



Caractérisation des processus d'altération à la surface de Mars primitive par approche expérimentale et télédétection

Erwin Dehouck

► **To cite this version:**

Erwin Dehouck. Caractérisation des processus d'altération à la surface de Mars primitive par approche expérimentale et télédétection. Planétologie. Université de Nantes, 2012. Français. <tel-00774415>

HAL Id: tel-00774415

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00774415>

Submitted on 14 Jan 2013

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

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

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR, GÉOSCIENCES, ARCHITECTURE

Année 2012

Caractérisation des processus d'altération
à la surface de Mars primitive par approche
expérimentale et télédétection

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers
Spécialité : Planétologie

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Erwin DEHOUCK

Le vendredi 23 novembre 2012, devant le jury ci-dessous

Président	M. Éric HUMLER, <i>professeur</i> , Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes
Rapporteurs	Mme Sabine PETIT, <i>directrice de recherche</i> , IC2MP, Université de Poitiers M. Richard LÉVEILLÉ, <i>chercheur</i> , Agence Spatiale Canadienne
Examineurs	M. Sylvestre MAURICE, <i>astronome</i> , IRAP, Observatoire Midi-Pyrénées M. François POULET, <i>astronome</i> , Institut d'Astrophysique Spatiale
Directeur de thèse	M. Nicolas MANGOLD, <i>directeur de recherche</i> , Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes
Co-encadrant de thèse	Mme Anne GAUDIN, <i>maître de conférences</i> , Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR, GÉOSCIENCES, ARCHITECTURE

Année 2012

Caractérisation des processus d'altération à la surface de Mars primitive par approche expérimentale et télédétection

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers

Spécialité : Planétologie

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Erwin DEHOUCK

Le vendredi 23 novembre 2012, devant le jury ci-dessous

Président	M. Éric HUMLER, <i>professeur</i> , Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes
Rapporteurs	Mme Sabine PETIT, <i>directrice de recherche</i> , IC2MP, Université de Poitiers M. Richard LÉVEILLÉ, <i>chercheur</i> , Agence Spatiale Canadienne
Examineurs	M. Sylvestre MAURICE, <i>astronome</i> , IRAP, Observatoire Midi-Pyrénées M. François POULET, <i>astronome</i> , Institut d'Astrophysique Spatiale
Directeur de thèse	M. Nicolas MANGOLD, <i>directeur de recherche</i> , Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes
Co-encadrant de thèse	Mme Anne GAUDIN, <i>maître de conférences</i> , Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes

Remerciements

Un doctorat, ça n'est pas un « long fleuve tranquille » ! D'un côté, on est encore un « petit étudiant », avec des tas de choses à apprendre ; de l'autre, il nous faut commencer à écrire (et à défendre) des articles comme un scientifique aguerri. En première année, on ne sait pas trop ce que l'on doit faire ; en troisième, on cherche désespérément le temps de faire tout ce que l'on a prévu. Bref, il faut s'adapter très vite, et ça n'est pas toujours simple. Heureusement, on n'est pas tout seul dans cette grande aventure et il est bien normal une fois tout cela terminé de prendre le temps de remercier tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin. Je me lance donc, en espérant oublier le moins de monde possible !

Mes premiers remerciements vont évidemment à mes deux encadrants, Nicolas Mangold et Anne Gaudin, alias « Monsieur Mars » et « Madame Altération », un duo qui allait de soi pour diriger une thèse comme la mienne. Merci à Nicolas, d'abord, de m'avoir fait confiance dès le M1, lorsqu'il a encadré mon premier stage de recherche en planéto'. À l'époque, c'était au bâtiment 509, à Orsay ! Puis il y a eu le M2 et la thèse à Nantes. Merci de m'avoir permis de voyager pour plusieurs conférences internationales ou encore de m'avoir transmis le « virus » de l'Islande (celui de Mars, je l'avais déjà !). Merci à Anne pour tout ce qu'elle m'a appris sur les argiles et sur les techniques analytiques, en particulier la DRX et le MEB. Merci également pour les longues discussions que l'on a pu avoir, souvent scientifiques au départ et un peu moins à la fin ! Merci à tous les deux d'avoir été disponibles lorsque j'avais besoin de faire le point sur mes travaux et de ne jamais avoir oublié la dimension « psychologique » d'une thèse dans les moments plus difficiles.

Ensuite, je tiens à remercier l'ensemble de mon jury de soutenance : Éric Humler, par ailleurs directeur du LPGN, qui a accepté de le présider ; Sabine Petit et Richard Léveillé, qui ont pris la peine de lire l'intégralité de mon manuscrit, comme cela s'est senti lors des intéressantes discussions que nous avons eu après mon exposé ; François Poulet et Sylvestre Maurice, qui ont également apporté beaucoup à la séance de questions-réponses. Merci enfin

aux deux membres invités : Bernd Grambow, qui a montré un grand intérêt pour mon travail, et Vincent Chevrier, très impliqué dans ma thèse depuis le début (et même un peu avant, j'y reviens ci-dessous). Cela a été un réel plaisir de pouvoir réunir un jury aussi riche et diversifié, encore merci à tous !

Je remercie chaleureusement Vincent Chevrier et ses collègues du CEREGE, Pierre-Étienne Mathé et Pierre Rochette, qui m'ont accueilli quelques jours à Aix-en-Provence en septembre 2009 (ma thèse n'avait pas encore officiellement commencé !) et surtout qui m'ont permis de travailler sur les échantillons de l'expérience qu'ils avaient mis en place et suivi durant quatre ans. Je remercie également Daniel Borschneck pour son aide et ses explications lors des analyses DRX réalisées au CEREGE, alors que je découvrais tout juste la méthode.

Pour rester dans le sud de la France, je souhaite également remercier l'équipe de microscopistes du CiNaM, à Marseille, et plus particulièrement Olivier Grauby et Damien Chaudanson, pour leur chaleureux accueil et leurs précieux conseils lors des analyses MET que j'ai réalisées là-bas en mai 2012.

Plus près du LPGN, je remercie toutes les personnes de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel qui m'ont apporté leur aide et donné accès à leurs instruments d'analyse tout au long de ces trois ans : Pierre-Emmanuel Petit, pour la DRX ; Nicolas Stéphant et Stéphane Grolleau, pour le MEB ; Luc Lajaunie, qui m'a appris à utiliser un MET ; et enfin Philippe Leone et Michel Suchaud, pour la spectrométrie Mössbauer.

Merci à Guillaume Blain, Francis Crumière et Massoud Fattahi-Vanani, du laboratoire Subatech (sur le site de l'École des Mines de Nantes), qui m'ont consacré du temps pour les analyses par chromatographie en phase gazeuse.

Pour terminer avec les collaborateurs extérieurs, je tiens à remercier chaleureusement Alexandre Dauzères, de l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire), pour son implication enthousiaste dans la modélisation de l'altération de l'olivine, ainsi que pour les analyses ATG et CIT réalisées par son intermédiaire.

Tout au long de ma thèse, j'ai évidemment bénéficié du savoir-faire et de l'expérience de nombreuses personnes au sein-même du LPGN. Je remercie notamment Erwan Le Menn, qui a conçu le dispositif expérimental pour l'altération sous dioxyde de carbone, mais qui m'a aussi beaucoup aidé pour la spectrométrie proche-infrarouge au FTIR et qui m'a donné tellement d'autres coups de main que je ne me souviens pas de tout ! Puisque j'évoque la spectrométrie proche-infrarouge, j'en profite pour remercier Véronique Carrère, pour m'avoir expliqué l'utilisation (et le rangement !) de l'ASD ainsi que pour ses conseils lors de la rédaction de la partie consacrée à cette technique dans le présent manuscrit. Merci à Patrick Launeau et Manuel Giraud pour m'avoir initié à l'acquisition d'images avec la caméra hyperspectrale. Enfin, merci à Stéphane Le Mouélic et Marion Massé, qui m'avaient appris les bases de la spectro' lorsque j'étais en M2.

J'ai aussi été aidé par de nombreuses personnes dans mes difficiles recherches d'échantillons à altérer expérimentalement. Il faut dire que j'étais exigeant : je voulais une

roche bien fraîche, la plus proche possible d'un basalte martien, et le tout en quantité importante ! Merci à Guy Cornen, Patrick Launeau, Christophe Monnier, Christèle Guivel, Antoine Bézos, Éric Humler et Jean-Pierre Lorand pour les nombreuses discussions sur ce sujet et pour les échantillons qu'ils m'ont confié. Merci aussi à Hervé Loyen et Laurent Lenta pour tous leurs coups de main lorsqu'il a fallu scier, nettoyer, sécher, abraser, polir ou encore faire des lames minces avec ces échantillons.

Merci à Mélanie Ségard, Carole La et Erwan Le Menn pour m'avoir appris les règles de base à suivre dans une salle de chimie et m'avoir toujours aidé à trouver le bon matériel ou les bons produits lorsque j'avais des manipulations à réaliser. Merci à Carole La, Christèle Guivel et Antoine Bézos pour avoir tenté avec moi la mesure du rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} de mes olivines altérées par spectrophotométrie.

Parmi les permanents du laboratoire, je voudrais aussi remercier en vrac : Benjamin Rondeau, qui m'a éclairé sur les différentes formes de la silice ; Benoît Langlais, notamment pour la discussion sur les minéraux magnétiques de la croûte martienne ; Olivier Bourgeois, Stéphane Pochat, Daniel Mège et Véronique Ansan, qui ont pour points communs d'être des « Martiens » et de m'avoir beaucoup conseillé pour les enseignements que j'ai eu à donner ; Éric Bœuf, toujours là lorsqu'un problème informatique se présentait ; Marie-Claire Bréhier et Stéphanie Beaunay pour la gestion des déplacements en France et à l'étranger. Je termine par un merci général à l'ensemble des permanents pour la bonne ambiance qui règne dans ce labo'. Pourvu que ça dure !

Enfin, il me reste à remercier tous ceux qui n'ont pas forcément contribué directement à l'élaboration de ce manuscrit mais sans qui ces trois années à le préparer auraient été beaucoup moins agréables et beaucoup moins amusantes. D'abord, un merci spécial à Mélanie Drilleau, spécialiste de l'anisotropie du manteau terrestre, et Thomas Cornet, piètre conducteur de 4x4 mais expert en lacs d'hydrocarbures titaniens, issus avec moi de la promotion 2008-2009 du M2 planétologie de Nantes et qui ont eux aussi opté pour une thèse au LPGN.

Un autre merci spécial à mes trois « co-bureaux » qui se sont succédé au sous-sol du bâtiment 6 et qui ont dû supporter mes manies de parler seul à haute voix, de me poser des questions existentielles sans prévenir ou encore de regarder en direct les décollages et atterrissages de la navette spatiale. Merci, donc, à Gaëlle Plissart, Paul Pinzuti et Marion Nachon.

Un grand « bonsoir ! » à Patrick Thollot, mon « frère de thèse », passionné comme moi par tout ce qui touche à l'astronomie et à l'espace : ensemble nous avons observé une éclipse de Lune à Lisbonne (au travers d'une longue-vue payante pour touristes !), une éclipse annulaire de Soleil au Nevada (au bord du lac Tahoe, pas mal comme cadre) et le transit de Vénus du 6 juin 2012 à... Abbaretz (au sommet d'un terril et entre deux nuages !). De sacrément bons souvenirs, qu'il faudra compléter un jour par une virée en chopper...

Merci à tous les joueurs et toutes les joueuses de touch rugby (ci-après rangé(e)s approximativement par ordre décroissant d'assiduité aux entraînements !) : Susan Conway, alias *coach* Susan, qui nous a tout appris en la matière ; Benjamin Guillaume, Philippe Cance, Patrick Thollot, Thomas Cornet, Joana Oliveira, Thibault Fougeroux, Fabien Poulard, Olivier

Bollengier, Boris Chauviré, Marion Nachon, Mélanie Drilleau, Zeineb Kassouk, Colleen Milbury, Paul Pinzuti, Mathieu Lefeuvre, Lucile Bezacier... Désolé pour ceux que j'oublie (mais vous n'aviez qu'à venir jouer plus souvent !)...

Je vois que j'entame déjà la quatrième page et qu'il me reste encore beaucoup de monde à mentionner ! Quelques pensées en vrac pour des *ex*-Nantais : Damien Devismes, Marion Massé, Laetitia Le Deit, Olivia Golle, Téodolina Lopez, Erell Leocat, Adriana Oancea, Cécile Taffin, Déborah Chavrit, Aurore De Bigault De Granrut, Farzaneh Kazemipour... Merci aux Martiens non-Nantais croisés plus ou moins régulièrement à l'occasion de conférences : John Carter, Anouck Ody, Damien Loizeau, Gwenaël Jouannic, Harold Clénet, Thomas Appéré, Cédric Pilorget, Nicolas Bost, Frédéric Fouchet... Merci aussi à Sylvain Bouley, Antoine Séjourné et Sébastien Leibrandt, les trois Orcéens de l'expédition islandaise de février 2012 !

Last but not least, je voudrais remercier quelques proches, ni Nantais ni Martiens, mais dont le soutien m'a été précieux. Merci à Julien Plancq, qui a délaissé quelques heures ses coccolithophoridés pour venir assister à ma soutenance. Merci à mon père, à mon frère et à François Merriaux pour avoir bien voulu jouer les correcteurs d'orthographe en fin de rédaction. Merci à Anaëlle Normand, Bastien Pasqualini, Pauline Vieillard et François Herreman, qui ont complété et fait de nombreuses heures de route pour me faire la surprise d'être présents le jour de ma soutenance. Un grand merci enfin à Pauline et à toute ma famille pour leurs encouragements et leur confiance indéfectible.

Les remerciements sont, paraît-il, la partie la plus consultée d'un manuscrit de thèse... Cher lecteur, chère lectrice, ne vous arrêtez pas en si bon chemin : lisez la suite !

Table des matières

Introduction	1
Première partie	5
I. L'altération, de l'échelle du grain à celle de la planète Mars	7
I.1. Les mécanismes de l'altération	8
I.1.1. L'altération : définition(s)	8
I.1.1.1. Altération chimique <i>versus</i> altération mécanique	8
I.1.1.2. Altération météorique <i>versus</i> altération hydrothermale	8
I.1.1.3. Minéraux primaires, minéraux secondaires	9
I.1.2. À l'échelle du grain	9
I.1.2.1. Les réactions chimiques	9
I.1.2.1.1. Hydrolyse et dissolution	9
I.1.2.1.2. Précipitation	11
I.1.2.1.3. Hydratation-déshydratation	11
I.1.2.1.4. Oxydo-réduction	12
I.1.2.2. ... et les paramètres qui les contrôlent	13
I.1.2.2.1. Disponibilité de l'eau liquide	13
I.1.2.2.2. Interface eau-roche	13
I.1.2.2.3. Température et pression	14
I.1.2.2.4. pH de la solution	15
I.1.2.2.5. Espèces volatiles dissoutes	15
I.1.2.2.6. Résistance intrinsèque des minéraux	15
I.1.2.2.7. Rôle des organismes vivants	16
I.1.2.2.8. Différences entre laboratoire et terrain	17
I.1.2.3. Minéraux issus de l'altération	19
I.1.2.3.1. Phyllosilicates	19
I.1.2.3.2. Oxydes et (oxy)hydroxydes	19
I.1.2.3.3. Carbonates	19
I.1.2.3.4. Sulfates	20
I.1.2.3.5. Autres phases secondaires	20
I.1.3. À l'échelle de l'affleurement	21
I.1.3.1. Lessivage et formation des profils d'altération	21
I.1.3.2. Transport des phases secondaires	23

I.1.4. À l'échelle planétaire	23
I.1.4.1. Le rôle climatique de l'altération	23
I.1.4.2. L'altération comme témoin des environnements passés	25
I.1.4.2.1. Paléoclimats	25
I.1.4.2.2. Atmosphère ancienne	27
I.2. Mars et l'altération	29
I.2.1. Des premiers indices aux détections définitives	29
I.2.1.1. De l'Antiquité à la Renaissance	29
I.2.1.2. De la Renaissance au milieu du XX ^e siècle : l'ère des télescopes	30
I.2.1.2.1. Des taches sombres et des taches claires	30
I.2.1.2.2. L'hypothèse des mers martiennes et l'illusion des canaux	31
I.2.1.2.3. Les apports de la spectroscopie et de la polarimétrie	32
I.2.1.2.4. Les limites des télescopes	32
I.2.1.3. Du milieu du XX ^e siècle à nos jours : l'ère des sondes spatiales	33
I.2.1.3.1. De l'eau liquide sur Mars... mais par le passé	33
I.2.1.3.2. La mission Viking : à la recherche de la vie	34
I.2.1.3.3. Le creux de la vague et le renouveau	36
I.2.1.3.4. La mission Mars Exploration Rovers : suivre l'eau	38
I.2.1.3.5. L'altération à l'échelle globale	41
I.2.1.3.6. Aujourd'hui et demain	44
I.2.2. Les expériences d'altération en conditions martiennes	44
I.2.2.1. Saumures et évaporites	47
I.2.2.2. Phases ferrifères	49
I.2.2.3. Silicates primaires	51
I.2.2.4. Basaltes et verres basaltiques	52
I.2.2.5. Minéraux secondaires	53
I.2.3. Bilan et questions non résolues	54
II. Techniques d'analyses pour l'étude de l'altération	57
II.1. La spectrométrie visible et proche-infrarouge	58
II.1.1. Principe	58
II.1.1.1. Nature de la lumière	58
II.1.1.2. Interactions rayonnement-matière	59
II.1.1.2.1. Réflexion, absorption, transmission	59
II.1.1.2.2. Processus électroniques	59
II.1.1.2.3. Processus vibrationnels	59
II.1.2. Mesure	61
II.1.2.1. Acquisition	61
II.1.2.2. Source lumineuse	62
II.1.2.3. Complications	63
II.1.2.3.1. Atmosphère	63
II.1.2.3.2. Émission thermique	63
II.1.2.3.3. Bruit et artéfacts	63
II.1.3. Interprétation	64
II.1.3.1. Identification des bandes d'absorption	64
II.1.3.1.1. Bandes d'absorption associées à l'hydratation	64
II.1.3.1.2. Bandes d'absorption associées aux liaisons métal-OH	65
II.1.3.1.3. Bandes d'absorption associées au fer	65
II.1.3.1.4. Autres bandes	66
II.1.3.2. Utilisation des bibliothèques spectrales	66
II.1.3.3. Limites	67
II.1.3.3.1. Mélanges spatiaux ou intimes	67
II.1.3.3.2. Influence de la taille de grain et de la rugosité	67
II.1.3.4. Quantification	67

II.1.4. Instruments utilisés	68
II.1.4.1. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	68
II.1.4.2. Spectromètre de terrain (ASD FieldSpec)	69
II.1.5. Données orbitales	71
II.1.5.1. L'imagerie hyperspectrale	71
II.1.5.2. OMEGA.....	72
II.1.5.3. CRISM.....	72
II.1.5.4. Prétraitement des données	73
II.1.5.4.1. Correction de la contribution atmosphérique.....	73
II.1.5.4.2. Réduction du bruit instrumental	73
II.1.5.5. Exploitation scientifique.....	74
II.2. La diffraction des rayons X (DRX)	75
II.2.1. Principe	75
II.2.1.1. Structure cristalline	75
II.2.1.2. Diffraction des rayons X par les cristaux	76
II.2.2. Mesure	78
II.2.2.1. Acquisition.....	78
II.2.2.2. Préparation des échantillons	79
II.2.2.2.1. Roche totale.....	79
II.2.2.2.2. Fraction fine orientée.....	79
II.2.3. Interprétation.....	80
II.2.3.1. Identification des phases minérales	80
II.2.3.2. Limites	81
II.2.3.2.1. Recouvrement de pics.....	81
II.2.3.2.2. Orientations préférentielles.....	81
II.2.3.2.3. Solutions solides.....	82
II.2.3.2.4. Rayonnement de fluorescence	82
II.2.3.3. Quantification	82
II.2.4. Instruments utilisés	83
II.2.4.1. Panalytical X'Pert Pro MPD (CEREGE – Aix-en-Provence)	84
II.2.4.2. Bruker D8 Advance (IMN – Nantes)	84
II.2.4.3. Siemens D5000 (IMN – Nantes)	84
II.3. La microscopie électronique (MEB et MET)	85
II.3.1. Principe	85
II.3.1.1. Repères de microscopie optique	85
II.3.1.2. Spécificités de la microscopie électronique.....	86
II.3.1.3. Interactions électrons-solide	86
II.3.1.3.1. Énergie des électrons	87
II.3.1.3.2. Diffusions élastique et inélastique	88
II.3.1.3.3. Signaux observables	88
II.3.2. Caractérisation d'un échantillon	91
II.3.2.1. Préparation.....	91
II.3.2.2. Imagerie	92
II.3.2.3. Analyse chimique	92
II.3.2.3.1. Identification des éléments	92
II.3.2.3.2. Quantification.....	94
II.3.2.3.3. Limites.....	95
II.3.2.4. Couplage imagerie/analyse EDX.....	96
II.3.3. Instruments utilisés	96
II.3.3.1. MEB Jeol 5800 LV et 7600 (IMN – Nantes)	97
II.3.3.2. MET Hitachi HF 2000 (IMN – Nantes)	97
II.3.3.3. MET Jeol JEM 2010 (CiNaM – Marseille)	97
II.4. Autres techniques mises en œuvres	98

II.4.1. Spectrométrie Mössbauer	98
II.4.1.1. Principe	98
II.4.1.2. Mise en œuvre	99
II.4.2. ICP-OES	100
II.4.2.1. Principe	100
II.4.2.2. Mise en œuvre	100
Deuxième partie.....	103
III. Le rôle des sulfures dans la formation des sulfates et des carbonates sur Mars	105
III.1. Introduction	106
III.2. Contexte : le soufre sur Mars et sur Terre	107
III.3. Approche et méthodes	108
III.3.1. Matériel de départ.....	108
III.3.1.1. Description	108
III.3.1.2. Préparation	109
III.3.2. Protocoles expérimentaux	110
III.3.3. Choix et hypothèses de départ.....	111
III.3.4. Méthodes analytiques	112
III.4. Résultats	113
III.4.1. Minéralogie des échantillons altérés	113
III.4.1.1. Silicates seuls	113
III.4.1.1.1. Olivine.....	113
III.4.1.1.2. Clinopyroxène	113
III.4.1.1.3. Orthopyroxène.....	114
III.4.1.2. Mélanges silicate/sulfure	114
III.4.1.2.1. Olivine/pyrrhotite	114
III.4.1.2.2. Clinopyroxène/pyrrhotite	117
III.4.1.2.3. Orthopyroxène/pyrrhotite.....	117
III.4.1.1. Synthèse	117
III.4.2. Spectrométrie visible et proche-infrarouge	119
III.4.2.1. Silicates seuls	119
III.4.2.1.1. Olivine.....	119
III.4.2.1.2. Clinopyroxène	120
III.4.2.1.3. Orthopyroxène.....	120
III.4.2.2. Mélanges silicate/sulfure	120
III.4.2.2.1. Olivine/pyrrhotite	120
III.4.2.2.2. Clinopyroxène/pyrrhotite	120
III.4.2.2.3. Orthopyroxène/pyrrhotite.....	122
III.4.2.3. Synthèse	122
III.5. Discussion	124
III.5.1. Processus d'altération.....	124
III.5.1.1. En l'absence de sulfure	124
III.5.1.2. En présence de sulfure.....	124
III.5.1.3. Oxydation et rôle du peroxyde d'hydrogène.....	126
III.5.2. Comparaisons spectrales	127
III.5.2.1. Avec les données martiennes	127
III.5.2.2. Avec des mélanges de minéraux	128
III.5.2.2.1. Mélanges silicate/phases secondaires.....	129
III.5.2.2.2. Mélanges ad hoc.....	131
III.5.3. Implications pour les sulfates et carbonates martiens	131
III.6. Conclusion.....	134

Troisième partie.....	137
IV. Deux contextes géologiques de mise en place des argiles sur Mars.....	139
IV.1. Introduction	140
IV.2. Données et méthodes	140
IV.3. Ismenius Cavus	141
IV.3.1. Présentation de la zone d'étude.....	141
IV.3.1.1. Localisation	141
IV.3.1.2. Cadre géologique	143
IV.3.1.2.1. Fond de la dépression.....	143
IV.3.1.2.2. Morphologies fluviales	143
IV.3.1.2.3. Morphologies glaciaires.....	145
IV.3.2. Nature et géologie des argiles	145
IV.3.3. Chronologie.....	148
IV.3.4. Discussion	149
IV.4. Nili Fossae.....	151
IV.4.1. Présentation de la zone d'étude.....	151
IV.4.2. Nature et géologie des argiles	152
IV.4.2.1. Argiles alumineuses	152
IV.4.2.2. Smectites de fer et magnésium.....	155
IV.4.2.3. Olivine.....	156
IV.4.2.4. Relations spatiales entre les trois unités.....	157
IV.4.3. Un analogue terrestre : Murrin Murrin	158
IV.4.3.1. Description macroscopique et microscopique	158
IV.4.3.2. Processus d'altération	160
IV.4.4. Discussion	162
IV.5. Conclusion	164
V. L'altération de l'olivine en conditions martiennes simulées	167
V.1. Introduction	168
V.1.1. Problématique.....	168
V.1.2. Travaux antérieurs.....	169
V.2. Approche et méthodes	170
V.2.1. Objectifs scientifiques	170
V.2.2. Hypothèses de départ.....	170
V.2.3. Sélection du matériel de départ	171
V.2.3.1. Contraintes à respecter	171
V.2.3.2. Olivine de San Carlos.....	172
V.2.3.3. Basalte du Skjaldbreiður	173
V.2.4. Protocoles expérimentaux.....	174
V.2.4.1. Préparation et caractérisation du matériel de départ.....	174
V.2.4.2. Description du dispositif expérimental.....	176
V.2.4.3. Lancement de l'expérience.....	177
V.2.4.4. Déroulement de l'expérience.....	179
V.2.4.5. Prélèvements de solution.....	180
V.2.4.5.1. Mode opératoire	180
V.2.4.5.2. Mesure de pH.....	180
V.2.4.5.3. Dosage des éléments majeurs.....	180
V.2.4.6. Arrêt de l'expérience	181
V.2.4.7. Prélèvements de gaz	182
V.2.4.7.1. Mode opératoire	182
V.2.4.7.2. Analyse.....	182

V.3. Résultats	183
V.3.1. Chimie des solutions	183
V.3.1.1. pH	183
V.3.1.2. Éléments majeurs dissous	184
V.3.2. Phases secondaires solides	185
V.3.2.1. Spectrométrie visible et proche-infrarouge	185
V.3.2.1.1. Roches totales	185
V.3.2.1.2. Fractions fines	189
V.3.2.2. Diffraction des rayons X	191
V.3.2.3. Microscopie électronique en transmission	192
V.3.2.3.1. Morphologies des grains altérés	192
V.3.2.3.2. Analyses chimiques EDX	193
V.3.2.4. Spectrométrie Mössbauer	196
V.3.2.5. Analyse thermogravimétrique et CIT	196
V.4. Discussion	199
V.4.1. Nature et abondance des phases secondaires	199
V.4.1.1. Smectite	199
V.4.1.2. Silice amorphe	200
V.4.1.3. (Oxy)hydroxydes de fer	202
V.4.1.4. Carbonates	202
V.4.1.5. Bilan semi-quantitatif	203
V.4.2. Comparaison avec un modèle thermodynamique	204
V.4.2.1. Le code CHESS et la base de données THERMODDEM	204
V.4.2.2. Espèces minérales retenues	205
V.4.2.3. Modélisations	206
V.4.2.3.1. Influence du type d'atmosphère	206
V.4.2.3.2. Influence des carbonates et de l'avancée de la dissolution	207
V.4.2.4. Synthèse	209
V.4.3. Comparaison avec les données martiennes	210
V.5. Conclusion	212
Quatrième partie	215
VI. Discussion	217
VI.1. Altération et détectabilité	218
VI.1.1. Détectabilité des phases primaires	218
VI.1.1.1. La composante basaltique de la formation Burns	218
VI.1.1.2. Apports des échantillons expérimentaux et des mélanges de minéraux	218
VI.1.1.3. Implications pour Mars	230
VI.1.2. Détectabilité des phases secondaires	221
VI.1.2.1. Enseignements tirés des expériences en laboratoire	221
VI.1.2.2. Un exemple sur le terrain	223
VI.1.2.3. Implications pour Mars	223
VI.2. Processus d'altération à la surface de Mars primitive	225
VI.2.1. Les sulfates et l'altération acide	225
VI.2.2. Les argiles et l'altération météorique	227
VI.2.2.1. Observations orbitales	227
VI.2.2.2. Apports expérimentaux	227
VI.2.2.2.1. L'influence du dioxyde de carbone	227
VI.2.2.2.2. L'influence du peroxyde d'hydrogène	229
VI.2.2.3. Bilan	230
VI.2.3. La silice amorphe, un résidu à reconsidérer ?	231

VI.3. Perspectives de recherche.....	234
Conclusion générale	235
A. Aide-mémoire minéralogique.....	239
A.1. Silicates.....	240
A.1.1. Olivines.....	240
A.1.2. Pyroxènes	240
A.1.3. Feldspaths	242
A.2. Phyllosilicates	244
A.2.1. Phyllosilicates T-O	244
A.2.2. Phyllosilicates T-O-T	245
A.2.3. Phyllosilicates T-O-T/O	247
A.3. Soufre et sulfures	249
A.3.1. Soufre natif	249
A.3.2. Sulfures de fer	250
A.4. Sulfates	252
A.4.1. Sulfates de calcium.....	252
A.4.2. Sulfates de magnésium.....	253
A.4.3. Sulfates de fer.....	254
A.5. Oxydes et (oxy)hydroxydes.....	256
A.5.1. Oxydes et (oxy)hydroxydes de fer	256
A.6. Carbonates	259
A.6.1. Carbonates de calcium.....	259
A.6.2. Carbonates de magnésium.....	259
A.6.3. Carbonates de fer.....	262
A.6.4. Carbonates de composition intermédiaire	263
A.7. Tableau des formules structurales	264
B. Mars : repères spatiaux et temporels.....	269
C. Publications.....	273
Dehouck <i>et al.</i> [2012]	275
Dehouck <i>et al.</i> [2010]	293
Gaudin <i>et al.</i> [2011].....	299
Mangold <i>et al.</i> [2012]	311
Bibliographie.....	325

Introduction

« L'étude des mondes nous ouvre dans l'ordre des temps des horizons aussi immenses que ceux qu'elle nous ouvre dans l'ordre de l'espace. »

Camille Flammarion, *Astronomie Populaire*, 1880

Parmi les notions que l'on enseigne aux étudiants de première année en géologie, l'une des plus fascinantes à mes yeux est celle de l'*enregistrement géologique*. Cette formulation, dont j'ignore à qui nous la devons, m'apparaît tout à fait pertinente pour décrire un processus qui pourtant n'a rien de simple quand on l'étudie de près. Oui, les roches ont la capacité de *stocker des informations* pendant des millions, voire des milliards d'années, pour les restituer ensuite à qui s'y intéressera. Car c'est bien dans ce sens qu'il faut comprendre ici l'adjectif « géologique » : ce sont les *roches* qui sont les messagers. Mais on aurait tort de croire que l'enregistrement géologique n'intéresse que les géologues, car il est aussi d'une importance fondamentale dans de nombreuses autres disciplines scientifiques, telles que la paléontologie, la paléoclimatologie ou encore le paléomagnétisme (et par ricochet la biologie, la climatologie et le magnétisme dans leur ensemble).

Les roches sont donc comme un livre ouvert sur le passé, racontant chronologiquement des événements qui ont marqué l'histoire de la Terre. Toutefois, ce récit est largement incomplet, soit car il n'y a pas eu systématiquement de roches pour l'enregistrer, soit car les roches ont été détruites par la suite. Ceci est particulièrement vrai pour les périodes les plus reculées, dont on n'a retrouvé que bien peu de vestiges. L'érosion, le magmatisme, le métamorphisme ou encore la tectonique des plaques sont autant de processus actifs sur notre planète contribuant à faire disparaître les roches anciennes. Et, de fait, on ne sait que bien peu de choses sur l'éon de l'Archéen (-2,5 à -3,8 milliards d'années), et encore moins sur celui qui

le précède, l'Hadéen¹ (-3,8 à -4,6 milliards d'années). Or, c'est à ces périodes primitives qu'il faut remonter pour espérer comprendre les conditions qui ont permis l'apparition de la vie sur notre planète.

Qu'en est-il sur les autres corps du système solaire ? Tous ceux qui sont constitués principalement de roches (les corps *telluriques*, semblables à la Terre) ont vu leur histoire enregistrée par celles-ci. Dans le cas de Mercure ou celui de la Lune, toutefois, cette histoire est moins riche que celle de la Terre primitive : elle est essentiellement marquée par les impacts météoritiques et par les épanchements volcaniques, sans apparition d'une quelconque hydrosphère. Dans le cas de Vénus, l'enregistrement géologique accessible à nos instruments est limité aux derniers 10 à 20% de l'histoire de la planète en raison d'un resurfaçage global masquant les périodes antérieures [Basilevsky et Head, 1998]. Là encore, donc, rien qui puisse nous éclairer sur ce à quoi pouvait ressembler la Terre primitive.

Le cas de Mars est différent. Contrairement à la Terre et à Vénus, son activité interne et superficielle a décliné suffisamment rapidement pour que l'enregistrement géologique ancien ait été en grande partie préservé. Et contrairement à Mercure et à la Lune, cet enregistrement géologique renferme les traces d'une hydrosphère globale susceptible de comporter des similitudes avec celle qui, sur Terre, a vu naître la vie. Étudier la prime jeunesse de Mars peut donc nous aider à reconstituer les « chapitres » manquants de la stratigraphie terrestre.

Les traces les plus visibles de l'hydrosphère primitive de Mars sont d'ordre morphologique : réseaux de vallées, chenaux de débâcle, terrasses fluviales, deltas. Ce sont les premières à avoir été découvertes, lorsque des sondes spatiales se sont approchées suffisamment de la planète pour acquérir des images détaillées de sa surface. Plus récemment, des traces plus subtiles, d'ordre chimique et minéralogique, ont pu être décelées. Elles correspondent aux transformations subies par les roches suite à leur interaction avec l'eau liquide. Cette *altération* des roches est un élément-clé de l'enregistrement géologique de Mars primitive : non seulement elle atteste de la présence d'eau liquide en surface, mais surtout elle renferme des informations supplémentaires sur les *conditions* de son interaction avec les roches : composition de l'atmosphère, type de climat, pH des eaux, espèces chimiques dissoutes, rapport fluide/roche, durée de l'interaction, etc. Toutefois, ces informations sont plus ou moins difficiles à extraire selon les cas. Comme pour la traduction d'un vieux livre, certains passages peuvent ne pas être clairs et laisser la place à plusieurs interprétations différentes, voire radicalement opposées.

Dans un tel contexte, l'investigation scientifique doit se faire par plusieurs approches complémentaires. D'une part, il est essentiel de collecter le maximum d'informations, et donc de données, sur l'objet étudié : c'est le rôle des missions spatiales, qu'elles soient orbitales ou au sol (les premières ayant l'avantage de couvrir des régions bien plus vastes, les secondes de fournir une « vérité-terrain »). D'autre part, il est tout aussi essentiel d'essayer de décrypter les informations collectées, ce en considérant un large éventail d'interprétations, en les testant et en éliminant celles qui ne permettent pas d'expliquer les observations : c'est le domaine de la modélisation et de l'expérimentation (à laquelle on peut associer les analogies avec la Terre,

¹ Le terme désignait à l'origine la période antérieure à la plus ancienne roche connue sur Terre [Cloud, 1972].

qui peut être vue comme un laboratoire grandeur nature). Plus les observations sont nombreuses, diversifiées et précises, plus elles contraignent les modèles proposés. À l'inverse, plus la modélisation et l'expérimentation sont poussées, plus elles limitent les scénarios envisageables pour expliquer les observations. Modélisation et expérimentation s'alimentent aussi mutuellement. Au final, les allers et retours entre ces trois approches permettent de faire progresser la connaissance de l'environnement (ou *des* environnements) de Mars primitive² (Fig. 0-1).

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit s'inscrit pleinement dans cette démarche, en cherchant à confronter les résultats d'expérimentations en laboratoire, réalisées sous des conditions connues et choisies, avec les données acquises sur ou autour de Mars. Car c'est là un des grands avantages de l'expérimentation : elle permet de produire des échantillons *réels* qu'il est ensuite possible d'analyser par des techniques analogues à celles employées dans les missions spatiales, telles que la spectrométrie visible et proche-infrarouge, la diffraction des rayons X, la spectrométrie Mössbauer, etc.

