio, M., Barkley, W. C., Bell, J. F., et al. (2012). The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body unit and combined system tests. *Space Science Reviews*, 170(1–4), 167–227. https://doi.org/ 10.1007/s11214-012-9002-4

Wiens, R. C., Maurice, S., Lasue, J., Forni, O., Anderson, R. B., Clegg, S., et al. (2013). Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory Rover. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Sneetroscom, 82, 1–27. https://doi.org/10.1016/j.jab.2013.02.003

Atomic Spectroscopy, 82, 1–27. https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.02.003 Williams, R. M. E., Grotzinger, J. P., Dietrich, W. E., Gupta, S., Sumner, D. Y., Wiens, R. C., et al. (2013). Martian fluvial conglomerates at Gale Crater. Science, 340(6136), 1068–1072. https://doi.org/10.1126/science.1237317

Wilson, S. A. (1997). Data compilation for USGS reference material BHVO-2, Hawaiian Basalt, U.S. Geological Survey, Open-File Report. Wong, G. M., Lewis, J. M. T., Knudson, C. A., Millan, M., McAdam, A. C., Eigenbrode, J. L., et al. (2020). Detection of reduced sulfur on Vera Rubin Ridge by quadratic discriminant analysis of volatiles observed during evolved gas analysis. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 125, e2019JE006304. https://doi.org/10.1029/2019JE006304
Zolotov, M. Y., & Shock, E. L. (2005). Formation of jarosite-bearing deposits through aqueous oxidation of pyrite at Meridiani Planum,

Zolotov, M. Y., & Shock, E. L. (2005). Formation of jarosite-bearing deposits through aqueous oxidation of pyrite at Meridiani Planum, Mars. Geophysical Research Letters, 32, L21203. https://doi.org/10.1029/2005GL024253

DAVID ET AL.

Annexe E

$\mathbf{2}^{nd}$ publication

1	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) characterization of granular
2	soils: implications for ChemCam analyses at Gale crater, Mars.
3	
4	
5 6	List of authors: G. David ¹ , P-Y. Meslin ¹ , E. Dehouck ¹⁻² , O. Gasnault ¹ , A. Cousin ¹ , O. Forni ¹ , G. Berger ¹ , J. Lasue ¹ , P. Pinet ¹ , R. C. Wiens ³ , S. Maurice ¹ , J.F. Fronton ⁴ , W. Rapin ⁵ .
7	Gael.david@irap.omp.eu
8	
9	¹ Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie, Université de Toulouse, CNRS, CNES, Toulouse, France,
10 11	² Université de Lyon, UCBL, ENSL, CNRS, LGL-TPE, Villeurbanne, France ³ Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Maxico, USA
12	⁴ Centre National d'Etudes Spatiales, Toulouse, France
13	⁵ California Institute of Technology, Division of Geological and Planetary Sciences, Pasadena, CA, United States
14 15	
16	Highlights ·
17	- Mechanical mixtures and grain coatings were analyzed using LIBS in a martian atmosphere
18	- Grain size and concentration were varied to study their influences on LIBS signal
19	- We show that mixed grains or coatings have different effects on LIBS analyses
20	- We provide constraints on the distribution of the amorphous component in martian soil
21	
22	
23 24 25	Keywords: Martian soil, Laser-Induced-Breakdown spectroscopy, Granular media, Planetary pedology, Independent Component analysis
26	
27	Abstract:
28	
29	The Curiosity rover has been characterizing mineralogical and chemical compositions of Gale crater
30	soils on Mars since 2012. Given its sub-millimeter scale of analysis, the ChemCam instrument is well suited
31	to study the composition of soil constituents. However, the interpretation of LIBS data on soils in the martian
32	environment is complicated by the large diversity of particle sizes combined with the unknown physical state
33	of its constituents (i.e., the kinds of grain mixtures). For example, martian soils contain a significant amount
34 35	of X-ray amorphous materials whose physical structure remains unclear. In this study, we reproduced
36	into the physical and chemical properties of granular soil. For this purpose, different kinds of mixtures were
37	studied with various ranges of grain sizes minicking two possible mixtures that may occur in martian soils:
38	mechanical mixtures of two populations of grains made of distinct chemical compositions: and material
39	forming a compositionally distinct coating at the surface of grains. Our results, also supported by <i>in situ</i>
40	ChemCam data, demonstrate that both the sizes and the kind of mixture of soil particles have a strong
41	influence on the LIBS measurement. The scatter of compositions observed with mechanical mixtures gives
42	insight into grain sizes and the chemical composition trends for grain sizes larger than 125-250 $\mu m.$ On the
43	other hand, the chemistry recorded by LIBS for grains with surface coatings is fully dominated by the outer
44	material for grains smaller than 500 μm in diameter. This is due to the small penetration depth of the laser
45	(~0.3-1.5 μ m per shot), combined with the ejection of small grains at each shot, which consequently leads to
46	a constant replenishment of fresh material. This experimental work will be helpful for further ChemCam
4/ 19	studies, and more generally, for all terrestrial LIBS experiments in granular soils.
40 49	
12	

51 **1. Introduction**

52 53

54

1.1 Martian soil observations

55 The surface of Mars is globally dominated by basaltic rocks, as successively shown by telescopic, 56 orbital and in situ observations (e.g., Pinet and Chevrel, 1990; Christensen et al., 2000; Bandfield, 2002; 57 McSween et al., 2004; Gasnault et al., 2010). Over time, these primary materials have undergone physical 58 and chemical weathering, which may turn igneous basaltic materials into sediments. Soils are considered as 59 representative of the average exposed martian crust after correcting for meteoric contributions (Taylor and 60 McLennan, 2009, see Table 1) that have undergone variable degrees of chemical weathering and aqueous 61 alteration. They represent an average composition because they are thought to have sampled broad areas and 62 large volumes of the exposed martian crust, and they are aggregates of local, regional and global sources. In 63 the context of *in situ* missions, the chemical composition of soils is accessible to rover analyses and they are 64 particularly useful to characterize the alteration of the crust. Indeed, soil compositions may differ from 65 pristine basalts due to the addition of volcaniclastic materials originating from different igneous provenances 66 (Le Deit et al., 2016; Bedford et al., 2019) and secondary phases (McGlynn et al., 2011, and references 67 therein). Due to their small size and large reactive surfaces compared to rocks, soils are also particularly 68 effective in recording aqueous alteration processes during pedogenesis (McSween et al., 2010). The term 69 "soil" in the context of martian studies is free of any biologic connotation and simply refers to all 70 unconsolidated loose material, which can be distinguished from hardened rocks (Meslin et al., 2013). They 71 consist of surficial deposits of fine-grained components mixed with rock fragments (Certini et al., 2020). It is 72 important to make a distinction between soils and dust, although the boundary between both is sometimes 73 difficult to define. It is mainly a particle size criterion. Dust often refers to particles smaller than a few 74 micrometers in size that can be easily mobilized by the wind (Lasue et al., 2018), whereas the more general 75 concept of soil encompasses micrometer- to millimeter-sized grains.

As seen from the ground, dust and soils seem to share a relatively similar chemical composition (Berger et al., 2016). Relative to soils, the dust has higher sulfur and chlorine abundances, but the S/Cl ratios are comparable (~3.7), suggesting that dust and soil formation may be genetically linked (Berger et al., 2016). Dust formation probably implies wind abrasion of soft rock units and the aeolian breakdown of saltating sand-sized particles (e.g., Ojha et al., 2018).

81 The chemical composition of martian soils seems to be relatively homogeneous among the different 82 landing sites. Indeed, the two Viking landers first highlighted the similar bulk soil compositions of the 83 Chryse Planitia and Utopia Planitia soils (Clark et al. 1977). Apart from slightly lower alkaline elements and higher silica, Sojourner (Mars Pathfinder) in Ares Vallis also measured a similar composition (Brückner et 84 85 al, 2003; Foley et al, 2003). The Fe and Mg enrichments in soils compared to the neighboring bedrocks 86 suggested that soil compositions are not entirely controlled by alteration of local rocks in this region. The 87 Gusev crater and Meridiani Planum landing sites, respectively studied by the Spirit and Opportunity rovers, 88 also revealed very concordant basaltic compositions (Gellert et al., 2004; Yen et al., 2005), consistent with 89 orbital data from the Gamma-ray spectrometer onboard Mars Odyssey (Newsom et al., 2007). Consequently, 90 soils seem to be quite uniform over these different landing sites with an influence of local rock chemistry 91 (e.g., Yen et al., 2005). The relative chemical homogeneity of soils could be due to large-scale eolian mixing, 92 or/and it could also result from a global homogeneity of the source regions. Recent works based on orbital 93 data have shown a difference in soil S, Cl and H chemistries, especially between the northern lowlands and 94 southern highlands, suggesting different levels of interaction with water (Hood et al., 2019), which argues 95 against complete mixing at a global scale.

- 96
- 97 1.2 Rocknest soils
- 98

Increasing our knowledge of soil compositions is among the scientific objectives of the Mars
 Science Laboratory mission (Grotzinger et al., 2012) and its rover Curiosity. Since 2012, it has been

101 investigating Gale crater, located south of Elysium Planitia, in the border of the Aeolis Mensae region. Its 102 scientific payload includes tools capable of analyzing both the mineralogy and chemistry of soils. The bulk 103 chemical composition of soils in Gale crater, measured with the Alpha Particle X-ray Spectrometer (APXS) 104 instrument (O'connell-Cooper et al., 2017), is within 2σ of the Mars Exploration Rovers (MER) analyses, 105 except for TiO₂ (Blake et al., 2013; Morris et al., 2013; O'connell-Cooper et al., 2017), suggesting relatively 106 similar basaltic soils. The CheMin instrument (Blake et al., 2012), the first X-ray Diffractometer (XRD) 107 operating on the martian surface, showed that all major mineralogical phases of the fine fraction (<150 µm) 108 of the Rocknest eolian soil (the Gale crater soil reference) are consistent with a basaltic source (Bish et al., 109 2013; Achilles et al., 2017, Morrison et al., 2018). CheMin detected igneous minerals like plagioclase 110 (~An50), olivine (~Fo58) and pyroxenes (augite and pigeonite), but very few secondary products were 111 identified and quantified. Only anhydrite $(0.9\pm0.2 \text{ wt.\%})$, magnetite $(1.8\pm0.3 \text{ wt.\%})$ and hematite $(1.0\pm0.1 \text{ wt.\%})$ 112 wt.%) were observed in the X-ray diffractograms, but no clay minerals (Bish et al., 2013; Achilles et al., 113 2017, Morrison et al., 2018). However, CheMin analyses also revealed that 35±15 wt.% of the Rocknest soil 114 is X-ray amorphous, i.e., material that is insufficiently crystallized to be identifiable with the XRD method. 115 The presence of amorphous phases has long been suspected on the surface of Mars (e.g., Evans and Adams, 116 1979; Singer, 1985; Morris et al., 2000; Milliken et al., 2008; Squyres et al., 2008), but CheMin provided the 117 first in situ evidence with XRD data (Bish et al., 2013, Rampe et al., 2014). The composition of the 118 amorphous component can be estimated with a mass balance calculation, i.e., by subtracting the chemistry of 119 minerals identified by CheMin from the bulk chemistry measured by APXS. At Rocknest, this mass balance 120 calculation suggests a silica-poor amorphous component (~35 wt.% SiO₂), and enrichments in iron (~23 121 wt.% FeO_T), sulfur (~14 wt.% SO₃) and possibly phosphorus (~3 wt.% P_2O_5) compared to the bulk 122 crystalline composition (Blake et al., 2013; Dehouck et al., 2014; Achilles et al., 2017). The SAM (Sample 123 Analysis at Mars) instrument (Mahaffy et al., 2012), which contains a gas chromatograph paired with a 124 quadrupole mass spectrometer, recorded volatiles released during the heating of the Rocknest soil samples up 125 to ~835 °C, including H₂O, SO₂, CO₂ and O₂ (Leshin et al., 2013). The range of release temperatures 126 suggests that water is bound to the amorphous component. The CheMin instrument did not detect any 127 hydrated mineral in the soil, which also suggests that H_2O is associated with the amorphous component.

128 ChemCam, the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) instrument (Wiens et al., 2012; 129 Maurice et al., 2012), enables elementary chemistry to be determined at a sub-millimeter scale, and so is a 130 relevant tool to constrain the chemical constituents of soils. The laser beam has a sampling area that ranges 131 from 350 to 550 µm diameter, depending on the distance to the target. This resolution allows us to directly 132 isolate soil components at or above some size scale, thus providing the first discrimination between different 133 populations of grains (Meslin et al, 2013; Cousin et al., 2015). Near the landing area, some grains coarser 134 than the laser beam were found to have predominantly a felsic composition (enriched in Si, Al, Na, and K). 135 These grains have the same composition as rocks encountered in the Bradbury landing site and so might 136 come from locally eroded rocks (Sautter et al., 2014; Meslin et al., 2013; Cousin et al., 2015). The second 137 population contains grains that are both coarser and finer than the laser sampling area, with a mafic 138 composition (enriched in Fe and Mg). The Mn, Cr and Mg signals are lower for these grains than in the 139 neighboring rocks, suggesting a lack of direct genetic connection between these soil grains and local mafic 140 rocks (Meslin et al, 2013; Cousin et al., 2015). ChemCam data recorded a stronger hydrogen emission peak 141 linked to the mafic part, which may be associated with weathering products among the non-crystalline 142 components (Meslin et al., 2013). Consequently, constraining the nature and chemistry of these hydrated 143 amorphous phases is important to better understand the aqueous history of these sediments.

- 144 145
- 1.3 Bagnold Dunes
- 146

147 Bagnold Dunes, located near the base of Mount Sharp, are the first active dunes studied *in situ* on 148 another planet (Bridges and Ehlmann, 2018). Two samples were scooped at different locations: Gobabeb on 149 sol 1225, and Ogunquit Beach on sol 1650 (Figure 1), corresponding to the upwind and downwind margins 150 of the dune field. The CheMin instrument was used to determine their mineralogies. They are relatively 151 similar to that of the Rocknest sand with a crystalline part mostly composed of igneous basaltic minerals 152 (plagioclase, olivine, augite, and pigeonite), with minor abundances of hematite, magnetite, quartz, and 153 anhydrite (Achilles et al., 2017; Rampe et al., 2018; Morrison et al., 2018). Similarly to Rocknest, the 154 Gobabeb and Ogunquit Beach samples have substantial fractions of amorphous materials, with respectively 155 35±15 (Achilles et al., 2017) and 40±15 wt.% (Rampe et al., 2018) of the bulk mineralogy. The X-ray 156 amorphous component compositions show some differences between Gobabeb and Ogunquit Beach, 157 especially in SiO_2 and FeO_T abundances that could be a result of different local sediment sources (Rampe et 158 al., 2018). Second-order mixing of local bedrock contributions and mineral sorting were also observed 159 through subtle mineralogical variation between the two locations, especially in olivine and plagioclase 160 abundances (Achilles et al., 2017; Lapotre et al., 2017; Ehlmann et al., 2017; Rampe et al., 2018). Several 161 scoops of the Gobabeb samples were sieved to supply portions with controlled grain sizes to the SAM and 162 CheMin instruments. Leftovers with relatively well-constrained ranges of grain sizes were dumped onto the 163 ground. The Sample Acquisition/Sample Processing and Handling (Sa/SPaH) subsystem of the rover 164 (Anderson et al., 2012) delivered four piles of the Bagnold sand: dump A (<150 μ m), dump B (>150 μ m), 165 dump C (150 µm-1 mm) and dump D (>1 mm). ChemCam measurements were performed on these four 166 different dumps (Cousin et al., 2017). Grain size distributions were also measured with ChemCam RMI 167 images and MAHLI (Mars Hand Lens Imager) images, the latter of which has a spatial resolution better than 168 19 µm per pixel at a ~1 cm standoff distance (Edgett et al., 2013). These images reveal that no grains larger 169 than 500 µm are detectable in piles B and C, and, as a matter of fact, no pile was formed at the expected 170 dump D location, due to the absence of grains larger than 1 mm (Ehlmann et al., 2017). ChemCam analyses 171 in these dump piles reveal that at least two different chemical components are present in the Bagnold Dunes. 172 Indeed, Cousin et al. 2017 show a mixing line between two end-members: the first one is enriched in Al, Na, 173 Si, and Ca suggesting the presence of felsic compounds, while the other one is depleted in these elements, 174 suggesting the presence of mafic minerals, which is in agreement with CheMin mineralogy. Finally, although 175 the hydrogen abundances recorded in the dunes were lower compared to the Rocknest soil samples 176 (respectively 1.5-3 and ~1 wt.%, Leshin et al., 2013; Sutter et al., 2017; Gabriel et al., 2018), the amorphous 177 component of the dunes is also thought to hold the H₂O content (Cousin et al., 2017; Sutter al., 2017, 178 Achilles et al., 2017, Ehlmann et al., 2017, Rampe et al., 2018). Similarly to Rocknest soils, constraining the 179 origin and nature of the hydrated amorphous phases is an important step to understand the aqueous alteration 180 processes that made the history of these soil deposits.





Figure 1: a) HiRISE mosaic of the Curiosity traverse showing the locations of the Rocknest sand and the Bagnold dunes (Gobabeb and Ogunquit Beach stops). b) MAHLI image showing the scoop locations at Rocknest (sol 93). c) View of the Gobabeb stop in the Bagnold Dunes from one of Curiosity's front hazard avoidance cameras (sol 1229). d) Ogunquit Beach location from the MastCam instrument. Image credits: NASA/JPL/University of Arizona (sol 1647). (a), NASA/JPL-Caltech/MSSS (b, d), NASA/JPL-Caltech
(c).

188 189

190

1.4 Research objectives

191 Direct analyses of the amorphous component by ChemCam require first to understand the 192 complexity of the interaction between the laser beam and the granular materials. The goal of this study is to 193 conduct analyses of martian soil simulants with a replica of the ChemCam instrument in the laboratory, 194 where experimental parameters and endmember compositions are well constrained, to better understand 195 ChemCam flight data. Only a few studies were done on LIBS performance on non-indurated targets (see for 196 example the review by Harmon et al., 2013), and even less under martian atmosphere conditions. Indeed, 197 ChemCam represents the first use of the LIBS technique on another planet, and the interpretation of 198 ChemCam data of soils is complicated in the martian environment because of the large diversity of grain 199 sizes and the unknown physical state (i.e., the kinds of grain mixtures) of the amorphous component with 200 other particles. Here, we studied the interaction of the laser beam with two kinds of mixtures that occur or 201 may occur in martian soils. The first kind corresponds to mechanical mixtures of two populations of grains 202 of distinct chemical compositions (Figure 2, left panel). This may be applied to two populations of 203 crystalline grains (e.g., mafic and felsic minerals, Meslin et al., 2013; Cousin et al., 2015), but also to a 204 population of amorphous grains mingled with crystalline grains. The second kind of mixtures that we studied 205 corresponds to a material forming a compositionally-distinct coating at the surface of grains (Figure 2, right 206 panel). Such a coating may be formed by the precipitation of salts from a saturated solution, for which grains 207 can serve as nuclei. Alternatively, grains may also develop alteration rinds due to aqueous weathering 208 processes, or get coated by dust during their transport due to electrostatic forces. Here again, the coating may 209 be crystalline or amorphous in nature. In martian soils, these two kinds of mixtures can occur 210 simultaneously, for example, with the mixing of primary grains, grains with secondary coatings, and 211 fragments derived from the coatings. In addition to chemistry, constraining the physical state of the non-212 crystalline part is important because it can yield information about its origin and consequently result in a 213 better understanding of the geology and aqueous history of these sediments. Dust and precipitated coatings 214 on indurated rocks were studied previously for ChemCam data interpretation purposes (Graff et al., 2011; 215 Lanza et al., 2015) but not with the aim of understanding soil properties. The objective of our work is to 216 show how the LIBS technique can provide specific insight into the physical and chemical properties of soils. 217



Figure 2: Two types of mixtures considered in this study: mechanical mixtures of two populations of grains of distinct chemical compositions (left), or grains with a surface coating (right). The right-side panel shows that the laser beam may scatter soil grains with diameters smaller than a critical size.

223 In addition to hydrogen, sulfur is also an important element to study aqueous alteration processes on 224 the martian surface. Sulfur is present in abundance in martian soils (i.e., ~6.2 wt.% SO₃, Taylor et 225 McLennan, 2009) mainly in the form of sulfates (e.g., King and McLennan, 2010). Sulfate minerals have 226 been widely detected by remote-sensing (e.g., Gendrin et al., 2005; Langevin et al., 2005; Bibring et al., 227 2006), especially in the equatorial Valles Marineris canyon, in the adjacent Meridiani area, and in the 228 circumpolar deposits. In situ analyses also reveal that sulfates correspond to abundant secondary products in 229 martian soils. Magnesium, calcium and/or iron sulfates were identified at the Viking, Pathfinder, Phoenix 230 and MER landing sites (e.g., Clark et al., 1993; Foley et al., 2003; Kounaves et al., 2010; Wang et al., 2006; 231 Soderblom et al., 2004). In Gale crater soils, only anhydrite has been observed by CheMin, but the mass 232 balance calculations indicate that sulfur is abundant in the amorphous component of the Rocknest soil with 233 ~14 wt.% SO₃ (Achilles et al., 2017). Consequently, in this study, we also tested the sulfur LIBS emission 234 peaks as a potential geochemical marker of S-bearing phases in martian granular media.

236 2. Methods

237

235

238 239 2.1. Preparation of martian analog samples

240 For the purpose of this study, we produced simple laboratory mixtures corresponding to the two 241 model cases mentioned above: mechanical mixtures, and grains with a surface coating (Figure 2). 242 Preparations were made for several grain sizes, ranging from smaller to larger than the laser beam (~425±25 243 µm, Chide et al., 2019). Although this is a simplification with respect to natural martian soils, we prepared 244 only binary mixtures to facilitate data interpretation. To enable direct comparisons between samples, the 245 same reference was used in all kinds of mixtures: the JSC-1A lunar soil simulant (referred to as JSC-L in this 246 paper). This glass-rich, mostly unaltered basaltic material is composed of volcanic ash from a pyroclastic 247 sheet deposit, located in the San Francisco volcano field (McKay et al., 1994; Hill et al., 2007). It contains 248 <1 % of olivine, feldspar and pyroxene phenocrysts. This lunar analog does not exactly match the 249 composition of Gale crater soils (Table 1) in particular regarding the FeO_T, Al₂O₃, CaO and SiO₂ contents 250 but it makes an excellent basaltic volatile-poor end-member for our soil analogs because of its very 251 homogeneous composition and its low level of alteration.

252

Table 1: Chemical composition reference for the lunar and martian soil simulants (in wt.%, volatile free and normalized). The ratio between lunar and martian simulants is calculated for all major elements. Gale soil composition from the APXS and the fine fraction of Gale soil (defined as Aeolis Palus soil) from ChemCam are also represented, as well as the Meridiani and Gusev soils (from APXS) and the average martian soil reference. Note that APXS data for Gale soils were renormalized with 2 wt.% water (similarly to Lasue et al., 2018), to enable direct comparison with ChemCam data.

	JSC-L	JSC-M	Ratio	Gale soil	Gale soil by	Meridiani	Gusev	Average
			JSC-L/JSC-	by APXS ³	ChemCam ⁴	soil by	soil by	martian
			M simulants		(Aeolis	APXS ⁵	APXS ⁵	soil ⁶
					Palus)			
SiO ₂	46.2	43.5	1.06	42.61	42.00	46.1	46.3	45.41
TiO ₂	1.85	3.8	0.49	1.03	0.86	1.03	0.87	0.9
Al_2O_3	17.1	23.3	0.73	9.19	8.50	9.38	10.1	9.71
FeO _T	11.2	13.88	0.80	18.36	18.40	18.10	15.70	16.73
MgO	6.87	3.4	2.02	8.19	7.70	7.41	8.60	8.35
CaO	9.43	6.2	1.52	6.88	7.30	6.94	6.34	6.37
Na ₂ O	3.33	2.4	1.39	2.75	1.86	2.23	3.00	2.73
K_2O	0.85	0.6	1.42	0.56	0.23	0.49	0.44	0.44
MnO	0.19	0.3	0.63	0.39	-	0.37	0.32	0.33
Cr_2O_3	-	-	-	0.42	-	0.40	0.35	0.36

D O	0.00	0.0	0.60	0.02		0.05	0.00	0.02
P_2O_5	0.62	0.9	0.69	0.93	-	0.85	0.82	0.83
SO_3	-	-	-	5.84	-	5.90	6.00	0.68
Cl	-	-	-	0.68	-	0.66	0.72	-
Total	97.64	100.1	-	97.83	86.85	99.86	99.56	99
¹ Hill et al. (2007)								

258 ¹Hill et al. (2007) 259 ²Allen et al. (1998)

260 ³Blake et al. (2013), updated in O'Connell-Cooper et al. (2017)

261 ⁴Cousin et al. (2015), updated in Lasue et al. (2018)

262 ⁵Yen et al. (2006)

263 ⁶Taylor and McLennan (2009)

264

265 266

2.1.1. Mechanical mixtures

267 Two kinds of mechanical mixtures were prepared using the JSC-L powder, with two different 268 volatile-bearing end-members. The first one is the JSC-1 martian regolith simulant (referred to as JSC-M in 269 this paper). These basaltic grains are composed of altered glassy ash and cinders from the Pu'u Nene 270 volcanic cone on Mauna Kea, Hawaii. Mineral phases present in this material include anorthite, Ti-rich 271 magnetite, pyroxene, olivine, allophane, as well as ferrihydrite (Allen et al., 1998). Among major oxides, 272 Al₂O₃ FeO_T, MgO, and CaO show the most significant divergence between the martian and lunar simulants 273 (Table 1). JSC-M is also much more altered than JSC-L and contains a higher hydrogen content. Heating for 274 half an hour at 200°C with a thermo-balance shows that the volatile abundance (assumed to be mainly 275 water), is greater in the bulk martian analog compared to the bulk lunar regolith simulant (respectively 11 276 and 1.4 wt.% materials released). The two simulants were separately sieved to produce different grain size 277 ranges, both smaller and larger than the laser beam of the ChemCam Qualification Model used in this study 278 (~425±25 µm at ~1.8 m, Chide et al., 2019). The four grain size ranges used for the experiment are 279 equivalent to <45 µm, 125-250 µm, 250-500 µm and 0.5-1 mm. For each grain size fraction, JSC-L and JSC-280 M simulants were then mixed, in variable concentrations, with JSC-M abundances of 1.5, 5, 15, 25 and 50 281 wt.%. Only results for the fine-grained mixture (<45 µm) with 25 wt.% JSC-M are not reported here due to 282 an autofocus issue during the LIBS analysis.