Les principales questions auxquelles nous allons tenter d'apporter des éléments de réponse sont les suivantes : à partir de quelles roches-mères et dans quelles conditions se sont formés les minéraux d'altération martiens ? Plus particulièrement, une atmosphère dense de dioxyde de carbone, telle qu'envisagée pour permettre la stabilité de l'eau liquide en surface, est-elle compatible avec la minéralogie observée ? Enfin, les processus d'altération mis en jeu sur Mars sont-ils comparables à ceux de la Terre ?

Ce manuscrit est divisé en quatre parties. La **première partie** est consacrée au contexte scientifique et technique nécessaire à la compréhension des problématiques abordées par la suite. Elle regroupe les chapitres I et II, dans lesquels sont détaillés respectivement les mécanismes de l'altération sur Terre et sur Mars, puis les méthodes d'analyse mises en œuvre au cours de la thèse (notamment la spectrométrie visible et proche-infrarouge, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique).

La **deuxième partie** est constituée par le chapitre III. Elle est principalement axée sur les processus d'altération sur Mars ayant impliqué du soufre (et ayant donc donné naissance à des sulfates). Il s'agit d'une étude expérimentale sous conditions martiennes simulées, à laquelle m'ont associé Vincent Chevrier et ses collaborateurs du CEREGE, à Aix-en-Provence.

La **troisième partie** de ce manuscrit comporte deux chapitres et s'intéresse au contraire aux processus d'altération dans lesquels le soufre n'a pas joué un rôle important, et qui ont produit les phyllosilicates hydratés découverts dans les terrains les plus anciens de la planète. Le chapitre IV est une étude de deux contextes géologiques de mise en place de ces minéraux à partir de l'analyse de données orbitales. Le chapitre V est une seconde étude expérimentale, dans laquelle a été comparée l'altération de l'olivine sous conditions martiennes simulées et sous conditions terrestres.

² Le terme « primitif » est utilisé dans ce manuscrit pour faire référence à la période durant laquelle Mars a connu une activité importante de l'eau liquide à sa surface, ce qui correspond approximativement aux ères du Noachien et de l'Hespérien (*cf.* annexe B).

La **quatrième partie**, enfin, est constituée par le chapitre VI. Elle est consacrée à une discussion des différents résultats exposés dans les parties précédentes. Elle est suivie de la conclusion générale de ce travail. Le lecteur trouvera aussi en annexes un aide-mémoire minéralogique et des repères spatiaux et temporels potentiellement utiles pour la compréhension du manuscrit, ainsi que les publications associées à cette thèse.

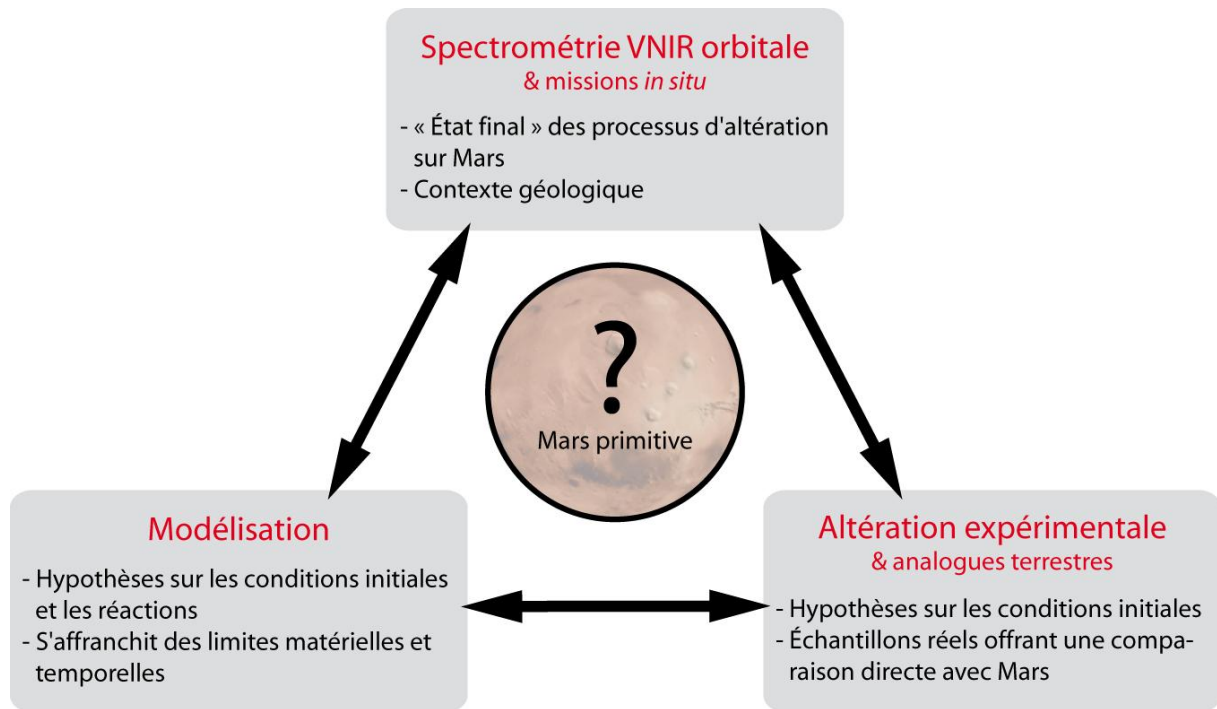


Figure 0-1 – L’environnement primitif de Mars, aujourd’hui disparu, ne peut être étudié que de manière indirecte, par trois grandes approches complémentaires : l’observation de Mars actuelle, l’expérimentation et la modélisation.

Première partie

Chapitre I

L'altération, de l'échelle du grain à celle de la planète Mars

Ce chapitre a pour but de mettre en place le cadre général de la thèse. Dans un premier temps, nous verrons les différents mécanismes qu'englobent le terme d'*altération*, depuis les processus chimiques à l'œuvre à l'échelle du grain jusqu'aux liens établis avec le climat. Dans un second temps, nous dresserons un état des lieux des connaissances sur les phénomènes d'altération ayant affecté la surface de la planète Mars, au travers d'un survol historique focalisé sur ce sujet et d'une revue des travaux expérimentaux. Nous terminerons par une synthèse des principales questions non résolues en lien avec la problématique de l'eau liquide et de l'altération sur Mars.

Altérer, v. tr.

XIV^e siècle. Emprunté du bas latin *alterare*, « changer, empirer, altérer ».

I. Rendre autre. 1. Modifier dans sa nature, dans sa constitution, etc.

Le temps altère la composition des roches, la configuration du relief.

Dictionnaire de l'Académie Française, neuvième édition, 1992-

I.1. Les mécanismes de l'altération

I.1.1. L'altération : définition(s)

I.1.1.1. Altération chimique *versus* altération mécanique

Qu'est-ce qu'altérer ? C'est « rendre autre », nous dit l'Académie Française. Altérer une roche, c'est donc rendre cette roche autre, la « modifier dans sa nature, dans sa constitution ». Au sens large, l'altération englobe ainsi l'ensemble des modifications physico-chimiques que peut subir une roche, sous l'effet des agents atmosphériques ou des eaux de surface ou thermales. Cela exclut les modifications liées à une augmentation importante de la pression lithostatique (diagenèse et métamorphisme dits d'enfouissement) ou de la température (métamorphisme dit thermique)¹.

Dans son sens plus restreint, l'altération désigne uniquement les modifications d'ordre chimique et leurs conséquences au niveau minéralogique. Les modifications d'ordre physique sont quant à elles regroupées sous le terme d'érosion, ou plus rarement d'altération mécanique. Contrairement à l'altération au sens chimique, l'érosion n'implique pas de modification de la nature des matériaux, mais seulement leur division en fragments de plus en plus petits, sous l'action de l'eau, du vent ou des variations de température. S'il faut donc bien les différencier, les deux processus n'en sont pas moins couplés, car la fragmentation augmente les surfaces réactives et amplifie de ce fait les effets de l'altération chimique. À l'inverse, si l'érosion est plus rapide que les réactions chimiques, elle peut localement limiter l'altération. Afin d'éviter toute confusion dans la suite de ce manuscrit, « altération » sera uniquement employé au sens d'altération chimique, et « érosion » sera systématiquement utilisé à la place d'altération mécanique.

I.1.1.2. Altération météorique *versus* altération hydrothermale

Deux grands types d'altération sont à distinguer l'un de l'autre : l'altération météorique (ou altération supergène, aussi désignée par le terme anglais de « *weathering* ») et l'altération hydrothermale. L'adjectif « météorique » indique dans le premier cas que les processus se déroulent en surface ou à très faible profondeur, les roches étant en contact direct ou indirect avec les composants atmosphériques et soumis aux précipitations, le tout à basse température

¹ Contrairement à l'altération, le métamorphisme est en règle générale isochimique, c'est-à-dire qu'il n'implique pas de modification de la chimie des roches, excepté pour les teneurs en H₂O et CO₂, qui tendent à diminuer avec l'intensité du processus. On remarquera toutefois que les limites avec l'altération hydrothermale, qui peut faire intervenir des solutions jusqu'à 400°C, sont assez floues.

(inférieure à 50°C). À l'opposé, l'adjectif « hydrothermal » sous-tend l'action de fluides portés à relativement haute température (jusqu'à 400°C environ) par une source de chaleur profonde (typiquement, une chambre magmatique) et chargés en éléments chimiques.

Constatant que les eaux thermales ne sont rien d'autre que des eaux météoriques s'étant profondément infiltrées dans le sous-sol, Tardy [1993] a proposé d'employer le terme d'altération *climatique* comme équivalent de l'anglais *weathering*, ceci afin de distinguer l'origine des eaux et les conditions dans lesquelles elles interagissent avec les roches. Toutefois, le terme d'altération météorique semble toujours être majoritairement employé, et c'est donc celui-ci qui a été retenu dans ce manuscrit.

I.1.1.3. Minéraux primaires, minéraux secondaires

Les roches ou les minéraux qui n'ont encore subi aucune altération sont dits *primaires*. Typiquement, ils sont formés par refroidissement et cristallisation d'un liquide silicaté, soit en profondeur (roches du manteau, roches magmatiques plutoniques), soit en surface (roches magmatiques effusives). Ils ne sont pas en équilibre avec les conditions de surface, ce qui explique qu'ils s'altèrent ensuite². Par opposition, les minéraux résultant de l'altération sont dits *secondaires*. En revanche, on ne parle pas de « roches secondaires », mais plutôt de roches sédimentaires s'il y a eu transport puis dépôt des minéraux secondaires, ou d'altérite si l'altération s'est faite sur place.

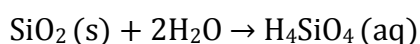
I.1.2. À l'échelle du grain

Plusieurs types de réactions chimiques concourent à l'altération des roches et des minéraux à l'échelle microscopique. Les paramètres qui les contrôlent peuvent eux aussi varier à l'échelle microscopique, mais dépendent généralement de l'environnement plus global où se déroule l'altération.

I.1.2.1. Les réactions chimiques...

I.1.2.1.1. Hydrolyse et dissolution

L'hydrolyse désigne la rupture d'une liaison chimique *via* la fixation des ions H⁺ et OH⁻ issus de la dissociation de la molécule d'eau. Dans le cas d'un minéral, c'est le mécanisme principal conduisant à la destruction (plus ou moins complète) de l'édifice cristallin et à la libération en solution des éléments chimiques qui le constituent initialement. La figure 1-1 illustre ce processus dans le cas du quartz³, dont l'édifice cristallin consiste en des tétraèdres SiO₄ reliés par leurs sommets (structure de type tectosilicate). Le démantèlement des tétraèdres par hydrolyse aboutit à la libération du silicium dans la solution sous la forme d'acide orthosilicique H₄SiO₄ :



² C'est aussi le cas des roches et minéraux métamorphiques, même s'ils ne sont pas « primaires » au sens strict.

³ Comme nous le verrons plus loin, le quartz n'est pas le minéral primaire le plus sensible à l'altération, mais sa structure simple permet de représenter plus clairement le processus d'hydrolyse.

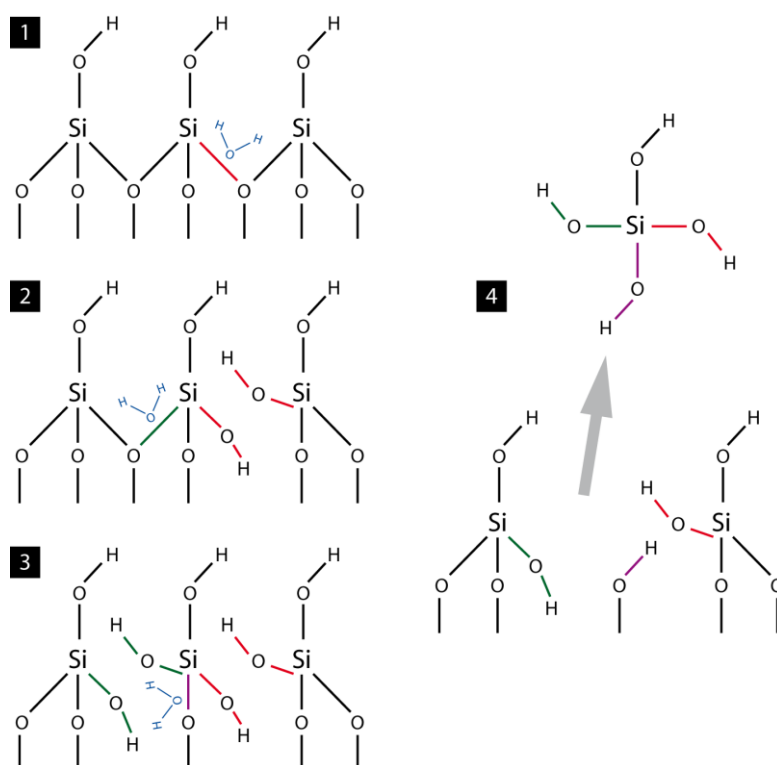
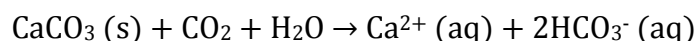


Figure 1-1 – Représentation schématique de l’hydrolyse du quartz. **1, 2 et 3** : adsorptions de molécules d’eau sur la surface du minéral suivies de la rupture des liaisons Si-O. **4** : libération en solution d’un ion Si^{4+} sous la forme d’acide orthosilicique H_4SiO_4 . Les distances interatomiques ne sont pas à l’échelle. Modifié d’après Meunier [2003].

La conséquence directe de l’hydrolyse est donc la dissolution du minéral, c’est-à-dire la dispersion de ses éléments constitutifs dans le solvant. Comme ce dernier est également l’eau, et que l’hydrolyse est le plus souvent un préalable indispensable à la dissolution⁴, les deux termes sont couramment utilisés l’un pour l’autre. Dans la suite du texte, « dissolution » sera ainsi employé au sens large, incluant l’hydrolyse.

La dissolution est dite *congruente* lorsque la stœchiométrie du soluté correspond strictement à celle du minéral qui subit la dissolution. Les sels (carbonates, sulfates, phosphates, chlorures, etc.), en particulier, se dissolvent de manière congruente car ils se dissocient entièrement en leurs ions constitutifs, quelle que soit l’intensité de la dissolution (et donc ne laisse pas de phase solide résiduelle).

Exemple du carbonate de calcium, qui se dissout en ions calcium et bicarbonates :



La dissolution est dite au contraire *incongruente* lorsque les différents éléments chimiques qui composent un minéral se dissolvent de manière différentielle. La solution est alors enrichie en éléments solubles par rapport au solide initial et appauvrie en éléments

⁴ Au sens strict, la dissolution est la rupture d’une liaison chimique sans consommation d’une molécule d’eau, c’est-à-dire sans la dissociation de celle-ci en ions H^+ et OH^- . Par exemple, la halite se dissout directement, sans hydrolyse : $\text{NaCl} (\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$.

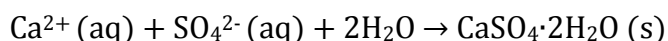
moins solubles. Il a par exemple été montré que le sodium, le potassium et le calcium contenus dans la structure d'un feldspath alcalin ne se dissolvent pas de manière stœchiométrique relativement les uns aux autres, et relativement au silicium [e.g., Gardner, 1983]. Il faut toutefois noter que dans le caractère incongruent de la dissolution n'est parfois qu'apparent (ou dépend de l'échelle à laquelle on considère le système), s'expliquant par des inhomogénéités dans le matériau qui subit la dissolution ou par la précipitation d'une phase secondaire qui « fixe » une partie des éléments chimiques [Gardner, 1983 ; Meunier, 2003].

1.1.2.1.2. Précipitation

La précipitation est le phénomène inverse de la dissolution, au sens où elle implique l'incorporation d'éléments chimiques à un solide à partir de la solution. Elle se produit lorsque les éléments constitutifs du solide en question dépassent un seuil « critique » : on dit alors que la solution est *sursaturée* vis-à-vis de ce solide. La première étape du processus est la nucléation, c'est-à-dire l'apparition des premières « germes » de minéraux. Ceux-ci peuvent se former de manière isolée ou, ce qui est plus fréquent, sur une phase solide préexistante⁵. La seconde étape est la croissance cristalline, qui va donner des grains de plus en plus gros à condition que la sursaturation de la solution soit maintenue. Pour cela, il faut soit qu'il y ait diminution de la quantité de solvant, soit qu'il y ait un apport continu des éléments chimiques requis.

Les *évaporites*, qui incluent principalement le gypse et le sel gemme (halite), sont l'exemple typique de minéraux formés par précipitation. C'est ici l'évaporation de l'eau qui permet de concentrer les éléments dissous.

Précipitation du gypse (sulfate de calcium) à partir d'une solution :

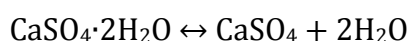


Mais la précipitation ne concerne pas uniquement les évaporites. Elle constitue la transition obligatoire entre la phase primaire et la phase secondaire, quelle qu'elle soit. Un exemple est la précipitation de kaolinite directement dans les pores de dissolution d'un feldspath plagioclase. Dans ce cas, c'est la dissolution de la phase primaire qui assure l'apport d'éléments chimiques et le maintien de la sursaturation.

1.1.2.1.3. Hydratation-déshydratation

L'hydratation-déshydratation consiste en un gain ou en une perte (respectivement) de molécules d'eau dans la structure d'un minéral, sans mise en solution d'ions. Ce processus est généralement réversible, un minéral pouvant se déshydrater puis se réhydrater en fonction des variations des conditions environnementales.

Exemple du gypse, qui donne de l'anhydrite par déshydratation, et inversement :



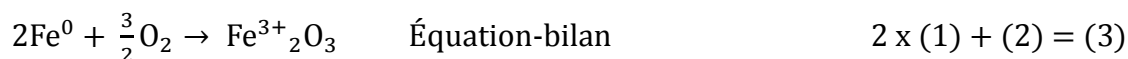
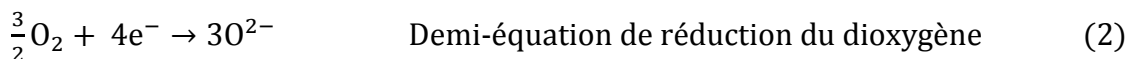
⁵ Un cas particulier est la *pseudomorphose*, où la phase secondaire remplace progressivement la phase primaire en préservant une partie de sa structure [Meunier, 2003].

I.1.2.1.4. *Oxydo-réduction*

Au sens classique, l'oxydation et la réduction correspondent respectivement à un gain et à une perte d'oxygène. Les deux types de réactions sont regroupés sous le terme d'oxydo-réduction, car l'oxygène capté par une substance lorsqu'elle s'oxyde provient nécessairement d'une autre substance qui, elle, subit alors une réduction. Cette définition est le plus souvent suffisante pour décrire les réactions d'oxydo-réduction associées à l'altération météorique, où le dioxygène de l'atmosphère terrestre joue un rôle prépondérant.

Cependant, en chimie, une définition plus large de l'oxydo-réduction est donnée : elle correspond à un gain (par l'oxydant) ou à une perte (par le réducteur) d'un ou plusieurs *électrons*. On peut ainsi assimiler le nombre (ou degré) d'oxydation d'un élément à un instant donné à sa valence à l'état d'ion (cet état d'ion pouvant être réel ou fictif). Il en découle finalement la notion de pouvoir oxydant ou réducteur : un élément au nombre d'oxydation élevé a un fort pouvoir oxydant (il peut aisément capter des électrons), alors qu'un élément au nombre d'oxydation bas a au contraire un faible pouvoir oxydant (et inversement un fort pouvoir réducteur, puisqu'il peut « donner » des électrons).

L'oxydo-réduction concerne particulièrement le fer, dont le nombre d'oxydation peut prendre les valeurs 0 (fer natif), +2 (fer ferreux) et +3 (fer ferrique). Le passage du fer natif au fer ferrique est l'une des réactions d'oxydation les plus communes, à savoir la rouille :



L'oxydant est ici le dioxygène, qui capte les électrons du fer natif. À l'inverse, le fer natif est le réducteur, puisqu'il « donne » des électrons au dioxygène. Le minéral formé est l'hématite. Bien qu'elle n'apparaisse pas dans les réactions, l'eau liquide est indispensable car elle sert de milieu pour la circulation des ions. On notera par ailleurs que le fer présent dans les minéraux primaires tels que les silicates est sous forme de fer ferreux, et non de fer natif.

L'oxydo-réduction consistant en un échange d'électrons, il est possible de s'en servir pour générer un courant électrique : c'est le principe de la pile électrochimique. Dans un tel dispositif, il est possible de mesurer la différence de potentiel (exprimée en volts) entre les deux électrodes. Pour connaître le potentiel « absolu » d'une électrode donnée (noté E ou Eh), on mesure la différence de potentiel de cette électrode par rapport à une électrode de référence, qui est l'électrode à hydrogène (dont le potentiel dans les conditions standard est nul, par convention). Il est possible d'appliquer cette méthode à toute solution aqueuse afin d'en connaître l'état redox. Un potentiel élevé est indicateur d'un milieu fortement oxydant (typiquement : forte teneur en oxygène dissous), tandis qu'un potentiel bas est indicateur d'un milieu plutôt réducteur (teneur en oxygène dissous faible ou nulle).

I.1.2.2. ...et les paramètres qui les contrôlent

Les réactions décrites ci-dessus sont fortement dépendantes des conditions environnementales. En particulier, elles requièrent toutes la présence d'eau liquide. Dans le cas de l'oxydation, la présence de dioxygène dans l'atmosphère est également un facteur environnemental déterminant (même s'il existe d'autres agents oxydants que le dioxygène). Mais d'autres paramètres, tels que la température, le pH, la résistance intrinsèque des minéraux ou encore les organismes vivants, jouent aussi un rôle non négligeable dans les processus d'altération.

I.1.2.2.1. Disponibilité de l'eau liquide

Que ce soit dans le cadre de l'altération météorique ou de l'altération hydrothermale, l'eau est un élément indispensable au déclenchement des réactions chimiques, comme en atteste sa présence dans toutes les équations de la section I.1.2.1. Elle est impliquée soit directement, en provoquant la dissolution ou en incorporant ou quittant la structure des minéraux, soit indirectement, en servant de solvant pour le transport et l'interaction des ions.

Un des paramètres essentiels contrôlant l'intensité de l'altération est ainsi le rapport massique entre la solution et la roche attaquée, ou *rapport fluide/roche*. Plus il a une valeur élevée, plus la quantité d'eau interagissant avec la roche est grande, et plus cette dernière va subir de modifications. En laboratoire, il est aisé de fixer ce rapport, en fixant la masse d'eau mise en contact avec la roche. En revanche, en milieu naturel, il peut être plus difficile à déterminer. Il faut en effet distinguer sa valeur « instantanée » et celle à plus grande échelle de temps : en fonction des variations journalières ou saisonnières des conditions météorologiques, une roche peut interagir avec une faible quantité d'eau à un instant donné, mais cela n'empêche pas d'avoir sur une durée plus grande – année, décennie – un rapport fluide/roche très élevé en raison de l'apport régulier d'eau par les précipitations.

I.1.2.2.2. Interface eau-roche

Le processus de dissolution fait intervenir plusieurs étapes successives à l'interface entre l'eau et la roche [Meunier, 2003]. D'abord, le solvant doit migrer à travers la solution jusqu'à la surface du minéral – où il est alors adsorbé – puis à travers le réseau cristallin. A lieu ensuite la rupture de liaisons et la libération des ions du réseau. Enfin, ces ions libérés doivent migrer à leur tour vers la solution. Comme la convection est très limitée à proximité de l'interface eau-roche, cette migration se fait essentiellement par diffusion [Lasaga, 1984].

C'est la plus lente de ces étapes qui contrôle la vitesse de l'ensemble du processus. On distingue deux situations : le contrôle par la surface et le contrôle par la diffusion [Lasaga, 1984 ; Meunier, 2003]. Dans le premier cas, la rupture des liaisons chimiques est lente par rapport à la diffusion : la concentration en éléments dissous à la surface du minéral est identique à celle de l'ensemble de la solution, qui augmente donc linéairement au cours du temps. Dans le second cas, au contraire, c'est la diffusion qui est plus lente : la concentration en éléments dissous est plus importante à la surface du minéral que dans l'ensemble de la solution (on a un gradient de concentration). Dans les conditions de l'altération météorique, la

dissolution des minéraux est le plus souvent soumise à un contrôle par la surface, hormis en conditions acides [Lasaga, 1984 ; Meunier, 2003].

1.1.2.2.3. Température et pression

La température et la pression à la surface d'une planète conditionnent la possibilité pour l'eau d'y exister à l'état liquide. En ce sens, ce sont donc deux paramètres primordiaux pour que l'altération des roches ait lieu. Ainsi, sur Mars, la température et la pression atmosphérique moyennes actuelles – 210 K et 6 à 7 mbar, respectivement [Seiff, 1982] – sont trop basses pour permettre à l'eau d'exister sous sa forme liquide en surface.

La température influence aussi directement la *vitesse* des réactions chimiques. La règle générale est que plus la température est élevée, plus les réactions sont rapides. Ainsi, le taux de dissolution k_θ d'un minéral θ (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) suit dans la plupart des cas la loi d'Arrhenius [Lasaga, 1984] :

$$k_\theta = A \cdot e^{-E_\theta/R.T}$$

où A est un facteur non dépendant de la température, E_θ l'énergie d'activation de la réaction (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T la température (en K). La valeur de E_θ doit être déterminée expérimentalement pour chaque minéral ou roche ; cependant, Lasaga [1984] remarque que la majorité des valeurs publiées pour les silicates se situent dans un intervalle compris en 40 et 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, avec une valeur moyenne proche de 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur peut être utilisée pour estimer de quel ordre de grandeur est l'influence de la température sur la dissolution des minéraux : k_θ augmente d'un facteur 10 pour une augmentation de température de 30 K.

De la température dépend aussi la *stabilité* des minéraux, ce qui va donc conditionner la nature des phases secondaires formées lors de l'altération (et leur devenir). Les carbonates de magnésium hydratés fournissent un bon exemple de ce phénomène : à température ambiante, l'espèce qui précipite est la nesquéhonite $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; à partir de 40°C, en revanche, ce sont plusieurs autres espèces qui précipitent, la principale étant l'hydromagnésite $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [Davies et Bubela, 1973 ; Hänchen et al., 2008].

Dans la gamme de pression que concerne l'altération météorique, ce paramètre influence les réactions chimiques de manière beaucoup moins sensible que la température. Elle contrôle toutefois la solubilité des gaz dans l'eau, au travers de la loi de Henry⁶, et peut donc avoir des effets indirects sur l'altération (teneur en oxygène ou en dioxyde de carbone dissous, par exemple), mais c'est alors la pression partielle de chacun des gaz qui est importante, plutôt que la pression totale.

⁶ À une température donnée et à l'équilibre, la concentration c d'un gaz en solution est proportionnelle à sa pression partielle p dans l'air : $c = p / H$ (avec H la constante de Henry, qui dépend du gaz concerné).

1.1.2.2.4. pH de la solution

Le pH, ou potentiel d'hydrogène, est une grandeur sans dimension qui mesure l'activité des ions hydrogènes H^+ (protons) dans une solution. Il se calcule comme suit :

$$pH = -\log a(H^+)$$

où $a(H^+)$ est l'activité des ions hydrogène (sans dimension). En assimilant l'activité des ions hydrogène à leur concentration molaire, notée $[H^+]$, l'expression précédente peut se simplifier de la manière suivante :

$$pH = -\log [H^+]$$

L'échelle classique de pH s'étend de zéro à quatorze. Une solution est dite neutre si son pH est égale à sept, acide s'il est inférieur et basique (ou alcaline) s'il est supérieur. Comme il s'agit d'une échelle logarithmique, le passage d'une unité à la suivante correspond à une acidité ou à une alcalinité dix fois plus grande (une solution de $pH = 5$ est dix fois plus acide qu'une solution de $pH = 6$).

Le pH est un paramètre de première importance dans le contrôle des réactions chimiques de l'altération. La stabilité des minéraux primaires (dissolution) comme des minéraux secondaires (précipitation) en dépend. En effet, c'est en se dissociant en ions H^+ et OH^- que l'eau réalise l'hydrolyse (Fig. 1-1) ; par conséquent, si une autre substance fournit des protons dans la solution, l'altération des minéraux primaires n'en est que plus intense.

1.1.2.2.5. Espèces volatiles dissoutes

La dissolution de composants atmosphériques dans l'eau peut fortement modifier les conditions d'altération, en impactant le pH ou l'état redox du système, et en apportant des anions pouvant ensuite entrer dans la composition de minéraux secondaires.

La dissolution du dioxyde de carbone (CO_2) dans l'eau forme de l'acide carbonique H_2CO_3 et diminue ainsi le pH. Cet acide peut se dissocier en protons H^+ et en ions bicarbonates HCO_3^- , lesquels s'associent à des ions calcium ou magnésium en solution pour former des minéraux carbonatés comme la calcite, l'aragonite ou la dolomite (voir aussi section I.1.4.1.). De manière analogue, la dissolution du dioxyde de soufre (SO_2) dans l'eau forme de l'acide sulfurique H_2SO_4 , qui peut se dissocier en protons H^+ et en ions sulfates SO_4^{2-} , lesquels s'associent à des ions calcium ou magnésium pour former des minéraux sulfatés comme le gypse ou l'hexahydrate. Enfin, la dissolution du dioxygène (O_2) dans l'eau provoque des réactions d'oxydation et permet la précipitation d'oxydes, comme dans le cas du fer évoqué précédemment (cf. § I.1.2.1.4.).

1.1.2.2.6. Résistance intrinsèque des minéraux

Tous les minéraux primaires ne montrent pas la même résistance à l'altération. En étudiant l'altération naturelle de plusieurs roches-mères (orthogneiss, dolérite et amphibolite), Goldich [1938] a mis en évidence que la stabilité des minéraux primaires silicatés était

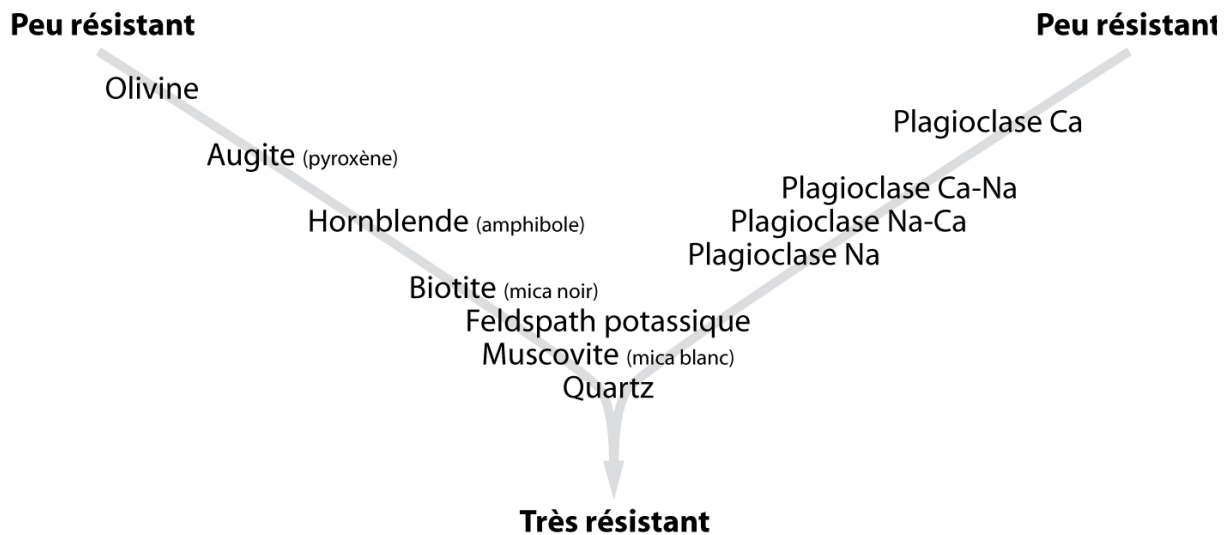


Figure 1-2 – Résistance intrinsèque à l'altération météorique des principaux minéraux constitutifs des roches primaires. Modifié d'après Goldich [1938].

corrélée avec la suite réactionnelle établie par Bowen [1922] pour la cristallisation des magmas (Fig. 1-2). Cette corrélation est expliquée par Goldich [1938] de la façon suivante :

« La suite réactionnelle indique la stabilité des minéraux aux conditions d'équilibre de composition, de pression et de température qui régnaient au moment de la formation des minéraux constitutifs des roches ignées. Ces conditions sont nettement différentes des conditions de surface ; en conséquence, les minéraux s'altèrent. Peut-être la différence entre les conditions d'équilibre au moment de la formation et celles régnant en surface gouverne l'ordre de stabilité⁷. »

Les observations de Goldich [1938] ont depuis été confirmées et quantifiées par de nombreuses études de laboratoire sur la dissolution des minéraux silicatés [e.g., Lasaga, 1984 ; Brady et Walther, 1989 ; et références incluses]. En outre, il a été montré que les micro-défauts et les hétérogénéités de composition pouvaient réduire la résistance intrinsèque d'un minéral [Wilson, 2004 ; et références incluses]. Enfin, à composition chimique identique, des matériaux bien cristallisés résistent mieux à l'altération que des verres [e.g., Stefansson et Gislason, 2001 ; Wolff-Boenisch *et al.*, 2006].

I.1.2.2.7. Rôle des organismes vivants

Sur Terre, les organismes vivants jouent un rôle important dans l'altération, à toutes les échelles et dans presque tous les environnements. Accélération de la dissolution des minéraux primaires, précipitation de minéraux secondaires (dits alors *biogènes*), modification des conditions redox, etc. : leur influence se manifeste au travers de nombreux mécanismes, dont

⁷ Texte original : « The reaction series indicates stability of the minerals under conditions of equilibrium of composition, pressure, and temperature which prevail at the time of formation of the igneous rock-forming minerals. These conditions are markedly different from surface conditions; for this reason, minerals weather. Perhaps the differential between equilibrium conditions at the time of formation and those existing at the surface governs the order of stability. »

certains sont encore largement méconnus en raison des difficultés à les isoler des autres effets environnementaux ou à réaliser des mesures fiables sur le terrain. Quelques exemples sont donnés ci-dessous.

Les lichens, organismes comprenant une composante fongique et une composante photosynthétique en symbiose, sont responsables à la fois d'une désagrégation mécanique et d'une altération biochimique de leur substrat rocheux [revue détaillée par Adamo et Violante, 2000]. En particulier, l'excrétion d'acides organiques comme l'acide oxalique ou l'acide citrique favorisent la dissolution des minéraux primaires [Lasaga, 1984 ; Wilson, 2004 ; et références incluses]. Par ailleurs, plusieurs classes de minéraux néoformés sont fréquemment rencontrées à l'interface entre les lichens et les roches : oxalates, (oxy)hydroxydes de fer (ferrihydrite, feroxyhite, goethite, hématite), silice amorphe, alumino-silicates mal cristallisés (allophane, imogolite) et carbonates. Il faut aussi noter que dans certains environnements particulièrement agressifs, les lichens peuvent au contraire constituer une protection pour les roches qu'ils recouvrent [Adamo et Violante, 2000 ; et références incluses].

Une influence importante des plantes supérieures sur l'altération – notamment des roches mafiques – a également été mise en évidence, à la fois par des études expérimentales [e.g., Hinsinger *et al.*, 2001] et de terrain [e.g., Moulton et Berner, 1998] : dans les deux cas, les quantités de silicium, calcium, magnésium et sodium libérées se sont révélées plusieurs fois supérieures (jusqu'à un facteur 5) en présence de plantes par rapport à la roche nue. Plusieurs mécanismes sont invoqués pour expliquer cette influence : déplacement de l'équilibre de dissolution par capture des éléments chimiques libérés par les roches, acidification locale par émission de CO₂ et sécrétion d'acides organiques, activité des micro-organismes associés au système racinaire, rétention d'eau augmentant la durée d'altération entre les épisodes de précipitations, etc. [Moulton et Berner, 1998 ; Hinsinger *et al.*, 2001].

Lowenstam et Weiner [1989] ont recensé près de soixante minéraux biogènes, qu'ils soient produits par des champignons, des plantes ou des animaux. Parmi ces minéraux, les carbonates de calcium (calcite et aragonite) constituent l'exemple le plus frappant du rôle des organismes vivants sur la précipitation de minéraux secondaires, car leur production est au moins à 90% liée à la vie, que ce soit directement (précipitation *contrôlée*, comme les coquilles par exemple) ou indirectement (précipitation *induite*) [e.g., Pomerol *et al.*, 2005]. En particulier, les carbonates des plates-formes continentales, puisqu'ils sont préservés à la mort des organismes et intègrent ainsi l'enregistrement sédimentaire (contrairement aux carbonates formés en océan ouvert, qui sont dissous et recyclés), constituent un « puits » de calcium et de carbone [e.g., Lowenstam et Weiner, 1989]. Comme nous le verrons plus loin, ceci contribue grandement à la régulation du climat par l'altération des roches (*cf.* § I.1.4.1.).

I.1.2.2.8. Différences entre laboratoire et terrain

« Que nous disent les expériences de dissolution sur l'altération météorique naturelle ?⁸ » demandent Casey *et al.* [1993] en titre d'une publication. La question vaut en effet d'être posée, car des désaccords marqués entre le laboratoire et le terrain ont été mis en

⁸ Texte original : « *What do dissolution experiments tell us about natural weathering?* »

évidence de longue date. Typiquement, les taux de dissolution déterminés expérimentalement sont supérieurs de deux à quatre ordres de grandeur à ceux trouvés en milieu naturel, ce qui empêche toute extrapolation quantitative [Malmström *et al.*, 2000 ; White et Brantley, 2003]. De nombreux auteurs se sont penchés sur ce problème pour en expliquer l'origine et essayer de réconcilier les deux types de données.

Velbel [1993] remarque que, pour une paire de minéraux donnée, le rapport des taux d'altération déterminés dans une même étude de terrain est égal au rapport des taux mesurés dans une même étude de laboratoire. Il en déduit que le facteur correctif liant les taux expérimentaux et naturels n'est pas lié à la composition minéralogique mais plutôt à des paramètres externes, notamment hydrologiques : sur le terrain, la surface réactive des minéraux ne représenterait qu'une fraction seulement de leur surface totale en raison d'une migration non homogène de l'eau au travers de la porosité. Ce point de vue est partagé par Malmström *et al.* [2000], qui sont parvenus à réconcilier des données d'altération de silicates et de sulfures acquises à petite (expériences en pots), moyenne (colonnes) et grande échelle (terrain) en appliquant des facteurs correctifs pour la température, le pH, le contenu minéralogique et l'état hydrologique du système (saturation en eau et débit).

Casey *et al.* [1993] reconnaissent aussi l'importance des paramètres hydrologiques. Pour eux, les textures observées sur les olivines altérées naturellement (notamment des sillons de dissolution de quelques dizaines d'angströms remplis d'argiles) indiquent que la chimie de la solution n'est localement pas représentative de la chimie globale et que ceci a une grande influence sur les processus d'altération. Or, il est difficile de reproduire ce phénomène dans une expérience où une faible quantité de minéral est dispersée dans un grand volume de solution agitée. En outre, Casey *et al.* [1993] notent que l'influence des minéraux secondaires n'est pas bien prise en compte par les expériences de laboratoire.

Enfin, White et Brantley [2003] ont montré que les paramètres *extrinsèques*, c'est-à-dire les conditions d'altération, ne suffisaient pas à expliquer les différences entre laboratoire et terrain (contrairement aux conclusions des auteurs cités précédemment). En effet, ils ont constaté que, dans des conditions identiques, le taux de dissolution de feldspaths plagioclases préalablement altérés naturellement était inférieur d'un ordre de grandeur à celui de feldspaths plagioclases frais. Ils attribuent cette différence à des paramètres *intrinsèques* évoluant progressivement au cours du temps (diminution des défauts de structure, développement de couches lessivées et de minéraux néoformés).

On le voit, les raisons des désaccords entre laboratoire et terrain restent difficiles à établir et surtout à quantifier. Il ne semble possible de réconcilier les deux échelles que lorsque les conditions physicochimiques (et notamment hydrologiques) sont bien connues [Malmström *et al.*, 2000]. En dehors de ces cas, les extrapolations des données expérimentales vers le milieu naturel doivent rester qualitatives ou, du moins, relatives entre les différents minéraux, comme le suggère Velbel [1993].

I.1.2.3. Minéraux issus de l'altération

L'altération conduit à la libération des éléments chimiques constitutifs des minéraux primaires puis à leur incorporation dans des minéraux secondaires, dont certains ont déjà été évoqués au fur et à mesure des explications précédentes. Pour plus de clarté, nous allons reprendre ci-dessous les grandes familles dans lesquels ils se classent.

I.1.2.3.1. Phyllosilicates

Les phyllosilicates, et plus précisément les argiles⁹, sont parmi les minéraux d'altération les plus abondants, et constituent la principale forme de « silicium secondaire ». En effet, comme les autres familles de silicates (inosilicates, tectosilicates, etc.), leur structure est basée sur des tétraèdres SiO_4^{4-} , qui sont ici disposés en couches successives, en alternance avec des couches d'octaèdres renfermant d'autres cations, créant ainsi une superposition de *feuillet*s. On distingue les phyllosilicates T-O (groupe de la kaolinite), dont les feuillets sont formés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Fig. 1-3A), les phyllosilicates T-O-T (talc, smectites, vermiculite, illite, micas), dont les feuillets sont formés de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (Fig. 1-3B), et les phyllosilicates T-O-T/O, au sein desquels alternent des feuillets T-O-T et des couches octaédriques interfoliaires.

Hormis le silicium, les éléments qui composent les argiles sont principalement l'aluminium (dans les octaèdres mais aussi parfois en substitution du silicium dans les tétraèdres), le fer (sous forme ferreuse ou ferrique) et le magnésium. Les espaces interfoliaires peuvent être vides, comme pour les phyllosilicates T-O, ou renfermer de l'eau et des cations (typiquement : Na^+ , Mg^{2+} , K^+ ou Ca^{2+}). Ces variations de structure et de composition font des argiles une famille très diversifiée, au sein de laquelle les solutions solides sont nombreuses [*e.g.*, Grauby *et al.*, 1993 ; 1994] (voir aussi annexe A).

I.1.2.3.2. Oxydes et (oxy)hydroxydes

Les oxydes et (oxy)hydroxydes se forment par association de cations avec des oxygènes (O^{2-}) ou des groupes hydroxyles (OH^-). Les plus répandus sont basés sur le fer, comme la goethite, de formule $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$, ou l'hématite, $\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$. Il existe aussi des variétés à base d'aluminium, comme la gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ou le diaspore, $\text{AlO}(\text{OH})$.

I.1.2.3.3. Carbonates

Les carbonates sont formés par l'association d'un ou plusieurs cation(s), le plus souvent bivalent(s), avec un ou plusieurs anion(s) carbonate(s), CO_3^{2-} . Les espèces calciques, la calcite et l'aragonite, de formule CaCO_3 , sont les plus abondantes. La troisième variété la plus répandue est la dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Les carbonates de magnésium sont nombreux car ils peuvent avoir différents degrés d'hydratation ou d'hydroxylation (le plus simple est la magnésite, MgCO_3). L'espèce ferreuse, $\text{Fe}^{2+}\text{CO}_3$, est appelée sidérite ou sidérose.

⁹ Toutes les argiles sont des phyllosilicates, mais l'inverse n'est pas vrai. Les micas, notamment, que l'on trouve classiquement dans les roches magmatiques, sont généralement exclus de la famille des argiles.

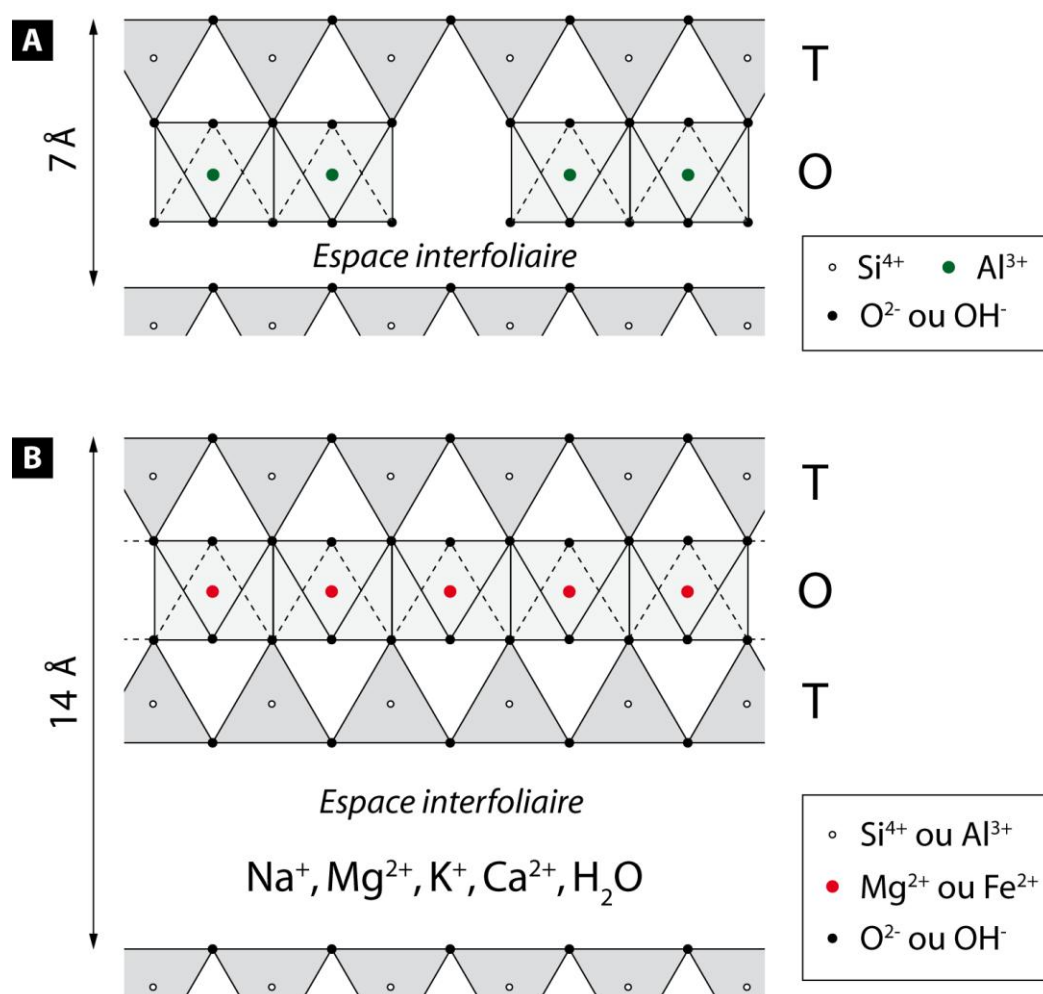


Figure 1-3 – Représentation schématique de la structure de deux argiles. Projection sur un plan perpendiculaire aux feuillets. **A** : kaolinite, phyllosilicate T-O dioctaédrique (cations trivalents, deux octaèdres sur trois sont occupés). **B** : saponite, phyllosilicate T-O-T trioctaédrique (cations bivalents, tous les octaèdres sont occupés). La distance interfoliaire est indiquée en angströms (un angström équivaut à un dixième de nanomètre).

1.1.2.3.4. Sulfates

Les sulfates sont formés par l'association d'un ou plusieurs cation(s) avec un ou plusieurs anions sulfates, SO_4^{2-} . Beaucoup incorporent des molécules d'eau à leur structure. L'espèce la plus commune est le gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Celles à base de magnésium sont la kiesérite, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'hexahydrate $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et l'epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Les sulfates de fer sont également nombreux ; selon les cas, ils renferment du fer ferreux, du fer ferrique ou les deux. La jarosite est une variété particulière incorporant du potassium ou du sodium : sa formule est $(\text{K}, \text{Na})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

1.1.2.3.5. Autres phases secondaires

Les quatre grandes familles ci-dessus regroupent la majeure partie des minéraux secondaires courants. Pour une description plus détaillée et des informations sur les conditions de formation, le lecteur est invité à consulter l'aide-mémoire minéralogique et son tableau des formules structurales (annexe A).

Pour compléter cette liste, il faut également citer les chlorures, et notamment la halite (sel gemme, NaCl), très commune sur Terre. Enfin, outre les phyllosilicates, le silicium peut intégrer la silice hydratée, de formule générale $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, souvent peu (opale) ou pas cristallisée (silice amorphe).

I.1.3. À l'échelle de l'affleurement

Comme le suggèrent les désaccords entre études de laboratoire et études de terrain abordés précédemment, l'altération ne peut s'appréhender uniquement au niveau du grain. À plus grande échelle, celle de l'affleurement, les mécanismes de l'altération conduisent à la formation des sols ainsi qu'au transport d'éléments chimiques et de minéraux secondaires.

I.1.3.1. Lessivage et formation des profils d'altération

La dissolution des minéraux primaires d'une roche soumise à l'altération conduit à la libération de ses ions constitutifs en solution. Toutefois, tous les éléments chimiques n'ont pas la même affinité avec la molécule d'eau. Il en résulte des comportements différents, résumés par le diagramme de Goldschmidt (Fig. 1-4), dans lequel sont classiquement reconnus trois domaines [e.g., Pomerol *et al.*, 2005] :

- les *cations solubles* (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ...), de faible potentiel ionique, qui s'entourent de molécules d'eau et sont facilement transportés avec elles ;
- les *cations précipitants* (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+}), de potentiel ionique intermédiaire, qui causent la rupture de la molécule d'eau en OH^- et H^+ et forment de cette façon des hydroxydes insolubles ;
- les cations de potentiel ionique élevé (Si^{4+} , C^{4+} , S^{6+} ...), qui causent la rupture de la molécule d'eau en O^{2-} et 2H^+ et forment de cette façon des *oxyanions solubles* (SiO_4^{4-} , CO_3^{2-} ou SO_4^{2-}) facilement transportés.

Le fait que certains éléments soient aisément transportables par l'eau et d'autres non aboutit à leur ségrégation dans les roches soumises à l'altération. D'un côté, les cations et oxyanions solubles sont peu à peu évacués : ce processus est appelé *lessivage* (ou *leaching* en anglais). De l'autre, les cations précipitants restent sur place et voient ainsi leur concentration progressivement augmenter, à mesure que les autres éléments partent.

Ce mécanisme est à l'origine de la formation des profils d'altération, caractérisés par la succession verticale de plusieurs *horizons*, reconnaissables à des variations de coloration qui traduisent des différences de composition chimique et minéralogique. Si de la végétation est présente au sommet du profil, elle y apporte de la matière organique, et on parle alors de profil de sol. En pédologie (science des sols), on distingue les quatre grands types d'horizons suivants (Fig. 1-5) :

- l'*horizon A*, dit de lessivage, appauvri en cations et oxyanions solubles mais riche en cations précipitants et en matière organique ;

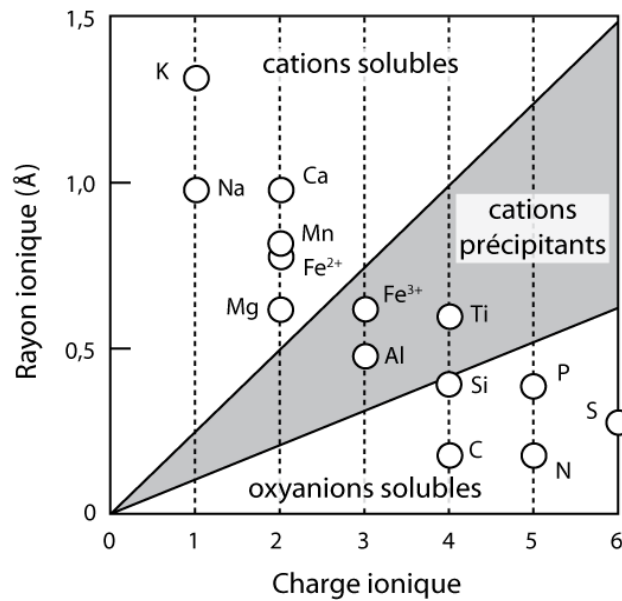


Figure 1-4 – Diagramme de Goldschmidt. Le comportement d'un élément chimique vis-à-vis du dipôle électrique qu'est la molécule d'eau (pôle H₂ positif et pôle O négatif) dépend de son potentiel ionique, défini comme le rapport entre sa charge et son rayon ionique. Voir aussi les explications dans le texte. Modifié d'après Pomerol *et al.* [2005] et Rotaru *et al.* [2006].

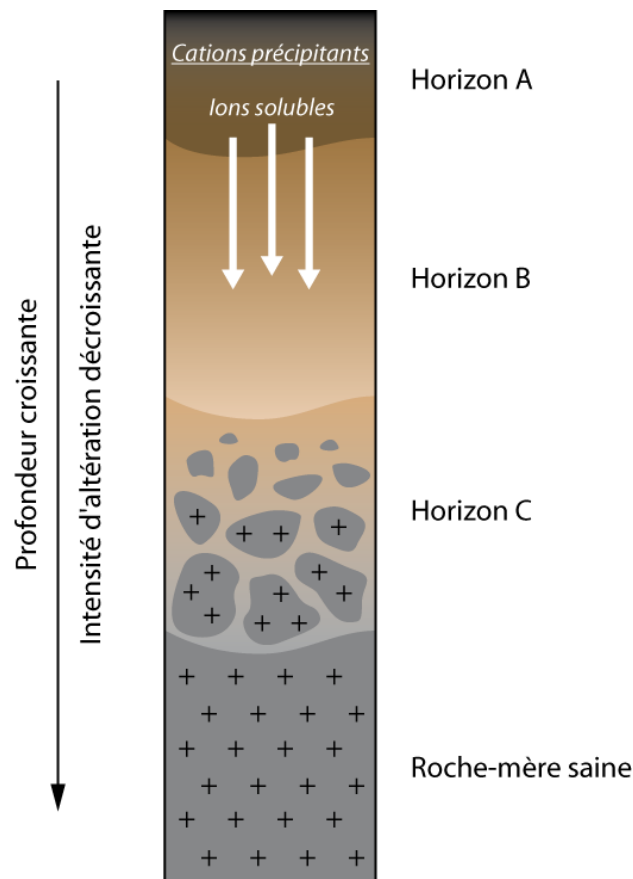


Figure 1-5 – Représentation schématique d'un profil d'altération. L'eau issue des précipitations, en s'infiltrant, lessive la portion la plus superficielle du sol et entraîne avec elle les cations et oxyanions insolubles, qui s'accumulent plus bas. À mesure que la profondeur augmente, les effets de l'altération se font moindres, jusqu'à la roche-mère saine (ou horizon R) que les précipitations n'atteignent pas.

- l'horizon *B*, dit d'accumulation, enrichi en cations et oxyanions solubles en provenance de l'horizon *A* ;
- l'horizon *C*, correspondant à la roche-mère faiblement altérée (dont la structure initiale est toujours observée) ;
- l'horizon *R*, correspondant à la roche-mère saine.

En fonction de la nature de la roche-mère (composition minéralogique, perméabilité, fracturation), de la durée d'altération, du relief, du climat (température, pluviométrie, voir aussi section I.1.2.2.) ou encore de la couverture végétale, le lessivage est plus ou moins intense et les profils d'altération sont donc plus ou moins profonds. Les variations latérales de ces conditions produisent ainsi des limites entre horizons irrégulières (Fig. 1-5).

I.1.3.2. Transport des phases secondaires

Les phases secondaires ne se trouvent pas toujours là où a lieu l'altération : leur nature et leur composition ne reflètent donc pas nécessairement celles des roches primaires environnantes ni les conditions d'altération locales. Deux cas sont possibles :

- les constituants sont transportés en solution par les eaux de surface jusqu'à un autre lieu (rivière, lac, océan), où ils précipitent ; sont concernés principalement les carbonates, les évaporites et, dans une moindre mesure, les phyllosilicates [*e.g.*, Bristow et Milliken, 2011 ; et références incluses] ;
- les phases précipitent au sein du profil d'altération, le quittent sous l'action de l'érosion, sont ensuite transportés en suspension dans l'air ou l'eau et finalement déposés dans un bassin sédimentaire, marin ou continental ; sont principalement concernés les phyllosilicates [*e.g.*, Gingele *et al.*, 2001 ; Sionneau, 2008].

Dans un bassin sédimentaire, les minéraux précipités sur place (*in situ*) sont dits *autochtones*, tandis que ceux apportés de l'extérieur sont dits *allochtones*.

I.1.4. À l'échelle planétaire

Parce qu'elle est sensible aux composants atmosphériques dissous dans l'eau (*cf.* § I.1.2.2.5.), l'altération des roches primaires peut avoir un impact à long terme sur le climat de la Terre. Et, à l'inverse, la nature des minéraux secondaires préservés dans l'enregistrement géologique peut renseigner sur les environnements passés.

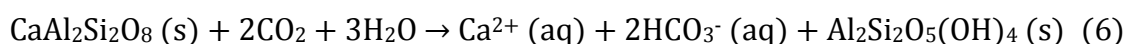
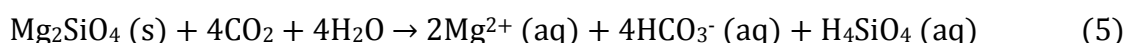
I.1.4.1. Le rôle climatique de l'altération

L'effet de serre est un phénomène naturel par lequel des gaz atmosphériques absorbent le rayonnement infrarouge émis par la surface d'une planète et le réémettent en partie dans sa direction. Il en résulte une élévation globale de la température de surface par rapport à une situation théorique sans gaz à effet de serre. Ainsi, la température d'équilibre de la Terre avec le rayonnement solaire reçu devrait être de -18°C , alors que la température moyenne au sol est en réalité de $+15^{\circ}\text{C}$ [*e.g.*, Pomerol *et al.*, 2005].

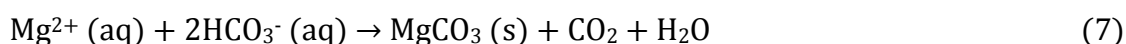
Parmi les gaz à effet de serre de l'atmosphère terrestre, le dioxyde de carbone est le deuxième par l'importance du réchauffement qu'il provoque, derrière la vapeur d'eau. Or, nous l'avons vu précédemment (cf. § I.1.2.1.1.), le dioxyde de carbone apparaît explicitement dans la formulation de certaines réactions chimiques de l'altération, telles que la dissolution du carbonate de calcium :



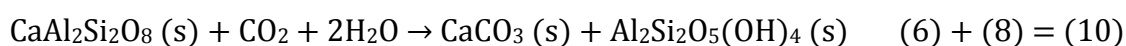
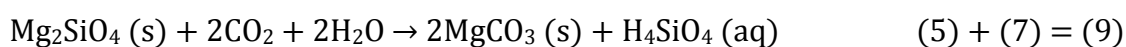
Ceci se justifie par son influence sur le pH des eaux par l'intermédiaire de l'acide carbonique (cf. § I.1.2.2.5.). De la même manière, le CO_2 apparaît dans les équations de dissolution de nombreux silicates primaires. Prenons le cas de la forstérite (olivine magnésienne) et celui de l'anorthite (plagioclase calcique)¹⁰ :



Les réactions (4), (5) et (6) conduisent toutes à la consommation de dioxyde de carbone atmosphérique et à la libération d'ions bicarbonates HCO_3^- en solution. Ces derniers sont ensuite transportés vers les mers et les océans où ils se recombinaient avec les ions calcium et magnésium, eux aussi évacués par les eaux de surface (cf. § I.1.3.). En effet, la précipitation des minéraux carbonatés est thermodynamiquement favorable dans les mers et océans, où elle est en plus favorisée par l'activité biologique (cf. § I.1.2.2.7.). Les réactions s'écrivent¹¹ :



On le voit, la précipitation des carbonates libère du dioxyde de carbone dans l'eau, qui va ensuite s'équilibrer avec celui de l'atmosphère. En toute logique, en combinant les équations (4) et (8), on s'aperçoit que l'altération des carbonates a un bilan neutre : elle ne modifie pas la teneur en dioxyde de carbone de l'atmosphère. Combinons maintenant les équations (5) et (7) d'une part et (6) et (8) d'autre part :



Le bilan pour la forstérite (9) et l'anorthite (10), et de manière plus générale pour les silicates primaires magnésiens et calciques¹², montre une consommation nette de dioxyde de carbone atmosphérique, qui est fixé sous forme de minéraux carbonatés (on parle de *séquestration géologique*). D'un point de vue climatique, cela se traduit par une réduction de l'effet de serre, et donc de la température moyenne de surface.

¹⁰ Dans l'équation (6), la kaolinite est arbitrairement considérée comme produit de la réaction.

¹¹ Par soucis de clarté, les réactions sont écrites pour la magnésite et la calcite, mais dans la nature, le magnésium et le calcium peuvent précipiter au sein d'un seul et même carbonate, la dolomite (cf. § I.1.2.3.3.).

¹² Les carbonates de sodium et de potassium ne se forment pas (ou de manière très marginale) dans les océans, l'altération des silicates sodiques et potassiques ne conduit qu'indirectement au piégeage du dioxyde de carbone.

Walker *et al.* [1981] ont proposé d'attribuer à ce mécanisme un rôle stabilisateur de la température de surface de la Terre, selon le raisonnement suivant : toute hausse de la température entraîne une augmentation de la vitesse d'altération des silicates (*cf.* § I.1.2.2.3.), qui entraîne à son tour une consommation accrue du dioxyde de carbone atmosphérique, et donc, en fin de compte, à une diminution de la température compensant la hausse initiale. À l'inverse, toute diminution de la température entraîne une diminution de la vitesse d'altération, ce qui permet au dioxyde de carbone de s'accumuler progressivement dans l'atmosphère par le biais de l'activité volcanique, augmentant ainsi l'effet de serre et rehaussant la température. Toutefois, compte tenu des vitesses des réactions d'altération, un tel mécanisme ne peut fonctionner qu'à l'échelle des temps géologiques [Walker *et al.*, 1981]. La rétroaction est ainsi trop lente pour compenser des forçages sur des échelles « courtes » (variations de l'activité solaire ou émissions anthropiques de gaz à effet de serre, par exemple).

I.1.4.2. L'altération comme témoin des environnements passés

I.1.4.2.1. Paléoclimats

Outre les fossiles et les indices morphologiques (vallées glaciaires, par exemple), les dépôts et minéraux associés à l'altération peuvent témoigner des climats passés en un lieu donné. En effet, le climat détermine deux paramètres essentiels de contrôle de l'altération : la température et la pluviométrie.

Une température moyenne élevée ou des précipitations faibles favorisent l'évaporation et donc la formation d'évaporites, comme le gypse ou la halite. Ces minéraux sont de bons indicateurs d'un climat *aride*, c'est-à-dire dont le bilan hydrologique est négatif (les apports ne compensent pas les pertes). En Amérique du Sud, par exemple, le développement de *salars*, vastes et épaisses formations de halite (Fig. 1-6), vestiges d'anciens lacs, est à mettre en relation avec l'aridité croissante due au soulèvement de la cordillère des Andes [Diaz *et al.*, 1999 ; Bobst *et al.*, 2001]. L'étude des dépôts évaporitiques à l'échelle planétaire permet d'identifier les époques où ce type de climat était plus répandu, comme au Permien supérieur [Rotaru *et al.*, 2006 ; et références incluses], mais aussi de reconstituer l'évolution de la salinité des océans au cours de l'histoire géologique de la Terre, avec toutes ses conséquences sur le climat, la circulation océanique et les organismes vivants [Hay *et al.*, 2006]. Toutefois, le passage de l'abondance des évaporites au climat ou à la salinité de l'océan n'est jamais direct : dans le premier cas, il faut tenir compte des facteurs externes, notamment tectoniques, qui peuvent interférer (comme la fermeture du détroit de Gibraltar, à l'origine des importants dépôts de sels messiniens en Méditerranée) ; dans le second cas, les principales incertitudes concernent l'évolution du volume d'eau contenu dans les océans et celle des flux d'eau et de chlore entre la surface et le manteau [Hay *et al.*, 2006].

En climat chaud et humide, la pluviométrie et les températures élevées engendrent une altération et un lessivage intenses, qui donnent naissance à des profils de sol typiques, dits *latéritiques* [Tardy, 1993]. Les horizons supérieurs de ces profils sont très appauvris en éléments solubles et donc, mécaniquement, très enrichis en éléments peu mobiles, en particulier le fer et l'aluminium (*cf.* § I.1.3.1.). En conséquence, les minéraux formés sont principalement

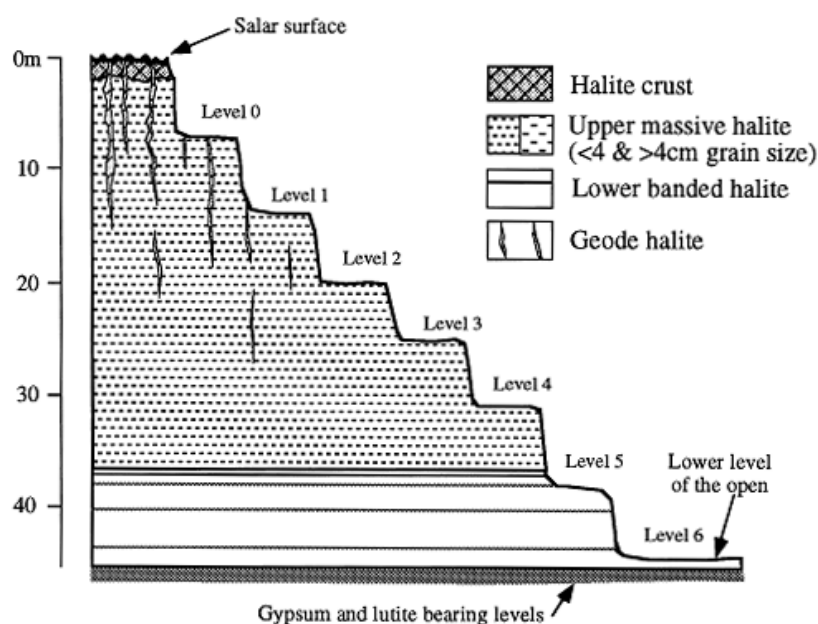


Figure 1-6 – Colonne lithostratigraphique d’une mine à ciel ouvert du Salar Grande, dans les Andes. La formation de halite a une épaisseur de 45 mètres. Modifié d’après Diaz *et al.* [1999].

des oxydes et (oxy)hydroxydes de fer et d’aluminium : goethite, hématite, gibbsite (Fig. 1-7). L’enrichissement en aluminium favorise aussi la formation d’un minéral argileux, la kaolinite. En climat tropical à saisons contrastées, se produit une induration du sommet du profil qui aboutit à la formation d’une cuirasse ferrugineuse ou bauxitique¹³. En climat tropical aride ou humide, les cuirasses sont au contraire instables [Tardy, 1993].

Pris individuellement, les minéraux secondaires qui constituent les latérites ne sont pas suffisants pour déterminer un paléoclimat. En effet, si les oxydes et (oxy)hydroxydes ne sont généralement remaniés que sur de faibles distances, la kaolinite, elle, peut être facilement transportée et intégrée à des séries sédimentaires fluviales ou marines (*cf.* § I.1.3.2.), dont l’âge ou la localisation seront sans rapport avec le climat qui l’a vu naître. En revanche, les paléosols latéritiques préservés dans leur ensemble sont de bons marqueurs du climat tropical, car, bien qu’ils subissent des transformations lorsque les conditions de température et de pluviométrie changent, celles-ci sont lentes, surtout en milieu aride. Tardy [1993] considère ainsi les bauxites et les cuirasses ferrugineuses comme « les meilleurs marqueurs continentaux de l’évolution paléoclimatiques des 150 derniers millions d’années ».

Bien entendu, le fait que les conditions climatiques changent en un lieu donné ne signifie pas nécessairement que le climat a changé dans sa globalité. Par exemple, le déplacement en latitude de l’Afrique fait que certaines régions autrefois sous climat tropical sont aujourd’hui soumises à un climat désertique. Il est donc nécessaire d’établir des corrélations entre différentes régions de la planète pour pouvoir tirer des conclusions sur le climat global (abondance des latérites réduite en période de glaciation, accentuée en période chaude).

¹³ La bauxite est le principal minerai d’aluminium ; son composant majoritaire est la gibbsite.

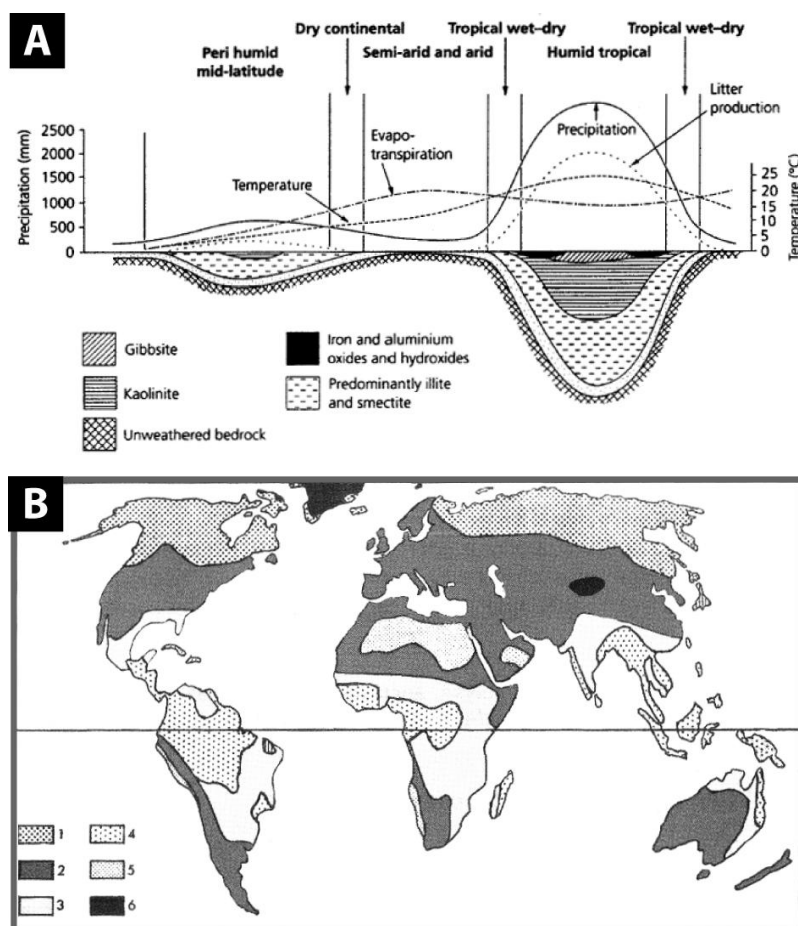


Figure 1-7 – Influence du climat sur la formation des profils d’altération. **A** : schéma général illustrant en fonction de la latitude (le pôle est à gauche) la profondeur d’altération et la nature des phases formées. Source : Allen [1997]. **B** : carte globale simplifiée du stade d’altération atteint en surface. 1 : podzolisation (destruction des argiles par les acides organiques). 2 : bisiallitisisation – formation d’illite et de smectites. 3 : monosiallitisisation – formation de kaolinite. 4 : allitisisation – formation de gibbsite). 5 et 6 : déserts chauds et froids (altération très limitée). Source : Pédro [1968].

1.1.4.2.2. Atmosphère ancienne

Les minéraux issus de l’altération peuvent aussi servir à reconstruire l’évolution de la *composition* de l’atmosphère terrestre au cours des temps géologiques, c’est-à-dire la transition entre l’atmosphère primitive riche en dioxyde de carbone et l’atmosphère moderne riche en dioxygène. Dans cette perspective, les gisements de fer rubané, aussi appelés BIF d’après leur sigle anglo-saxon (*banded iron formations*) sont particulièrement utiles.