283 Additional mixtures were prepared using JSC-L and magnesium sulfate, to have mechanical 284 mixtures of end-member materials also used in the coating experiments discussed later (see section 2.1.2). 285 The use of similar materials enables us to compare the results directly between the two kinds of mixtures. 286 Although the goal of our experiments is not to reproduce the martian soil mineralogy, magnesium sulfate 287 was used because it was observed in other martian soils (e.g., Kounaves et al., 2010; Clark, 1993; Soderblom 288 et al., 2004; Wang et al., 2006) and in Gale crater bedrock (e.g., Milliken et al., 2010; Fraeman et al., 2016; 289 Rapin et al., 2019), and consequently could be a potential candidate for amorphous phases. Magnesium 290 sulfates are also easily soluble in water, facilitating the production of coating for our experiments (see 291 section 2.1.2). For these mechanical mixtures, we used the same concentrations as the above-mentioned JSC-292 M and JSC-L mixtures, but with only one range of particle sizes (250-500 µm diameter). The thermo-balance 293 analysis shows that the magnesium sulfate powder consisted of ~31 wt.% of volatiles at ambient conditions 294 (assumed to be mainly water). Hydration of the magnesium sulfate results from the experimental protocol 295 used to obtain a similar material to that used in the surface coating experiments. Indeed, kieserite powder (25 296 g) from Sigma-Aldrich was dissolved into distilled water (100 mL). Next, the magnesium sulfate was 297 precipitated by heating the solutions with an oven at 90°C in ambient pressure for several hours until 298 complete evaporation of the solution. Then the resulting sulfate was crushed with an agate mortar, and 299 finally, sieved. While stored in a vacuum chamber at 10⁻³ mbar (see section 2.2), the end product of this 300 protocol released the same amount of volatiles (30.6 wt.%) as the heated powder, as found by the precise 301 weighing of the sample before and after exposure to the vacuum.

302As noted above, both primary (glass) and secondary (allophane, ferrihydrite) amorphous phases are303present in our endmembers. These latter are probably mostly present as aggregate with other mineral phases304rather than as individual grains. However, it was not our goal to try to reproduce precisely the composition of

the amorphous component of the martian soil, which is not well-constrained. In addition, the crystalline or X-ray amorphous nature of the mineral constituents of the samples does not matter for our LIBS analyses, which are only sensitive to chemistry, and not to mineralogy.

308 309

2.1.2. Surface coatings

310

311 Grains with surface coatings were simulated by precipitating different amounts of magnesium sulfate 312 (1.5, 5 and 15 wt.%) onto the JSC-L basaltic grains from a saturated aqueous solution (Figure3.b-c). 313 Saturation was reached by heating the solutions (distilled water with different concentrations of Mg-sulfate) containing the basaltic grains at 90°C in an oven at ambient pressure. Different grain sizes (125-250, 250-314 315 500, 500-1000 µm) of JSC-L were used as substrates for magnesium sulfate nucleation. Unlike mechanical 316 mixtures, the finest fraction (<45 µm) was not used for this kind of samples because the decrease of inter-317 grain porosity did not allow efficient fluid circulation and thus decreased the coating homogeneity among 318 grains considerably. Magnesium sulfate concentrations of 1.5 and 15 wt.% were used for all grain sizes 319 (expressed here as a mass proportion between Mg-sulfate and JSC-L in the final samples). An additional 320 concentration of 5 wt.% was also used for the grain size range 250-500 µm only. Using confocal microscopy, 321 we roughly estimated the coating thickness to 10±5 µm for 15 wt.% of Mg-sulfate deposited on basaltic 322 grains, by focusing on the top and the bottom planes of the coating for different grain orientations.

323



Figure 3: Stereo-microscope images of a) 0.5-1 mm diameter of pure grains of JSC-1 lunar soil simulant; b) 0.5-1 mm diameter of JSC-1 lunar soil simulant; b) 0.5-1 mm diameter of JSC-1 lunar soil simulant with a coating obtained by precipitation of 1.5 wt.% magnesium sulfate; c) 0.5-1 mm diameter of JSC-1 lunar soil simulant with a coating obtained by precipitation of 15 wt.% magnesium sulfate,

328

The coverage and homogeneity of the coating were estimated by pixel analysis. At least two images showing randomly chosen grains (several dozen grains per image) were acquired with a Leica S8 APO stereo-microscope for each sample. Pixels were then filtered following their red, green and blue components. Pixels belonging to uncoated basaltic surfaces were black (e.g., Figure 3.a), and the remaining pixels were attributed to the coating after removing pixels from the background. Finally, the ratio between the two populations of pixels gave the coating coverage ratio. The coating coverage for each concentration of material and grain sizes is given in Table 2.



Table 2. Coating coverage (expressed as %) of magnesium sulfate on basaltic grains of lunar soil simulant JSC-L, as a function of the grain sizes and mixture concentration. Dash symbols correspond to mixtures that were not prepared.

	Mg-sulfate	Mg-sulfate	Mg-sulfate
	1.5 wt.%	5 wt.%	15 wt.%
125-250 μm	39.2	-	69.2
250-500 μm	38.2	55.9	75.1
0.5-1 mm	37.1	-	79.3

339

340

342 2.2. Laboratory LIBS setup

344 LIBS measurements were performed with a laboratory copy of the ChemCam instrument available at 345 the Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP) in Toulouse, France. This setup allowed 346 us to run experiments in a simulated martian environment, using the ChemCam Mast-Unit Engineering and 347 Qualification Model (Maurice et al., 2012), and the Body-Unit Engineering Model (Wiens et al., 2012). The 348 Nd: KGW laser emits pulsed light for 5 ns at 1067 nm to generate the plasma. The frequency of the laser 349 used in our experiment was 1 Hz with ~10 mJ power on target (Maurice et al, 2012, Rapin et al., 2016). The 350 Mast Unit instrument was operated in a climatic chamber at -10°C for best performance. The samples were 351 localized at 1.8 m distance (similar to the distance to the calibration targets on the rover) that corresponds to 352 a laser beam width of 425±25 µm on target (Chide et al., 2019). The telescope also collects the light emitted 353 by the radiative decay of excited species constituting the plasma and transmits it to the three spectrometers of 354 the Body-Unit (using 3 ms integration time), which cover the 240-906.5 nm spectral range. Samples were 355 placed in a martian chamber (Figure 4), which allowed us to run experiments in a simulated martian 356 atmosphere in terms of pressure (~7 mbar) and composition (mainly CO₂, 1.6 % Ar and 2.7 % N₂). The gas 357 composition and pressure have an important influence on spectral intensities, resolution and detection limits 358 (Knight et al., 2000, Colao et al., 2004; Effenberger and Scott, 2010; Lasue et al., 2012). Before the LIBS analyses themselves, the chamber was pumped to vacuum (10^{-3} mbar) for several hours to release volatile 359 360 species adsorbed on the grains. A micro-barometer associated with the chamber enables us to ensure that the 361 samples are not longer degassing before introducing the simulated martian atmosphere. Then, five 362 observations ("points") were acquired on different locations of the sample, each corresponding to 10 laser 363 shots for mechanical mixtures between JSC-M and JSC-L (0.5-1 mm grain sizes). All other samples were 364 analyzed with 30 laser shots per observation point (typical of ChemCam martian measurements), which 365 resulted in 150 spectra per sample.

366

343



Figure 4: Schematic of the ChemCam experimental setup at IRAP (EQM: Engineering and Qualification Model, EM: Engineering
Model).

- 371
- 372
- 373

2.3. Data processing and ICA method

376 Data processing was performed the same way as for spectra collected by ChemCam on Mars (Wiens 377 et al, 2013). For each laser burst, a passive spectrum was acquired (without laser) with the same integration 378 time, to remove the baseline counts of the CCD as well as ambient light reflected by the sample. Spectral 379 noise removal and removal of continuum linked to the Bremsstrahlung emission and free-electron 380 recombination was done following the method presented in Wiens et al. (2013). Finally, the wavelength 381 calibration was done by analyzing a titanium plate in similar experimental conditions. The pixel shift 382 between spectra acquired on the titanium sample and a titanium standard (Wiens et al., 2013) was corrected 383 on our spectra.

384 Similarly to the ChemCam quantification method (Clegg et al., 2017), each spectrum acquired on a 385 geological target was normalized in different ways depending on the chemical element considered. For Fe 386 and Mg, each pixel was divided by the standard deviation of the emission intensity whereas Si and Ca were 387 divided by the total emission obtained on the full spectral range covered by the three spectrometers together. 388 Conversely, for Ti, Al, Na, K, and H, each pixel belonging to the three spectral ranges was divided by the 389 standard deviation of the emission intensity obtained on the three spectrometers separately. Instrumental 390 effects like fluctuation in the laser irradiance due to focus quality are thereby partly corrected. However, 391 chemical quantification from LIBS spectra is also made complex by physical and chemical matrix effects. As 392 a result, emission peak intensities are not necessarily correlated linearly with concentrations. For example, 393 grain sizes, cohesion, and sample roughness, as well as the thermal and optical properties of the target will 394 directly affect the mass of ablated matter.

395 Major oxide quantifications on martian data use two multivariate techniques explored earlier by the 396 ChemCam team: Partial Least Squares (Clegg et al., 2009) combined with an Independent Component 397 Analysis (Forni et al., 2013), both using more than 400 calibration standards measured at the Los Alamos 398 National Laboratory (Clegg et al., 2017). Such quantitative analysis cannot be fully applied in this study 399 because of experimental constraints. Indeed, the folding mirror and the window of the climatic and martian 400 chambers (Figure 4) induce different instrumental response functions between the flight model and the 401 laboratory setup, and the full set of calibration standards has not been analyzed at IRAP. Consequently, as 402 the calibration was developed for the flight model only, we are not able to easily quantify our data with this 403 setup. Instead, we used only the Independent Component Analysis (ICA), which can be employed for 404 qualitative analyses (and it will be shown in the next section that ICA scores behave well with concentrations 405 in the frame of this experiment). ICA is a blind source separation method, which allows one to deconvolve 406 pristine signals from a complex signal of several sources. Here, the sources are the contributions of each 407 chemical element to the signal that may be considered as independent components. Ten independent 408 components corresponding to Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, H, and Li were extracted from the martian 409 dataset (Forni et al., 2013) by the orthogonal ICA program JADE (Joint Approximate Diagonalization of 410 Eigenmatrices; Cardoso and Souloumiac, 1993; Cardoso, 1997). Our mixture spectra are more or less 411 correlated with these independent components. Then, the covariance between the spectrum of a sample and 412 each independent component gives an ICA score for each chemical element. As these covariances are linked 413 to the chemical compositions, trends in ICA scores reflect chemical changes, which can eventually be 414 interpreted as mineral variations when appropriate.

415 Sulfur is an important element to consider when studying aqueous alteration processes on Mars. 416 However, sulfur is challenging to detect with ChemCam, because there are only a few corresponding 417 emission lines in the spectral range covered by the three spectrometers and because of their low intensities. 418 Moreover, the close proximity of Fe emission peaks near the sulfur ones creates interferences. In this study, 419 we tested the sulfur emission peaks as a potential geochemical marker of S-bearing phases in martian 420 sediments. Therefore, we extracted the three most intense sulfur peaks at 543.2, 545.5 and 548 nm from 421 laboratory spectra of pure magnesium sulfate, and created an artificial pure sulfur spectrum that serves as an 422 ICA component. A Pearson correlation factor can be then calculated between the empirical sulfur spectrum 423 and the different experimental mixture spectra.

424 3. Results 425 426 3.1. Mechanical mixtures 427 428 3.1.1. Relationship between ICA scores and concentrations 429 430 The spectra of the three end-members used in our experiments are shown in Figure 5.a, illustrating 431 their chemical differences. The Independent Component Analysis applied to these spectra successfully 432 discriminated the end-member compositions. Figure 5.b represents the Fe ICA scores as a function of the Mg 433 ICA scores obtained for the pure JSC-L, JSC-M, and magnesium sulfate samples. Although we observe 434 some variability among the 150 shots of a given sample due to some chemical heterogeneity and intrinsic 435 analytical repeatability, the four end-members are overall well separated. In geological terms, it means that



we are able to distinguish between these different components (independently of mechanical mixtures or

439 440

436

437

438

Figure 5: a) LIBS spectra obtained on the three end-members used in our experiments, to illustrate their main chemical and spectral 441 differences. b) Mg ICA scores as a function of the Fe ICA scores for the 4 end-member products used in this study. 442

443 The average ICA scores obtained on JSC-L and JSC-M mixtures reveal overall linear relationships 444 for the concentrations of all elements (Figure 6). When the concentration of JSC-M increases in the mixtures, 445 the corresponding ICA score also increases linearly for Al, Ti, Fe and H. The same observations apply for 446 decreases in ICA scores for Si, Mg, Na, K, and Ca, in agreement with the estimated chemical composition of 447 the mixtures. For the larger grain sizes, some variability is observed among the mean ICA scores that can be 448 attributed to the laser sampling of preferential minerals, unrepresentative of the bulk sample stoichiometries. 449 Our 150 laser shots per sample enable us to approach a bulk analysis, but there is still possible statistical bias 450 that introduced these variabilities. Linear regressions exhibit slopes that are relatively independent of particle 451 sizes, except for Si, Na and K. The average ICA scores for these elements show trends for the fine-grained 452 fraction mixtures (<45 µm) that contrasts with other particle size mixtures. The global shift toward lower 453 values for Si (and Na and K) in this fine fraction possibly reflects chemical variation induced by the sieving 454 process, compared to the bulk composition found in the literature (McKay et al., 1993; Allen et al., 1998, 455 Hill et al., 2007). For example, higher olivine abundance relative to plagioclase and/or basaltic glass in the 456 fine fraction of the JSC-L could be responsible for the decrease of the ICA Si, Na and K scores for this grain 457 size. Similarly, the Fe-Ti oxides (ilmenite and titanomagnetite) identified in the bulk fraction (Hill et al., 458 2007) could be present in higher abundance in the coarser grain sizes (especially in the mixture including 1.5 459 wt.% JSC-M) and responsible for the increase of the ICA Ti (and Fe) score for this mixture. On the other 460 hand, physical matrix effects due to lower grain sizes cannot be ruled out, especially for Na and K, which 461 appear to be particularly susceptible to these effects as seen in the laboratory. Moreover, linear coefficients 462 decrease with grain sizes for Si and K, undermining the usefulness of these two elements to discriminate 463 mixtures for fine-grained sediments. As other elements like Al, Ti, Mg, Fe, Ca and H show ICA scores quite 464 independent from the grain sizes used, we can conclude that these elements are less subject to physical



465 matrix effects if present, and consequently will be used preferentially in the remainder of the article as discriminatory elements to differentiate end-member products. 466

469 470

479

471 Figure 6: Mean ICA scores obtained for elements Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K and H as a function of the JSC martian simulant in 472 the mixtures (lower X axis) with JSC lunar simulant. The upper X axis represents the concentration (reported as oxides wt.%) 473 estimated in the mixtures from bulk compositions (McKay et al., 1993; Allen et al., 1998, Hill et al., 2007). The average of the five 474 observations is displayed for each sample. Red, blue, black and pink colors correspond respectively to grain sizes equivalent to: <45 475 µm; 125-250 µm, 250-500 µm and 0.5-1 mm. Linear correlation coefficients between average values are also computed, expressed as 476 R², as well as the p-values. Error bars represent the standard deviation of ICA scores obtained among the 150 shots. Consequently, 477 they reflect chemical heterogeneity within samples and intrinsic shot-to-shot repeatability of the LIBS technique, and not the error on 478 the average.