Un gisement de fer rubané est défini par Klein [2005] comme « un sédiment chimique, typiquement finement lité ou laminé, dont la principale caractéristique chimique est une teneur anormalement élevée en fer, et contenant communément mais non nécessairement des couches de silexite¹⁴. » On trouve ces gisements un peu partout dans le monde, mais c’est surtout leur répartition temporelle qui est intéressante puisque la majorité a un âge compris entre -3,5 et -1,8 milliard(s) d’années (Fig. 1-8).

¹⁴ Texte original : « a chemical sediment, typically thin bedded or laminated, whose principal chemical characteristic is an anomalously high content of iron, commonly but not necessarily containing layers of chert. »

La présence de sidérite (carbonate de fer ferreux) au sein des gisements de fer rubané a permis à Ohmoto *et al.* [2004], en tenant compte des conditions de stabilité du minéral, de calculer que la pression partielle de dioxyde de carbone devait être supérieure à $10^{-1,4 \pm 0,2}$ atm (~4%) avant -2,2 milliards d'années, soit 100 fois plus qu'aujourd'hui, valeur compatible avec les estimations théoriques de Kasting [1987]. Ohmoto *et al.* [2004] en concluent que le dioxyde de carbone seul a pu fournir l'effet de serre nécessaire au maintien d'étendues d'eau liquide sur la Terre primitive (malgré le rayonnement solaire moins intense que de nos jours), sans contribution significative du méthane comme on le pensait auparavant.

Par ailleurs, l'abondance des oxydes et (oxy)hydroxydes de fer (hématite et goethite) dans les gisements de fer rubané est mise en relation avec l'oxygénation de l'atmosphère au début du Protérozoïque (vers -2,3 milliards d'années sur la figure 1-8). La production de dioxygène par les cyanobactéries, premiers organismes photosynthétiques, a en fait démarré bien plus tôt, vers -3 milliards d'années au moins. Mais, pour pouvoir gagner l'atmosphère, le dioxygène a d'abord dû s'accumuler dans l'océan, qui était alors chargé en fer ferreux issu de la dissolution des roches de la croûte dans une eau réductrice. Dans un premier temps, l'oxygène produit par les cyanobactéries a donc été consommé directement dans l'océan pour oxyder le fer ferreux en fer ferrique, entraînant sa précipitation et son dépôt en couches successives. Puis, progressivement, le taux de production de dioxygène a dépassé celui des apports en fer, ce que reflètent la décroissante progressive des gisements de fer rubané et l'augmentation de la teneur en dioxygène après -2,3 milliards d'années sur la figure 1-8.

L'existence des gisements de fer rubané tardifs, vers -0,8 milliard d'années, serait quant à elle liée à un épisode climatique extrême, connu sous le nom de « Terre boule de neige » [Kirschvink, 1992]. Recouvert d'une banquise globale et donc isolé de l'atmosphère, l'océan aurait retrouvé des conditions anoxiques permettant l'accumulation du fer ferreux. À la fin de l'ère glaciaire, la remise en contact avec l'atmosphère et le retour à des conditions oxydantes auraient causé la précipitation de grandes quantités d'oxydes de fer [Klein, 2005].

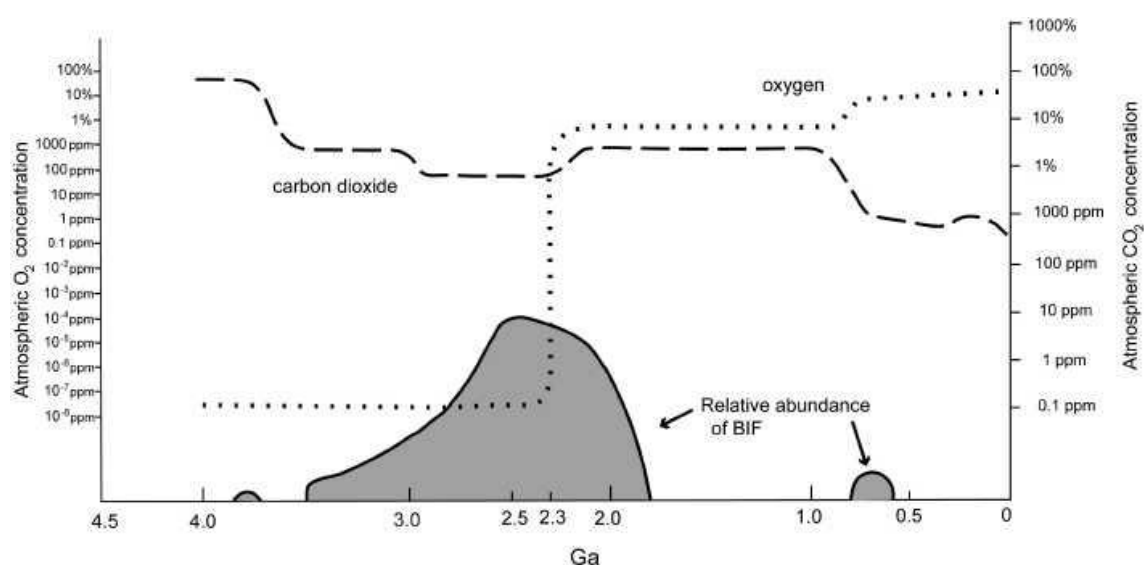


Figure 1-8 – Abondance relative des gisements de fer rubané au cours de l'histoire de la Terre, comparée à l'évolution des teneurs en dioxyde de carbone et en dioxygène dans l'atmosphère. Source : Klein [2005].

I.2. Mars et l'altération

La Terre n'est pas la seule planète du système solaire concernée par l'altération. Mars, elle aussi, a vu ses roches subir des transformations minéralogiques sous l'effet des agents atmosphériques, au premier rang desquels l'eau liquide. Dans cette section, nous allons voir comment la connaissance des processus d'altération sur Mars s'est progressivement bâtie par l'observation toujours plus poussée de la planète¹⁵ et comment elle est étudiée en laboratoire, avant de faire le point sur les grandes questions non résolues.

I.2.1. Des premiers indices aux détections définitives

Les Hommes nourrissent envers la planète Mars une curiosité multimillénaire qui les a conduits d'abord à suivre sa course dans le ciel, puis à l'observer plus en détails à l'aide de télescopes et, depuis peu, à y envoyer des instruments scientifiques à bord de sondes spatiales. Si les raisons de cette curiosité ont bien sûr évolué au cours des âges, la question fondamentale de la vie sur « les autres mondes », déjà présente chez les civilisations antiques, est restée prédominante jusqu'à notre époque. Depuis l'avènement de la science moderne, le corollaire de cette « quête » est la recherche de l'*eau liquide* – ou du moins des traces de son passage – dans le système solaire et au-delà. C'est dans ce contexte que la découverte et la caractérisation de l'altération est récemment devenue un pan majeur de l'étude de Mars.

I.2.1.1. De l'Antiquité à la Renaissance

Quatrième objet le plus lumineux du ciel nocturne après la Lune, Vénus et Jupiter, Mars est identifiable à l'œil nu sans difficulté, de sorte qu'il est impossible de dater précisément l'époque de sa découverte par l'humanité. On en trouve des mentions écrites chez la plupart des civilisations de l'Antiquité dont, entre autres : Babyloniens, Chinois, Égyptiens, Grecs et bien sûr Romains, qui lui donnèrent son nom actuel. Cependant, jusqu'à l'apparition des instruments d'optique à la Renaissance, les études de Mars se résument à un nombre très restreint d'observations [*e.g.*, Morel, 2003 ; Rocard, 2006] :

- le *suivi de son mouvement* par rapport aux étoiles, qui indique clairement qu'elle est un « astre errant », c'est-à-dire une planète ; sa boucle de rétrogradation (Fig. 1-9A) est également remarquée, mais non comprise ;
- ses *occultations par la Lune* ; celle du IV^e siècle avant J.-C. indique à Aristote que Mars est plus éloignée de la Terre que la Lune ;
- sa *couleur rouge-orange*, qui intrigue, voire effraie, et lui vaut d'être associé au dieu de la guerre de la mythologie gréco-romaine.

¹⁵ Il faut noter ici que les analyses des météorites martiennes, les SNC (shergottites-nakhlites-chassignites), ont aussi apporté des données d'importance concernant l'altération. Toutefois, par soucis de (relative) brièveté, cet aspect ne sera pas développé dans ce manuscrit, et le lecteur est donc invité à se référer aux revues de McSween [1994], Bridges *et al.* [2001] ou encore Chevrier et Mathé [2007].

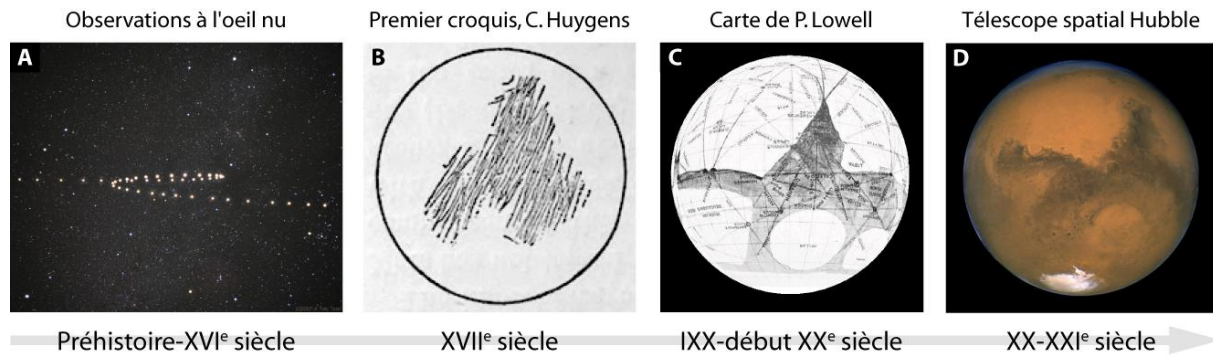


Figure 1-9 – Évolution de la vision et des moyens d’observation de Mars depuis la Terre. **A** : aspect et déplacement de Mars dans le ciel (ici entre les constellations du Taureau et des Gémeaux). Source : Tunç Tezel (The World At Night), image sous *copyright* utilisée avec l’autorisation de l’auteur¹⁶. **B** : l’un des premiers croquis connus de la surface de Mars, réalisé par Christiaan Huygens le 13 octobre 1659. Source : ASU Mars Education Program¹⁷. **C** : carte dessinée par Percival Lowell, datée de 1896 et sur laquelle apparaissent des « canaux » supposés avoir été creusés par des êtres intelligents pour lutter contre la désertification. Source : Google Earth. **D** : image acquise par le télescope spatial Hubble lors de l’opposition de Mars du 26 août 2003. Source : NASA, J. Bell (Cornell U.), M. Wolff (SSI)¹⁸. Sur les images B, C et D, la région sombre de Syrtis Major est située approximativement à la même position, ce qui permet d’apprécier l’amélioration des techniques d’observation.

On sait aujourd’hui que la couleur de Mars est due à la présence sur une grande partie de sa surface d’oxydes ferriques, principalement de l’hématite [*e.g.*, Gooding, 1978 ; Bell *et al.*, 1990 ; Bibring *et al.*, 2006]. Sans le savoir, les observateurs de l’Antiquité avaient donc relevé le premier indice de l’existence de processus d’altération à la surface de Mars...

1.2.1.2. De la Renaissance au milieu du XX^e siècle : l’ère des télescopes

1.2.1.2.1. Des taches sombres et des taches claires

Aux XVI^e et XVII^e siècles, l’astronomie connaît un grand bouleversement avec ce que les historiens ont appelé la *révolution copernicienne*, du nom du chanoine polonais Nicolas Copernic (1473-1543), qui propose en 1543 une nouvelle vision de l’Univers centrée sur le Soleil, et non plus sur la Terre. Cette théorie héliocentrique est reprise et étendue par l’astronome allemand Johannes Kepler (1571-1630), qui parvient à décrire correctement les orbites des planètes par des ellipses (et non plus des cercles) en se basant sur les relevés très précis de la position de Mars réalisés par le Danois Tycho Brahe (1546-1601). Toutefois, bien que le déplacement de Mars dans le ciel – en particulier sa boucle de rétrogradation évoquée précédemment – ait joué un rôle central dans les travaux de Kepler, les connaissances sur la planète en elle-même restent inchangées.

En 1610, l’Italien Galileo Galilei (1564-1642) réalise au moyen de la première lunette astronomique ses célèbres observations des satellites de Jupiter et des phases de Vénus, qui

¹⁶ <http://apod.nasa.gov/apod/ap080511.html>

¹⁷ <http://marsed.asu.edu/node/1000895>

¹⁸ <http://hubblesite.org/newscenter/archive/releases/2003/22/image/g/>

viennent confirmer la vision héliocentrique de Copernic. Mais ses instruments ne sont pas encore suffisamment performants pour déceler des détails sur le disque de Mars [e.g., Morel, 2003].

Durant les décennies suivantes, les instruments d'optique ne cessant d'évoluer et de s'améliorer, les observateurs commencent à discerner des taches sombres sur Mars. L'un des tous premiers croquis de la planète date de 1659. Il est l'œuvre de Christiaan Huygens (1629-1695), astronome néerlandais (par ailleurs découvreur de Titan, principale lune de Saturne) : y est représentée une vaste région sombre qui est, selon toute vraisemblance, celle qui porte aujourd'hui le nom de Syrtis Major (Fig. 1-9B). Ce point de repère permet d'estimer la période de rotation de la planète, qui se révèle assez proche de celle de la Terre. En 1672, Huygens distingue également la calotte polaire sud, sous la forme d'une tache claire qu'il reporte sur ses dessins [e.g., Morel, 2003].

Au XVIII^e siècle, pourtant, les progrès dans la connaissance de Mars se font plus lents : malgré le perfectionnement des instruments, les détails visibles restent peu nombreux. Il faut tout de même mentionner les travaux du Franco-Italien Giacomo Maraldi (1665-1729), ainsi que ceux du Germano-Britannique William Herschel (1738-1822). Outre leurs contributions à la détermination plus précise de la période de rotation de la planète, ils observent tous deux les calottes polaires et leur attribuent une origine glaciaire. Herschel en réalise le premier suivi saisonnier et constate leur avancée et leur retrait, qu'il associe aux variations d'ensoleillement liées à l'inclinaison de l'axe de rotation [Herschel, 1784]. Bien que l'on sache aujourd'hui que les calottes *saisonnnières* de Mars sont formées par la condensation et la sublimation du CO₂ atmosphérique, Maraldi et Herschel n'avaient pas tout à fait tort, puisque les calottes *permanentes* contiennent effectivement de grandes quantités de glace d'eau [Bibring et al., 2004b ; 2005].

I.2.1.2.2. *L'hypothèse des mers martiennes et l'illusion des canaux*

Les décennies suivantes voient les dessins de la surface de Mars gagner encore en précision et, dans le même temps, l'idée se répand que les régions sombres sont des mers, les régions claires des calottes polaires et les régions rouge-orange des continents [e.g., Morel, 2003 ; Rocard, 2006]. Cette idée se retrouve notamment dans la carte publiée en 1867 par le Britannique Richard Proctor (1837-1888), qui adopte une nomenclature sans équivoque : *Dawes Ocean, Herschel Continent, Tycho Sea, Phillips Island*, etc.

L'année 1877 marque la découverte, par l'Américain Asaph Hall (1829-1907), des deux petits satellites de Mars, baptisés Phobos et Déimos. La même année, l'Italien Giovanni Schiaparelli (1835-1910) réalise lui aussi des observations de Mars, dont il se sert pour établir une nouvelle carte. Il emploie à cette occasion une nouvelle nomenclature, en latin, qui a été en partie conservée jusqu'à aujourd'hui. Malgré ce changement de nomenclature, l'idée de grandes étendues d'eaux est toujours présente au travers de termes tels que « *mare* », « *lacus* », ou encore « *canale* ». Ce dernier, qui signifie « chenaux » et sous-entend un creusement naturel par écoulement de l'eau, se transforme rapidement en « canaux », ce qui suggère au contraire un creusement par des engins mécaniques. Ceci conduit à la célèbre « affaire des canaux martiens » (et à ses extensions dans la littérature et dans la culture populaire). Outre Schiaparelli, qui ajoute de nouveaux traits rectilignes à ses cartes au fur et à mesure de ses

observations, le grand défenseur des canaux est l'Américain Percival Lowell (1855-1916), qui élabore une théorie sur l'existence d'une civilisation martienne luttant contre la désertification de la planète à l'aide d'un immense réseau d'irrigation (Fig. 1-9C).

Les incohérences de certaines observations (traits rectilignes traversant des régions sombres supposées être des mers, absence de reflet du Soleil sur ces dernières, canaux doubles), mais surtout les travaux du Grec Eugène Antoniadi (1870-1944) et de l'Américain George Ellery Hale (1868-1938) lors de l'opposition de Mars de 1909, finiront par avoir raison de la théorie de Lowell et de Schiaparelli [e.g., Morel, 2003]. Les canaux s'avèrent n'être que des illusions d'optique.

1.2.1.2.3. Les apports de la spectroscopie et de la polarimétrie

Une autre illusion d'optique est à l'origine de l'hypothèse de la présence de vastes forêts à la surface de Mars : certains observateurs – dont Antoniadi – attribuent en effet aux régions sombres une coloration légèrement verdâtre, voire des variations saisonnières de couleurs. Mais les tentatives de détection de la signature de la chlorophylle dans les spectres visible et proche-infrarouge de Mars (cf. § II.1.) s'avèrent négatives [Morel, 2003 ; et références incluses].

La spectroscopie ainsi que la polarimétrie sont aussi utilisées au cours du XX^e siècle pour caractériser l'atmosphère martienne. Très tôt, les teneurs en vapeur d'eau et en oxygène se révèlent beaucoup plus basses que sur Terre [Morel, 2003 ; et références incluses]. En revanche, le dioxyde de carbone, détecté en 1947 par le Néerlandais-Américain Gerard Kuiper (1905-1973), semble nettement plus abondant [Kuiper, 1952]. Toutefois, les incertitudes sur les abondances absolues des différents gaz sont grandes en raison de la difficulté à déterminer la pression atmosphérique martienne depuis la Terre [Grandjean et Goody, 1955].

En se basant sur des mesures de polarisation de la calotte polaire sud réalisées dans les années 1950, le Français Audoin Dollfus (1924-2010) constate que seules la formation et la sublimation de givre à très basse température et très basse pression atmosphérique permettent d'expliquer les observations. Il en déduit que « l'eau liquide n'existe pratiquement pas à l'état liquide sur la planète Mars » et qu' « on la trouve sous forme soit de vapeur, soit de givre ou de nuages de cristaux » [Dollfus, 1965]. Il conclut donc qu'il n'y a « pas d'étendue d'eau liquide », à l'opposé des idées qui prévalaient encore à la fin du XIX^e siècle.

1.2.1.2.4. Les limites des télescopes

Les images acquises au mois d'août 2003 par le télescope spatial Hubble, lors d'un rapprochement particulièrement favorable de Mars, permettent de se faire une bonne idée des performances des grands observatoires modernes (Fig. 1-9D). On peut y mettre en évidence sans difficulté de nombreuses structures de surface – provinces volcaniques, cratères d'impact majeurs – ainsi que certains phénomènes météorologiques ou climatiques – tempêtes de poussière, variations saisonnières des calottes polaires.

Toutefois, aussi détaillées soit-elles, ces images restent insuffisantes pour réaliser de véritables études géologiques à l'échelle régionale, et *a fortiori* à l'échelle locale. De plus, les observations de Mars depuis la Terre sont soumises à de fortes contraintes pratiques :

- le mouvement relatif des deux planètes, qui fait considérablement varier leur éloignement (entre 55 et 400 millions de kilomètres environ, soit du simple au septuple) ; les rapprochements ne se présentent que tous les vingt-six mois ;
- la disponibilité des grands observatoires (type Hubble, VLT, Keck, etc.), qui sont affectés à de nombreux projets différents et donc très demandés.

Il en résulte que, de nos jours, les moyens télescopiques ne peuvent être mis à profit que pour des études ponctuelles (ou du moins discontinues) et principalement globales. Récemment, ils ont essentiellement servi à la détection dans l'atmosphère de composants gazeux tels que le peroxyde d'hydrogène [Clancy *et al.*, 2004 ; Encrenaz *et al.*, 2004] et peut-être le méthane [Mumma *et al.*, 2009].

Pour aller au-delà des observations télescopiques, l'envoi *sur place* d'observatoires *dédiés* devenait donc nécessaire. Ceci a été rendu possible dans la seconde moitié du XX^e siècle avec le développement des lanceurs spatiaux. La connaissance de Mars allait à nouveau changer d'échelle et faire de grands bonds en avant...

1.2.1.3. Du milieu du XX^e siècle à nos jours : l'ère des sondes spatiales

1.2.1.3.1. De l'eau liquide sur Mars... mais par le passé

La planète Mars est, dès le début de la « conquête » spatiale, un enjeu important pour les deux puissances qui s'affrontent alors seules dans ce domaine : l'Union Soviétique et les États-Unis. Ainsi, en 1960, trois ans à peine après la mise sur orbite de Spoutnik 1, le tout premier satellite artificiel de la Terre, l'Union Soviétique lance une sonde automatique à destination de Mars. La mission est hélas un échec, comme le seront du reste plusieurs autres tentatives dans les années suivantes¹⁹. Le premier survol de la planète est finalement réussi par les États-Unis, en 1965, avec la sonde Mariner 4.

La vingtaine d'images renvoyées par l'appareil sont de mauvaise qualité (Fig. 1-10A), mais suffisantes pour apercevoir une surface densément cratérisée, similaire à celle de la Lune. C'est la douche froide : « la surface martienne visible est extrêmement ancienne » et « ni une dense atmosphère ni des océans n'ont été présents sur la planète depuis que la surface cratérisée a été formée²⁰ », concluent Leighton *et al.* [1965]. De plus, la mesure de la densité de l'atmosphère, *via* l'occultation du signal de la sonde passant derrière la planète, permet la première détermination directe de la pression au sol. Celle-ci est estimée entre 4 et 7 mbar [Kliore *et al.*, 1965], une valeur définitivement beaucoup trop faible pour que l'eau puisse exister à l'état liquide.

Malgré ces résultats importants mais décevants, l'effort d'exploration se poursuit, Mariner 4 n'ayant couvert qu'une faible portion du globe martien. Mariner 6 et 7, qui survolent à leur tour la planète en 1969, mais aussi et surtout Mariner 9, qui devient le premier

¹⁹ Par soucis de clarté et de brièveté, certaines missions échouées sont volontairement omises de cet historique. Pour une liste complète et à jour, consulter : http://fr.wikipedia.org/wiki/Liste_de_sondes_spatiales#Mars

²⁰ Texte original : « We infer that the visible Martian surface is extremely old and that neither a dense atmosphere nor oceans have been present on the planet since the cratered surface was formed. »

satellite artificiel de Mars en 1971, « corrigent » la vision apportée par Mariner 4. Certes, Mars n'est couverte ni d'océans ni de forêts, mais sa surface n'en est pas moins très différente de celle de la Lune. Les calottes polaires, déjà connues grâce aux observations télescopiques, sont photographiées pour la première fois en détails et avec une géométrie favorable. Mais ce sont surtout trois éléments essentiels du relief de Mars qui sont découverts grâce aux images de Mariner 9 [Masursky, 1973] : le dôme de Tharsis et ses volcans-boucliers très élevés (Olympus Mons, Ascraeus Mons, Pavonis Mons et Asia Mons) ; le gigantesque ensemble de fossés d'effondrement de Valles Marineris (baptisé ainsi en référence à la sonde) ; et enfin la *dichotomie* entre les plateaux cratérisés dominant l'hémisphère sud et les plaines plus lisses dominant l'hémisphère nord.

Plus important encore pour la question de l'eau et de l'altération, Mariner 9 met en évidence des morphologies d'écoulement, divisées en trois catégories par Masursky [1973] : chenaux larges (en tresse, avec des îles profilées), chenaux sinueux et réseaux de chenaux. Les premiers, qui émergent principalement de terrains chaotiques à l'est de Valles Marineris et se jettent dans Chryse Planitia, semblent avoir été engendrés par des écoulements abondants et brutaux, peut-être liés à la fonte d'un pergélisol [Masursky, 1973]. Ils sont aujourd'hui connus sous le nom de vallées de débâcle (ou *outflow channels* en anglais). Les chenaux sinueux et les réseaux de chenaux, quant à eux, évoquent davantage les systèmes fluviaux terrestres et semblent donc associés au drainage de précipitations [Masursky, 1973]. Cette hypothèse sera toutefois mise en doute quelques années plus tard [Pieri, 1980], puis régulièrement débattue à mesure que de nouvelles données deviendront disponibles [Carr, 2006 ; et références incluses]. Quoi qu'il en soit, les morphologies découvertes par Mariner 9 conduisent à une conclusion sans équivoque : de l'eau liquide a coulé à la surface de Mars.

1.2.1.3.2. La mission Viking : à la recherche de la vie

En 1975, la NASA lance vers la planète Mars deux sondes jumelles, Viking 1 et 2. La mission est ambitieuse, puisque chacune se compose d'un orbiteur et d'un atterrisseur²¹, mais tout fonctionne néanmoins comme prévu. L'atterrisseur de Viking 1 se pose dans Chryse Planitia et celui de Viking 2 dans Utopia Planitia. Grâce au spectromètre de masse embarqué sur chacun d'eux, la composition atmosphérique est définitivement fixée (Tab. 1-1).

Le régolithe autour des appareils est lui aussi analysé, après échantillonnage par le bras articulé. Sa composition chimique (déterminée par spectrométrie de fluorescence X) se révèle très similaire sur les deux sites. En revanche, elle ne correspond pas à ce qui était attendu, à savoir une poudre de basalte partiellement oxydée : les abondances en fer, mais surtout en soufre et en chlore sont trop élevées, celle en aluminium trop basse [Banin *et al.*, 1992 ; et références incluses]. Aucune correspondance satisfaisante n'est trouvée, que ce soit parmi les échantillons terrestres, lunaires ou de météorites.

Plusieurs types d'analyses sont aussi menés à la recherche d'une activité biologique passée ou présente. Mais les résultats sont négatifs. En particulier, l'instrument GCMS (*Gas*

²¹ Il faut préciser qu'à cette date, un seul appareil s'est posé en état de fonctionnement à la surface de Mars – il s'agit de l'atterrisseur soviétique Mars 3, en 1971 – mais il a cessé d'émettre presque immédiatement après.

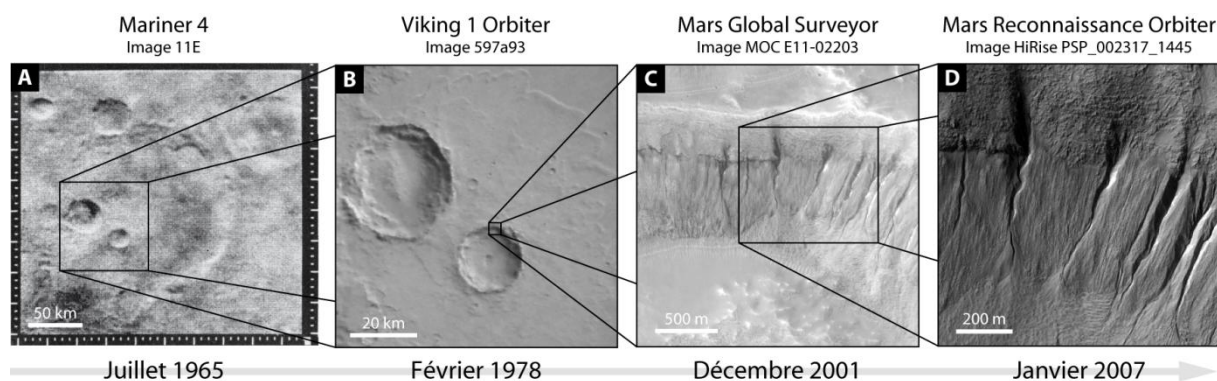


Figure 1-10 – Évolution de l'imagerie de la surface de Mars par les sondes spatiales : exemple du cratère Mariner (35,1°S ; 164,5°W). **A** : image acquise par Mariner 4 en 1965. C'est l'une des toutes premières obtenues à (relativement) faible distance de la planète. De mauvaise qualité et faiblement résolue, elle ne met en évidence que les cratères d'impact les plus importants. Source : JPL Photojournal²³. **B** : image acquise par l'orbiteur Viking 1 en 1978. On distingue des détails sur les murs des cratères, ainsi que des éjectas lobés autour d'eux. Source : MOC Gallery²⁴. **C** : image acquise par Mars Global Surveyor (caméra MOC) en 2001. On identifie des ravines sur le rempart du cratère. Source : MOC Gallery²⁵. **D** : image acquise par Mars Reconnaissance Orbiter (caméra HiRISE) en 2007. La résolution très élevée permet une caractérisation fine des ravines. Source : University of Arizona²⁶. Pour toutes les images : l'échelle peut être approximative ; le nord est en haut.

Chromatograph-Mass Spectrometer, chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse) ne détecte aucun composé organique²², à Chryse comme à Utopia Planitia [Klein *et al.*, 1992 ; et références incluses]. Cependant, même en l'absence de vie, ce résultat est surprenant car des composés organiques ont dû être apportés à la surface de Mars par des météorites ou produits par photochimie [Bullock *et al.*, 1994 ; et références incluses]. Ceci suggère un mécanisme de destruction par oxydation, en accord avec les résultats de deux expériences de biologie, qui ont mis en évidence des molécules très oxydantes [Klein *et al.*, 1992]. Parmi elles, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un bon candidat pour expliquer les observations [Klein, 1978 ; Hunten, 1979 ; Oyama et Berdahl, 1979 ; Bullock *et al.*, 1994].

En parallèle des expériences au sol, les caméras des deux orbiteurs fournissent des images à haute résolution (10 à 100 m/px ; Fig. 1-10B) avec une excellente couverture de la planète, permettant d'établir des cartes géologiques détaillées, qui font encore référence aujourd'hui [Scott et Tanaka, 1986 ; Greeley et Guest, 1987 ; Tanaka et Scott, 1987]. C'est en se basant sur ces cartes (plus exactement, sur les recouvrements stratigraphiques et les densités de cratères d'impact de leurs différentes unités) que Tanaka [1986] établit l'actuelle échelle des temps géologiques martienne (Tab. 1-2).

²² Molécule comprenant du carbone lié à l'hydrogène.

²³ <http://photojournal.jpl.nasa.gov/catalog/PIA02979>

²⁴ http://www.msss.com/mars_images/moc/3_18_99_mariner/moc2_98b_msss.gif

²⁵ http://www.msss.com/moc_gallery/e07_e12/images/E11/E1102203.html

²⁶ http://hirise.lpl.arizona.edu/PSP_002317_1445

Gaz	Abondance
CO ₂	95,32%
N ₂	2,7%
Ar	1,6%
O ₂	0,13%
CO	0,07%
H ₂ O*	0,03%
Ne	2,5 ppm
Kr	0,3 ppm
Xe	0,08 ppm
O ₃ *	0,04-0,2 ppm

Tableau 1-1 – Composition de la basse atmosphère de Mars, déterminée à partir des données des atterrisseurs Viking. *Variable selon la saison et le lieu. D’après Owen [1982].

1.2.1.3.3. *Le creux de la vague et le renouveau*

Peut-être est-ce à cause des résultats décevants des expériences de biologie, ou au contraire en raison de la somme de données récoltées, toujours est-il qu’à la suite de la mission Viking, l’exploration de Mars connaît une période creuse. Ce n’est qu’en 1988 que deux nouvelles sondes, Phobos 1 et 2, sont lancées par l’Union Soviétique (la première sera toutefois perdue durant le trajet interplanétaire). Bien que, comme leur nom l’indique, elles soient principalement dédiées à l’étude de Phobos, la plus grosse des deux lunes martiennes, la mission comporte aussi un volet d’observation de la planète elle-même. L’instrument ISM (*Infrared Spectro-Meter*) acquiert les premières images hyperspectrales et met en évidence des variations régionales des bandes d’absorption liées au fer (cf. § II.1.3.1.3.) ainsi que de la bande à 3 µm liée à la molécule d’eau (cf. § II.1.3.1.1.) [Murchie *et al.*, 2000]. Un successeur à ISM, baptisé OMEGA, est plus tard préparé pour la mission russe Mars 96, qui compte au total plus de quarante instruments répartis sur un orbiteur, deux atterrisseurs et deux pénétra-teurs. Hélas, l’ensemble est perdu dès le lancement. Ce ne sera d’ailleurs pas le seul échec de la décennie 90 : les sondes américaines Mars Observer (1992), Mars Climate Orbiter (1999) et Mars Polar Lander (1999) seront aussi perdues, après un trajet interplanétaire pourtant réussi.

La sonde Mars Global Surveyor, lancée en 1996, est mise sur orbite avec succès en septembre 1997. La première phase de la mission, qui inclut des passages à moins de 200 kilomètres d’altitude (manœuvres d’aérofreinage), permet la mise en évidence d’un champ magnétique rémanent, sous la forme d’intenses anomalies localisées dans les terrains anciens (principalement Terra Cimmeria et Terra Sirenum) [Connerney *et al.*, 1999]. Parallèles et étirées dans une direction est-ouest, ces anomalies ne sont pas sans évoquer la structure magnétique de la croûte océanique terrestre [Connerney *et al.*, 1999]. Par ailleurs, l’absence d’aimantation rémanente au-dessus de grands cratères ou d’édifices volcaniques est utilisée pour contraindre l’époque à laquelle la dynamo interne s’est arrêtée, qui est un paramètre

Période	Région de référence (« stratotype »)
Amazonien supérieur	Sud d'Elysium Planitia
Amazonien moyen	Amazonis Planitia
Amazonien inférieur	Acidalia Planitia
Hespérien supérieur	Vastitas Borealis
Hespérien inférieur	Hesperia Planum
Noachien supérieur	Est d'Argyre Planitia
Noachien moyen	Quadrangle Noachis
Noachien inférieur	Charitum et Nereidum Montes

Tableau 1-2 – Échelle des temps géologiques martienne (du plus ancien en bas au plus récent en haut). D'après Tanaka [1986] et Tanaka *et al.* [1992]. Voir aussi annexe B.

important pour comprendre l'évolution de l'atmosphère primitive de Mars²⁷ : les estimations varient entre -4,1 et -3,8 milliards d'années environ [Acuña *et al.*, 1999 ; Lillis *et al.*, 2008 ; Langlais *et al.*, 2012].

Un autre fait marquant de la mission est la détection par l'instrument TES (*Thermal Emission Spectrometer*) de dépôts riches en hématite cristalline (*cf.* § I.1.2.3.2. et § A.5.1.) dans la région de Sinus Meridiani, dans le cratère Aram Chaos et en divers points de Valles Marineris [Christensen *et al.*, 2001]. Bien que très localisés, ces dépôts sont indicateurs de l'action de l'eau et de réactions d'oxydation. Outre l'hématite, l'instrument TES cartographie également les roches et minéraux primaires. Sont ainsi découverts de vastes affleurements riches en olivine dans la région de Nili Fossae [Hoefen *et al.*, 2003].

La caméra de Mars Global Surveyor, MOC (*Mars Orbiter Camera*), constitue un véritable bond en avant par rapport à celle des orbiteurs Viking. Ses images atteignent en effet une résolution de 1,5 m/px, ce qui permet pour la première fois d'étudier des structures ou des affleurements de taille réduite [*e.g.*, Malin *et al.*, 1998]. Parmi les découvertes rendues possibles par ce changement d'échelle, l'une des plus retentissantes est celle des ravines. Ces morphologies d'écoulement sont essentiellement localisées sur les remparts de cratères d'impact (Fig. 1-10C/D) et sur les flancs de dépressions ou de vallées [Malin et Edgett, 2000]. Le fait qu'elles soient préservées de l'érosion et qu'elles ne soient pas recoupées par des cratères ou des dépôts éoliens indiquent qu'elles se sont formées dans un passé récent [Malin et Edgett, 2000], voire qu'elles continuent à se former actuellement [Malin *et al.*, 2006]. L'implication de l'eau liquide dans ce processus apparaît hautement probable [Costard *et al.*, 2002 ; Mangold *et al.*, 2003], bien que l'hypothèse d'écoulements de dioxyde de carbone ait aussi été envisagée [Musselwhite *et al.*, 2001 ; Stewart et Nimmo, 2002].

La même année, la sonde Mars Pathfinder réussit à se poser à l'embouchure d'Ares Vallis, dans Chryse Planitia (à l'est de l'atterrisseur Viking 1). Il s'agit pour l'essentiel d'une mission de démonstration technologique, et le retour scientifique reste relativement limité.

²⁷ En l'absence de champ magnétique global, l'atmosphère est directement exposée au vent solaire, ce qui favorise son échappement dans l'espace.

En 2001, un nouvel orbiteur, baptisé Mars Odyssey, arrive aux abords de Mars. Il comporte seulement trois instruments scientifiques : THEMIS (*Thermal Emission Imaging System*), pour établir l'inertie thermique des terrains ; MARIE (*Martian Radiation Environment Experiment*), pour mesurer les radiations reçues sur le trajet Terre-Mars puis sur orbite martienne ; et enfin GRS (*Gamma-Ray Spectrometer*), pour déterminer la composition élémentaire de la proche-surface. L'un des résultats majeurs de ce dernier instrument est une carte de l'abondance en hydrogène du premier mètre de sol, sur laquelle les régions autour de deux pôles (jusqu'à environ 45° de latitude) apparaissent enrichies en cet élément, suggérant la présence de glace d'eau à faible profondeur [Boynton *et al.*, 2002]. Ceci sera confirmé *in situ* par l'atterrisseur Phoenix en 2008 qui, à 68°N, trouvera effectivement de la glace d'eau à quelques centimètres sous la surface [Smith *et al.*, 2009]. Plus récemment, les données de l'instrument GRS ont aussi permis de mesurer l'évolution temporelle des teneurs en silicium, fer et thorium dans les principales provinces volcaniques et d'en déduire les taux de refroidissement du manteau et d'épaississement de la lithosphère [Baratoux *et al.*, 2011].

1.2.1.3.4. La mission Mars Exploration Rovers : suivre l'eau²⁸

L'année 2003 voit le lancement de trois sondes vers Mars. Parmi elles, deux sont des *rovers*, c'est-à-dire des robots mobiles permettant d'étudier un site de manière plus poussée et moins « ponctuelle » qu'un atterrisseur classique. Le premier, Spirit, atterrit le 4 janvier 2004 dans le cratère Gusev, dont la connexion avec Ma'adim Vallis fait dire qu'il s'agit d'un ancien lac (Fig. 1-11A). Le second *rover*, Opportunity, atterrit le 25 janvier dans la région de Meridiani Planum, au cœur des dépôts riches en hématite identifiées par l'instrument TES de Mars Global Surveyor (Fig. 1-11B).

Les premiers résultats obtenus dans le cratère Gusev sont décevants : les roches analysées par le *rover* Spirit sont d'origine volcanique (et non sédimentaire) et elles ont été remaniées essentiellement par les impacts météoritiques et l'action du vent ; l'altération par l'eau liquide semble mineure [Squyres *et al.*, 2004a ; Haskin *et al.*, 2005]. Le *rover* est donc conduit vers des terrains surélevés et plus anciens, baptisés collines Columbia, à une distance d'environ trois kilomètres [Arvidson *et al.*, 2006a]. Dès lors, les caractéristiques pétrographiques, chimiques et minéralogiques des roches rencontrées indiquent une interaction avec l'eau liquide beaucoup plus marquée. Ainsi, autour de l'affleurement nommé « West Spur », plusieurs roches montrent un aspect granulaire (parfois laminé) et se révèlent enrichies en goethite et hématite (*cf.* § 1.1.2.3.2.) [Arvidson *et al.*, 2006]. L'une d'elle pourrait par ailleurs renfermer des phyllosilicates [Wang *et al.*, 2006]. À l'opposé de ces changements observés dans les roches, le régolithe dans les collines Columbia a une composition similaire à celui de la plaine basaltique. Une exception est toutefois mise au jour par Spirit : une portion de régolithe baptisée « Paso Robles » est fortement enrichie en soufre, présent principalement sous forme de sulfates de fer (*cf.* § A.4.3.) [Ming *et al.*, 2006].

Plus tard au cours de la mission, mais toujours au sein des collines Columbia, Spirit est utilisé pour étudier « Home Plate », un plateau stratifié d'environ 80 mètres de large. Les textures observées indiquent qu'il a été mis en place par une activité volcanique explosive

²⁸ Référence au *leitmotiv* de la mission : « *follow the water* ».

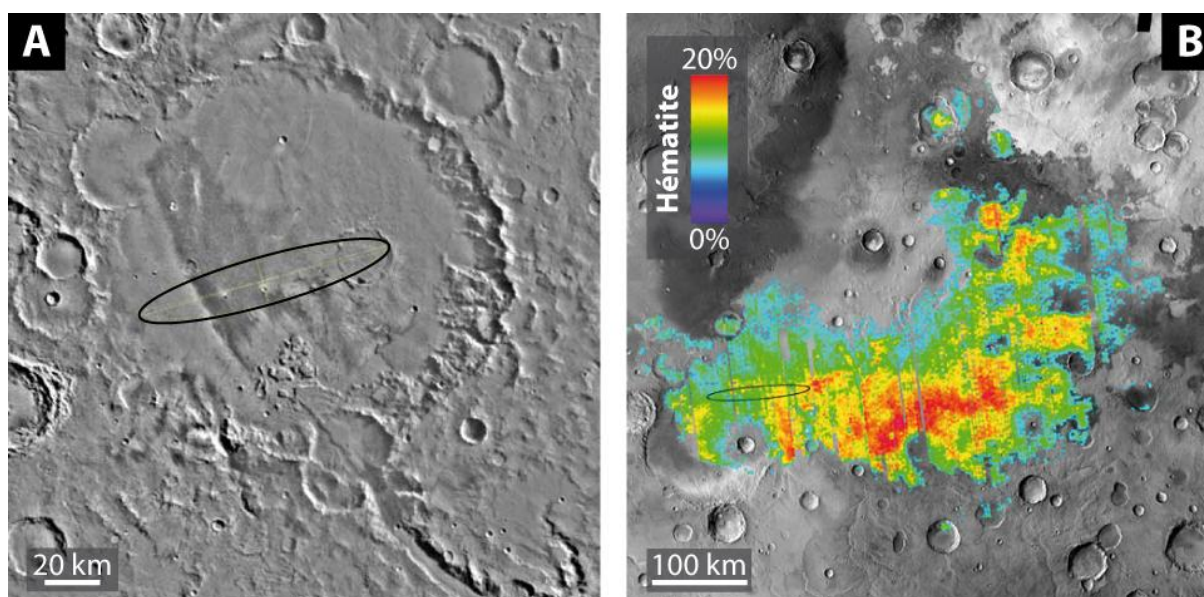


Figure 1-11 – Les deux sites retenus pour la mission Mars Exploration Rovers. **A** : l'ellipse d'atterrissage de Spirit à l'intérieur du cratère Gusev. L'embouchure et une portion de Ma'adim Vallis sont visibles dans la partie basse de l'image. Source : NASA²⁹. **B** : l'ellipse d'atterrissage d'Opportunity au sein des dépôts riches en hématite de Meridiani Planum. L'échelle d'abondance en hématite est dérivée des données de l'instrument TES (cf. § I.2.1.3.3.). Source : NASA, JPL, ASU³⁰.

[Squyres *et al.*, 2007], résultant vraisemblablement de l'interaction entre le magma ascendant et l'eau superficielle. En plusieurs points, le régolithe entourant Home Plate se révèle enrichi en sulfates de fer hydratés ou en silice opaline, ce qui suggère un épisode d'altération hydrothermale en lien avec l'activité volcanique [Arvidson *et al.*, 2008 ; 2010].

Un autre résultat majeur du *rover* Spirit provient de l'étude de l'affleurement nommé « Comanche », qui est le premier à renfermer des carbonates, riches en magnésium et en fer, à hauteur d'environ 25% en poids [Morris *et al.*, 2010]. Compte tenu de l'état d'érosion des roches, les carbonates sont considérés comme un constituant majeur et non comme une couche superficielle d'altération. Ils sont associés à de l'olivine magnésienne (Fo₆₀₋₈₀ ; cf. § A.1.1.), ce qui est en accord avec leur composition. Compte-tenu des interprétations concernant Home Plate, Morris *et al.* [2010] privilégient une origine hydrothermale des carbonates de Comanche, impliquant cependant des solutions à forte teneur en ions carbonates et à pH plus proche de la neutralité.

De son côté, à son atterrissage, le *rover* Opportunity s'est immobilisé – par le seul fait du hasard – à l'intérieur d'un petit cratère, à quelques mètres à peine d'un affleurement rocheux stratifié, manifestement d'origine sédimentaire [Squyres *et al.*, 2004b]. Rapidement, l'hématite détectée depuis l'orbite est retrouvée sous la forme de concrétions sphériques (pluri-)millimétriques [Squyres *et al.*, 2004b ; Christensen *et al.*, 2004 ; Klingelhöfer *et al.*, 2004]. Mais l'affleurement s'avère aussi très riche en sulfates de calcium et de magnésium, à hauteur de 15 à 35% en volume [Christensen *et al.*, 2004], et en jarosite, mise en évidence par

²⁹ <http://mola.gsfc.nasa.gov/images/gusev2.jpg>

³⁰ http://www.nasa.gov/mission_pages/mgs/20061121-imagesb.html

spectrométrie Mössbauer [Klingelhöfer *et al.*, 2004]. Les autres composants probables sont une phase riche en silice (environ 30%), des minéraux primaires (olivine et pyroxène, environ 20%) et des oxydes autres que l'hématite (environ 5%) [Christensen *et al.*, 2004]. Enfin, des petites cavités apparaissent sur les images du microscope embarqué, suggérant la dissolution secondaire de cristaux initialement présents dans les dépôts et dont seules les empreintes subsistent [Squyres *et al.*, 2004b].

Des résultats comparables sont ensuite obtenus dans un cratère un peu plus grand (150 mètres de diamètre), baptisé « Endurance », démontrant la continuité latérale des couches observées durant les premières semaines [Clark *et al.*, 2005]. Toutefois, l'épaisseur de roches accessible est ici plus importante et offre une vue plus complète de la stratigraphie locale (Fig. 1-12A). Grotzinger *et al.* [2005] introduisent le nom de formation Burns³¹ pour désigner l'ensemble de la formation sédimentaire étudiée par Opportunity, qu'ils subdivisent en : une unité inférieure, constituée de grès à stratification entrecroisée, caractéristique d'un champ de dunes ; une unité intermédiaire, constituée de grès à strates subhorizontales, évoquant une nappe de sable éolienne ; et une unité supérieure, constituée de grès plus clair, présentant des faciès de nappes de sable et d'interdunes (Fig. 1-12C). Le contact entre les unités inférieure et intermédiaire (Fig. 1-12B) est interprété comme une surface d'érosion, et celui entre les unités intermédiaire et supérieure comme un front diagénétique [Grotzinger *et al.*, 2005]. Les processus éoliens semblent donc avoir dominé la mise en place des sédiments de la formation Burns, à l'exception du faciès d'interdune qui implique une étendue d'eau peu profonde. Grotzinger *et al.* [2005] notent néanmoins que la nature même des grains suggère qu'ils dérivent d'une source évaporitique, et donc que l'eau liquide a été impliquée dans leur formation.

Le scénario évaporitique [Squyres *et al.*, 2004b ; Grotzinger *et al.*, 2005 ; Andrews-Hanna *et al.*, 2010] n'est pas le seul à avoir été envisagé pour expliquer la composition des sédiments découverts à Meridiani Planum. Les autres modes de formation proposés incluent : l'altération de basaltes par un brouillard acide riche en acide sulfurique [Tosca *et al.*, 2004 ; Tréguier *et al.*, 2008 ; Berger *et al.*, 2009] ; le dépôt de cendres volcaniques suivi de leur altération par des vapeurs de fumeroles riches en eau et en dioxyde de soufre [McCollom et Hynek, 2005] ; le dépôt de débris d'impact(s) par des courants de densités suivi de leur altération par l'eau initialement contenue sous forme de glace dans les matériaux excavés [Knauth *et al.*, 2005] ; l'altération combinée de poussières de silicates et d'aérosols riches en soufre par des films d'eau liquide au sein de dépôts glaciaires, suivie de la sublimation complète de ces derniers et de leur remaniement par le vent ou les impacts météoriques [Niles et Michalski, 2009 ; Massé *et al.*, 2012]. On le voit, cette question fait l'objet d'un important débat. Nous y reviendrons dans le chapitre III de ce manuscrit.

À l'heure où sont rédigées ces lignes, le rover Opportunity est toujours en activité, plus de huit ans et demi après son arrivée sur Mars. De 2006 à 2008, il a exploré le cratère Victoria (750 mètres de diamètre), obtenant de résultats cohérents avec ceux décrits précédemment [Squyres *et al.*, 2009]. Il a ensuite poursuivi sa route vers le sud pour atteindre en août 2011 – après plus de 33 kilomètres parcourus au total – les remparts du cratère Endeavour

³¹ En hommage au minéralogiste et géochimiste Roger Burns (1937-1994), qui avait prédit l'existence de sulfates de fer (dont la jarosite) sur Mars [Burns, 1987].

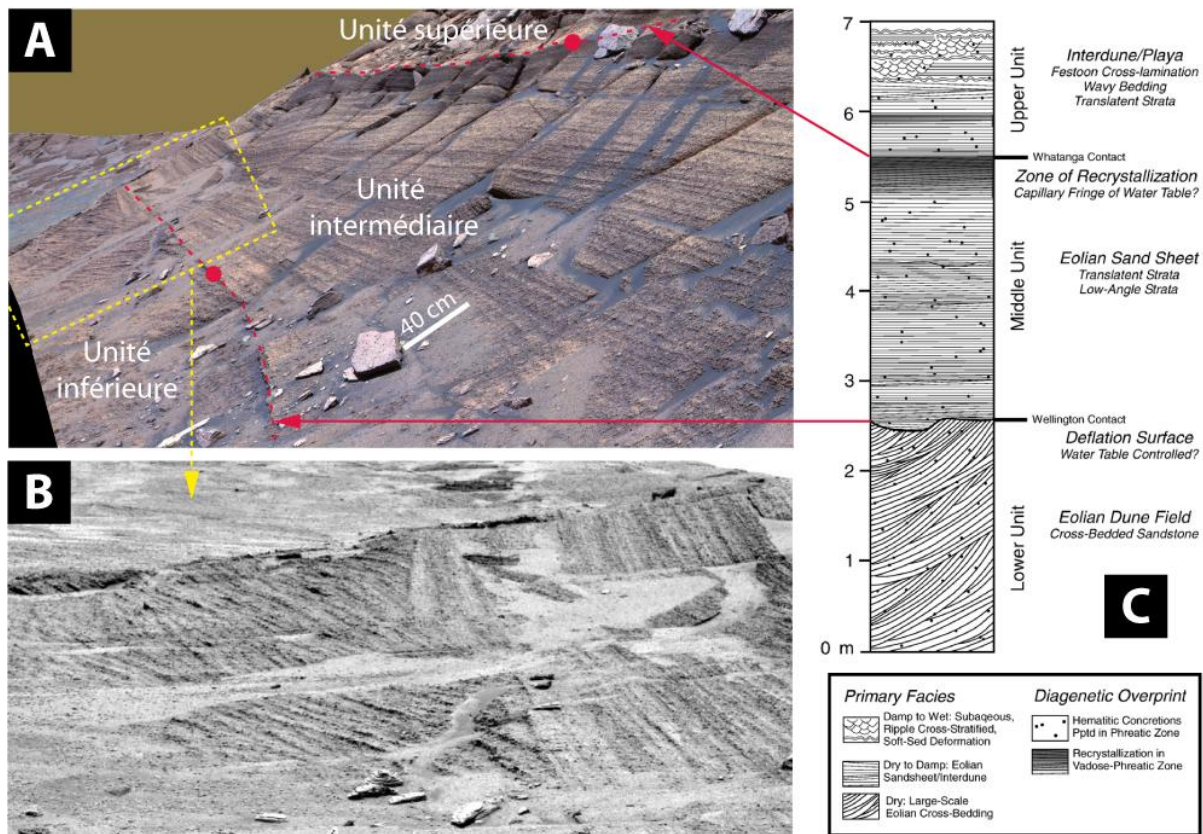


Figure 1-12 – Stratigraphie de la formation Burns observée dans le cratère Endurance (Meridiani Planum) par le rover Opportunity. **A** : portion d’affleurement montrant les trois unités identifiées par Grotzinger *et al.* [2005]. Les strates subhorizontales de l’unité intermédiaire sont clairement visibles. L’échelle est donnée pour l’avant-plan. **B** : zoom sur le contact entre l’unité inférieure et l’unité intermédiaire. Des sphérules d’hématite sont visibles sous la forme de nombreux points sombres à la limite de la résolution de l’image. **C** : colonne lithostratigraphique de la formation Burns telle que dessinée par Grotzinger *et al.* [2005] (certains détails ont été retirés).

(22 kilomètres de diamètre). Des dépôts riches en smectites (*cf.* § I.1.2.3.1.) ont été repérés dans cette zone depuis l’orbite [Wray *et al.*, 2009a], mais ils n’ont pas encore été mis en évidence par les instruments du rover, dont certains sont désormais inopérants ou diminués par l’affaiblissement de leur source radioactive (c’est le cas du spectromètre Mössbauer, *cf.* § II.4.1.).

1.2.1.3.5. L’altération à l’échelle globale

La troisième sonde lancée en 2003 est l’orbiteur européen Mars Express, sur lequel sont embarqués plusieurs instruments initialement conçus pour la mission russe Mars 96, dont l’imageur hyperspectral OMEGA. En quelques mots, l’imagerie hyperspectrale – dont le fonctionnement sera détaillé dans le chapitre suivant – consiste à décomposer la lumière renvoyée par la surface d’une planète afin de mettre en évidence (et de cartographier) des absorptions caractéristiques de certains ions, molécules ou liaisons chimiques. En croisant les différentes

absorptions détectées et en les comparant avec des bases de données, il est possible de déterminer la minéralogie des roches à l’affleurement³², qu’elle soit primaire ou secondaire.

L’un des résultats les plus attendus concerne la présence de minéraux carbonatés, qui résulteraient de l’altération des roches basaltiques sous une atmosphère humide et riche en dioxyde de carbone (*cf.* § II.1.4.1.) et expliqueraient pour partie la faible pression atmosphérique actuelle [*e.g.*, Booth et Kieffer, 1978 ; Morse et Marion, 1999]. Mais après neuf mois d’observations couvrant déjà une portion importante de la surface, aucune zone contenant des carbonates (au-dessus de la limite de détection de quelques pourcents en masse) n’est trouvée dans les données [Bibring *et al.*, 2005], et ceci se confirmera par la suite [Jouglet *et al.*, 2007a]. Cependant, sont découverts des minéraux secondaires appartenant à deux autres familles : les phyllosilicates et les sulfates (*cf.* § I.1.2.3.). Les uns comme les autres ne sont identifiés que dans un nombre restreint de localités (Fig. 1-13A), sans lien évident avec les indices géomorphologiques de l’action de l’eau tels que les éjectas lobés ou les vallées [Bibring *et al.*, 2005 ; 2006]. Les phyllosilicates – principalement des smectites de fer, de magnésium ou d’aluminium [Bibring *et al.*, 2005 ; Poulet *et al.*, 2005] – apparaissent particulièrement abondants dans deux régions, le plateau de Mawrth Vallis [Loizeau *et al.*, 2007] et Nili Fossae [Mangold *et al.*, 2007]. Les sulfates – des variétés de calcium ou de magnésium, mono- ou polyhydratés – sont détectés en différents points de Valles Marineris, ainsi que dans Iani Chaos, Aram Chaos, Terra Meridiani [Bibring *et al.*, 2005 ; Gendrin *et al.*, 2005 ; Mangold *et al.*, 2008] et Olympia Planum (en bordure de la calotte polaire Nord) [Langevin *et al.*, 2005].

Par ailleurs, les affleurements dans lesquels sont détectées ces deux familles de minéraux s’avèrent être d’âges différents : les phyllosilicates se trouvent essentiellement dans les terrains les plus anciens, datés du Noachien (Tab. 1-2), tandis que les sulfates apparaissent dans des terrains relativement plus jeunes, datés de la fin du Noachien à l’Hespérien. À partir de cette constatation, Bibring *et al.* [2006] proposent de définir trois séquences (ou ères) d’altération à la surface de Mars : le *Phyllosien*, caractérisé par la formation de phyllosilicates en milieu neutre à alcalin ; le *Théïkien*, caractérisé par la formation de sulfates en milieu acide ; et le *Sidérikien*, caractérisé une oxydation lente et très superficielle, sans intervention de l’eau liquide (Fig. 1-13B). La transition entre les deux premières ères serait la conséquence d’un changement climatique global, lié à d’importantes émissions de volatiles (dont le soufre incorporé par la suite aux sulfates) par l’activité volcanique. De plus, si les phyllosilicates se sont formés en surface, impliquant que l’existence d’une atmosphère dense au Phyllosien, alors la transition vers un environnement plus acide se serait accompagnée d’une chute rapide de la pression atmosphérique, possiblement causée par le grand bombardement tardif ou la disparition du champ magnétique [Bibring *et al.*, 2006].

En 2006, un second imageur hyperspectral, appelé CRISM, arrive sur orbite martienne à bord de la sonde américaine Mars Reconnaissance Orbiter. Par rapport à OMEGA, il est conçu pour couvrir de plus petites zones, mais avec une résolution spatiale dix à vingt fois meilleure. Couplé à la caméra HiRISE, qui fournit les images les plus résolues jamais obtenues de la surface de Mars (Fig. 1-10D), il permet une caractérisation fine des sites d’intérêt.

³² Mais aussi distinguer la glace d’eau de la glace carbonique, par exemple.

Grâce aux données CRISM, le nombre de détections de minéraux d'altération s'accroît, ainsi que leur diversité. De nouvelles variétés sont en effet identifiées, parmi lesquelles : kaolinite³³ et serpentines (phyllosilicates T-O, cf. § A.2.1.), chlorites et micas (phyllosilicates T-O-T, cf. § A.2.2.), prehnite, zéolites et silice opaline [Mustard *et al.*, 2008 ; Milliken *et al.*, 2008 ; Ehlmann *et al.*, 2009]. La jarosite, sulfate de fer observé par le rover Opportunity dans Meridiani Planum, est aussi détectée pour la première fois par des moyens orbitaux [Milliken *et al.*, 2008 ; Farrand *et al.*, 2009]. Enfin, les données CRISM révèlent aussi la présence de carbonates dans la région de Nili Fossae, en association avec de l'olivine et des phyllosilicates [Ehlmann *et al.*, 2008]. Par la suite, seront aussi rapportées des détections de carbonates dans les pics centraux de plusieurs cratères [Michalski et Niles, 2010 ; Wray *et al.*, 2011].

C'est également en s'intéressant aux minéraux secondaires affleurant dans les pics centraux des cratères que Carter *et al.* [2010] ont montré que la croûte noachienne située sous la couverture volcanique plus récente formant les plaines de l'hémisphère nord avait probablement été altérée de la même manière que les plateaux anciens de l'hémisphère sud.

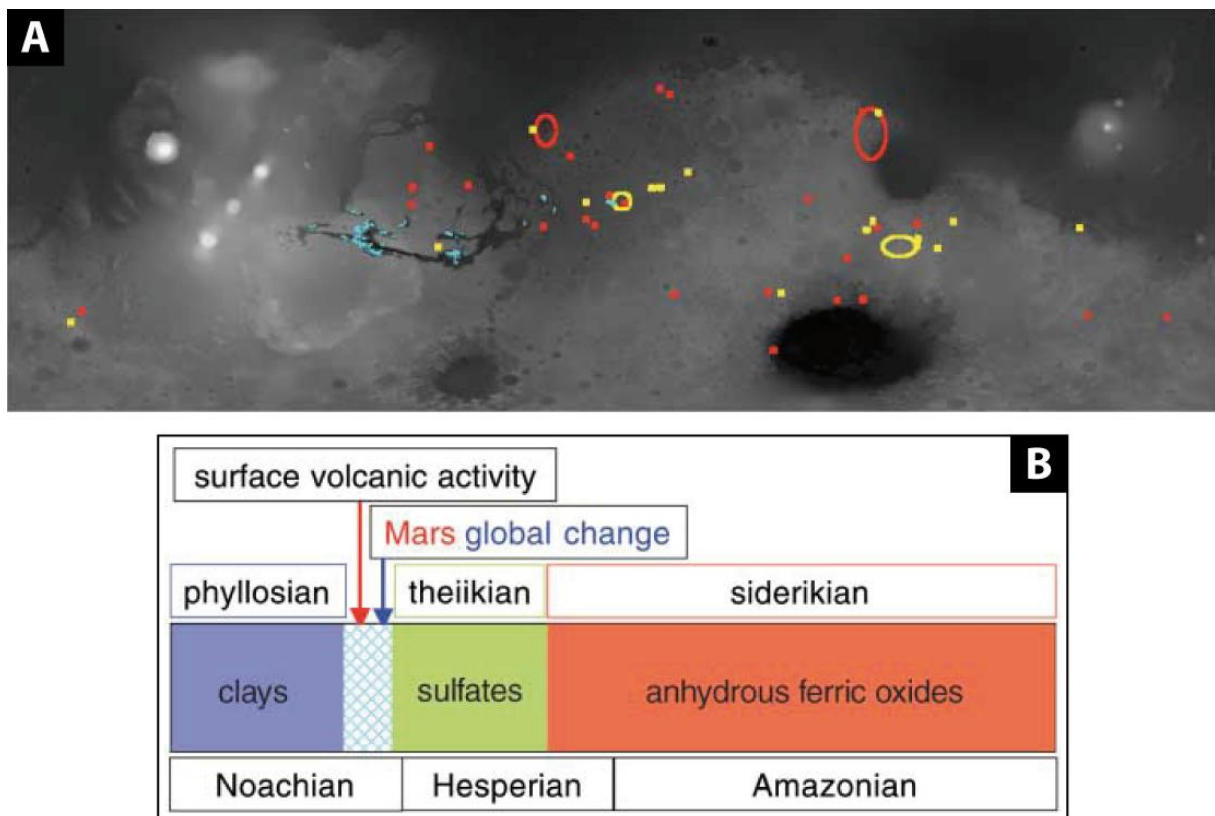


Figure 1-13 – L'altération de la surface de Mars vue par l'imageur hyperspectral OMEGA après deux ans d'observation et plus de 90% de la planète couverte. **A** : carte globale des minéraux hydratés. Rouge : phyllosilicates ; bleu : sulfates ; jaune : autres minéraux hydratés non identifiés précisément. Source : Bibring *et al.* [2006]. **B** : chronologie de l'altération sur Mars proposée par Bibring *et al.* [2006]. Les trois séquences d'altération (Phyllosien, Théiikien et Sidérikien) sont placées en vis-à-vis de l'échelle classique (Noachien, Hespérien et Amazonien).

³³ La kaolinite avait été détectée sur un premier site avec OMEGA, mais CRISM a permis de l'identifier à la fois dans Mawrth Vallis et Nili Fossae [Mustard *et al.*, 2008].

I.2.1.3.6. *Aujourd'hui et demain*

Hormis les sondes Mars Odyssey, Mars Express et Mars Reconnaissance Orbiter et le *rover* Opportunity toujours en activité, plusieurs nouvelles missions sont actuellement en cours de réalisation ou de préparation et devraient apporter de nouveaux éléments pour la compréhension des processus d'altération ayant affecté Mars primitive.

À l'heure où sont rédigées ces lignes, le *rover* américain Curiosity (mission Mars Science Laboratory) est en phase de test, après son atterrissage réussi le 6 août 2012. Plus imposant que ses prédécesseurs Spirit et Opportunity, il est équipé de dix instruments et d'un système de prélèvement d'échantillons afin de caractériser en détails la chimie, la minéralogie³⁴ et la géologie de son site d'atterrissage, le cratère Gale. Ce dernier a été retenu au terme d'un long processus de sélection qui a profité notamment des données fournies par les imageurs hyperspectraux cités précédemment. En effet, les couches sédimentaires superposées à l'intérieur du cratère (sur une hauteur de 5 000 mètres au total) renferment des phyllosilicates et des sulfates qui pourraient refléter l'évolution des conditions d'altération entre le Noachien et aujourd'hui [Milliken *et al.*, 2010]. Établir l'inventaire des composés organiques préservés dans les sédiments (en particulier ceux contenant des phyllosilicates) fait aussi partie des objectifs de la mission, afin d'évaluer l'habitabilité passée du site. Toutefois, contrairement aux atterrisseurs Viking en leur temps, le *rover* Curiosity n'embarque aucune expérience directement destinée à détecter des organismes vivants.

La sonde américaine MAVEN, dont le lancement est prévu en novembre 2013, sera focalisée sur l'étude de l'atmosphère de Mars. En ce sens, elle ne fournira pas directement de nouvelles données sur les processus d'altération. Toutefois, l'un des objectifs principaux de la mission est d'évaluer le taux d'échappement de l'atmosphère dans l'espace et ses variations en lien avec l'activité solaire [Jakosky, 2008]. En extrapolant les résultats obtenus, il devrait être possible d'estimer de manière fiable l'influence qu'a pu avoir l'échappement atmosphérique sur les conditions climatiques (pression, température) et de tester l'hypothèse d'une atmosphère dense de dioxyde de carbone au Noachien.

Enfin, la double mission européenne ExoMars prévoit l'envoi d'un orbiteur en 2016 puis d'un *rover* en 2018. Le premier sera chargé d'inventorier les gaz en trace de l'atmosphère martienne, dont le méthane [Witasse et Allen, 2011]. Le second explorera un site à fort potentiel exobiologique, dans le but d'y rechercher des indices de vie passée ou présente. Il faut toutefois noter que le projet a connu ces dernières années d'importants remaniements (retrait de la NASA et implication croissante de l'agence spatiale russe), de sorte que sa concrétisation est encore incertaine à l'heure actuelle.

I.2.2. **Les expériences d'altération en conditions martiennes**

La composition de l'atmosphère actuelle de Mars, riche en dioxyde de carbone, laisse supposer que les processus qui ont donné naissance aux minéraux secondaires aujourd'hui détectés se sont déroulés dans des conditions bien distinctes de celles que l'on peut observer

³⁴ Par diffraction des rayons X, notamment (*cf.* § II.2.).

sur Terre. Pour essayer de reproduire ces conditions et évaluer leur influence sur l'altération, il est nécessaire d'avoir recours à des expérimentations en atmosphère contrôlée.

Le tableau 1-3 recense un certain nombre de ces expérimentations rapportées dans la littérature, avec les principaux paramètres fixés par les auteurs (matériel de départ, température, etc.). Cependant, tous ces travaux n'ont pas nécessairement été menés dans une « perspective martienne », c'est-à-dire dans le but de comprendre l'altération sur Mars. En effet, certains auteurs se sont intéressés à l'altération sous pression de dioxyde de carbone afin d'en tester l'efficacité potentielle en tant que « contre-mesure » aux activités humaines émettrices de gaz à effet de serre [*e.g.*, Kojima *et al.*, 1997 ; Wu *et al.*, 2001 ; Daval *et al.*, 2009]. Nous l'avons vu, l'altération des silicates et la formation subséquente de carbonates est un mécanisme naturel de stockage géologique du dioxyde de carbone atmosphérique (*cf.* § I.1.4.1.) : l'idée est ici d'accélérer le processus pour en faire une technique de piégeage actif du carbone issu des combustibles fossiles. Si ces études peuvent être utiles pour comprendre l'altération sur Mars, le fait qu'elles n'aient pas été conçues dans cet objectif n'est pas sans inconvénient. D'une part, les pressions ou températures utilisées sont parfois sans commune mesure avec celles qui ont pu – raisonnablement – être celles de la surface martienne. D'autre part, les auteurs ne se sont pas toujours intéressés aux phases secondaires formées dans leurs expériences, ou alors se sont focalisés uniquement sur les phases carbonatées. Pour ces deux raisons, l'applicabilité à Mars des études sur le piégeage du carbone est généralement limitée.

Dans la suite de cette section, nous allons passer en revue les études, parmi celles répertoriées dans le tableau 1-3, qui ont exploré (directement ou indirectement) des conditions d'altération pertinentes pour Mars primitive.

Référence	Matériel altéré	Gaz	Pression totale	Température	Durée maximale	Étude des produits
Assayag <i>et al.</i> , 2009	Dolérite et sédiments métamorphisés	CO ₂	?	15 à 20°C	24 jours	Non
Baker <i>et al.</i> , 2000	Basalte	CO ₂	1 à 2 bar	23 et 75°C	7 jours	Oui
			500 à 1000 bar	200 et 400°C		
Berg et Banwart, 2000	Anorthite	CO ₂ ou N ₂	1 bar	25°C	51 jours	Oui
Bertier <i>et al.</i> , 2006	Grès	CO ₂	150 bar	80°C	250 jours	Oui
Bischoff et Rosenbauer, 1996	Rhyodacite	CO ₂	500 bar	200°C	124 jours	Oui
				350°C	84 jours	
Bullock <i>et al.</i> , 2004	Mélange « SNC »	CO ₂ , N ₂ , O ₂	1 bar	3, 25 et 35°C	198 jours	Non
Bullock et Moore, 2004	Mélange « SNC »	CO ₂ , SO ₂ , HCl, NO ₂	1 bar	3 et 25°C	336 jours	Oui*
Carroll et Knauss, 2005	Labradorite	CO ₂	70 et 90 bar	30, 53, 60, 100 et 130°C	2,5 jours (?)	Oui

Référence	Matériel altéré	Gaz	Pression totale	Température	Durée maximale	Étude des produits
Chevrier <i>et al.</i> , 2004	Fer natif	CO ₂ , avec ou sans H ₂ O ₂	0,8 bar	Ambiante	259 jours	Oui
	Magnétite					
	Pyrrhotite					
Chevrier <i>et al.</i> , 2006	Fer natif	CO ₂ , avec ou sans H ₂ O ₂	0,8 bar	Ambiante	520 jours	Oui
	Magnétite					
	Pyrrhotite					
	Mélange fer natif- pyrrhotite					
Cloutis <i>et al.</i> , 2008	Phyllosilicates	CO ₂	6,6.10 ⁻³ bar puis 1 à 2,6.10 ⁻⁵ bar	10 à 20°C	48 jours	Oui
	Palagonite					
	Hydroxydes					
	Carbonates					
	Sulfates					
	Matériaux organiques					
Daval, 2009 ; Daval <i>et al.</i> , 2011	Olivine	CO ₂	250 bar	90°C	45 jours	Oui
Daval <i>et al.</i> , 2009	Wollastonite	CO ₂	250 bar	90°C	11 jours	Oui
Dufaud <i>et al.</i> , 2009	Chrysotile	CO ₂	1000 bar	400 et 500°C	0,2 jour	Oui
	Olivine					
	Orthopyroxène					
Fabre <i>et al.</i> , 2011	Tonalite	10% CO ₂ dans N ₂ ou dans l'air	1 bar (?)	40°C	365 jours	Oui
	Granodiorite					
	Basaltes tholéitiques					
Girard, 2010	Verre basaltique	CO ₂ , N ₂ (proportions variables)	1 bar	20°C	90 jours	Oui
			1,3 à 1,8 bar	20 et 50°C		
		SO ₂	1,5 à 1,8 bar	20 et 50°C		
Golubev <i>et al.</i> , 2005	Diopside	CO ₂	1 bar	25°C	13 jours	Non
	Hornblende				42 jours	
	Olivine				6 jours	
	Wollastonite				6 jours	
Hänchen <i>et al.</i> , 2006	Olivine	CO ₂ ou N ₂	15 à 180 bar	90, 120 et 150°C	0,7 jour	Non

Référence	Matériel altéré	Gaz	Pression totale	Température	Durée maximale	Étude des produits
Klingelhöfer <i>et al.</i> , 1996	Basalte tholéïitique	CO ₂	1 bar (?)	570°C	19 jours	Oui
Kojima <i>et al.</i> , 1997	Albite	CO ₂	1 bar	25°C	25 jours	Non
	Olivine					
	Orthose					
	Néphéline					
	Wollastonite					
Moore et Bullock, 1999	Mélange « SNC »	CO ₂ , N ₂ , Ar, O ₂ , CO	1 bar	20°C	336 jours	Non
Schröder <i>et al.</i> , 2004	Augite	CO ₂	1 bar	800°C	3 jours	Oui
	Olivine					
Ueda <i>et al.</i> , 2005	Granodiorite	CO ₂	20 à 60 bar	200°C	15 jours	Oui
	Labradorite			120°C		
Wu <i>et al.</i> , 2001	Wollastonite	CO ₂	2 bar	Ambiante	22 jours	Non

Tableau 1-3 – Expériences d'altération sous dioxyde de carbone ou atmosphères martiennes simulées rapportées dans la littérature. Cette liste n'est pas exhaustive. *Les saumures obtenues lors de cette expérience ont été reproduites par Moore *et al.* [2010] et évaporées sous différentes conditions pour étudier la minéralogie résultante (voir texte).