480 The observation of similar linear relationships between the ICA score and concentration for all grain 481 size ranges is particularly interesting for hydrogen because it is the marker of aqueous alteration phases. 482 Previous works have revealed that several factors, including physical target properties, can affect the 483 hydrogen emission peak intensities (Kurniawan et al., 2014; Schröder et al., 2015; Rapin et al., 2017a; Rapin 484 et al., 2017b). Generally, unconsolidated targets show overall higher H peak intensities than indurated rocks. 485 The roughness of the target as well as the gradual evolution of the LIBS crater in soil can change the laser-486 matter interaction (Rapin et al., 2017a; Rapin et al., 2017b). In addition to physical matrix effects between 487 cohesive and non-cohesive materials, shot-to-shot hydrogen variability has also been observed in 488 homogeneous indurated rocks (Rapin, 2016). The origin of this phenomenon is not yet well understood but 489 could be linked to dehydration induced by heating from the laser pulses. But these artifacts do not seem to 490 affect our experiments, as we did not notice any shot-to-shot trend for the hydrogen signal, and the H ICA 491 score is found to be independent of the particle sizes of the mixtures (Figure 6.i). Consequently, the 492 ChemCam hydrogen signal constitutes a reliable geochemical marker to distinguish materials with different 493 hydration states in martian soils and could be used in the next section to discriminate our end-member 494 products. Hydrogen signal could be also particularly useful for the characterization of the amorphous 495 component in martian soils, which is suspected to contain the H₂O content measured by the SAM and 496 ChemCam instruments in the Rocknest soils and the Bagnold dunes since CheMin did not detect any 497 hydrated crystalline phase in the corresponding samples (Blake et al., 2013, Bish et al., 2013, Meslin et al., 498 2013; Cousin et al., 2017; Achilles et al., 2017, Rampe et al., 2018, Morrison et al., 2018).

499 For JSC-L and magnesium sulfate mixtures, we computed the Pearson Correlation Factor (PCF) 500 between our sulfur reference spectrum (see Methods, section 2.3) and our mixture spectra, to test the 501 feasibility of sulfur detection by this approach. Other sulfur quantification methods are currently being 502 developed for application to ChemCam data (e.g., Clegg et al., 2018; 2019; Rapin et al., 2019). In our 503 experiments with magnesium sulfate, the average sulfur-PCF per sample increases linearly with increasing 504 sulfate concentrations (Figure 7). Consequently, we show that this experimental "independent sulfur 505 component" is successful in discriminating magnesium sulfate in our analog samples. The magnesium 506 sulfate limit of detection (LOD), which corresponds to the lowest concentration that can be reliably detected 507 using the sulfur peaks, with 97.5 % level of confidence (with respect to false negatives and positives), is 508 graphically obtained following the horizontal projection from the upper prediction band (at zero magnesium 509 sulfate content) onto the lower prediction boundary. This LOD is equivalent to ~16 wt.% MgSO₄•H₂O for a 510 set of 150 shots (Figure 7). Iron emission peaks near sulfur ones are not responsible for the PCF trend, as the 511 Fe content of the total mixture decreases with increasing sulfate concentration. Although JSC-L has only 512 10.4 wt.% iron, which is less than the iron concentration observed in Gale soils (Table 1), this result is 513 encouraging for ongoing efforts within the ChemCam team to identify S-rich compounds in Fe-bearing 514 matrices.

515



516 517 Figure 7: Pearson Correlation Factor between the pure sulfur spectrum and each JSC-L/magnesium sulfate mixture (250-500 µm 518 grain sizes) as a function of the magnesium sulfate content in the mixture. The blue lines correspond to the prediction bands (at the 519 95% confidence level) and the green lines to the 95% confidence bands obtained from the mean values. The limit of detection is 520 graphically obtained following the horizontal projection from the upper prediction band (at zero level of magnesium sulfate content) 521 onto the lower prediction boundary. The LOD is equivalent here to ~16 wt.% MgSO4•H2O. The critical level (Lc ~8 wt.% 522 MgSO₄·H₂O) defined with respect to false positives only (at 97.5%), is obtained similarly by projecting horizontally the upper 523 prediction boundary (at zero magnesium sulfate content), onto the linear regression. Error bars here represent the standard deviation 524 of the ICA scores among the 150 shots (1 σ). Consequently, they reflect chemical heterogeneity within samples and intrinsic shot-to-525 shot repeatability of the LIBS technique, and not the error on the average.

526 527 528

3.1.2. Effect of the grain size on the shot-to-shot variability

529 Hydrogen and magnesium are particularly relevant elements for discriminating JSC-L and JSC-M 530 (Figure 8, respectively white and red dots) because the abundances of these elements are very different 531 between both materials. For mixtures containing the same proportion of JSC-L and JSC-M but with varying 532 grain sizes (along the vertical axis in Figure 8), we observe that the scatter of the shot-to-shot ICA scores 533 increases with increasing grain sizes. This is also observed in Figure 6: the error bars (which correspond to 534 the standard deviation among the 150 shots) are larger for coarser grain sizes. This implies that the scatter of 535 the ICA scores provides direct information on the grain size distribution. The same observations have been 536 made for indurated rock surfaces, where the grain size distributions can be linked to the scatter in elemental 537 compositions between observation points (Rivera-Hernandez et al., 2019). For mechanical mixtures between 538 the two JSC simulants with grains smaller than 45 µm, we observe the lowest scatter in Mg and H ICA 539 scores compared to other grain sizes (blue dots in Figure 8 and error bars in Figure 6.e.i), as expected. 540 Indeed, the grain size is small enough compared to the laser beam that the measured chemical composition is 541 equivalent to an average of the two materials, weighted by their relative concentrations. Increasing the 542 proportion of one of the constituents shifts the entire point cloud toward the end-member of this constituent. 543 Here we highlight that it is very difficult to extract the chemistry of all individual components mixed in a soil 544 when their grains are smaller than 45 µm, because these components are never probed individually if well 545 mixed. Indeed, the laser beam of our ChemCam replica is significantly larger than the grains, and 546 consequently, all pure end-member chemistries in the sample are never reached in mixtures, as also observed 547 by McCanta et al. (2013) on grains from indurated rocks. This is reflected in the ICA scatter plot by ICA 548 scores of the 50 wt.% JSC-M mixture (blue dots Figure 8.c) which do not significantly overlap with the two 549 pure materials (red and white dots Figure 8.c). 550



Figure 8: H ICA scores as a function of the Mg ICA scores obtained on JSC-L and JSC-M mixtures. Red and white dots represent respectively the JSC-M and JSC-L pure end-members, and blue dots correspond to mechanical mixtures. The grain size increases along the vertical axis, and the JSC-M concentration along the horizontal axis.

556 For grain sizes larger than 125 µm, the shot-to-shot H and Mg ICA scores start to form a mixing line 557 between the two pure end-members for a concentration larger or equal to 5 wt.% of the JSC martian simulant 558 (Figure 8. e, f, h, i.). In these cases, the scatter of the shot-to-shot ICA scores increases towards the minor 559 end-member (in red). Indeed, even if the bulk compositions are overall similar among all the grain size 560 ranges (vertical axis), the scatter of the ICA scores increases with grain size, as more data points plot along 561 the mixing line. This is observed in Figure 6, where the mean ICA scores remain relatively constant 562 regardless of the grain size but the shot-to-shot error-bar dispersion increases. It is an important point 563 because it shows that even for the 125-250 μ m range, i.e. smaller than the laser beam scale (~425±25 μ m), a 564 mixing line emerges and reaches the two end-members. Consequently, it is possible to identify the chemistry 565 of individual components considering the extrema of the mixing line.

566 A concentration of only 1.5 wt.% of JSC-M does not yield any significant influence on the scatter of 567 the ICA scores for any of the grain sizes used. Indeed, the ICA scores for the mixtures and for the JSC-L 568 end-member completely overlap for all the grain size ranges (blue and white dots in Figure 8. a, d, g). It can 569 be assumed that for mixtures with grains smaller than 45 μ m, the shift is too small and is masked by the 570 dispersion of the two clusters. Therefore, the detection limit for a minor component in a binary mechanical 571 mixture should be between 1.5 and 5 wt.%, for a soil with a chemical composition similar to the one used in 572 our experiments. In coarse-grained mixtures (equal and over 125-250 µm), 1.5 wt.% of JSC-M is too weak to 573 be detectable for a set of 150 shots. In this case, it is likely a statistical limit, because grains of JSC-M are big 574 enough to influence the LIBS signal if a shot eventually reaches one of them, but this occurs too rarely to be 575 seen.

576 577

578

3.2. Coated grains

- 3.2.1. Fine coated-grains (<500 µm)
- 579 580

581 The second type of mixtures that we considered in this study consists of coated grains. For mixtures 582 composed of basaltic grains smaller than 500 µm, the Fe and Mg ICA scores are highly influenced by the 583 presence of a surface coating (Figure 9). Indeed, almost all laser shots on coated grains (blue dots in Figure 584 9) show a contribution from the magnesium sulfate. This can be explained by the small penetration depth of 585 the laser per shot, combined with grain ejection at each shot due to the associated shock wave (Figure 2.b) 586 which consequently leads to a constant replacement of ablated material. The strongest effect can clearly be 587 seen for the highest concentration of magnesium sulfate deposited on grains, which corresponds to 15 wt.% 588 Mg-sulfate relative to the total mass of the sample (Figure 9. b. d). Indeed, the Mg and Fe ICA scores are 589 dominated by the composition of the superficial layer and almost completely reach the magnesium sulfate 590 end-member. For the lowest concentration (1.5 wt.% Mg-sulfate), the influence is fainter but nevertheless 591 present (Figure 9. a. c), as blue dots from mixtures are strongly shifted compared to white dots of the JSC-L, 592 sulfate-free grains. The same observation was made with the 5 wt.% Mg-sulfate concentrations (not shown).

593 The composition of the end-member coating is never totally reached in our experiment, not because 594 the laser shots pass through the coating and probe the underlying basaltic grains, but because the coating 595 does not cover the entire surface of the grains (Table 2), which are therefore also sampled. The coverage 596 ratio varies strongly with the concentration of the magnesium sulfate used. Indeed, images of the samples 597 (e.g., Figure 3. c-d) reveal that the relative areal coverage of the coated grains is only ~40 % with 1.5 wt.% 598 Mg-sulfate and reaches ~75 % with 15 wt.% Mg-sulfate (Table 2). Consequently, in all our experiments, the 599 basaltic substrate always influences the measurements, and this effect is dependent on the level of coating 600 coverage (as discussed later in the 4.2 section).



3.2.2. Coarse coated-grains (>500 µm)

608

The results obtained with basaltic grains larger than 500 μm coated with magnesium sulfate differ from those obtained with finer grains (see part 3.2.1). Most Fe and Mg ICA scores for mixtures with grain sizes higher than 500 μm fall close to the basaltic end-member, and only a few shots are located near the magnesium sulfate end-member (Figure 10.a, obtained for 15 wt.% of magnesium sulfate). Moreover, by averaging the Fe ICA and Mg ICA scores by shot number, we highlight a common pattern in all LIBS observation points: a monotonic variation is observed within each burst, starting from the chemical signature of the coating in the first few shots and evolving toward the basaltic substrate end-member as the shot

616 number increases (Figure 10.b).



Figure 10: a) Fe ICA scores as a function of Mg ICA scores obtained on JSC-L basaltic grains coated with magnesium sulfate. Grains used here range from 0.5 to 1 mm and carry 15 wt.% magnesium sulfate of the total mixture. White and green dots represent respectively the JSC-L and magnesium sulfate pure end-members, and blue dots correspond to coated JSC-L grains. b) Monotonic trends observed with depth by averaging ICA Mg scores and Fe ICA scores by shot number. Such a signature indicates the presence of coated grains. The basaltic substrate is considered as reached when ICA scores become constant (after ~10-15 shots).

624 This trend in ICA scores with shot number (Figure 10.b) is interpreted as a gradual removal of the 625 coating by repeated laser ablations, with magnesium sulfate from the coating analyzed first, followed by the 626 ablation of the basaltic grain itself. Once again, the end-member coating chemistry is never totally reached in 627 our experiment, likely because of the imperfect coating coverage. This experiment shows that grains larger 628 than 500 µm are coarse enough to remain in place under repeated laser shots and are not ejected by the 629 associated shock waves, in contrast to the behavior of smaller particles. Occasional grain replacement may 630 occur due, e.g., to the creation of a LIBS crater and grains falling into it, but averaging the results of the five 631 observation points smoothes out these occasional events. Hence, the observed monotonic ICA score 632 variations not only gives access to the chemistry of the two compounds but can also provide a clear signature 633 of the presence and nature of coatings at the surface of the grains. Obviously, it requires that the coating and 634 its substrate have significant chemical differences to be observed. A similar observation was made by Lanza 635 et al. (2012; 2015) for indurated rocks.