I.2.2.1. Saumures et évaporites

Bullock *et al.* [2004] ont mis au point un dispositif expérimental permettant de faire interagir des échantillons solides avec des solutions en équilibre avec une atmosphère martienne simulée. Le dispositif est placé à l'intérieur d'une boîte à gants sous dioxyde de carbone assurant l'isolation de l'expérience vis-à-vis de l'atmosphère terrestre. Les échantillons solides (50 g) sont placés dans des flacons de 250 mL chacun, remplis de 100 mL d'eau doublement distillée. Un gaz simulant l'atmosphère martienne actuelle (composé de 97,17% de dioxyde de carbone, 2,7% de diazote et 0,13% de dioxygène, les autres gaz étant négligés) circule en permanence au travers des flacons. La pression à l'intérieur des flacons est d'environ 1 bar (mais en légère surpression pour éviter les contaminations) et trois températures différentes sont testées : 3, 25 et 35°C. Le matériel solide altéré est un mélange de minéraux composé de manière à reproduire la minéralogie classique des basaltes SNC : 57,2% d'augite (clinopyroxène), 25,3% d'olivine magnésienne (~Fo₈₈), 13,1% d'andésine (plagioclase), 3,1% d'ilménite (oxyde de fer-titane), 0,8% de pyrite (sulfure de fer) et 0,5% de chlorapatite (phosphate).

Durant la durée de l'expérience (sept mois), des échantillons de solution ont été régulièrement prélevés pour analyse (ions dissous, pH). Les principaux anions dissous se sont révélés être CO₃²⁻, SO₄²⁻ et Cl⁻, tandis que les principaux cations dissous étaient Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ et Na⁺. Le potassium et le manganèse n'étaient présents qu'en très faibles quantités. Quant au fer, il a commencé à précipiter très tôt dans l'expérience, formant un dépôt rougeâtre sur les parois des flacons. Les pH relevés se situent dans le domaine 4,2-6,0. Enfin, le rapport S/Cl

des saumures obtenues était d'environ 4, donc assez proche de la valeur de 5 mesurée dans le régolithe martien par les sondes Viking (instrument XRF) et Mars Pathfinder (instrument APXS). Même si elle est dépendante des hypothèses faites sur la composition chimique moyenne de la proche-surface de Mars, la valeur de S/Cl obtenue est en tout cas très différente de celles de toutes les eaux terrestres (entre 0,05 et 2 ; Fig. 1-14).

D'une manière générale, les quantités d'ions mesurées sont très différentes de celles des eaux terrestres, mais sont au contraire assez proches des teneurs mesurées dans les sols martiens par Viking et Mars Pathfinder. Il a aussi été noté que les rapports Ca/Cl, Mg/Cl et Al/Cl étaient plus réalistes vis-à-vis de Mars dans les flacons à 0°C que dans ceux à 35°C. Ces résultats suggèrent donc que le mécanisme dominant de formation des sels martiens a été l'interaction d'eau liquide avec des basaltes sous des conditions similaires à celles que l'on trouve aujourd'hui.

Bullock et Moore [2004] ont présenté les résultats d'une expérience similaire (même dispositif, même mélange de minéraux de départ, pyrite et chlorapatite exceptés) mais utilisant une atmosphère composée cette fois de dioxyde de carbone avec 100 ppm de dioxyde de soufre (SO₂), 100 ppm d'acide chlorhydrique (HCl) et 10 ppm de dioxyde d'azote (NO₂). Le but était de simuler les effets d'une activité volcanique soutenue. Les analyses des solutions montrent que les principaux ions dissous sont les mêmes que dans l'expérience sous atmosphère actuelle (le SO₄²⁻ étant toutefois beaucoup plus abondant en raison de la réalimentation permanente des flacons en dioxyde de soufre). Les pH relevés sont légèrement plus faibles (3,6 à 5,0 d'après le texte mais 4,0 à 5,5 d'après les figures). Quelque soit la température (3 ou 25°C), les valeurs du rapport S/Cl sont beaucoup plus élevés que précédemment, atteignant environ 200.

Toujours en utilisant un dispositif similaire à celui décrit par Bullock *et al.* [2004], Moore *et al.* [2010] ont réalisé une nouvelle expérience destinée à l'étude des évaporites issues des saumures produites sous atmosphère acide [Bullock et Moore, 2004]. Toutefois, la quantité obtenue expérimentalement étant faible, ils ont utilisé les teneurs en ions mesurées pour reconstituer des saumures synthétiques de même composition (excepté pour le SO₄²⁻, plus abondant d'un ordre de grandeur). Ces saumures synthétiques ont été évaporées à partir de quantités différentes (5, 10 et 20 mL), sous deux atmosphères différentes (actuelle et acide), et à des vitesses différentes (rapide à 25°C et 50 mbar et lente à 0°C et 10 mbar). Les évaporites produites ont été analysées par spectrométrie infrarouge (FTIR ; *cf.* § II.1.), microscopie électronique à balayage (MEB ; *cf.* § II.3.) et microsonde.

L'échantillon C, précipité sous une atmosphère martienne actuelle reconstituée, apparaît bien cristallisé. Son spectre infrarouge indique qu'il est principalement composé de gypse (CaSO₄·2H₂O) et de kiesérite (MgSO₄·H₂O), mais MEB et microsonde montrent aussi la présence en moindre quantité d'alunogène (Al₂(SO₄)₃). L'échantillon F, précipité sous une atmosphère martienne acide, apparaît moins bien cristallisé. Quant à sa composition minéralogique, elle est dominée par les sulfates de magnésium, avec présence également de Na₂SO₄ (thénardite ou mirabilite). Cette différence de composition par rapport à l'échantillon C, précipité sous une atmosphère actuelle, est interprétée par les auteurs comme résultant du pH

plus bas induit par l'addition de dioxyde de soufre. Enfin, selon eux, la détection de sulfates d'aluminium ou de sodium pourrait être discriminante pour déterminer sous quelles conditions les évaporites martiennes se sont formées. Ainsi, la chimie des sulfates de Meridiani Planum (cf. § I.2.1.3.4.) indiquerait qu'ils proviennent de l'interaction d'eau avec des roches ignées à des rapports fluide/roche élevés, suivie d'un dessèchement dans une atmosphère acide riche en volatiles d'origine volcanique.

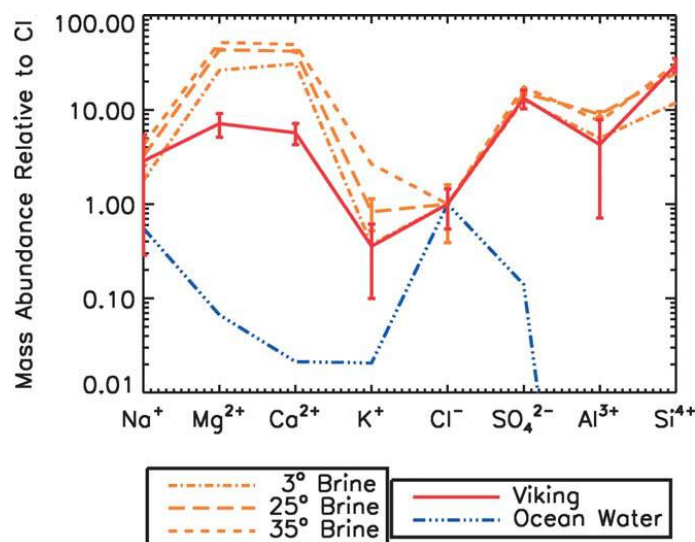


Figure 1-14 – Comparaison des abondances massiques des ions mobiles rapportées au chlore mesurées dans l'océan terrestre (ligne bleue), dans le régolithe martien par l'instrument XRF des sondes Viking (ligne rouge) et dans les saumures obtenues par altération d'un mélange de minéraux (reproduisant la composition des météorites SNC) sous atmosphère martienne simulée à 3, 25 et 35°C (lignes oranges). Excepté pour le magnésium et le calcium, les saumures expérimentales ont des rapports similaires à ceux mesurés par les sondes Viking. Source : Bullock *et al.* [2004].

I.2.2.2. Phases ferrifères

Chevrier *et al.* [2004] ont procédé à des altérations expérimentales de fer natif, de magnétite synthétique Fe²⁺₃O₄ et de pyrrhotite hexagonale Fe₉S₁₀ sous atmosphère martienne simulée. Les échantillons de dix grammes chacun ont été réduits en poudre et placés dans deux dessiccateurs dont l'air a été vidé avant d'être remplacé par du dioxyde de carbone à 0,8 bar. La partie basse des dessiccateurs contenait un litre de liquide, H₂O uniquement dans un cas et H₂O + 33% H₂O₂ dans l'autre. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène avait pour but de tester son influence sur les processus d'altération sur Mars, plusieurs travaux antérieurs ayant suggéré qu'il y jouait un rôle-clé.

Après un an, la magnétite n'a subi aucune modification, quelle que soit l'atmosphère. De même, le fer natif apparaît non modifié dans l'atmosphère « H₂O₂ ». En revanche, dans l'autre dessiccateur, est observée la formation de sidérite (Fig. 1-15A/B) puis de goéthite mal cristallisée. Les diagrammes de diffraction des rayons X (cf. § II.2.) montrent toutefois une augmentation de sa cristallinité avec le temps. Enfin, la pyrrhotite a développé les mêmes phases secondaires dans les deux atmosphères (Fig. 1-15C/D), à savoir de la goéthite, du soufre natif et des sulfates de fer en faible quantité. Sont aussi formés de la jarosite et du gypse par

« lessivage » des silicates. La seule différence constatée est une cristallinité moindre dans l'atmosphère H_2O_2 . Les auteurs interprètent ceci comme un effet du plus grand pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène par rapport à l'eau, qui induit des vitesses de réaction plus rapides – comme l'atteste le développement d'une croûte à la surface des échantillons concernés – et donc des grains plus petits et moins bien cristallisés.

Dans une seconde publication, *Chevrier et al.* [2006] ont présenté les résultats d'une étude similaire comprenant, en plus, un échantillon de pyrrhotite monoclinique et un mélange 50/50 (en poids) de fer natif et de pyrrhotite monoclinique. Les résultats pour la pyrrhotite monoclinique seule s'avèrent similaires à ceux pour la variété hexagonale (formation de soufre natif, de goethite et de sulfates). Le fer natif, resté non modifié sous H_2O_2 , apparaît en revanche altéré sous cette même atmosphère en présence de pyrrhotite monoclinique.

Les principales conclusions des auteurs vis-à-vis de ces expériences sont les suivantes : (1) la magnétite est la seule phase à être restée stable sous toutes les conditions, elle peut donc subir sans modification des épisodes d'altération ; (2) la goethite est le principal (oxy)-hydroxyde de fer formé et a donc pu apparaître sur Mars avant d'évoluer (par déshydratation ou par chauffage) en hématite ; (3) la correspondance entre les sulfates formés expérimentalement (la jarosite, notamment) et ceux observés sur Mars indique que l'altération de sulfures a pu jouer un rôle significatif dans la formation des dépôts riches en sulfates ; (4) l'altération sur Mars a dû démarrer dans des conditions faiblement oxydantes, conduisant à la formation de phases à fer ferreux, puis évoluer vers des conditions de plus en plus oxydantes donnant des (oxy)hydroxydes et sulfates ferriques ; (5) l'oxygène libre n'est pas nécessaire pour les processus d'altération sur Mars, l'eau étant capable d'oxyder seule les minéraux primaires.

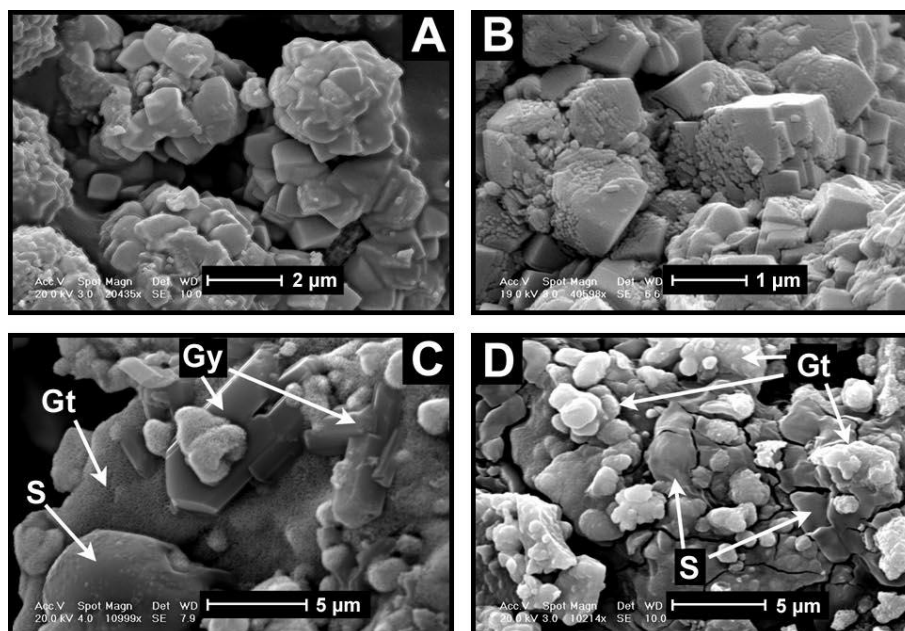


Figure 1-15 – Micrographies électroniques montrant les phases secondaires formées dans l'expérience de *Chevrier et al.* [2004]. **A et B** : cristaux de sidérite développés sur le fer natif. **C** : soufre natif (S), goethite (Gt) et gypse (Gy) développés sur la pyrrhotite hexagonale (atmosphère sans peroxyde d'hydrogène). **D** : croûte de soufre natif et de goethite développée sur la pyrrhotite hexagonale (atmosphère avec peroxyde d'hydrogène). Source : *Chevrier et al.* [2004].

I.2.2.3. Silicates primaires

Golubev *et al.* [2005] ont essayé d'isoler l'effet de la pression partielle de dioxyde de carbone de celui du pH dans les cinétiques de dissolution de divers silicates (diopside, wollastonite, forstérite, hornblende). Pour cela, ils ont comparé les taux de dissolution à 25°C de poudres minérales dans des solutions sans dioxyde de carbone et d'autres riches en dioxyde de carbone dissous (pression partielle jusqu'à 1 atm), et ce à différents pH. Leurs résultats montrent que l'influence *intrinsèque* du dioxyde de carbone, de l'acide carbonique H₂CO₃, de l'ion bicarbonate HCO₃⁻ ou de l'ion carbonate CO₃²⁻ est faible à nulle et que le principal paramètre contrôlant la dissolution des silicates est donc le pH de la solution.

De manière similaire, Hänchen *et al.* [2006] ont mesuré le taux de dissolution de l'olivine à différents pH (2 à 12,5) et différentes températures (90, 120 et 150°C), sous atmosphère de diazote et de dioxyde de carbone. Ils ont ainsi pu mettre en évidence qu'à pH équivalent et inférieur à 5, le taux de dissolution est environ deux fois plus élevé sous dioxyde de carbone que sous diazote (ce qui est pour le moins contradictoire avec les travaux de Golubev *et al.* [2005] évoqués ci-avant). Par ailleurs, ils ont constaté une chute du taux de dissolution à pH supérieur à 5, ce qu'ils expliquent par la formation, en conditions alcalines, de groupes de surface >MgCO₃⁻ qui inhiberaient le processus de dissolution de l'olivine.

Berg et Banwart [2000] ont aussi mené une étude proche portant sur la dissolution de l'anorthite (plagioclase calcique). Leurs conditions expérimentales étaient les suivantes : réacteur à flux continu, température de 25°C, pH compris entre 5,5 et 8,5, pression partielle de dioxyde de carbone de 0,1 ou 0,01 atm (avec en parallèle un témoin sous 1 atm de diazote), durée de six à sept semaines. Que ce soit avec ou sans dioxyde de carbone, les taux de dissolution du calcium et du silicium ne montrent pas de dépendance prononcée vis-à-vis du pH. De même, à pH 5, la libération d'aluminium est similaire dans les deux cas et ne montre pas de dépendance au pH sous diazote. En revanche, elle augmente considérablement sous dioxyde de carbone lorsqu'on augmente le pH, ce qui met en évidence un effet important du carbone inorganique dissous. La dissolution de l'aluminium semble donc contrôlée par des réactions de surface (faisant intervenir des complexes Al-carbonate) alors que la dissolution du calcium et du silicium semble plutôt contrôlée par la diffusion (*cf.* § I.1.2.2.2.). Par ailleurs, il est à noter que dans tous les cas, la dissolution de l'anorthite est non-stœchiométrique vis-à-vis du silicium et de l'aluminium, ce dernier étant toujours en concentration inférieure à celle prédite à partir du premier pour une dissolution stœchiométrique. Enfin, les calculs de spéciation en phase aqueuse ont montré que les solutions produites par les expériences étaient sous-saturées vis-à-vis de l'hydroxyde d'aluminium amorphe Al(OH)₃, de la calcite, de l'hallowite, et de la silice amorphe, et sursaturées vis-à-vis de la kaolinite. L'analyse des anorthites altérées par diffraction des rayons X et microscopie électronique n'a toutefois pas mis en évidence de phases néoformées.

Schröder *et al.* [2004] ont utilisé la spectrométrie Mössbauer pour étudier l'altération de minéraux ferrifères (augite et olivine ; teneurs en fer : ~10% et ~7% respectivement) chauffés à 800°C pendant trois jours sous un flux de dioxyde de carbone à pression ambiante. La comparaison du spectre Mössbauer de l'augite avant et après l'expérience montre qu'aucune

phase d'altération (porteuse de fer) n'est apparue. En revanche, une augmentation de la teneur en fer ferrique est constatée. Pour l'olivine, les modifications sont plus importantes : le spectre montre qu'elle a été oxydée en hématite, ce que confirme la coloration rouille prise par l'échantillon. Cette oxydation s'explique par le fait qu'à haute température, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone (CO) et le dioxygène coexistent selon la réaction $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$. Ces résultats, bien qu'obtenus dans des conditions (de température, notamment) très différentes de celles qui règnent à la surface de Mars, démontrent pour les auteurs l'intérêt de la spectrométrie Mössbauer dans la problématique de l'altération sur cette planète dont la croûte est enrichie en fer par rapport à celle de la Terre.

I.2.2.4. Basaltes et verres basaltiques

Toujours en utilisant la spectrométrie Mössbauer, Klingelhöfer *et al.* [1996] ont étudié cette fois l'altération d'un basalte tholéiitique (sous forme de poudres et de plaques polies). Les spectres indiquent que la minéralogie ferrifère du basalte est dominée initialement par le fer ferreux contenu dans le pyroxène et l'olivine, avec de faibles quantités de fer ferrique dans l'ilménite et la titanomagnétite. Après chauffage à plusieurs centaines de degrés dans une atmosphère de (ou riche en) dioxyde de carbone, le basalte contient une plus grande quantité de fer ferrique que le matériel de départ et une moindre quantité de fer ferreux dans le pyroxène et l'olivine. L'hématite est le principal produit identifié au sein des différents échantillons altérés. Par exemple, après chauffage à 570°C pendant 19 jours, l'hématite est apparue à hauteur de quelques pourcents. En outre, la quantité de magnétite a augmenté, et sa composition a changé (elle est plus pauvre en Ti que le matériel de départ).

Dans le but de contraindre les conditions de formation des minéraux secondaires observés dans certaines météorites SNC (Nakhla, Lafayette, ALH84001, EETA79001), Baker *et al.* [2000] ont mené des expériences d'altération sur un basalte de la rivière Columbia, riche en verre et en fer, à basse (23 et 75°C) et haute température (200 et 400°C). Les expériences à basse température se sont déroulées à des pressions comprises entre 1 et 2 bar et avec des rapports fluide/roche d'environ 200. Les résultats montrent que les premières phases secondaires apparaissent après un temps de réaction très court (moins d'une semaine). Les carbonates sont présents dans toutes les expériences (basse et haute température) : calcite et magnésite sont ainsi quasi-systématiques, mais la sidérite (FeCO_3) et l'ankérite ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})\text{CO}_3$) n'apparaissent qu'à partir de 75°C. De même, les oxydes de fer – maghémite et hématite – sont absents à 23°C. La formation d'opale a lieu autant à 23 qu'à 75°C. L'ensemble des résultats de l'étude suggère que la formation des minéraux secondaires trouvés dans les météorites n'a pas nécessité de longue période d'interaction avec des fluides aqueux.

Girard [2010] a mené des expériences d'altération sur un verre basaltique synthétique (de composition noritique) et en a comparé les résultats avec les prédictions de modèles numériques. Une partie des expériences a été réalisée dans une boîte à gants sous atmosphère de diazote, avec une pression partielle de dioxyde de carbone de 10^{-6} , 10^{-3} ou 10^{-2} bar, et en présence ou non de rayonnement ultraviolet UV-C. Parallèlement, des expériences en capsule en or ont été réalisées à des pressions partielles de dioxyde de carbone de 10^{-3} , 10^{-2} et 1 bar, le tout à 20 puis 50°C. Les expériences en boîte à gants sans UV-C produisent principalement de

l'hématite, mais aussi des carbonates de calcium (calcite et aragonite) dont la quantité augmente avec la pression partielle de dioxyde de carbone. En présence de rayonnement UV-C, la minéralogie secondaire est sensiblement différente : des minéraux magnésiens apparaissent (huntite, et un autre minéral non identifié), ainsi que de la pyrite (qui résulterait de l'oxydation partielle du soufre contenu dans le verre initial, de la valence -2 à la valence -1), tandis que l'hématite ne se forme pas ou tardivement. Seuls les carbonates de calcium sont communs aux deux conditions, avec et sans UV-C (Fig. 1-16). Pourtant, l'effet du rayonnement ultraviolet sur la dissolution des éléments est plutôt faible (légère augmentation), hormis pour le magnésium (augmentation d'un facteur 5). L'effet de la pression partielle de dioxyde de carbone est plus important, surtout dans les premiers jours : il se traduit par une augmentation de la concentration des éléments en solution, excepté le fer. Les expériences en capsule sous atmosphère de dioxyde de carbone montrent des résultats cohérents avec celles en boîte à gants. Cependant, sous 100% de dioxyde de carbone, très peu de phases néoformées sont trouvées (aucune à 20°C et un peu de calcite à 50°C).

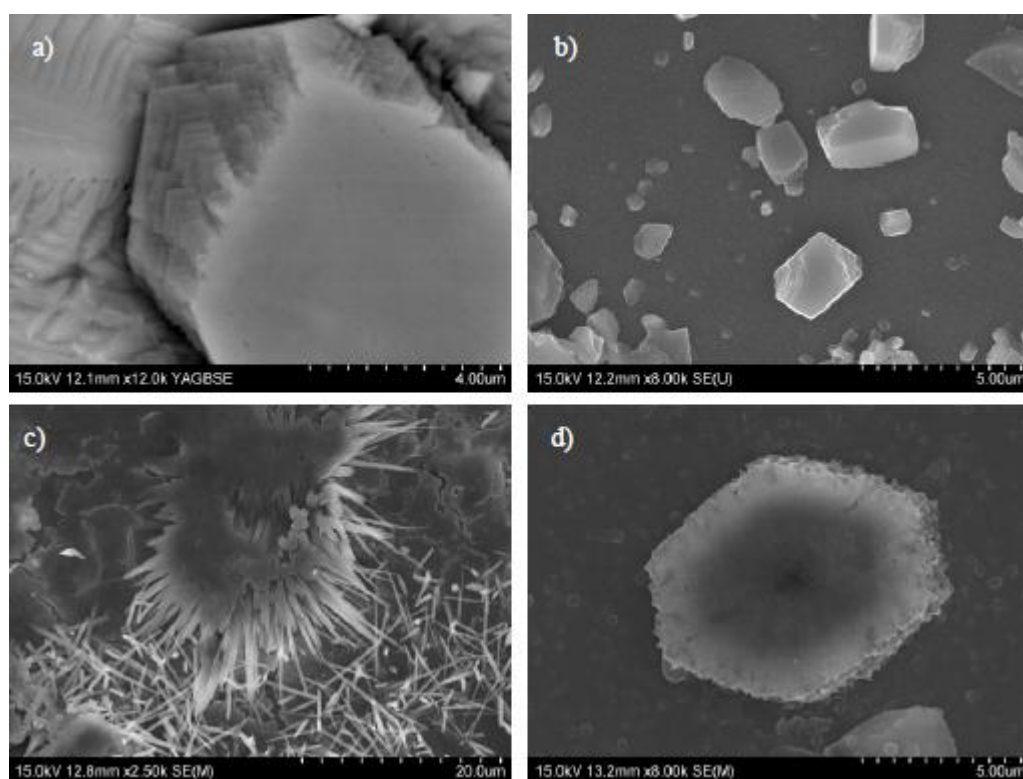


Figure 1-16 – Micrographies électroniques de calcite (a et b) et d'aragonite (c et d) formées à la surface d'un verre basaltique altéré sous rayons UV-C et dans une atmosphère de diazote avec une pression partielle de dioxyde de carbone de 10^{-2} et 10^{-3} bar, respectivement. Source : Girard [2010].

I.2.2.5. Minéraux secondaires

Cloutis *et al.* [2008] ont exposé pendant plusieurs semaines une série de minéraux secondaires à des conditions martiennes simulées (atmosphère de dioxyde de carbone à 6,6 mbar, rayonnement ultraviolet) tout en suivant les modifications induites sur leur spectre visible et proche-infrarouge. Pour les phyllosilicates, est systématiquement constatée une réduction de la profondeur de la bande à 1,9 μm , ce en raison de la perte d'eau interfoliaire

(toutefois, la bande ne disparaît pas totalement). La perte de groupes hydroxyles (OH) et la réduction de la bande associée (vers 1,4 μm) semblent en revanche limitées aux smectites et à l'halloysite. Un échantillon de sol palagonitique, matériau régulièrement employé comme analogue spectral des régions claires de Mars, a montré un comportement similaire à celui des phyllosilicates. De manière intéressante, il a été constaté par les auteurs que l'exposition du sol palagonitique à leurs conditions expérimentales causait une forte réduction de la bande à 1,9 μm – seule différence notable avec les données martiennes – et préservait les autres caractéristiques du spectre, contrairement aux expériences de chauffage à 160°C qui causent des modifications générales.

Les hydroxydes (goethite, diaspore), les carbonates (calcite, magnésite, hydromagnésite) ainsi que les matériaux organiques (sable bitumineux, schiste bitumineux, gilsonite) testés par les auteurs n'ont montré aucun signe de déstabilisation et leurs spectres sont restés inchangés. Les sulfates, enfin, ont montré des comportements différents. Beaucoup se sont avérés stables (jarosite, alunite, gypse, rhomboclase, szomolnokite, paracoquimbite), mais l'hexahydrate, la copiapite et la fibroferrite ont vu leurs bandes à 1,4 et 1,9 μm se résorber.

L'ajout de rayonnement ultraviolet ne semble pas affecter la stabilité des minéraux ni changer le taux de perte d'eau observable au travers de la profondeur de bande à 1,9 μm . La seule exception possible à ce constat est l'hexahydrate, dont la bande à 1,9 μm n'a commencé à se résorber qu'après l'émission des UV).

Des modifications plus importantes des spectres ont parfois été observées en fin d'expérience, lorsque la pression a été abaissée à $\sim 0,01-0,02$ Pa. Cependant, comme rien ne permet d'affirmer qu'une courte durée à cette très faible pression est équivalente à une exposition prolongée à la pression atmosphérique martienne actuelle, il est difficile de conclure quant à la pertinence de ces derniers résultats. D'une manière générale, il ne ressort de cette expérience aucune incohérence dans les détections de minéraux hydratés par spectrométrie VNIR à la surface de Mars vis-à-vis de leur stabilité dans les conditions qui y règnent.

I.2.3. Bilan et questions non résolues

Les données recueillies par les sondes spatiales depuis bientôt un demi-siècle ont mis en évidence sans ambiguïté la forte empreinte laissée par l'eau liquide dans l'enregistrement géologique de Mars primitive, non seulement de par son action érosive, mais aussi de par son rôle dans l'altération des roches primaires. Néanmoins, les conditions précises dans lesquelles l'eau s'est écoulée à la surface de la planète restent débattues. L'une des principales questions non résolues est ainsi de savoir si sa présence doit être interprétée ou non comme la marque d'un climat chaud et humide durable. Et cette question est elle-même liée à de nombreuses autres, telles que : les réseaux de vallées ont-ils été formés par drainage de précipitations ? Un océan a-t-il un jour occupé les plaines de l'hémisphère nord ? *L'altération des roches s'est-elle déroulée uniquement en profondeur ou également en surface ?* Y a-t-il des liens entre l'expression morphologique de l'eau (les vallées) et son expression minéralogique (l'altération) ? Comment l'atmosphère a-t-elle évolué vers son état actuel ?

Si les observations compatibles avec l'hypothèse d'un climat primitif chaud et humide ne manquent pas, celle-ci n'en est pas moins controversée. Par exemple, certains auteurs ont proposé que les vallées martiennes aient été mises en place par sapement et érosion régressive plutôt que par ruissellement [*e.g.*, Pieri, 1980] (*cf.* § I.2.1.3.1.). De même, de récents travaux sur les argiles suggèrent qu'ils auraient été formés essentiellement en profondeur, tandis qu'en surface le climat serait resté froid et aride [Ehmann *et al.*, 2011]. Enfin, l'hypothèse de conditions primitives chaudes et humides est pour le moment difficile à réconcilier avec les modèles climatiques, y compris en considérant une atmosphère de dioxyde de carbone de plusieurs bars [*e.g.*, Forget *et al.*, 2012] (ce qui pose alors la question de son devenir entre le Noachien et aujourd'hui). L'effet d'autres gaz à effet de serre ou d'autres facteurs tels que le volcanisme et les impacts météoritiques est à explorer plus avant. De même, il est primordial de bien cerner quelles ont pu être les *spécificités* de l'altération sur Mars primitive, afin de déterminer dans quelle mesure il est possible de la comparer avec celle de la Terre.

Apporter des réponses à ces questions nécessite de poursuivre l'analyse des données disponibles (*cf.* chapitre IV) ainsi que d'en acquérir de nouvelles (*cf.* § I.2.1.3.6.). Mais cela passe aussi par l'expérimentation et la modélisation, qui seules permettent de tester séparément les paramètres qui gouvernent les processus d'altération. Déjà, les travaux expérimentaux résumés à la section précédente ont permis des avancées significatives. Par exemple, Bullock *et al.* [2004] et Bullock et Moore [2004] ont montré que les analyses du régolithe martien par les sondes Viking étaient davantage cohérentes avec une altération sous une atmosphère de composition actuelle que riche en gaz volcaniques ; Chevrier *et al.* [2004 ; 2006] et Girard [2010] ont mis en évidence l'oxydation de phases ferrifères, de sulfures et de verre basaltique sous dioxyde de carbone ; Cloutis *et al.* [2008] ont vérifié que les propriétés spectrales des phases secondaires identifiées sur Mars étaient compatibles avec leur stabilité dans les conditions de surface actuelles, etc.

Ces études ont ouvert des perspectives intéressantes, qu'il convient maintenant d'explorer. Ainsi, les résultats obtenus par Chevrier *et al.* [2004 ; 2006] suggèrent que l'altération des sulfures peut produire quelques sulfates – dont la jarosite – sous dioxyde de carbone ; mais qu'en est-il lorsqu'ils sont mélangés à des minéraux basaltiques ? Ce processus peut-il constituer une alternative à ceux déjà proposés pour la formation des dépôts riches en sulfates sur Mars (*cf.* § I.2.1.3.4. et § I.2.1.3.5.) ? Que peut-on aussi apprendre sur les phyllosilicates, qui apparaissent comme les « grands oubliés » des travaux expérimentaux évoqués plus haut ? Leur formation dans de nombreuses régions de Mars peut-elle résulter, au moins en partie, de l'altération météorique de la croûte basaltique sous une atmosphère dense de dioxyde de carbone ? Par ailleurs, quelle place occupent les carbonates dans ces processus et peut-on expliquer leur faible abondance sur Mars, malgré une composition atmosphérique *a priori* favorable à leur apparition ? Enfin, la présence probable de molécules très oxydantes dans le régolithe (*cf.* § I.2.1.3.2.) a-t-elle pu influencer l'altération sur Mars primitive ? Autant de questions auxquelles nous nous attacherons à répondre dans la suite de ce manuscrit...

Chapitre II

Techniques d'analyses pour l'étude de l'altération

Ce chapitre est consacré aux principales techniques d'analyses mises en œuvre dans ce travail de thèse : la spectrométrie visible et proche-infrarouge, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique (à balayage et en transmission). Nous verrons qu'en raison des phénomènes physiques sur lesquels elles reposent, ces techniques se complètent efficacement, apportant chacune des informations de nature différente sur l'objet étudié. Sont aussi présentées succinctement en fin de chapitre des techniques utilisées pour des aspects plus spécifiques ou de manière moins autonome.

II.1. La spectrométrie visible et proche-infrarouge

II.1.1. Principe

La spectrométrie visible et proche-infrarouge (ou VNIR, le sigle anglo-saxon) repose sur la décomposition de la lumière renvoyée par l'objet étudié, qu'il s'agisse d'un échantillon microscopique ou d'une surface planétaire. L'emploi de cette technique nécessite donc de comprendre la nature de la lumière et la façon dont elle interagit avec la matière.

II.1.1.1. Nature de la lumière

La lumière est un rayonnement électromagnétique (c'est-à-dire qu'il combine un champ électrique et un champ magnétique), dont la propagation peut être décrite en physique soit comme celle d'une onde, soit comme celle d'une particule (le photon). Cette seconde « vision », bien que défendue par Isaac Newton au XVII^e siècle, a surtout été développée au XX^e siècle dans le cadre de la physique quantique. Cependant, le modèle ondulatoire est tout à fait satisfaisant – et plus intuitif – pour expliquer les phénomènes qui nous intéressent ici : c'est donc celui-ci que nous allons utiliser.

En tant qu'onde, la lumière peut être caractérisée par sa longueur d'onde λ ou par sa fréquence f , c'est-à-dire respectivement la distance au bout de laquelle elle se reproduit identique à elle-même (exprimée en mètres) et le nombre de fois que cela survient par seconde (exprimé en hertz). Les deux grandeurs sont reliées par l'expression $\lambda = c / f$, où c est la célérité de la lumière dans le vide¹. On utilise aussi parfois le nombre d'onde, défini comme le nombre d'oscillations de l'onde par unité de longueur. Il est le plus souvent exprimé en cm^{-1} et se calcule comme l'inverse de la longueur d'onde exprimée en centimètres.

La lumière au sens commun, celle que perçoit l'œil humain sous la forme de couleurs, a une longueur d'onde comprise entre 0,40 et 0,75 micromètres (μm) environ : c'est le domaine *visible*. Au-delà, se trouvent les domaines infrarouge, micro-ondes et radio ; en-deçà, les domaines ultraviolet, X et gamma (Fig. 2-1). Les rayonnements à grande longueur d'onde et faible fréquence sont de faible énergie, tandis que les rayonnements à courte longueur

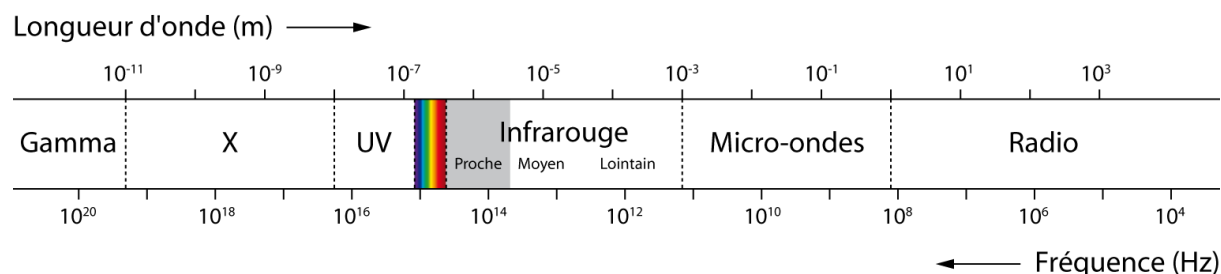


Figure 2-1 – Principaux domaines de longueur d'onde du rayonnement électromagnétique. Le domaine visible est représenté par les couleurs de l'arc-en-ciel, le proche-infrarouge par la plage grisée. UV : ultraviolet. Les limites sont tracées en pointillés car leur position peut varier légèrement selon les auteurs et les disciplines.