637 4. Discussion

638 639

640

636

623

4.1. Sulfur detection

641 Magnesium sulfate used in our samples is assumed to contain from 0 to ~20 wt.% H₂O, considering 642 partial and total hydration of the pristine kieserite powder into epsomite (~51 wt,% H₂O) during the 643 experimental precipitation process and subsequent degassing of ~31 wt.% H₂O in the vacuum of the martian 644 chamber (see section 2.1.2). The lower limit expressed here is probably not realistic because a significant H 645 signal is visible in the spectrum (Figure 5.a). Considering such hydration levels, our Mg-sulfates samples 646 must contain between 53 and 67 wt.% SO₃. Consequently, the corresponding LOD for sulfur (see section 647 (3.1.1) is equivalent to (8.5-10.6 wt) SO₃. This concentration is higher than the bulk sulfur content estimated 648 from the APXS instrument (5.48 wt.% SO₃) in the Rocknest soil (Achilles et al., 2017). It means that for a 649 single martian soil target probed with 150 laser shots (as in our experimental conditions), sulfur is not 650 sufficiently abundant to be detected with high confidence. However, as the LOD usually decreases as the 651 number of sample analyses increases, this 8.5-10.5 wt.% SO₃ threshold probably corresponds to an upper 652 limit. From mass balance calculation, the amorphous component of martian soils contains ~14 wt.% SO₃ 653 (Achilles et al., 2017), larger than the previously estimated sulfur LOD. This implies that our approach 654 would allow us to confidently detect sulfur in an average ChemCam spectrum of (at least) 150 shots probing preferentially the amorphous component. This average spectrum may be built by selecting single-shot spectra showing low SiO₂ and low totals, which are the two main compositional characteristics of the amorphous component (Dehouck et al., 2018). Based on the LOD, the mass ablated by the laser needs to consist of at least 61-75 % amorphous component, which could occasionally occur based on statistics of a number of laser shots, as the amorphous component represents 35 ± 15 wt.% of the bulk soil mineralogy (Achiles et al., 2017).

- 661
- 662 663

4.2. Mechanical mixtures vs. coatings

Since we prepared both mechanical mixtures and coatings using magnesium sulfate, we can directly compare the sensitivity to this end-member in the two experiments. To this purpose, Figure 11 compares the Mg ICA scores obtained in both cases (i.e mechanical mixture and grains coatings) as a function of the actual concentration of Mg-sulfate in the samples. At the concentration of only 1.5 wt.%, the Mg score is already significantly higher for coated grains than for a mechanical mixture. It highlights the strong influence of the superficial part for grains < 500 μ m on LIBS measurements, and consequently the higher sensitivity of the LIBS technique to elements present as coatings compared to mechanical mixtures.

671 For grain sizes of 125-250 μ m and 250-500 μ m, the areal coverage of the coating increases from ~40 672 % with 1.5 wt.% of Mg-sulfate deposited to ~70-75 % with 15 wt.% of Mg-sulfate deposited, according to 673 the pixel color analysis (Table 2). This means that the basaltic grain always influences the measured 674 composition due to the heterogeneous coating of the grains in our samples. A comparison of Mg ICA scores 675 obtained for varying surface areal coverages in coating mixtures and varying sulfate proportions in 676 mechanical mixtures reveals a direct correlation (Figure 11). As the JSC-L and the magnesium sulfates have 677 more or less the same density, with respectively 1.55-1.95 (Hill et al., 2007) and 1.67-2.57 (considering 678 epsomite and kieserite), areal coverage can be directly translated into a mass fraction. Indeed, for a given 679 mass, the two products should have a relatively similar volume and so a similar surface. In Figure 11, similar 680 ICA scores are obtained, between a given areal coverage and the same proportion of sulfates in the 681 mechanical mixtures. Consequently, by extrapolating, we can conclude that if the coverage was complete 682 (and the coating thicker than the ablation depth per shot), the LIBS analysis would be fully dominated by the 683 chemistry of the coating. This observation also confirms the good linearity of the LIBS technique and ICA 684 analyses, i.e., the composition measured for a mechanical mixture of different components reflects the 685 relative areal coverage of each component illuminated by the laser beam. 686



687
688
688
689
689
689
689
690
690
691
691
692
692
693
694
694
694
694
695
694
695
695
696
697
698
698
698
699
699
699
690
690
690
690
691
691
691
692
691
692
693
694
790
790
791
791
792
791
792
791
792
792
793
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794
794

693 line corresponds to the new regression obtained considering these translated points (125-250 and 250-500 μ m samples) in addition to the two pure end members samples used in mixtures (R²=0.965, p-value=1.60E⁴).

695

696 In the case of grains larger than 500 µm with full coating coverage, we can assume that considering 697 extrema of the ICA monotonic variation (the very first shots and when ICA scores become constant, as 698 shown in Figure 10.b) would give access to the true chemistry of the two components, i.e. the coating and the 699 grain. The grain size threshold (500 μ m) above which it is possible to observe a coating signature from a 700 monotonic ICA score trend with shot number is likely sensitive to the experimental conditions. The main 701 difference with martian conditions is gravity, which is almost three times smaller on Mars and thus facilitates 702 the ejection of grains from the laser beam. Moreover, in our laboratory experiment, the laser is oriented 703 perpendicularly to the surface of the samples (incidence angle = 0° relative to normal) because of the 704 experiment design. On Mars, the ChemCam laser incidence angle is always higher than 0°, and the surface of 705 the soil is seldom in the horizontal plane, which probably favors grain displacement during laser bursts. 706 Accordingly, this 500 µm threshold should be considered as a first-order lower limit.

707 The correlation between coating areal coverage and mixing proportion in a mechanical mixture is 708 important because it also demonstrates that the grain nucleus will have strictly no influence in the 709 measurement for grains smaller than 500 µm if the coating coverage is complete and a few microns thick. 710 Consequently, this result demonstrates that the very superficial part of the grains dominates the chemistry 711 measured by the LIBS technique in fine soils, which can lead to an incorrect interpretation of its nature and 712 an erroneous bulk composition of the sample. The strong influence of surface coatings on the chemistry 713 derived by the LIBS technique is related to the small penetration depth of the laser per shot, which seems to 714 never fully penetrate the coating in our experiments due to grain ejection. Indeed, the second important 715 parameter is the size of the grains that are small enough to be ejected by the plasma shock wave between 716 each shot (Figure 2b). Grain ejection leads to the continuous renewal of material between each laser shot. A 717 gradual LIBS ablation of the coating is not possible and thus the chemistry of the grains themselves is never 718 probed. Consequently, ChemCam chemical data, and LIBS measurements in general, can be potentially 719 biased for fine-grained materials if coatings or alteration rinds are present.

- 720
- 721 722

4.3. Application to the Bagnold Dunes

Our laboratory approach is helpful to improve our understanding of the ChemCam martian dataset.
 Observation of grain size influences identified in this study may be used to constrain the types of mixtures
 that exist in martian soils.

726 Here we apply our laboratory results to the measurements made by ChemCam in the Bagnold Dunes, 727 which are of particular interest because they offer the possibility to test experimental observations with a real 728 and relatively well-constrained dataset. Indeed, this dataset is unique because it includes several targets with 729 varying grain size ranges. ChemCam analyses were performed on two populations of grain sizes in these 730 dunes: grains smaller than 150 µm (dump A) and grains in the 150-500 µm size range (dump B and C). The 731 two datasets have relatively similar statistical significance, as roughly the same number of LIBS shots were 732 acquired (500 on dump A vs. 650 on dumps B and C). To ensure that the laser beam did not drill through the 733 piles and hit the underlying bedrock, we checked the shot-to-shot total emission variation, which is sensitive 734 to the nature of the targets (loose sediment vs pebble or indurated rock), as described in Meslin et al., (2013) 735 and Cousin et al., (2015). The distance of each dump pile target from ChemCam is pretty similar ($\Delta_{distances} < 12$ 736 cm), which ensures similar laser beam diameters. The determination of ICA scores in these dump piles 737 reveals that at least two different chemical components are present in the Bagnold Dunes (similarly to 738 Cousin et al., 2017). Indeed, the ICA score dispersion shows a mixing line between two end-members: the 739 first one has a felsic composition (enriched in Al, Na, Si and Ca), while the other one is depleted in these 740 elements, suggesting the presence of mafic minerals (Figure 12.d). As we observed two distinct grain 741 compositions, we can first highlight that these two groups are not covered with the same coating composition 742 (if coatings are present). As demonstrated by our laboratory experiments, the scatter of the clusters may 743 contain information about the kind of mixture (mechanical or coating) formed by the two components. We 744 first assume that the composition of the grains is independent of their size, as in our experiments. It is 745 thought to be the case for the Bagnold Dunes, although the coarser fraction of the sand appears to contain a 746 slightly higher olivine abundance (Cousin et al., 2017). We also assume that if a coating is present, the areal 747 coverage is relatively constant across all probed grains. In the present study, we demonstrated that for coated 748 grains smaller than 500 µm (and maybe more under martian conditions), grains are small enough to be 749 replaced after each laser shot. Therefore, the LIBS technique gives only access to the superficial part of the 750 soil material. Consequently, if the two chemical components of the Bagnold Dunes were present as grains 751 with coating, the two LIBS datasets (<150 µm and 150-500 µm) should have similar ICA score dispersions, 752 and all measured compositions should fall close to the coating end-member (as summarized in Figure 12.b). 753 In the case of a mechanical mixture between the two components (without coating), our study shows that an 754 increase in grain size over 125 µm leads to a transition from a small cluster of ICA scores to a mixing line 755 between the two end-members (as illustrated in Figure 12.a).

756 In the Bagnold Dunes dump samples, the increase in grain sizes between the two groups (<150 µm 757 and 150-500 µm) is also accompanied by an increase in the dispersion in the direction of the two end-758 members, and the average Na and Al values remain similar for the two populations of grain sizes (Figure 759 12.d). According to our laboratory experiments, the increase of dispersion in two directions only happens if 760 the two components are present as a mechanical mixture. This result makes sense geologically speaking, 761 because the two end-members observed are probably the mafic and felsic compounds detected by CheMin, 762 and they are most likely mechanically mixed. Moreover, the RMI context image for this target (Figure 12.c) 763 clearly shows different grain brightness from light-toned to dark-toned. Finally, these martian observations 764 are in agreement with laboratory observations regarding the scattering of ICA scores with different grain 765 sizes. Indeed, the scatter is smaller in Dump A compared to Dump B-C, which is consistent with smaller 766 grain sizes. These in situ observations illustrate the applicability of our experimental results to the analysis of 767 natural samples. 768



Figure 12: a-b) Illustration of the ICA score scatter plot expected from two chemical elements (X and Y) discriminating two theoretical compounds in similar proportion for both mechanical mixtures (a) and coatings (b), with three ranges of varying grain sizes (<150 µm, 150-500 µm and >500 µm). The assumption is made that the X and Y elements have significantly different abundances between the two materials. In the specific case of grains greater than 500 µm with a surface coating, a compositional trend with depth is expected. That means that the recorded chemistry will go from the coating composition up to the grain

776 composition with increasing shot number. c) ChemCam RMI image of the Bagnold Dunes dump pile A (from sol 1229). d) Shot-to-777 shot Na ICA scores as a function of the Al ICA scores obtained in the Bagnold Dunes field sands for 2 sieved portions: $<150 \ \mu m$ 778 corresponding to dump A (red dots), and 150-500 µm corresponding to dump B and C (blue dots). Orange and magenta squares 779 correspond respectively to average values for Dump A and Dump B-C).

780 781

4.4. Penetration depth measurement in soils

782

783 The laser penetration depth for the ChemCam instrument is estimated to be between ~ 0.3 and ~ 0.8 784 µm per shot from experiments made on indurated basaltic rocks (Wiens, et al., 2012). Similar results were 785 found on a basalt rock with a manganese varnish coating, with a laser penetration depth of ~0.3-0.4 µm per 786 shot (Lanza et al., 2015). Slightly higher laser penetration depths were observed in indurated JSC-M 787 simulants with the formation of \sim 50 µm laser pits after 5 laser shots (Chide et al., 2018). In the present study, 788 we found a similar penetration depth of the laser in our analog soil samples as the indurated basaltic rocks. 789 Indeed, we estimated the coating thickness to be between 5 and 15 µm (for 15 wt.% of Mg-sulfate deposited 790 on basaltic grains). Shot-to-shot profiles on grains larger than 500 µm show that 10 to 15 shots are necessary 791 to reach the pure substrate composition (Figure 10.b.), meaning that the sulfate coating is fully penetrated. 792 From these observations, we can derive a penetration depth of 0.3 to 1.5 µm per shot. Consequently, we 793 show that the laser depth penetration is similar between coarse-grained basaltic soils coated with magnesium 794 sulfate and indurated basaltic rocks.

795 While LIBS measurements of the bulk chemistry of fine-grained soils may be hindered if coatings 796 are present, the small penetration depth of the laser is, on the other hand, an advantage to detect the presence 797 of a coating and constrain its chemistry. A comparison between the chemical compositions provided by the 798 ChemCam and APXS instruments can also provide clues about the presence of grain coatings because of the 799 difference in probing depths between the two techniques. For some specific elements, the APXS instrument 800 can have a much higher penetration depth than a single shot with ChemCam (Campbell et al., 2009). Indeed, 801 the signal measured by the APXS is a function of the attenuation level of the excitation X-rays and of those 802 emitted by the targets. This attenuation depends on their energy and thus on the elements from which they 803 were emitted. As an example, in a basaltic matrix, and for elements with an atomic number equal to or higher 804 than iron (Z \geq 26), 90 % of the X-rays emitted by the sample come from deeper than ~89.3 μ m (Campbell et 805 al., 2009). The D_{90} value defined this depth above which 90 % of the detected X-rays are generated. The 806 APXS penetration depth for such heavy elements is consequently at least sixty times larger than the 807 ChemCam single-pulse laser penetration depth derived above. Theoretically, in Fe-rich martian basaltic fine-808 grained soils with only a few microns of iron-free sulfate coating, the iron signal should be dominated by the 809 grain contribution in the APXS measurement and thus, a high Fe content should be obtained. Conversely, the 810 signal measured by ChemCam would be dominated by the chemistry of the coating and a low Fe content 811 should be recorded. More generally, a significant divergence in iron concentration (or heavy elements other 812 than iron) between both instruments would be a good indication of the presence of coatings or alteration 813 rinds on soil grains. Such a comparison applies to a much lesser extent to low-Z elements, such as Na, Mg, 814 Al, or Si. The penetration depth of the lightest element measured by APXS, Na, approaches that of a single 815 laser shot of ChemCam (Campbell et al., 2009).

816 APXS measurements of the Rocknest sand in Gale were performed on the bulk material and a sieved 817 fraction (<150 µm) similar to that delivered to CheMin and SAM. Both bulk and sieved material show nearly 818 identical chemistry except for the Ti contribution from the observation tray in the sieved fraction (Blake et 819 al., 2013). The bulk APXS target named Portage was also analyzed by ChemCam. Previous studies have 820 shown that the composition of the fine fraction of Rocknest soil is similar to the other fine-grained fraction 821 of loose, unconsolidated materials found at Gale (Meslin et al., 2013; Cousin et al., 2015). Such fine-grained 822 material is defined as Aeolis Palus soil. Figure 13 shows the chemical abundances of the Aeolis Palus soil 823 from ChemCam measurements (blue dots), in addition to the bulk composition of the crystalline phases (red 824 squares) and amorphous component (green diamonds) estimated from mass balance calculation using 825 CheMin mineral phases and the bulk APXS chemistry (Achilles et al., 2017). All three datasets are 826 normalized to the APXS bulk abundance. K and Na elements are thought to be particularly susceptible to 827 physical matrix effects when present as a fine-grained powder, which tends to underestimate their 828 abundances. Therefore, these elements should be used with caution. The FeO_T content measured by 829 ChemCam of the Aeolis Palus soil is relatively similar to the bulk APXS abundance. Similarly, the TiO₂ 830 abundance measured by ChemCam, the second heaviest element after iron (D_{90} ~18.2 µm) also falls between 831 the crystalline and the amorphous iron estimations. This would imply that no coating is present around all 832 grains, or that a coating with a Fe and a Ti contents similar to the grains is present. This observation suggests 833 however that the amorphous component is not present as a coating, because it is estimated to have higher Fe 834 and Ti contents than the crystalline component (Achilles et al., 2017), and in this case, ChemCam should 835 "see" more iron and titanium than the bulk APXS. However, we note that the uncertainties of the ChemCam 836 measurements and of the actual Fe and Ti contents of the amorphous component derived by CheMin-APXS 837 are large (e.g., Dehouck et al., 2014). Also, in the case of incomplete coverage of the coating, the difference 838 between the ChemCam and APXS Fe and Ti values would be reduced. For other elements (except Na₂O), the 839 chemical abundances recorded by ChemCam are also intermediate between the crystalline and amorphous 840 compositions, which suggests that the amorphous component is not present at the surface of all grains but 841 rather present as a mechanical mixture. Alternatively, it is also possible that the amorphous component may 842 be present as a coating around some specific groups of soil grains, themselves mechanically mixed with 843 another population of crystalline grains. 844



845 846

Figure 13: ChemCam chemical abundances of the Aeolis Palus soil (from Lasue et al., 2018), the fine-grained fraction of Gale soil, normalized to the bulk APXS abundances of the Portage target (from O'Connell-Cooper et al., 2017). Note that APXS data were renormalized with 2 wt.% water (similarly to Lasue et al., 2018), to enable direct comparison with ChemCam data. The accuracy of ChemCam major-element compositions is estimated by calculating the root-mean-square error of prediction (RMSE) as given by Clegg et al., 2017. The amorphous component (AmC) and crystalline bulk compositions (normalized to the bulk Portage APXS target) are also represented (* from Achilles et al., 2017). For each element, the D90 values are reported, which are the depth above which 90 % of the detected X-rays are generated (from Campbell et al., 2009).

853

Finally, our work provides some insight into the detectability of the amorphous component with ChemCam. The estimated proportion of the amorphous component in the Bagnold eolian soil and the Rocknest soil is 35 ± 15 wt.% (Achilles et al., 2017). Consequently, considering the uncertainties, the smallest proportion of the amorphous component expected in these soils is ~20 wt.%. Based on our laboratory observations, we conclude that we should be able to probe and assess the chemistry of the amorphous component by ChemCam shot-to-shot analyses if it is present as a coating (for all ranges of grain size), as well as if present as a mechanical mixture (for all ranges of grain size above 125-250 μm) with a laser beam
diameter of ~425 μm. Our laboratory results pave the way for a full characterization of the detectability,
composition and physical form of the amorphous component of Gale soils with ChemCam.

864 5. Conclusion

865

863

866 The interpretation of the ChemCam soil measurements is made challenging by the complexity of the 867 physical interaction between the laser and the grains, but also by the diversity of grain sizes and mineral 868 phases found in martian soils. This study aimed to produce and analyze martian soil analogs in the laboratory 869 to better understand the effects of all these parameters. We studied two kinds of mixtures (Figure 2), each 870 with several grain size ranges: (1) mechanical mixtures of two populations of grains of distinct chemical 871 compositions, and (2) grains with a compositionally-distinct coating. Our experiments show that LIBS 872 analyses of such materials are sensitive to both the type of mixture and the grain size, which in turn allows us 873 to retrieve interesting information about the nature and composition of the sample.

874 First, for mechanical mixtures, we have shown that the scatter of shot-to-shot ICA scores provides 875 information about the grain size distribution: the larger the grain size, the larger the scatter. We also showed 876 that for mixtures of grains larger than 125 μ m, elemental compositions of the two constituents can be 877 determined by considering the extrema of the mixing line formed by the scatter of the ICA scores. 878 Conversely, for mixtures of grains smaller than 45 µm, constraining the composition of the endmembers (if 879 well mixed) is not possible, as all measurements correspond to an average of these endmembers. However, 880 if, over a large number of analyses, the proportion of these endmembers varies, they could then become 881 detectable.

882 Secondly, in the case of fine coated grains ($<500 \mu m$), our experiments show that the LIBS technique 883 only gives access to the chemistry of the coating, due to the ejection and replacement of grains between each 884 shot. Consequently, soil analyses could be biased by the chemistry of a coating, if such a coating exists and 885 covers a large fraction of the grain surfaces, and if its thickness exceeds the laser penetration depth per shot 886 (estimated here between ~0.3 to 1.5 μm). This can be either a difficulty or an opportunity, depending on 887 whether one is interested in the composition of the bulk sample or in the composition of the coating.

888 Indeed, the small penetration depth of the laser beam can be an asset to characterize the composition 889 of the grain coating. From our laboratory observations, the identification of a coating at the surface of grains 890 in soils can be achieved in three different ways. First, a significant divergence in chemical abundances 891 measured by two instruments with different sampling penetration depth (e.g., ChemCam and APXS) can 892 suggest the presence of coated grains, although the chemical differences between the coating and underlying 893 grains need to be significant to exceed the uncertainty of the measurements. Such a method was applied to 894 Rocknest soil in order to constrain the distribution of the amorphous component in martian soil. Secondly, 895 the lack of change in the scatter of ChemCam shot-to-shot ICA scores for different sieved fractions of the 896 same soil sample can also enable us to detect coatings on grains. Third, in the case of coarse coated grains 897 $(>500 \mu m)$, we have demonstrated that the presence of a coating would be detectable through the observation 898 of a monotonic trend in the shot-to-shot ICA scores, resulting from the progressive ablation of the coating 899 first, followed by the ablation of the grain itself. Indeed, grains with sizes higher than 500 µm are coarse 900 enough to remain immobile (no ejection) under the laser beam and thus behave as a consolidated material. 901 Such a trend is a clear signature that would enable us to distinguish between a mechanical mixture and 902 coated grains, although the threshold size above which grains remain immobile in the martian environment is 903 not vet fully constrained.

904 The distinct signatures of mechanical mixtures and coated grains highlighted in this work could be 905 helpful for future ChemCam studies, as well as for LIBS experiments in general. For example, we have 906 shown that the measurements performed by ChemCam on the Bagnold Dunes dump piles were consistent 907 with a mechanical mixture between a mafic component and a felsic component. Our results are also 908 promising for the detection and characterization of the amorphous component of martian soils with 909 ChemCam. Previous studies have demonstrated that the amorphous component is likely the host of the 910 hydrogen and sulfur measured in martian soils, and we have shown here the potential of these two elements 911 to be used as geochemical markers of alteration products in granular samples. However, regarding sulfur, 912 future work is needed to confirm our findings, especially in a Fe-rich matrix. This could be explored with an 913 additional set of mixtures, more representative of martian soils. For example, MGS-1 is a good simulant for 914 Rocknest soils with elevated iron abundance (Cannon et al., 2019). To assess the full effectiveness to 915 compositionally differentiate coatings and mechanical mixtures with LIBS, mixing models using predictive 916 ICA score ratios (similar to the method followed by Usui and McSween, 2006) could be realized in future 917 work with different end-member products. Future efforts should also focus on the search for shot-to-shot 918 chemical trends in the ChemCam soil dataset. Isolating the contribution of the amorphous component in 919 these measurements would allow us to better constrain its chemical composition and physical state (i.e., 920 coating or mechanical mixtures), and ultimately to better understand its origin.

- 921
- 922 Acknowledgments:
- 923

924 We are grateful to the MSL science and engineering teams who operate the rover. ChemCam 925 instrument development, operations and science support in the US were funded by the NASA Mars 926 Exploration Program. ChemCam and MSL are supported in France by the Centre National d'Etudes 927 Spatiales (CNES). All the ChemCam data used in this paper are released and can be found on the Planetary 928 Data System (https://pds-geosciences.wustl.edu/missions/msl/index.htm). Laboratory LIBS experiments 929 were conducted at Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP) in Toulouse, France. We 930 acknowledge the Agence Nationale de la Recherche (ANR) under the program ANR-16-CE31-0012 entitled 931 "Mars-PRIME" for helping collaborative efforts and support for this study. 932

- 933 References
- Achilles, C. N., Downs, R. T., Ming, D., Rampe, E., Morris, R., Treiman, A., Morrison, S., Blake, D., Vaniman, D.,
 Ewing, R., et al. (2017). Mineralogy of an active eolian sediment from the Namib dune, Gale crater, Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 122(11):2344–2361.
- 938

934

- Allen, C. C., Jager, K. M., Morris, R. V., Lindstrom, D. J., Lindstrom, M. M., and Lockwood, J. P. (1998). JSC Mars-1:
 a martian soil simulant. *Space* 98, pages 469–476.
- 941

- 946 Bandfield, J. L. (2002). Global mineral distributions on Mars. Journal of Geophysical Research: Planets, 107(E6):9–1.
- Bedford, C. C., Bridges, J. C. Schwenzer, S. P., Wiens, R. C., Rampe, E. B., Frydenvang, J., Gasda, P. J. (2019).
 Alteration trends and geochemical source region characteristics preserved in the fluviolacustrine sedimentary record of Gale crater, Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 246:234–266.
- 951

- Berger, J. A., Schmidt, M. E., Gellert, R., Campbell, J. L., King, P. L., Flemming, R. L., Ming, D. W., Clark, B. C.,
 Pradler, I., VanBommel, S. V., et al. (2016). A global Mars dust composition refined by the Alpha-Particle X-ray
 Spectrometer in Gale crater. *Geophysical Research Letters*, 43(1):67–75.
- 955
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J. F., Poulet, F., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P.,
 Forget, F., et al. (2006). Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data. *Science*, 312(5772):400–404.
- 959

<sup>Anderson, R. C., Jandura, L., Okon, A., Sunshine, D., Roumeliotis, C., Beegle, L., Hurowitz, J., Kennedy, B., Limonadi,
D., Mc- Closkey, S., et al. (2012). Collecting samples in Gale crater, Mars; an overview of the Mars Science Laboratory
sample acquisition, sample processing and handling system.</sup> *Space science reviews*, 170(1-4):57–75.