¹ $c = 299\,792\,458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

d'onde et haute fréquence sont au contraire de haute énergie (ils sont d'ailleurs dangereux pour la santé).

Comme son nom l'indique, la spectrométrie VNIR utilise les longueurs d'onde correspondant aux domaines visible et proche-infrarouge (Fig. 2-1). La limite supérieure donnée à ce dernier est très variable selon les auteurs et les disciplines. Dans ce manuscrit, nous considérerons qu'il s'étend jusqu'à 5 μm .

II.1.1.2. Interactions rayonnement-matière

II.1.1.2.1. Réflexion, absorption, transmission

Le rayonnement électromagnétique qui atteint un matériau (rayonnement *incident*) interagit avec celui-ci de trois façons distinctes : il est réfléchi, absorbé ou transmis, et ce en proportions variables selon son énergie et les caractéristiques du matériau. La transmission ne s'applique qu'aux objets transparents ou suffisamment fins pour pouvoir être traversés par un rayonnement (par exemple : les feuilles d'un arbre), ce qui n'est pas le cas des roches, ni *a fortiori* des surfaces planétaires.

La profondeur de pénétration maximale du rayonnement VNIR dans les matériaux géologiques a été estimée à 50 μm par Buckingham et Sommer [1983]. Cette faible profondeur d'investigation peut selon les cas être un inconvénient ou un avantage. Elle est un inconvénient lorsque les surfaces à étudier sont susceptibles d'être recouvertes par un matériau autre : poussière ou végétation par exemple. Elle devient un avantage lorsque l'objet auquel on s'intéresse est, justement, une couche fine et superficielle. Ainsi, comme nous le verrons plus loin dans ce manuscrit, la spectrométrie VNIR est une technique particulièrement adaptée à l'étude des phases d'altération, qui se forment en surface des grains de composition primaire (*cf.* § I.1.2.).

C'est principalement la partie absorbée du rayonnement incident qui va permettre d'extraire une information sur le matériau étudié. En effet, les absorptions peuvent être reliées à des processus électroniques ou vibrationnels, eux-mêmes reliés aux atomes, ions et molécules présents [Hunt, 1977 ; Clark, 1999]. Ces processus sont expliqués brièvement dans les deux sections suivantes.

II.1.1.2.2. Processus électroniques

Les processus électroniques les plus fréquents au sein des matériaux géologiques sont les *transitions électroniques*. Celles-ci se produisent lorsqu'un électron d'un ion, excité par un rayonnement de fréquence donnée, passe d'un niveau d'énergie à un niveau d'énergie supérieur. Le rayonnement est alors absorbé. Sont essentiellement concernés les métaux de transition (Fe, Ni, Cu, Mn, etc.) [Hunt, 1977], pour lesquels la sous-couche électronique externe *d* n'est pas remplie. Pour un ion isolé, il faut toujours la même énergie pour provoquer une transition électronique ; cependant, au sein d'un édifice cristallin, les niveaux d'énergie sont influencés par les ions alentour. Par conséquent, d'un minéral à l'autre, un même ion peut donner des absorptions à des longueurs d'onde différentes [Clark, 1999].

Des transitions électroniques peuvent aussi s'effectuer entre deux ions distincts (ou deux métaux de valence différente, par exemple Fe^{2+} et Fe^{3+}) : on parle alors de *transferts de charge*. En règle générale, les absorptions associées à ces phénomènes sont centrées dans le domaine ultraviolet (Fig. 2-1) et s'étendent jusqu'au domaine visible. Les transferts de charge sont notamment à l'origine de la couleur rouge-orange des oxydes et (oxy)hydroxydes de fer [Clark, 1999].

Enfin, deux autres types de processus électroniques peuvent survenir plus rarement dans les matériaux géologiques : les transitions de *bandes de conduction*, responsables par exemple de la forte absorption dans le visible du soufre, et les *centres de couleur*, qui concernent essentiellement les halogénures comme la fluorite [Hunt, 1977 ; Clark, 1999].

II.1.1.2.3. Processus vibrationnels

Pour expliquer les processus vibrationnels à l'origine d'absorptions en spectrométrie VNIR, on peut comparer les liaisons chimiques au sein des molécules ou des édifices cristallins à des ressorts dotés de poids à leurs extrémités [Clark, 1999]. Un tel système se met à vibrer si on lui apporte l'énergie adéquate. Dans le cas des liaisons chimiques, l'énergie est apportée par un rayonnement de fréquence donnée, qui est alors absorbé.

Bien que le mouvement général d'un système vibrant semble aléatoire, il peut être décrit par un certain nombre de modes de vibration simples (Fig. 2-2), appelés modes normaux ou fondamentaux, qui dépendent à la fois de la force des liaisons et de la disposition et de la masse des éléments liés. Chacune de ces vibrations peut aussi s'effectuer à un multiple de la fréquence fondamentale : c'est ce que l'on appelle les modes harmoniques. Enfin, plusieurs vibrations différentes (fondamentales ou harmoniques) peuvent s'effectuer à la même fréquence : c'est ce que l'on appelle les combinaisons.

Les fréquences de vibration fondamentales sont notées avec la lettre grecque nu (ν) suivi d'un chiffre en indice. Si une molécule présente trois modes fondamentaux de fréquence ν_1 , ν_2 et ν_3 , les modes harmoniques auront des fréquences proches de $2\nu_1$, $2\nu_2$, $2\nu_3$, $3\nu_1$, $3\nu_2$, $3\nu_3$, $4\nu_1$, $4\nu_2$, $4\nu_3$, etc. et les combinaisons auront des fréquences correspondant à la somme des fréquences des modes fondamentaux et harmoniques impliqués (par exemple : $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ ou encore $2\nu_1 + \nu_2$).

L'énergie requise pour exciter les modes fondamentaux des matériaux géologiques se situe dans les domaines de l'infrarouge moyen et lointain [Hunt, 1977] (Fig. 2-1). Seules les modes harmoniques (et les combinaisons) peuvent donc être observés en spectrométrie VNIR. Toutefois, l'absorption du rayonnement est typiquement 30 à 100 fois plus faible lorsque l'on passe du mode fondamental au premier mode harmonique, ou d'un mode harmonique au suivant [Clark, 1999]. Par conséquent, certaines liaisons chimiques ne sont pas détectables en spectrométrie VNIR : c'est le cas par exemple des liaisons Si-O, Al-O ou Mg-O, pourtant importantes dans les matériaux géologiques [Hunt, 1977]. Par ailleurs, seules les molécules ayant un moment dipolaire non nul ont une activité vibrationnelle observable en spectrométrie VNIR. C'est le cas de la molécule d'eau, par exemple, mais pas des molécules symétriques comme le diazote ou le dioxygène.

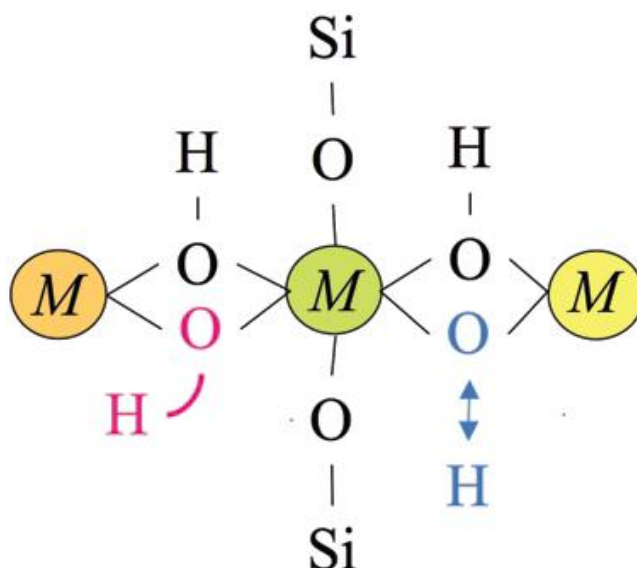


Figure 2-2 – Illustration des deux modes de vibration des liaisons O-H dans une structure minérale de phyllosilicate. Le mouvement de pliage (*bending* en anglais) est illustré en rose à gauche et le mouvement d'étirement (*stretching* en anglais) en bleu à droite. L'énergie requise pour déclencher ces vibrations dépend des cations présents dans les sites octaédriques (M) : Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} . Source : Bishop *et al.* [2008b].

II.1.2. Mesure

II.1.2.1. Acquisition

Comme nous venons de le voir, les processus électroniques et vibrationnels au sein des matériaux géologiques se produisent à des fréquences et (donc) à des longueurs d'onde bien précises. Pour les discriminer et en déduire des informations sur la nature du matériau, on ne peut se contenter de mesurer un albédo ou une absorbance globale : il faut savoir précisément quelles longueurs d'onde le matériau absorbe et lesquelles il n'absorbe pas.

La spectrométrie VNIR consiste donc à mesurer à un grand nombre de longueurs d'onde la *réflectance* de l'objet étudié, c'est-à-dire le rapport entre le flux lumineux réfléchi et le flux lumineux incident. Pour cela, l'instrument décompose la lumière renvoyée par l'objet et mesure la réflectance² de manière discrète sur un certain nombre de canaux (ou spectels), correspondant chacun à une longueur d'onde donnée. Plus un spectromètre dispose d'un grand nombre de canaux pour une même gamme de longueurs d'onde, plus sa *résolution spectrale* est bonne. Les points sont ensuite reliés pour former une courbe continue que l'on appelle un *spectre* (de réflectance).

Un spectre peut être décrit comme la superposition de deux éléments (Fig. 2-3) :

- le *continuum*, qui correspond à l'allure générale de la courbe (il peut être plat ou montrer au contraire une remontée ou une baisse progressive de la réflectance) ;

² C'est en réalité la luminance de l'objet qui est mesurée, c'est-à-dire son intensité lumineuse dans la direction du capteur. Pour obtenir la réflectance, il faut mesurer en parallèle le rayonnement incident (artificiel ou solaire).

- les *bandes d'absorption*, qui sont des baisses locales de la réflectance en réponse aux transitions électroniques et vibrations décrites dans la section II.1.1.2.

Pour donner la position d'une bande d'absorption, on indique à quelle longueur d'onde se trouve le minimum local de réflectance, souvent appelé *centre* de la bande, même lorsque celle-ci est asymétrique.

II.1.2.2. Source lumineuse

La spectrométrie VNIR nécessite un flux lumineux incident qui éclaire l'objet étudié. Dans le cas des observations orbitales ou aéroportées, la source lumineuse est tout simplement le Soleil (mesure passive). Le principal avantage est que cela permet d'effectuer des mesures à grande distance de la cible (plusieurs centaines de kilomètres pour une sonde spatiale).

Dans le cas des spectromètres de laboratoire ou de terrain, où le problème de distance ne se pose pas, une source lumineuse est le plus souvent incorporée (mesure active). Cela permet de s'affranchir de conditions d'éclairage qui pourraient varier significativement au cours du temps (ombrage, éclairages artificiels, etc.).

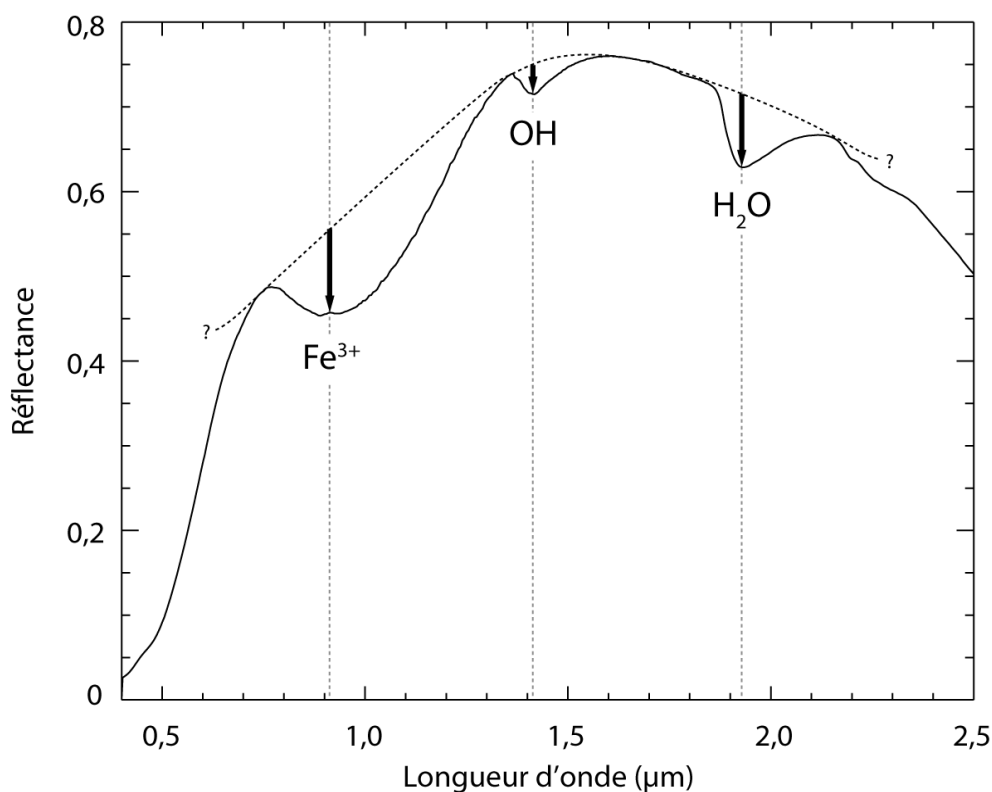


Figure 2-3 – Exemple de spectre de réflectance (courbe continue). Le continuum (courbe en pointillés) correspond à l'allure qu'aurait le spectre en l'absence des bandes d'absorption (flèches). Sa prolongation à gauche et à droite est difficile à établir si on ne connaît pas le reste du spectre. La bande d'absorption centrée à $0,91 \mu\text{m}$ est due aux transitions électroniques du Fe^{3+} , tandis que celles à $1,41$ et $1,92 \mu\text{m}$ sont dues aux vibrations de la molécule d'eau [Hunt et Salisbury, 1970]. Le minéral en question est la ferrihydrite, un oxyde de fer hydraté de formule $5\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Source du spectre : librairie CRISM (ferrihydrite BKR1JB499A).

II.1.2.3. Complications

II.1.2.3.1. Atmosphère

Entre la source et l'objet étudié, puis entre celui-ci et le capteur de l'instrument, la lumière doit traverser une épaisseur plus ou moins importante d'atmosphère (sauf si, bien sûr, l'objet étudié est un corps céleste qui en est dépourvu). Or, les gaz atmosphériques ne sont pas totalement transparents : ils absorbent une partie du rayonnement visible et proche-infrarouge, ce qui donne d'ailleurs lieu au phénomène d'effet de serre. En spectrométrie VNIR, leurs bandes d'absorption se surimposent donc à celles de l'objet étudié.

Les principaux composants atmosphériques créant des absorptions en spectrométrie VNIR sont le dioxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. La figure 2-4 [Melchiorri *et al.*, 2006] illustre leur impact sur les spectres dans le cas de l'atmosphère de Mars, riche en dioxyde de carbone mais pauvre en dioxygène et très sèche [Owen, 1982]. Sur Terre, la situation est inverse : le dioxyde de carbone est peu abondant mais le dioxygène et l'eau omniprésents. De ce fait, outre la phase vapeur en elle-même, les phénomènes d'adsorption, c'est-à-dire la fixation à la surface d'un matériau des molécules d'eau présentes dans l'air, doivent être pris en considération. Le risque est ici de confondre eau extérieure (adsorbée) et eau structurelle (présente au sein même du matériau).

Pour s'affranchir au moins en partie de ces effets indésirables, la méthode la plus courante consiste à appliquer *a posteriori* une correction au spectre acquis en se basant sur une mesure ou une modélisation de l'absorbance de l'atmosphère [Melchiorri *et al.*, 2006]. En complément, il est aussi possible d'éliminer le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau de l'air, mais cela nécessite une enceinte fermée et n'est donc réalisable qu'en laboratoire. Dans tous les cas, pour éviter une mauvaise interprétation des spectres, il faut garder à l'esprit les longueurs d'onde concernées par les absorptions des gaz atmosphériques.

II.1.2.3.2. Émission thermique

Comme tout corps dont la température est supérieure à 0 K, les surfaces planétaires émettent un rayonnement, en l'occurrence dans le domaine infrarouge. En spectrométrie VNIR, cela se traduit par une remontée de la réflectance au-delà de 3 μm [e.g., Jouglet *et al.*, 2007b]. Cette émission thermique devient progressivement dominante par rapport au flux solaire réfléchi, ce qui complique l'interprétation de cette portion du spectre.

II.1.2.3.3. Bruit et artefacts

Le *bruit* désigne la partie de l'information enregistrée qui ne provient pas de l'objet étudié mais de perturbations et de « défauts » de l'acquisition. Il a généralement pour origine les systèmes électroniques de l'instrument lui-même ou des sources de rayonnement externes, qu'elles soient naturelles ou artificielles. Concrètement, cela se traduit par le fait que le spectre n'est pas une courbe parfaitement lisse, mais se compose au contraire d'une alternance de « pics » et de « creux ». Plus l'amplitude du bruit est importante, plus elle risque de masquer la véritable information de l'objet étudié – ce que l'on appelle le *signal* –, à savoir ici

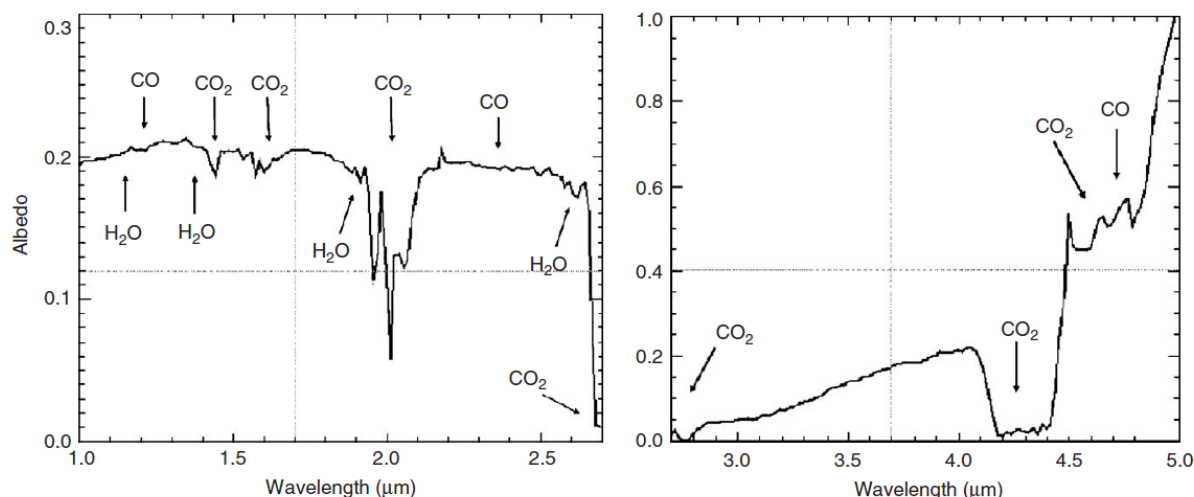


Figure 2-4 – Bandes d’absorption dues au monoxyde de carbone, au dioxyde de carbone et à la vapeur d’eau de l’atmosphère martienne, observées dans les données de l’instrument OMEGA (cf. § II.1.5.2.). La plupart peuvent être efficacement éliminées grâce aux techniques de correction développées pour les observations orbitales. Attention : l’échelle des ordonnées n’est pas la même pour les deux diagrammes. Source : Melchiorri *et al.* [2006].

les bandes d’absorption. On cherche donc dans tous les cas à obtenir un *rapport signal sur bruit* le plus élevé possible, en augmentant par exemple le nombre d’acquisitions identiques ou en divisant un spectre par un autre pour retirer le bruit systématique.

Les *artéfacts* font partie du bruit mais sont localisés à des longueurs d’onde précises. Ils proviennent le plus souvent d’une correction imparfaite de la contribution atmosphérique, d’un défaut affectant un canal particulier ou d’une mauvaise jonction entre deux parties d’un spectre mesurées par deux capteurs différents. Il est indispensable d’identifier ces artéfacts pour éviter de les confondre avec de véritables bandes d’absorption.

II.1.3. Interprétation

L’interprétation des spectres VNIR passe par l’identification des bandes d’absorption et par la comparaison avec les bibliothèques spectrales. Il existe toutefois certaines limites, les principales étant liées aux mélanges et à la prise en compte des propriétés physiques de l’objet étudié. Enfin, nous aborderons les aspects quantitatifs, qui se heurtent eux-aussi à certaines difficultés.

II.1.3.1. Identification des bandes d’absorption

La première étape de l’interprétation d’un spectre VNIR est l’identification des différentes bandes d’absorption qu’il comporte, afin de dégager des informations sur sa composition. En particulier, un spectre permet de déterminer très rapidement si le matériau est hydraté ou non, et s’il contient du fer ou non.

II.1.3.1.1. Bandes d’absorption associées à l’hydratation

La molécule d’eau a trois modes de vibration fondamentaux, qui sont tous actifs dans le domaine infrarouge et correspondent respectivement à l’étirement symétrique des liaisons

O-H (mode ν_1), au pliage de l'ensemble H-O-H (mode ν_2) et à l'étirement asymétrique des liaisons O-H (mode ν_3) [Hunt et Salisbury, 1970]. Le tableau 2-1 indique leur position en longueur d'onde en fonction de l'état de l'eau. On notera qu'à l'état vapeur, les bandes d'absorption se subdivisent en de multiples composantes très étroites, donnant au spectre un aspect en « dents de scie » caractéristique.

La plupart des spectres VNIR, de laboratoire comme de Mars [Jouglet *et al.*, 2007b], montre une profonde et très large bande centrée vers 3 μm , due à la fois aux modes de vibration fondamentaux ν_1 et ν_3 et au mode harmonique $2\nu_2$. Cette bande est ainsi très sensible à la présence d'eau, et tout particulièrement à l'eau adsorbée en surface de l'objet étudié. Elle n'est donc pas un bon indicateur de l'hydratation des minéraux.

En revanche, deux autres bandes d'absorption, centrées respectivement à 1,4 μm ($2\nu_3$) et 1,9 μm ($\nu_2 + \nu_3$), sont caractéristiques des minéraux renfermant des molécules d'eau dans leur structure cristalline [Hunt et Salisbury, 1970]. Sauf exceptions, la première est la moins intense des deux (Fig. 2-3) et peut donc ne pas apparaître dans certains cas. À l'inverse, la présence d'une bande à 1,4 μm sans bande à 1,9 μm est indicatrice de la présence de groupes OH *autres* que ceux de la molécule H₂O (groupes hydroxyles) [Hunt et Salisbury, 1970].

	ν_1 (étirement symétrique O-H)	ν_2 (pliage H-O-H)	ν_3 (étirement asymétrique O-H)
Vapeur	2,73 μm	6,27 μm	2,66 μm
Liquide	3,11 μm	6,08 μm	2,90 μm
Glace	3,11 μm	6,06 μm	2,94 μm

Tableau 2-1 – Position en longueur d'onde des absorptions correspondant aux trois modes de vibration fondamentaux de la molécule d'eau [Hunt et Salisbury, 1970].

II.1.3.1.2. Bandes d'absorption associées aux liaisons métal-OH

Les liaisons métal-OH peuvent être détectées par des absorptions spécifiques dans la gamme 2,0-2,5 μm . Précisément, ces absorptions sont dues à la combinaison de l'étirement du groupe hydroxyle et du pliage de la liaison métal-OH [Clark *et al.*, 1990b]. La position exacte de la bande renseigne sur la nature du métal : 2,2 μm pour Al-OH, 2,29 μm pour Fe-OH et 2,31 μm pour Mg-OH [Clark *et al.*, 1990b]. Dans les phyllosilicates (*cf.* § I.1.2.3.1. et § A.2.), l'énergie de vibration du groupe hydroxyle est influencée par les deux ou trois cations octaédriques adjacents, par exemple FeFe-OH dans la nontronite ou MgMgMg-OH dans la saponite (Fig. 2-2) [Bishop *et al.*, 2008b].

II.1.3.1.3. Bandes d'absorption associées au fer

Le fer est un des éléments chimiques les plus couramment observés par spectrométrie VNIR dans les minéraux, grâce aux transitions électroniques qu'il produit (Fig. 2-3). Il peut être aisément décelé même en faible quantité, par exemple en substitution d'un autre élément comme l'aluminium ou le magnésium [Hunt et Salisbury, 1970].

Le fer ferreux (Fe^{2+}) se manifeste par de larges bandes, la plus fréquente d'entre elles se situant vers 0,9 à 1,1 μm , comme dans l'olivine ou la sidérite. D'autres bandes peuvent aussi exister, comme celle à $\sim 2 \mu\text{m}$ qui caractérise les pyroxènes. Quant au fer ferrique (Fe^{3+}), il ne présente pas de bandes d'absorption au-delà de 1 μm . Cependant, les bandes du Fe^{2+} et du Fe^{3+} peuvent se superposer vers 0,9 μm . La distinction entre fer ferreux et fer ferrique est donc possible, mais peut s'avérer délicate dans le cas de mélanges.

II.1.3.1.4. Autres bandes

Chaque famille de minéraux possède des bandes d'absorption caractéristiques qui permettent théoriquement de l'identifier sans ambiguïté. Celles que nous venons de voir font partie des plus importantes, mais il en existe d'autres. Les sulfates, par exemple, ont en commun une bande à $\sim 2,4 \mu\text{m}$ due aux liaisons S-O du groupe SO_4 [Cloutis *et al.*, 2006]. Les carbonates, quant à eux, présentent – entre autres – de profondes bandes vers 3,4 et 3,9 μm .

Il serait trop long ici de décrire l'ensemble des bandes servant à la reconnaissance des minéraux. Toutefois, les principaux critères d'identification utiles à la compréhension de ce travail de thèse sont regroupés dans l'aide-mémoire minéralogique (annexe A).

En définitive, on voit que la spectrométrie VNIR permet de mettre en évidence des caractéristiques chimiques qui sont propres aux minéraux secondaires, en particulier la présence d'eau, de groupes hydroxyles ou de fer ferrique. Cela constitue, en plus de la faible profondeur d'investigation (*cf.* § II.1.1.2.1.), un autre atout de cette technique pour l'étude des processus d'altération.

II.1.3.2. Utilisation des bibliothèques spectrales

Si l'identification individuelle des bandes d'absorption est une étape indispensable à l'interprétation d'un spectre, la comparaison avec les bibliothèques spectrales peut aussi apporter une aide considérable à l'utilisateur. Ces bibliothèques sont en fait des compilations de spectres de minéraux purs ou de roches, acquis en laboratoire. Idéalement, elles sont accompagnées d'une documentation sur les échantillons qui ont servi à son élaboration (description macroscopique, résultats d'analyses chimiques ou minéralogiques, etc.).

L'un des avantages des bibliothèques spectrales est qu'elles permettent de comparer l'ensemble des caractéristiques d'un spectre – les bandes d'absorption (position, forme et profondeur), mais aussi le *continuum* – avec ceux de matériaux bien caractérisés. Leur utilisation se fait soit de manière visuelle, soit *via* des algorithmes de comparaison [*e.g.*, Clark *et al.*, 1990a].

Les principales bibliothèques spectrales utilisées pour ce travail de thèse sont la bibliothèque de l'USGS³ [Clark *et al.*, 1993 ; 2007], la bibliothèque RELAB⁴ et la bibliothèque CRISM qui en dérive⁵. De nombreux exemples de spectres issus de ces bibliothèques apparaissent dans les figures de l'aide-mémoire minéralogique (annexe A).

³ <http://speclab.cr.usgs.gov/spectral.lib06/>

⁴ <http://www.planetary.brown.edu/rehab/>

⁵ <http://ode.rsl.wustl.edu/MROCRISMSpectralLibrary/>

II.1.3.3. Limites

II.1.3.3.1. Mélanges spatiaux ou intimes

Les objets naturels étudiés en géologie ou en planétologie ne sont que rarement purs. Dans la plupart des cas, au contraire, le spectre acquis est celui d'un mélange de différents matériaux dont les absorptions se combinent pour donner une signature qui n'a pas de correspondance idéale dans une librairie spectrale. On distingue deux principaux types de mélanges :

- les mélanges *spatiaux* (ou *surfaciqes*), qui surviennent typiquement en télédétection et sont dus au fait que plusieurs matériaux peuvent être apparents à l'intérieur de la zone couverte par un même pixel d'une image hyperspectrale (plusieurs centaines ou milliers de mètres carrés ; cf. § II.1.5.),
- les mélanges *intimes*, qui surviennent à plus petite échelle, par exemple dans un échantillon de roche ou de sol renfermant plusieurs minéraux différents.

Dans le premier cas, la contribution de chaque constituant est simplement proportionnelle à la surface qu'il occupe : le spectre résulte donc d'une combinaison linéaire de plusieurs signatures. À surface égale, c'est le constituant le plus brillant qui tend à dominer [Levin, 1999]. Le second cas est plus complexe, car les constituants sont susceptibles d'être traversés successivement par un *même* faisceau lumineux : le spectre résulte donc d'une combinaison non-linéaire des différentes signatures. À proportion égale, c'est le constituant le plus sombre qui tend à dominer [Levin, 1999].

Une des conséquences possibles des mélanges est que des absorptions causées par des matériaux différents mais situées à la même position en longueur d'onde se superposent. Dès lors, la phase minoritaire risque de devenir indétectable, sa signature spectrale étant « noyée » dans celle de la phase majoritaire.

II.1.3.3.2. Influence de la taille de grain et de la rugosité

La taille de grain et la rugosité sont deux paramètres qui peuvent influencer le spectre du matériau observé. Du premier dépend la longueur du chemin parcouru par la lumière à l'intérieur de l'échantillon : plus la taille de grain est petite, plus ce chemin est court et moins la lumière est absorbée (les bandes d'absorption sont moins profondes ; Fig. 2-5). Du second dépend la proportion de lumière incidente qui va effectivement interagir avec le matériau : plus la rugosité est importante, plus elle diffuse le rayonnement (la réflectance générale augmente). Le spectre d'un échantillon n'est donc pas contrôlé uniquement par sa chimie et sa minéralogie, mais aussi par ses propriétés physiques.

II.1.3.4. Quantification

Lorsque l'objet étudié est composé de plusieurs matériaux mélangés (spatialement ou intimement), il peut être intéressant d'essayer de déduire de son spectre les proportions modales de ses différents constituants – en particulier en télédétection, où il n'est pas toujours possible de réaliser des analyses complémentaires par d'autres techniques.

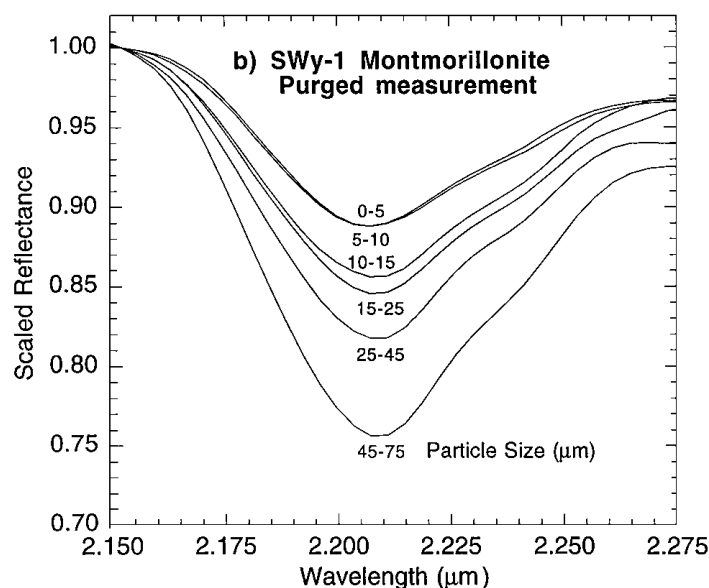


Figure 2-5 – Influence de la taille de grain (intervalles indiqués sur la figure) sur la profondeur de la bande à 2,2 μm de la montmorillonite. Source : Cooper et Mustard [1999].

La quantification s'appuie sur le principe que plus un constituant est abondant, plus sa signature domine le spectre du mélange. Pour les mélanges spatiaux, la modélisation est relativement aisée à condition de bien connaître la nature et les propriétés physiques des pôles purs. Pour les mélanges intimes, la modélisation est en revanche plus difficile à mettre en œuvre car le problème devient non-linéaire. Parmi les approches développées pour le traiter, on peut citer le modèle gaussien modifié [Sunshine *et al.*, 1990] ou le modèle de Poulet et Énard [2004] basé sur la théorie de transfert radiatif de Shkuratov *et al.* [1999]. Ces deux méthodes permettent d'estimer les proportions modales avec une incertitude de 5 à 10% dans le cas de mélanges à deux constituants [Poulet et Énard, 2004]. Toutefois, ces travaux n'ont porté jusqu'à présent que sur un nombre restreint de minéraux ou de roches (principalement basaltiques), le plus souvent sous forme de poudres, et ne sont donc pas encore utilisables dans toutes les situations rencontrées [Harloff et Arnold, 2001]. Par ailleurs, la quantification des phases neutres, c'est-à-dire ne présentant pas de bandes d'absorption dans le domaine VNIR (mais influençant la réflectance générale), reste problématique [Poulet et Énard, 2004].

II.1.4. Instruments utilisés

Les spectres VNIR des échantillons étudiés dans cette thèse ont été acquis au moyen de deux instruments dont dispose le Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes (LPGN) : un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier et un spectromètre visible et proche-infrarouge de terrain.

II.1.4.1. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectromètre FTIR 5700 de Thermo-Nicolet (Fig. 2-6A) permet de caractériser des échantillons macroscopiques ou microscopiques en réflectance diffuse ou en transmission. Il couvre la gamme spectrale 1 à 5 μm avec une résolution de 4 cm⁻¹. Le banc principal, utilisé

pour les échantillons macroscopiques, est équipé d'une chambre dont l'air est purgé afin d'éliminer la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone.

Les spectres présentés dans ce manuscrit ont été acquis en réflectance, avec une source de lumière blanche, une séparatrice de type CaF_2 et un détecteur de type DTGS (*Deuterated TriGlycine Sulfate*). La référence utilisée est une surface rugueuse en or (Labsphere Infragold ; Fig. 2-6B), qui ne présente pas de bande d'absorption dans la gamme spectrale de l'instrument. L'enregistrement des données et la correction par le spectre de la référence sont effectués à l'aide du logiciel OMNIC, fourni par le fabricant. Les fichiers sont ensuite convertis pour pouvoir étudier et comparer les spectres sous le logiciel ENVI.

Tous les échantillons analysés avec le spectromètre FTIR dans cette thèse ont été préalablement réduits en poudre. Environ 250 à 300 mg sont nécessaires pour remplir le porte-échantillon (Fig. 2-6B) ; le surplus est retiré à l'aide d'une spatule de manière à obtenir une surface plane. L'échantillon est ensuite placé dans la chambre de l'instrument, où il reste plusieurs minutes, le temps que l'air soit correctement purgé. L'acquisition est ensuite lancée ; elle dure quatre à dix minutes selon le nombre de balayages choisi (en général 200, mais cela peut être augmenté pour améliorer le rapport signal sur bruit).

II.1.4.2. Spectromètre de terrain (ASD FieldSpec)

L'ASD FieldSpec est un instrument portable permettant notamment de réaliser des mesures sur le terrain (par exemple en parallèle d'une campagne aéroportée). Il couvre la gamme spectrale 0,35 à 2,50 μm et peut donc aussi être utilisé en laboratoire en complément du spectromètre FTIR afin de travailler dans le domaine visible. Il se compose de deux éléments (Fig. 2-7) : la « tête », qui contient la source lumineuse⁶, et le boîtier principal, qui contient le spectromètre lui-même. Une fibre optique assure la transmission du signal de la première vers le second. L'ensemble est géré depuis un ordinateur portable relié au boîtier. L'acquisition des données est effectuée à l'aide du logiciel RS³ et leur traitement à l'aide du logiciel ASD ViewSpecPro. Ils sont ensuite exportés sous ENVI.