- Bish, D. L., Blake, D., Vaniman, D., Chipera, S., Morris, R., Ming, D., Treiman, A., Sarrazin, P., Morrison, S., Downs,
 R. T., et al. (2013). X-ray diffraction results from Mars Science Laboratory: Mineralogy of Rocknest at Gale crater. *Science*, 341(6153):1238932.
- 963
- Blake, D., Vaniman, D., Achilles, C., Anderson, R., Bish, D., Bristow, T., Chen, C., Chipera, S., Crisp, J., Des Marais,
 D., et al. (2012). Characterization and calibration of the CheMin mineralogical instrument on Mars Science
 Laboratory. Space Science Reviews, 170(1-4):341–399.
- 967

979

987

991

994

997

- Blake, D. F., Morris, R. V., Kocurek, G., Morrison, S., Downs, R. T., Bish, D., Ming, D., Edgett, K., Rubin, D., Goetz,
 W., et al. (2013). Curiosity at Gale crater, Mars: Characterization and analysis of the Rocknest sand shadow. *Science*,
 341(6153):1239505.
- Bridges, N. T., and Ehlmann, B. L. (2018). The Mars Science Laboratory (MSL) Bagnold dunes campaign, Phase I:
 Overview and introduction to the special issue: Bagnold dunes campaign overview. Journal of Geophysical Research:
 Planets, 123(1), 3-19.
- Brückner, J., Dreibus, G., Rieder, R., and Wänke, H. (2003). Refined data of alpha proton x-ray spectrometer analyses of
 soils and rocks at the Mars Pathfinder site: Implications for surface chemistry. *Journal of Geophysical Research: Planets*,
 108(E12).
- Cannon, K., M., Britt, D. T., Smith, T. M., Fritsche, R. F., and Batchelor, D. (2019). Mars global simulant MGS-1: A
 Rocknest-based open standard for basaltic martian regolith simulants. *Icarus*, 317, 470-478, 10.1016/j.icarus.2018.08.019
- Campbell, J., Lee, M., Jones, B., Andrushenko, S., Holmes, N., Maxwell, J., and Taylor, S. (2009). A fundamental parameters approach to calibration of the Mars Exploration Rover alpha particle x-ray spectrometer. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 114(E4).
- Campbell, J. L., Perrett, G. M., Gellert, R., Andrushenko, S. M., Boyd, N. I., Maxwell, J. A., King, P. L., and Schofield,
 C. D. (2012). Calibration of the Mars Science Laboratory alpha particle x-ray spectrometer. *Space Science Reviews*,
 170(1-4):319–340.
- Cardoso, J.-F. and Souloumiac, A. (1993). Blind beamforming for non-gaussian signals. In *IEE proceedings F (radar and signal processing)*, volume 140, pages 362–370. IET.
- Cardoso, J.-F. (1997). Infomax and maximum likelihood for blind source separation. *IEEE Signal processing letters*,
 4(4):112–114.
- Certini, G., Karunatillake, S., Zhao, Y., Meslin, P.-Y., Cousin, A., Hood, D. R., and Scalenghe, R. (2020).
 Disambiguating the soils of Mars. *Planetary and Space Science*, 186, 104922. 10.1016/j.pss.2020.104922
- 1001 Chide, B., Maurice, S., Murdoch, N., Lasue, J., Bousquet, B., Jacob, X., Cousin, A., Forni, O., Gasnault, O., Meslin, P.1002 Y., et al. (2019). Listening to laser sparks: a link between laser-induced breakdown spectroscopy, acoustic
 1003 measurements and crater morphology. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 153:50–60.
- Christensen, P. R., Bandfield, J. L., Smith, M. D., Hamilton, V. E., and Clark, R. N. (2000). Identification of a basaltic component on the martian surface from thermal emission spectrometer data. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 105(E4):9609–9621.
- 1008
- Clark, B. C., Baird, A., Rose, H. J., Toulmin, P., Christian, R. P., Kelliher, W. C., Castro, A. J., Rowe, C. D., Keil, K.,
 and Huss, G. R. (1977). The Viking x-ray fluorescence experiment: Analytical methods and early results. *Journal of Geophysical Research*, 82(28):4577–4594.
- 1012
- 1013 Clark, B. C. (1993). Geochemical compnents in martian soil. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 57(19):4575–4581.

- Clegg, S. M., Sklute, E., Dyar, M. D., Barefield, J. E., and Wiens, R. C. (2009). Multivariate analysis of remote laserinduced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques.
 Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 64(1):79–88.
- 1018
- 1019 Clegg, S. M., Wiens, R. C., Anderson, R., Forni, O., Frydenvang, J., Lasue, J., Cousin, A., Payre, V., Boucher, T.,
 1020 Dyar, M. D., et al. (2017). Recalibration of the Mars Science Laboratory ChemCam instrument with an expanded
 1021 geochemical database. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 129:64–85.
- Clegg, S., Anderson, R., Rapin, W., Ehlmann, B., Anderson, D., Thomas, N., Gasda, P., Frydenvang, J., Forni, O.,
 Newsom, H., et al. (2018). ChemCam sulfur quantitative analysis and interpretation. *Lunar and Planetary Science Conference*, volume 49.
- 1026
- 1027 Clegg, S., Anderson, R., Rapin, W., Ehlmann, B., Anderson, D., Thomas, N., Gasda, P., Frydenvang, J., Forni, O.,
 1028 Newsom, H., et al. (2019). ChemCam sulfur quantitative analysis of the Askival altered feldspathic cumulate target,
 1029 gale crater, mars. *Lunar and Planetary Science Conference*, volume 50.
- 1031 Colao, F., Fantoni, R., Lazic, V., and Paolini, A. (2004). LIBS application for analyses of martian crust analogues: search
 1032 for the optimal experimental parameters in air and CO₂ atmosphere. *Applied Physics A*, 79(1):143–152.
- Cousin, A., Meslin, P., Wiens, R., Rapin, W., Mangold, N., Fabre, C., Gasnault, O., Forni, O., Tokar, R., Ollila, A., et al. (2015). Compositions of coarse and fine particles in martian soils at Gale: A window into the production of soils. *Icarus*, 249:22–42.
- 1038 Cousin, A., Dehouck, E., Meslin, P.-Y., Forni, O., Williams, A. J., Stein, N., Gasnault, O., Bridges, N., Ehlmann, B.,
 1039 Schröder, S., et al. (2017). Geochemistry of the Bagnold dune field as observed by ChemCam and comparison with other
 1040 aeolian deposits at Gale crater. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 122(10):2144–2162.
- 1042 Dehouck, E., McLennan, S. M., Meslin, P.-Y., and Cousin, A. (2014). Constraints on abundance, composition, and 1043 nature of x-ray amorphous components of soils and rocks at Gale crater, Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 1044 119(12):2640–2657.
- 1046 Dehouck, E., David, G., Meslin, P.-Y., Cousin, A., Gasnault, O., Forni, O., Maurice, O., and Wiens, R. C. (2018).
 1047 Independent characterization of the Amorphous Component of martian soils using ChemCam LIBS data. In *Lunar* 1048 and Planetary Science Conference, volume 49.
- 1049

- Edgett, K., Yingst, R., et al. (2013). Curiosity's Mars hand lens imager (Mahli): Sol 0–179 activities, observations, range
 and scale characterization. *European Planetary Science Congress*, volume 8, EPSC2013–246.
- 1053 Effenberger, J. A. and Scott, R. J. (2010). Effect of atmospheric conditions on LIBS spectra. *Sensors*, 10(E5):4907–4925. 1054
- Ehlmann, B., and Edwards. C. S. (2014). Mineralogy of the Martian surface. Annual Review of Earth and Planetary
 Sciences, 42:291–315.
- 1057
- Ehlmann, B., Edgett, K., Sutter, B., Achilles, C., Litvak, M., Lapotre, M., Sullivan, R., Fraeman, A., Arvidson, R.,
 Blake, D., et al. (2017). Chemistry, mineralogy, and grain properties at Namib and high dunes, Bagnold dune field,
 Gale crater, Mars: A synthesis of Curiosity rover observations. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 122(12):2510–
 2543.
- 1062
- Evans, D. L. and Adams, J. B. (1979). Comparison of Viking lander multispectral images and laboratory reflectance
 spectra of terrestrial samples. In *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, 10, 1829–1834.
- 1065

- Foley, C. N., Economou, T., and Claylon, R. N. (2003). Final chemical results from the Mars Pathfinder alpha proton xray spectrometer: Mars exploration rover mission and landing sites. *Journal of geophysical research*, 108(E12):ROV37-1.
- Forni, O., Maurice, S., Gasnault, O., Wiens, R. C., Cousin, A., Clegg, S. M., Sirven, J.-B., and Lasue, J. (2013).
 Independent component analysis classification of laser-induced breakdown spectroscopy spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 86:31–41.
- 1073

- Fraeman, A. A., Ehlmann, B. L., Arvidson, R. E., Edwards, C. C., Grotzinger, J. P., Milliken, R. E., Quinn, D. P., and
 Rice, M. S. (2016). The stratigraphy and evolution of lower Mount Sharp from spectral, morphological, and
 thermophysical orbital data sets. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 121, 1713-1736. 10.1002/2016/JE005095
- Gabriel, T., Hardgrove, C., Czarnecki, S., Rampe, E., Rapin, W., Achilles, C., et al. (2018). Water abundance of dunes
 in Gale crater, Mars, from active neutron experiments and implications for amorphous phases. *Geophysical Research Letters*, 45(23), 12,766-12,775. 10.1029/2018GL079045.
- 1081

1088

1092

1095

1103

1111

1113

- Gasnault, O., Taylor, G. J., Karanatillake, S., Dohm, J., Horton, N., Forni, O., Pinet, P., and Boynton, W. (2010).
 Quantitative geochemical mapping of martian elemental provinces. *Icarus*, 307(1):226–247.
- Gellert, R., Rieder, R., Anderson, R., Brückner, J., Clark, B., Dreibus, G., Economou, T., Klingelhöfer, G., Lugmair,
 G., Ming, D., et al. (2004). Chemistry of rocks and soils in Gusev crater from the alpha particle x-ray spectrometer. *Science*, 305(5685):829–832.
- Gendrin, A., Mangold, N., Bibring, J.-P., Langevin, Y., Gondet, B., Poulet, F., Bonello, G., Quantin, C., Mustard, J.,
 Arvidson, R., et al. (2005). Sulfates in martian layered terrains: the OMEGA/Mars Express view. Science,
 307(5715):1587–1591.
- Graff, T., Morris, R., Clegg, S., Wiens, R., and Anderson, R. (2011). Dust removal on mars using laser-induced
 breakdown spectroscopy. *Lunar and Planetary Science Conference*, 42.
- Grotzinger, J. P., Crisp, J., Vasavada, A. R., Anderson, R. C., Baker, C. J., Barry, R., Blake, D. F., Conrad, P., Edgett, K.
 S., Ferdowski, B., et al. (2012). Mars Science Laboratory mission and science investigation. *Space science reviews*, 170(1-4):5–56.
- Harmon, R. S., Russo, R. E., and Hark, R. R. (2013). Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for
 geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,
 87:11–26.
- Hill, E., Mellin, M., Deane, B., Liu, Y., and Taylor, A. (2007). Apollo sample 70051 and high- and low- lunar soil simulants MLS-1A and JSC-1A: Implications for future lunar exploration. *Journal of Geophysical Research: Planets.* 112(E2). 10.1029/2006JE002767
- Hood, D., Karunatillake, S., Gasnault, O., Williams, A., Dutrow, B., Ojha, L., Kobs, S., Kim, K., Heldmann, L., and
 Fralick, C. (2019). Contrasting regional soil alteration across the topographic dichotomy of Mars. *Geophysical Research Letters*, 46(23): 13668-13677. 10.1029/2019GL084483
- 1112 King, P. L and McLennan, S., M. (2010). Sulfur on Mars. Elements, 6(2): 107-112. 10.2113/gselements.6.2.107
- Klingelhöfer, G., Morris, R. V., Bernhardt, B., Schröder, C., Rodionov, D. S., De Souza, P., Yen, A., Gellert, R.,
 Evlanov, E., Zubkov, B., et al. (2004). Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Maössbuer
 spectrometer. *Science*, 306(5702):1740–1745.
- Knight, A. K., Scherbarth, N. L., Cremers, D. A., and Ferris, M. J. (2000). Characterization of laser-induced breakdown
 spectroscopy (LIBS) for application to space exploration. *Applied Spectroscopy*, 54(3):331–340.

- Kurniawan, K. H., Tjia, M. O., and Kagawa, K. (2014). Review of laser-induced plasma, its mechanism, and application
 to quantitative analysis of hydrogen and deuterium. *Applied Spectroscopy Reviews*, 49(5):323–434.
- Kounave, S. P., Hecht, M. H., Kapit, J., Quinn, R. C., Catling, D. C., Clark, B. C., et al. (2010). Soluble sulfate in the
 martian soil at the Phoenix landing site. *Geophysical Research Letters*, 37(9). 10.1029/2010GL042613
- Langevin, Y., Poulet, F., Bibring, J. P., and Gondet, B, (2005). Sulfates in the north polar region of Mars detected by
 OMEGA/Mars Express. *Science*, 307(5715): 1584-1586.
- 1129
- Lanza, N. L., Clegg, S. M., Wiens, R. C., McInroy, R. E., Newsom, H. E., and Deans, M. D. (2012). Examining natural rock varnish and weathering rinds with laser-induced breakdown spectroscopy for application to ChemCam on Mars. *Applied Optics*, 51(7): B74–B82.
- 1133

- Lanza, N. L., Ollila, A. M., Cousin, A., Wiens, R. C., Clegg, S., Mangold, N., Bridges, N., Cooper, D., Schmidt, M.,
 Berger, J., et al. (2015). Understanding the signature of rock coatings in laser-induced breakdown spectroscopy data. *Icarus*, 249:62–73.
- Lapotre, M. G., Ehlmann, B. L., Minson, S. E., Arvidson, R. E., Ayoub, F., Fraeman, A. A., et al. (2017). Compositional variations in sands of the Bagnold Dunes, Gale crater, Mars, from visible-shortwave infrared spectroscopy and comparison with ground truth from the Curiosity rover. *Journal of Geophysical Research: Planets.* 122(12), 2486-2509.
- Lasue, J., Wiens, R., Clegg, S., Vaniman, D., Joy, K., Humphries, S., Mezzacappa, A., Melikechi, N., McInroy, R., and
 Bender, S. (2012). Remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for lunar exploration. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 117(E1).
- Lasue, J., Cousin, A., Meslin, P.-Y., Mangold, N., Wiens, R. C., Berger, G., Dehouck, E., Forni, O., Goetz, W.,
 Gasnault, O., et al. (2018). Martian eolian dust probed by ChemCam. *Geophysical Research Letters*, 45(20):10–968.
- Le Deit, L., Mangold, N., Forni, O., Cousin, A., Lasue, J., Schröder, S., Wiens, R. C., Summer, D., Fabre, C., Stack, K.
 M., et al. (2016). The potassic sedimentary rocks in Gale crater, Mars, as seen by ChemCam on board Curiosity. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 121(5):784–804.
- Leshin, L., Mahaffy, P., Webster, C., Cabane, M., Coll, P., Conrad, P., Archer, P., Atreya, S., Brunner, A., Buch, A., et al. (2013). Volatile, isotope, and organic analysis of martian fines with the Mars Curiosity rover. *Science*, 341(6153):1238937.
- Mahaffy, P. R., Webster, C. R., Cabane, M., Conrad, P. G., Coll, P., Atreya, S. K., Arvey, R., Barciniak, M., Benna, M.,
 Bleacher, L., et al. (2012). The sample analysis at Mars investigation and instrument suite. *Space Science Reviews*,
 1159 170(1-4):401–478.
- Mangold, N., Poulet, F., Mustard, J., Bibring, J.-P., Gondet, B., Langevin, Y., Ansan, V., Masson, P., Fassett, C., Head
 III, J., et al. (2007). Mineralogy of the Nili Fossae region with OMEGA/Mars Express data: 2. aqueous alteration of the
 crust. Journal of Geophysical Research: Planets, 112(E8).
- 1164

1160

- Maurice, S., Wiens, R., Saccoccio, M., Barraclough, B., Gasnault, O., Forni, O., Mangold, N., Baratoux, D., Bender, S.,
 Berger, G., et al. (2012). The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: Science
 objectives and mast unit description. *Space science reviews*, 170(1-4):95–166.
- 1168
- McCanta, M., Dobosh, P., Dyar, M., and Newsom, H. (2013). Testing the veracity of LIBS analyses on Mars using the
 libssim program. *Planetary and Space Science*, 81:48–54.
- 1171

1120

1123

- 1172 McGlynn, I, O., Fedo, C. M., and McSween, H. Y. (2012). Soil mineralogy at the Mars Exploration Rover landing sites: 1173 an assessment of the competing roles of physical sorting and chemical weathering. Journal of Geophysical Research, 1174 117(E1].10.1029/2011JE003861.
- 1176 McKay, D. S., Carter, J. L., Boles, W. W., Allen, C. C., and Allton, J. H. (1994). JSC-1: A new lunar soil simulant. 1177 Engineering, construction, and operations in space IV, 2:857–866.
- 1179 McSween, H. Y., McGlynn, I. O., Rogers, A., D. (2010). Determining the modal mineralogy of Martian soils. Journal of 1180 Geophysical Research, 115. 10.1029/2010JE003582. 1181
- 1182 McSween, H. Y., Arvidson, R. E., Bell, J., Blaney, D., Cabrol, N. A., Christensen, P. R., Clark, B. C., Crisp, J., 1183 Crumpler, L. S., Des Marais, D., et al. (2004). Basaltic rocks analyzed by the Spirit rover in Gusev crater. Science, 1184 305(5685):842-845.
- 1185

1178

1191

1194

1199

1203

1211

1215

- 1186 Meslin, P.-Y., Gasnault, O., Forni, O., Schröder, S., Cousin, A., Berger, G., Clegg, S., Lasue, J., Maurice, S., Sautter, V., 1187 et al. (2013). Soil diversity and hydration as observed by ChemCam at Gale crater, Mars. Science, 341(6153):1238670. 1188
- 1189 Milliken, R. E., Swayze, G. A., Arvidson, R. E., Bishop, J. L., Clark, R. N., Ehlmann, B. L., Green, R. O., Grotzinger, J. 1190 P., Morris, R., Murchie, S. L., et al. (2008). Opaline silica in young deposits on Mars. Geology, 36(11):847-850.
- 1192 Milliken, R., Grotzinger, J., P and Thomson, B. (2010). Paleoclimate of Mars as captured by the stratigraphic record in 1193 Gale crater. Geophysical Research Letters. 37(4). 10.1029/2009GL041870.
- 1195 Morris, R. V., Golden, D., Bell III, J. F., Shelfer, T. D., Scheinost, A. C., Hinman, N. W., Furniss, G., Mertzman, S. 1196 A., Bishop, J. L., Ming, D. W., et al. (2000). Mineralogy, composition, and alteration of Mars Pathfinder rocks and 1197 soils: Evidence from multispectral, elemental, and magnetic data on terrestrial analogue, SNC meteorite, and Pathfinder 1198 samples. Journal of Geophysical Research: Planets, 105(E1):1757-1817.
- 1200 Morris, R. V., Ming, D. W., Vaniman, D., Bish, D., Chipera, S., Downs, R., Gellert, R., Treiman, A., Yen, A., et al. 1201 (2013). The amorphous component in martian basaltic soil in global perspective from MSL and MER missions. 44th 1202 Lunar and Planetary Science Conference. #1653
- 1204 Morrison, S. M., Downs, R. T., Blake, D. F., Vaniman, D. T., Ming, D. W., Hazen, R. M., et al. (2018). Crystal 1205 chemistry of martian minerals from Bradbury landing through Naukluft Plateau, Gale crater, Mars. American 1206 Mineralogist, 103(6), 857-871. 1207
- Mustard, J. F., Murchie, S. L., Pelkey, S., Ehlmann, B., Milliken, R., Grant, J. A., Bibring, J.-P., Poulet, F., Bishop, J., 1208 1209 Dobrea, E. N., et al. (2008). Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM 1210 instrument. Nature, 454(7202):305-309.
- 1212 Nachon, M., Clegg, S., Mangold, N., Schröder, S., Kah, L., Dromart, G., Ollila, A., Johnson, J., Oehler, D., Bridges, J., et 1213 al. (2014). Calcium sulfate veins characterized by ChemCam/Curiosity at Gale crater, Mars. Journal of Geophysical 1214 Research: Planets, 119(9):1991-2016.
- 1216 Newsom, H. E., Crumpler, L. S., Reedy, R. C., Petersen, M. T., Newsom, G. S., et al. (2007). Geochemistry of martian soil 1217 and bedrock mantled and less mantled terrains with gamma-ray data from Mars Odyssey. Journal of Geophysical 1218 Research: Planets, 112(3).
- 1220 O'Connell-Cooper, C., Spray, J., Thompson, L., Gellert, R., Berger, J., Boyd, N., Desouza, E., Perrett, G., Schmidt, M., 1221 and VanBommel, S. (2017). APXS-derived chemistry of the Bagnold Dune sands: Comparisons with Gale crater soils 1222 and the global martian average. Journal of Geophysical Research: Planets, 122(12):2623-2643.
- 1223
- 1224 Ohja, L., Lewis, K., Karunatillake, S., and Schmidt, M. (2018). The Medusae Fossae formation as the single largest 1225 source of dust on Mars. Nature Communications, 9, 2867. 10.1038/s41467-018-05291-5
- 1226

- Pinet, P., and Chevrel, S. (1990). Spectral identification of geological units on the surface of Mars related to the
 presence of silicates from earthbased near-infraerd telescopic CDD imaging. *Journal of Geophysical Research: Planetss*, 95:14435–14446.
- Poulet, F., Bibring, J.-P., Mustard, J., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y., Arvidson, R., Gondet, B., and Gomez,
 C. (2005). Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature*, 438(7068):623–627.
- Poulet, F., Gomez, C., Bibring, J.-P., Langevin, Y., Gondet, B., Pinet, P., Belluci, G., and Mustard, J. (2007). Martian
 surface mineralogy from observatoire pour la min´eralogie, l'eau, les glaces et l'activit´e on board the Mars Express
 spacecraft (OMEGA/MEX): Global mineral maps. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 112(E8).
- Rampe, E., Morris, R., Ruff, S., Horgan, B., Dehouck, E., Achilles, C., Ming, D., Bish, D., and Chipera, S. (2014).
 Amorphous phases on the surface of Mars. *International Conference on Mars*, volume 8.
- 1240

1230

1233

- Rampe, E., Lapotre, M. G. A., Bristow, T. F., Arvidson, R. E., Morris, R. V., Achilles, C. N., et al. (2018). Sand minerology within the Bagnold Dunes, Gale crater, as observed in situ and from orbit. *Geophysical Research Letters*, 45, 10.1029/2018GL079073
- 1245 Rapin, W. (2016). Hydratation de la surface de Mars à partir des données du rover Curiosity. *PhD thesis*, Toulouse 3.
- Rapin, W., Bousquet, B., Lasue, J., Meslin, P.-Y., Lacour, J.-L., Fabre, C., Wiens, R., Frydenvang, J., Dehouck, E., Maurice, S., et al. (2017a). Roughness effects on the hydrogen signal in laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 137:13–22.
- Rapin, W., Meslin, P.-Y., Maurice, S., Wiens, R. C., Laporte, D., Chauvir´e, B., Gasnault, O., Schröder, S., Beck, P.,
 Bender, S., et al. (2017b). Quantification of water content by laser-induced breakdown spectroscopy on Mars. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 130:82–100.
- Rapin, W., Ehlmann, B., Dromart, G., Schieber, J., Thomas, N., Fischer, W., Fox, V., Stein, N., Nachon, M., Clark, B.,
 et al. (2019). An interval of high salinity in ancient Gale crater lake on Mars. *Nature Geoscience*, 12(11):889–895.
- Rivera-Hern´andez, F., Sumner, D. Y., Mangold, N., Stack, K. M., Forni, O., Newsom, H., Williams, A., Nachon, M.,
 l'Haridon, J., Gasnault, O., et al. (2019). Using ChemCam libs data to constrain grain size in rocks on Mars: Proof of
 concept and application to rocks at Yellowknife Bay and Pahrump Hills, Gale crater. *Icarus*, 321:82–98.
- Sautter, V., Fabre, C., Forni, O., Toplis, M., Cousin, A., Ollila, A., Meslin, P., Maurice, S., Wiens, R., Baratoux, D., et
 al. (2014). Igneous mineralogy at Bradbury rise: The first ChemCam campaign at Gale crater. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 119(1):30–46.
- Schröder, S., Meslin, P.-Y., Gasnault, O., Maurice, S., Cousin, A., Wiens, R., Rapin, W., Dyar, M., Mangold, N., Forni,
 O., et al. (2015). Hydrogen detection with ChemCam at Gale crater. *Icarus*, 249:43–61.
- 1269 Singer, R. B. (1985). Spectroscopic observation of Mars. Advances in Space Research, 5(8):59-68.
- Soderblom, L. A., Anderson, R. C., Arvidson, R. E., Bell, R. E., Cabrol, N. A., Calvin, W., Christensen, P. R., Clark, B.
 C., Economou, T., Ehlmann, B. L., et al. (2004). Soils of Eagle.crater and Meridiani Planum at the Opportunity rover
 landing site. *Science*, 306(5702):1723–1726.
- 1274

1265

1268

- Squyres, S. W., Arvidson, R. E., Ruff, S., Gellert, R., Morris, R., Ming, D., Crumpler, L., Farmer, J., Des Marais, D.,
 Yen, A., et al. (2008). Detection of silica-rich deposits on Mars. *Science*, 320(5879):1063–1067.
- 1277
- Sutter, B., Mcadam, A. C., Mahaffy, P. R., Ming, D. W., Edgett, K. S., Rampe, E. B., Eigenbrode, J. L., Franz, H. B.,
 Freissinet, C., Grotzinger, J. P., et al. (2017). Evolved gas analyses of sedimentary rocks and eolian sediment in Gale
- 1280 crater, Mars: Results of the Curiosity rover's Sample Analysis at Mars instrument from Yellowknife Bay to the
 1281 Namib dune. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 122(12):2574–2609.
- 1282

1285

- Taylor S. R. and McLennan, S. (2009). Planetary crusts: their composition, origin and evolution, *Cambridge Planetary Science*, 10, Cambridge University Press.
- Usui, T. and McSween, H, Y. (2007). Geochemistry of 4 Vest based on HED meteorites: Prospective study for
 interpretation of gamma ray and neutron spectra for the Dawn mission. *Meteoritics and Planetary Science*, 42, 255269.
- Wang, A., Haskin, L. A., Squyres, S. W., Jolliff, B. L., Crumpler, L., Gellert, R., et al. (2006). Sulfate deposition in subsurface regolith in Gusev crater, Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*. 111(E2).
 10.1029/2005JE002513
- 1293
- Wiens, R. C., Maurice, S., Barraclough, B., Saccoccio, M., Barkley, W. C., Bell, J. F., Bender, S., Bernardin, J., Blaney,
 D., Blank, J., et al. (2012). The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: Body unit
 and combined system tests. *Space science reviews*, 170(1-4):167–227.
- Wiens, R., Maurice, S., Lasue, J., Forni, O., Anderson, R., Clegg, S., Bender, S., Blaney, D., Barraclough, B., Cousin,
 A., et al. (2013). Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown
 spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 82:1–
 27.
- Yen, A. S., Gellert, R., Schröder, C., Morris, R. V., Bell, J. F., Knudson, A. T., Clark, B. C., Ming, D. W., Crisp, J. A.,
 Arvidson, R. E., et al. (2005). An integrated view of the chemistry and mineralogy of martian soils. *Nature*,
 436(7047):49–54.
- 1306

1302

Yen, A. S., Mittlefehldt, D. W., McLennan, S. M., Gellert, R., Bell, J. F., McSween, H. Y., Ming, D. W., McCoy, T. J.,
 Morris, R. V., Golombek, M., et al. (2006). Nickel on Mars: Constraining on meteoritic material at the surface. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 111(12). 10.1029/2006JE002797

Exploration des environn de Mars avec l'instrumen caractérisation des phases d'al processus de formation dans les

Les conditions paléo-environnementales de accessibles à travers les enregistrements plus particulièrement via les minéraux d' Ces phases secondaires peuvent constitue géochimiques des conditions durant l'alt ment ChemCam, à bord du rover Mars Sciene est le premier instrument de spectroscop laser déployé à la surface de Mars. Il o actériser la géochimie des roches du cr d'analyse submillimétrique. Ce travail d actérisation des phases d'altération ains ables de leur formation dans les sols et Gale. L'approche utilisée combine des exp une réplique de ChemCam ainsi que l'inte l'instrument de vol.

Ces études ont permis de tester la capac des argiles dans les roches sédimentaires nostique de ces phases. Elles ont égaleme les paramètres influençant la mesure LIBS laires, ainsi qu'à montrer que les sulfa pourraient être des phases majeures dans sponsables de leur hydratation. Par aill proposé une nouvelle quantification du fe Cam, qui a permis d'étudier une structure lière de Gale. Cette dernière est associ trale d'hématite depuis l'orbite. L'étude terrain a permis de mieux appréhender sor en mettant en évidence une mobilité de genèse, en lien avec des processus d'oxy indiquent que les sédiments de Gale ont post-dépôt complexe, impliquant probablen aqueux aux propriétés différentes.

> Gaël David - 2020 Thèse de l'université de Toulous sous la direction de Agnès Cousi

Le numero i mondial du mémoires