Le spectromètre de l'ASD FieldSpec comporte trois capteurs différents, qui couvrent respectivement les gammes 0,35-1,00 μm , 1,00-1,80 μm et 1,80-2,50 μm . Des « sauts » de réflectance peuvent être observés dans les données brutes aux limites entre les capteurs, mais ils sont corrigés dans le logiciel ASD ViewSpecPro par une régression linéaire appliquée sur les vingt canaux situés de part et d'autre de chaque limite. La résolution spectrale est de 3 nm sur le premier capteur et de 10 nm sur les deux autres.

La référence utilisée est ici un Spectralon, c'est-à-dire un panneau en polymère fluoré dont la caractéristique est d'être un diffuseur parfait (réflectance élevée et homogène) dans la gamme spectrale de l'instrument. Toutefois, il a été constaté au cours de cette thèse que le Spectralon présente une faible absorption centrée à 2,14 μm , qui donne en retour une « bosse » à la même position dans le spectre de l'objet étudié. Cet artefact peut faire croire à

⁶ Utilisée au laboratoire, mais pas sur le terrain, où l'on se sert directement de la lumière du Soleil.

l'existence d'une bande d'absorption vers $2,2 \mu\text{m}$ alors qu'il n'en est rien. Un traitement sous IDL corrigeant en grande partie l'artéfact a été créé par Manuel Giraud.

L'ASD FieldSpec peut être utilisé pour analyser aussi bien des roches que des poudres. Dans le premier cas, la tête est disposée directement contre la surface. Dans le second, il est possible de procéder de la même manière, mais la tête doit ensuite être nettoyée minutieusement pour éviter de fausser les mesures suivantes. Des mesures de même qualité et ne salissant pas la tête de l'instrument peuvent être réalisées en plaçant celle-ci à une distance de quelques millimètres, tout en s'assurant que la surface de la poudre est plane et que le faisceau de la lampe n'en déborde pas. L'acquisition – dix spectres par échantillon, à moyenner par la suite – ne dure que quelques secondes.



Figure 2-6 – **A** : spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR 5700 de Thermo-Nicolet) du Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes. À gauche : le banc principal avec sa chambre purgée, pour les échantillons macroscopiques. À droite : le microscope. **B** : porte-échantillon rempli d'une poudre à analyser et référence Infragold dans la chambre du banc principal.

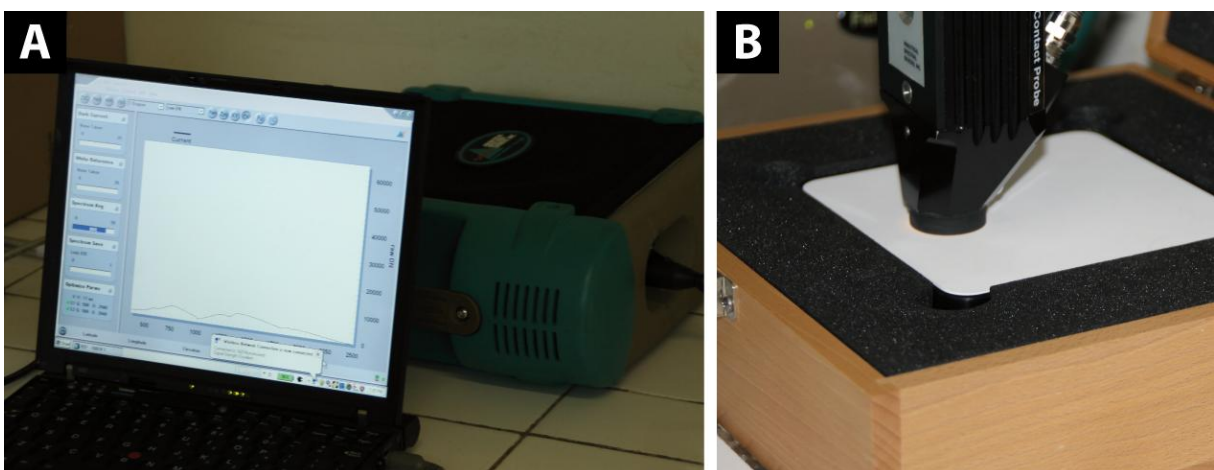


Figure 2-7 – **A** : le spectromètre ASD FieldSpec (en arrière-plan) et l'ordinateur assurant l'interface avec l'utilisateur. **B** : la « tête » de l'instrument lors de l'acquisition de la référence blanche (Spectralon).

II.1.5. Données orbitales

II.1.5.1. L'imagerie hyperspectrale

La technique de la spectrométrie VNIR est également mise en œuvre en télédétection, où elle prend le nom d'*imagerie hyperspectrale* (ou de spectro-imagerie). Les spectres sont acquis selon le même principe qu'en laboratoire, mais cette fois l'instrument balaye la surface de la planète pour former un jeu de données en trois dimensions (appelé « cube ») : deux dimensions *spatiales* (x, y) correspondant à la région couverte et une dimension *spectrale* (λ) correspondant à la réflectance mesurée à un grand nombre de longueurs d'onde (Fig. 2-8). Autrement dit, à chaque pixel de coordonnées x et y correspond un spectre de réflectance.

L'imagerie hyperspectrale est utilisée en télédétection terrestre depuis les années 1980. Il s'agit principalement d'instruments aéroportés. Pour Mars, pour des raisons pratiques, les instruments sont exclusivement orbitaux. Le premier d'entre eux, ISM (*Infrared Spectrometer*) a été déployé sur orbite martienne en 1989 à bord de la sonde soviétique Phobos 2. Il a été suivi par OMEGA, en 2003, sur la sonde européenne Mars Express, et par CRISM, en 2006, sur la sonde américaine Mars Reconnaissance Orbiter. Les données orbitales utilisées dans ce travail de thèse proviennent de ces deux derniers instruments, qui sont présentés plus en détails ci-dessous.

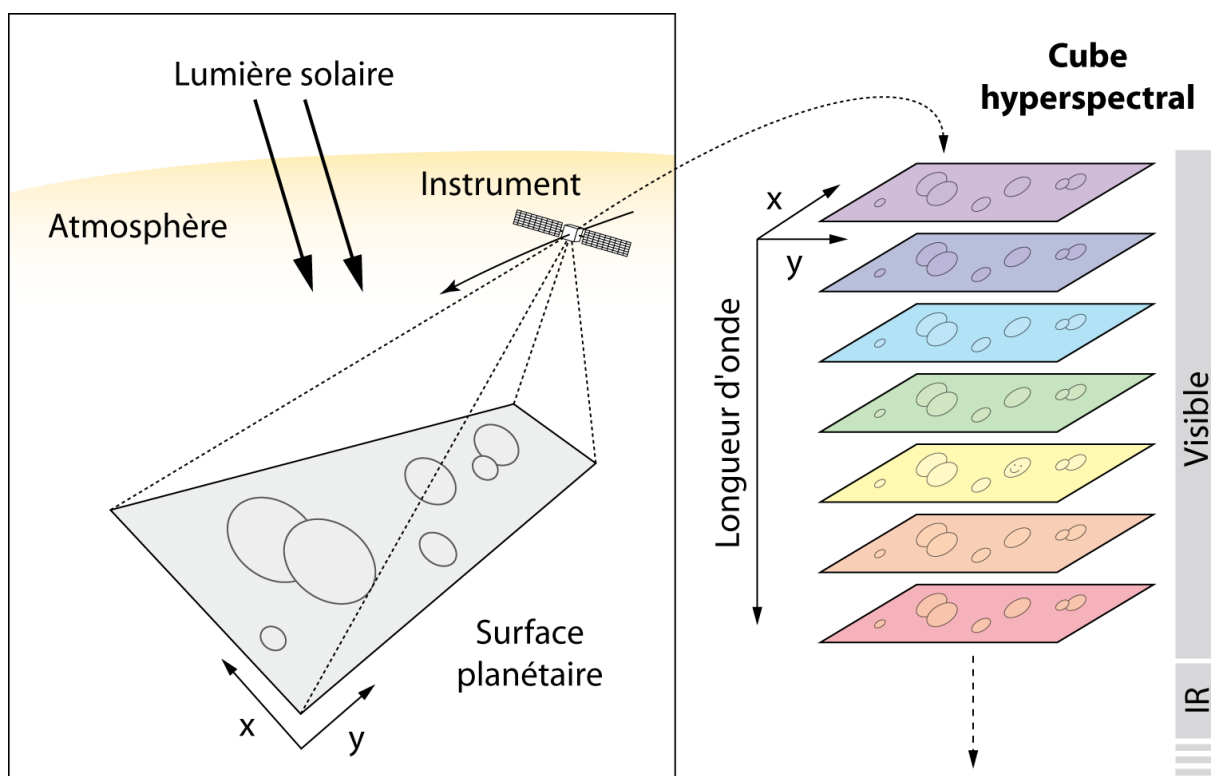


Figure 2-8 – Représentation schématique de l'acquisition d'un cube hyperspectral. En décomposant la lumière en provenance de la région survolée, l'instrument enregistre un grand nombre d'images, chacune correspondant à une longueur d'onde différente (représentées ici avec les couleurs perceptibles à l'œil, le cube se prolongeant ensuite dans l'infrarouge).

II.1.5.2. OMEGA

L'instrument OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité) est embarqué sur la sonde européenne Mars Express, arrivée sur orbite martienne en décembre 2003. Il est doté de 352 canaux spectraux couvrant la gamme 0,4 à 5,1 μm et répartis sur trois détecteurs distincts : 0,4 à 1,1 μm , 0,9 à 2,7 μm et 2,6 à 5,1 μm [Bibring *et al.*, 2004a]. La résolution spectrale des détecteurs est respectivement de 7, 13 et 20 nm. La résolution spatiale dépend quant à elle de l'altitude de la sonde, dont l'orbite est fortement elliptique : elle varie ainsi entre ~ 350 m/px (mètres par pixel) à proximité du périapse et $\sim 4\,800$ m/px à 4 000 kilomètres d'altitude. Depuis 2004, la sonde Mars Express a accompli plus de 10 000 révolutions autour de Mars, permettant une couverture complète de la surface par OMEGA (à basse et moyenne résolution). Mi-2012, étaient disponibles en ligne les données produites par l'instrument jusque début 2010. Mais, de par son implication dans la mission Mars Express, le LPGN dispose d'un accès privilégié aux données les plus récentes.

Les cubes OMEGA sont scindés en deux fichiers, d'extension .nav et .qub. Le premier contient les informations relatives à la géométrie de l'acquisition (qui servent en particulier pour géoréférencer le cube et le projeter dans le système de coordonnées voulu). Le second contient les données brutes, en comptes numériques, que l'on va ensuite convertir en luminosité puis en réflectance. Cette opération, de même que les traitements décrits ci-après, est réalisée grâce à un programme intégré à ENVI, développé par l'équipe OMEGA et le LPGN.

II.1.5.3. CRISM

L'instrument CRISM (*Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars*) est embarqué sur la sonde américaine Mars Reconnaissance Orbiter, arrivée sur orbite martienne en mars 2006. Il est doté de 545 canaux spectraux couvrant la gamme 0,4 à 3,9 μm ⁷ et répartis sur deux détecteurs distincts : 0,4 à 1,1 μm et 1,0 à 3,9 μm [Murchie *et al.*, 2007]. La résolution spectrale est de 6,6 nm sur l'ensemble de la gamme. La résolution spatiale atteint quant à elle ~ 18 m/px pour les cubes acquis à pleine résolution (nom commençant par FRT) ou ~ 36 m/px pour les cubes acquis en mode « semi-résolution » (nom commençant par HRL). Revers de la médaille, l'instrument ne peut couvrir à haute résolution qu'une faible portion de la surface martienne (moins de 1% durant la mission initiale de deux ans)⁸ [Pelkey *et al.*, 2007]. La figure 2-9 montre la taille relative d'une image OMEGA et d'une image CRISM.

Les données CRISM sont mises en ligne six mois après leur acquisition. Elles sont disponibles sur le site « *CRISM data products* »⁹ où elles sont présentées sur une carte globale de Mars. Chaque cube est divisé en plusieurs fichiers d'extension .img : un pour chacun des deux détecteurs, et un pour les informations géométriques. Après leur téléchargement, les données peuvent être manipulées dans le logiciel ENVI à l'aide du « *CRISM analysis toolkit* » (CAT ; « boîte à outils d'analyse CRISM »), développé par l'équipe de l'instrument.

⁷ L'ouverture d'un cube CRISM montre que la gamme s'étend en réalité jusqu'à 4,0 μm , mais les derniers canaux se révèlent inutilisables car trop bruités.

⁸ On notera tout de même l'existence d'un mode d'acquisition sur 72 canaux destiné à établir une cartographie globale de la planète à une résolution d'environ 200 m/px.

⁹ <http://CRISM-map.jhuapl.edu/>

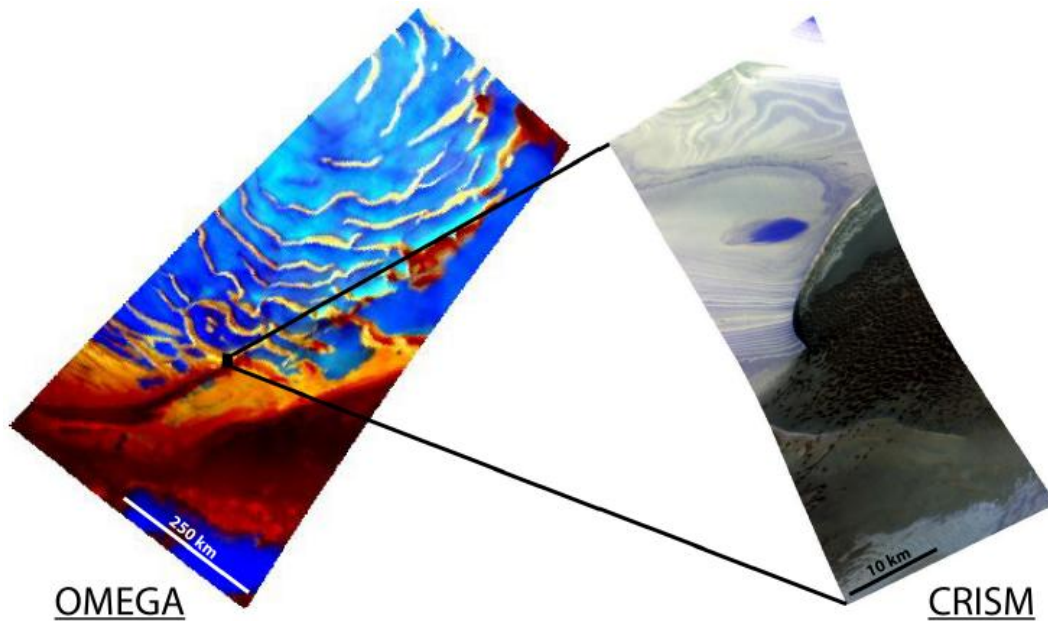


Figure 2-9 – Comparaison de deux cubes OMEGA et CRISM acquis sur la calotte polaire nord de Mars. Source : Massé [2010].

II.1.5.4. Prétraitement des données

Avant de pouvoir exploiter les informations contenues dans un cube hyperspectral, il est nécessaire d'effectuer des prétraitements pour, d'une part, corriger la contribution atmosphérique et, d'autre part, améliorer le rapport signal sur bruit.

II.1.5.4.1. Correction de la contribution atmosphérique

Les cubes bruts comportent une forte contribution atmosphérique, dont une bande d'absorption préminente liée au dioxyde de carbone, vers $2 \mu\text{m}$ (cf. § II.1.2.3.1.). Celle-ci est d'autant plus profonde que l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement est grande (c'est-à-dire que la zone survolée est à basse altitude). La correction de cette contribution est effectuée de manière empirique, en utilisant des observations du volcan Olympus Mons : en supposant que la composition de la surface est homogène sur l'ensemble de l'édifice, le rapport entre un spectre de la base et un autre du sommet donne la transmission atmosphérique pour la différence d'altitude considérée. Dès lors, en admettant une variation en loi de puissance avec l'altitude, la contribution atmosphérique peut être éliminée en divisant le spectre brut par le spectre atmosphérique dérivé de l'observation d'Olympus Mons, ajusté à l'altitude de la zone. Une fois cette correction effectuée, la lisibilité du spectre est grandement améliorée, mais des artefacts résiduels sont généralement visibles à l'emplacement des principales bandes liées au dioxyde de carbone, rendant ces portions difficilement utilisables.

II.1.5.4.2. Réduction du bruit instrumental

Dans le cas d'OMEGA, le rapport signal sur bruit des données est suffisamment bon pour permettre une exploitation directe après correction de la contribution atmosphérique. En

revanche, les données CRISM requièrent une seconde étape de prétraitement afin de réduire le bruit instrumental, très important dans les données brutes.

Le *CRISM analysis toolkit* mentionné plus haut fournit un outil de réduction du bruit appelé CIRRUS, qui comporte deux traitements : le « *destriping* », pour éliminer les « stries » qui apparaissent dans le sens du balayage de la surface par l'instrument ; et le « *despiking* », pour éliminer les pixels isolés montrant des valeurs aberrantes [Parente, 2008]. Ces opérations sont utiles et faciles à mettre en œuvre. Toutefois, elles s'avèrent parfois insuffisantes pour les analyses ultérieures. Une méthode additionnelle de réduction du bruit, intégrée nativement dans le logiciel ENVI, a donc été appliquée : il s'agit de la transformée MNF.

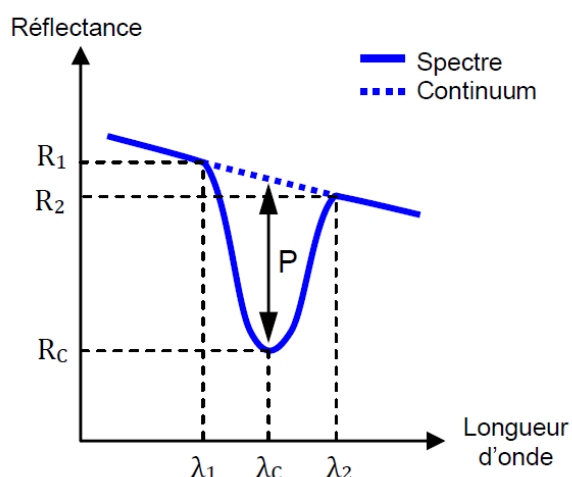
La transformée MNF (*Minimum Noise Fraction*, « fraction de bruit minimum ») est une méthode couramment employée en télédétection [Green *et al.*, 1988]. Elle consiste à séparer le bruit de l'information utile par le biais de deux analyses en composantes principales (ACP). Le résultat est une série d'images décorrélées (appelées composantes) avec un contenu en information décroissant de la première à la dernière. À ce niveau, l'utilisateur peut prendre la main afin d'apprécier visuellement le contenu en information de chaque composante et sélectionner les plus significatives. Il lui faut trouver le bon compromis entre suppression du bruit et préservation de l'information utile, car une MNF trop stricte risquerait d'éliminer les bandes d'absorption les plus faibles. En règle générale, pour un cube CRISM, seules les dix à vingt premières composantes sont à conserver. Pour obtenir le cube hyperspectral nettoyé, la dernière étape consiste à réaliser la transformée inverse en ne sélectionnant que les composantes pertinentes. Appliquée aux données CRISM en complément de l'outil CIRRUS, la transformée MNF a permis d'obtenir un lissage satisfaisant des spectres ainsi qu'une amélioration sensible des traitements réalisés par la suite.

II.1.5.5. Exploitation scientifique

Chaque cube OMEGA ou CRISM contient plusieurs dizaines de milliers de spectres. Il est donc nécessaire de disposer d'outils de traitement automatique afin de guider l'œil de l'utilisateur vers les zones potentiellement intéressantes, mais aussi afin de pouvoir établir des corrélations avec les morphologies identifiées par imagerie classique. La méthode la plus courante est celle des *paramètres spectraux* (aussi appelés critères spectraux) [e.g., Murchie *et al.*, 2000 ; Pelkey *et al.*, 2007]. Elle consiste à calculer le résultat d'une formule mathématique pour chaque pixel du cube et à construire une nouvelle image à partir des valeurs obtenues. La formule la plus classiquement employée détermine la profondeur d'une bande d'absorption (Fig. 2-10).

Si un minéral auquel on s'intéresse est caractérisé par plusieurs bandes d'absorption, on peut calculer les paramètres spectraux correspondants et leur attribuer chacun une des trois couleurs primaires (rouge, vert et bleu) afin de constituer une image composite. De cette manière, les zones dans lesquelles deux ou trois bandes sont présentes simultanément dans les spectres apparaissent en blanc (mélange des trois couleurs primaires), en jaune (rouge et vert), cyan (vert et bleu) ou en magenta (rouge et bleu).

Une fois les zones de composition homogène identifiées, une méthode couramment employée pour mettre en évidence les bandes d'absorption consiste à moyenner jusqu'à plusieurs dizaines de spectres contigus. Ceci est réalisé à l'aide de l'outil ROI (*Region Of Interest*) du logiciel ENVI. On peut en outre éliminer de ce spectre moyen le bruit résiduel systématique (c'est-à-dire qui se répète au même endroit sur tous les spectres). Pour cela, on réalise une division par un autre spectre moyen, pris dans une zone sans signature particulière (« spectralement neutre »). Ces *rapports de spectres* accentuent encore les bandes d'absorption.



La profondeur P d'une bande d'absorption centrée à la longueur d'onde λ_c se calcule de la manière suivante :

$$P = 1 - \frac{R_c}{(L_2 / L) \times R_1 + (L_1 / L) \times R_2}$$

où :

$$L = \lambda_2 - \lambda_1$$

$$L_1 = \lambda_c - \lambda_1$$

$$L_2 = \lambda_2 - \lambda_c$$

Figure 2-10 – Méthode de calcul d'un paramètre spectral à partir d'un spectre idéalisé. Pour réduire la sensibilité au bruit, on peut effectuer le calcul en prenant les moyennes ou les médianes sur trois ou cinq canaux au lieu d'un canal unique. Si la position de la bande ne permet pas de prendre des points d'ancrage de part et d'autre, il est possible de les prendre du même côté en les espaçant suffisamment.

II.2. La diffraction des rayons X (DRX)

II.2.1. Principe

À l'instar de la spectrométrie visible et proche-infrarouge, la diffraction des rayons X repose sur une interaction entre matière et rayonnement. Cependant, comme le nom de la technique l'indique, l'interaction exploitée ici n'est pas l'absorption des photons, mais leur *diffraction* par les minéraux, dans le but d'identifier ces derniers. La DRX est une technique d'analyse globale de l'échantillon, surtout adaptée aux phases bien cristallisées, ce qui n'est pas toujours le cas des phases d'altération.

II.2.1.1. Structure cristalline

Les minéraux sont des solides cristallisés, c'est-à-dire qu'ils sont des assemblages *réguliers* d'atomes (au contraire des substances amorphes, qui sont désordonnées). La maille cristalline¹⁰ est le motif de base de la disposition des atomes et c'est sa répétition *périodique* dans les trois dimensions de l'espace qui donne naissance au cristal à proprement parler. Cette

¹⁰ C'est à partir des mailles que sont définis les sept systèmes cristallins : cubique, quadratique, orthorhombique, monoclinique, triclinique, rhomboédrique et hexagonal.

périodicité spatiale fait que l'on peut définir, au sein de la structure, différentes familles de plans parallèles et équidistants, comme illustrés dans la figure 2-11 pour une maille cubique [Barraud, 1960 ; Guinier, 1964]. Ces plans sont appelés *plans réticulaires* et leur équidistance, *distance interréticulaire*.

L'une des caractéristiques importantes des solides cristallisés est qu'ils constituent des milieux homogènes mais *anisotropes* [Barraud, 1960]. Ils sont homogènes car, étant formés par la répétition tridimensionnelle d'un motif de base, ils ont exactement les mêmes propriétés physiques scalaires en deux points quelconques (si on considère un cristal sans défaut, s'entend). En revanche, ils sont anisotropes car, en un point donné, leurs propriétés ne sont pas les mêmes dans toutes les directions. Les propriétés concernées sont dites *vectorielles*, c'est-à-dire liées à la direction, et *discontinues*, c'est-à-dire qu'elles peuvent avoir selon certains axes ou plans des valeurs très différentes de celles qu'elles ont dans toute autre direction, même très voisine [Barraud, 1960]. Les principales propriétés vectorielles discontinues des cristaux sont : la vitesse de croissance (dont les variations donnent naissance aux faces cristallines), la cohésion (dont les variations donnent lieu aux clivages), les macles, les glissements et, enfin, la capacité à diffracter les rayons X [Barraud, 1960].

II.2.1.2. Diffraction des rayons X par les cristaux

Le phénomène de diffraction des rayons X par un réseau cristallin est décrit par la loi de Bragg, que l'on peut illustrer avec la figure 2-12 et expliquer de la manière suivante en s'appuyant à nouveau sur le modèle ondulatoire de la lumière [Barraud, 1960 ; Guinier, 1964].

Un faisceau de rayons X monochromatique, de longueur d'onde λ , est dirigé vers un cristal. Pour un plan réticulaire donné, chaque atome est la source d'une onde diffusée (source secondaire) de faible intensité. Le rayonnement renvoyé dans une certaine direction est la résultante des ondes secondaires issues des différents atomes et son intensité dépend donc des *interférences* constructives ou destructives de ces ondes secondaires. Celles-ci sont en phase – et produisent donc une intensité élevée – là où la loi de Descartes est vérifiée, à savoir dans le plan d'incidence et pour un angle θ égal à θ' (Fig. 2-12), quelle que soit la valeur de ce dernier.

Si l'on considère maintenant une *famille* de plans parallèles au lieu d'un plan isolé, il faut cette fois que les ondes renvoyées par tous les plans soient en phase pour obtenir une

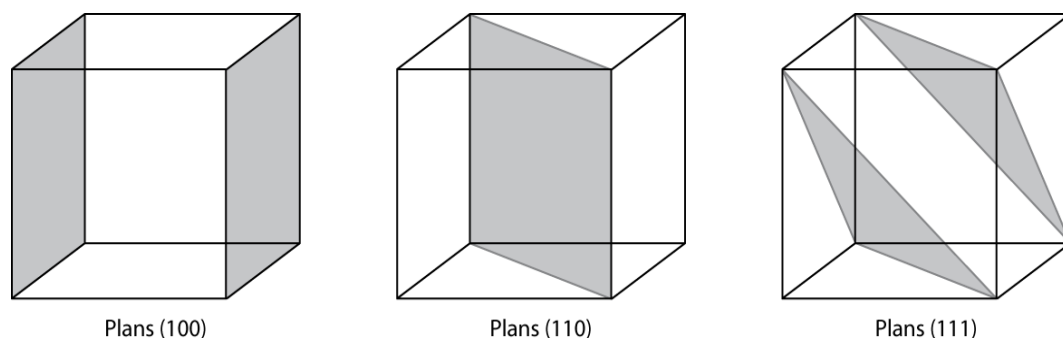


Figure 2-11 – Quelques plans réticulaires simples du système cubique. Les chiffres entre parenthèses sont les indices de Miller, qui définissent dans l'espace chaque famille de plans. Reproduit d'après Barraud [1960].

intensité résultante importante. La distance qui sépare les plans (distance interréticulaire) entre alors en ligne de compte, ce qui n'était pas le cas précédemment. La formule de Bragg donne les conditions à réunir pour obtenir une réflexion¹¹ :

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B$$

où : n est un nombre entier naturel, λ la longueur d'onde du faisceau incident, d la distance interréticulaire et θ_B l'angle de Bragg, soit l'angle entre le faisceau incident et le plan atomique pour lequel l'expression est vérifiée.

Pour une longueur d'onde fixée et pour une famille de plans caractérisée par une certaine distance interréticulaire, le faisceau de rayons X ne sera « réfléchi » (on utilise ce terme par analogie avec la réflexion optique décrite par la loi de Descartes) que pour quelques angles d'incidence précis : on parle de *réflexion sélective*. En dehors de ces conditions, les interférences destructives engendrent un faisceau émergent de très faible intensité. En balayant une large gamme d'angles avec le même faisceau, on peut ainsi provoquer des réflexions sur différentes familles de plans dont on pourra calculer la distance interréticulaire par la formule de Bragg (plus l'angle est grand, plus la distance interréticulaire est faible).

On remarquera que pour que le faisceau incident soit réfléchi sur une famille de plans, il faut qu'il existe au moins un angle θ_B vérifiant la formule de Bragg, donc que $\lambda / 2d < 1$ (car $\sin \theta_B < 1$). À l'inverse, si $\lambda / 2d$ devient très petit, les angles de diffraction seraient eux aussi très petits et donc difficiles à observer. C'est donc parce que les rayons X correspondent à une gamme de longueurs d'onde (Fig. 2-1) du même ordre de grandeur que les distances interréticulaires des minéraux ($\lambda \sim 2d$) qu'ils sont adaptés à leur caractérisation [Guinier, 1964]. On notera finalement que pour une famille de plans, il existe autant d'angles de réflexion qu'il y a de nombres entiers n tels que $n\lambda / 2d < 1$ (on parle de réflexion d'énième ordre).

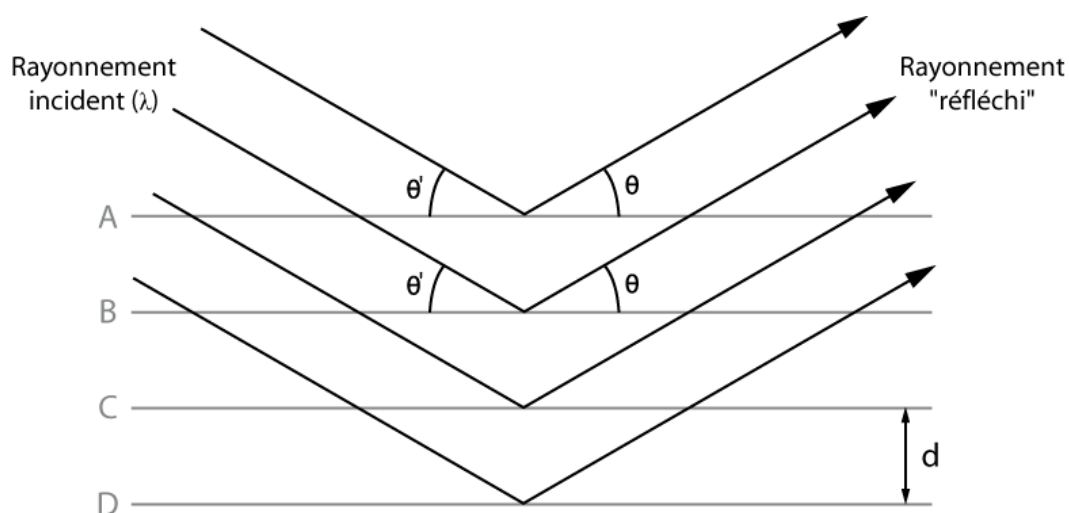


Figure 2-12 – Schéma illustrant la diffraction (ou réflexion sélective) d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ par une famille de plans cristallins (A à D) séparés par une distance interréticulaire d , avec $\theta = \theta_B$, angle vérifiant la formule de Bragg. Reproduit d'après Barraud [1960].

¹¹ Pour une démonstration de cette formule, se reporter par exemple à Cullity [1956] ou Barraud [1960].

II.2.2. Mesure

II.2.2.1. Acquisition

Pour caractériser un solide cristallin par diffraction des rayons X, il faut en identifier les différentes familles de plans réticulaires, définies par leur distance d . Comme le résume la formule de Bragg, il faut pour cela éclairer l'échantillon avec un faisceau de longueur d'onde fixée (ce que l'on obtient à l'aide d'un monochromateur) et faire varier l'angle d'incidence de celui-ci. Selon le matériel employé, différentes parties du dispositif – la source de rayons X, le détecteur, ou l'échantillon lui-même – peuvent être mobiles (Fig. 2-13).

Au cours de l'acquisition, la source X émet continuellement vers l'échantillon et le détecteur mesure l'intensité du rayonnement qui lui parvient. Les données enregistrées correspondent à un nombre de coups en fonction de l'angle 2θ (en degrés), que l'on peut convertir par la suite en distance d (en angströms¹²). Le diagramme de diffraction obtenu, aussi appelé *diffractogramme*, comporte des pics d'intensité aux angles vérifiant la formule de Bragg pour l'échantillon analysé (Fig. 2-14). En dehors de ces pics, le signal n'est pas absolument nul : il subsiste un bruit de fond, particulièrement important pour les très faibles angles, lorsque la source fait presque face au détecteur.

L'acquisition commence justement avec une incidence très rasante puis progresse vers les grands angles (Fig. 2-13) par pas angulaires successifs dont l'amplitude est définie par l'utilisateur : plus le pas est grand, plus l'acquisition est brève, mais moins la résolution est bonne, les pics de diffraction risquant alors d'être « fondus » les uns dans les autres. De même, le temps de comptage par le détecteur à chaque pas peut être réglé : plus il est court, plus le temps total d'acquisition se réduit lui aussi, mais il peut alors devenir difficile d'extraire de faibles signaux du fond continu.

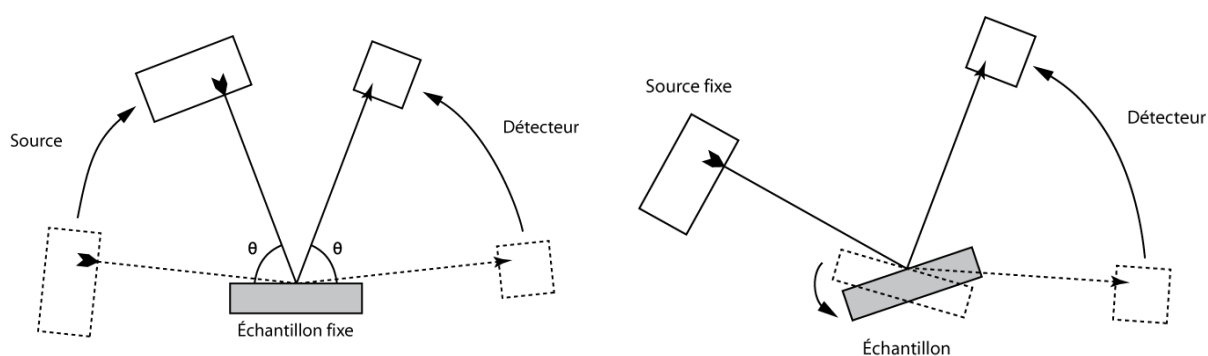


Figure 2-13 – Deux configurations d'acquisition possibles en DRX. À gauche : l'échantillon est fixe, la source et le détecteur se déplacent de concert durant l'acquisition (géométrie de Bragg-Brentano, variante « θ - θ »). À droite : la source est fixe, le détecteur se déplace tandis que l'échantillon pivote (géométrie de Bragg-Brentano, variante « θ - 2θ »).

¹² L'angström (noté Å) vaut 10^{-10} mètre (soit 0,1 nanomètre).

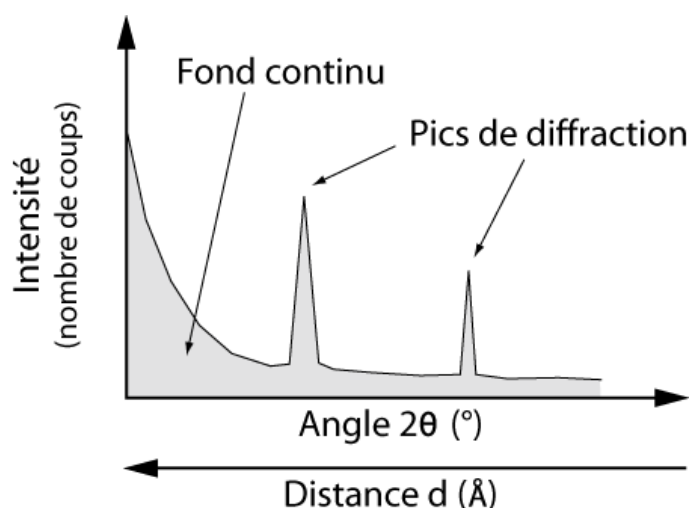


Figure 2-14 – Diffractogramme schématique. Le fond continu peut être éliminé *a posteriori* pour mettre en évidence les pics de diffraction les plus faibles.

II.2.2.2. Préparation des échantillons

II.2.2.2.1. Roche totale

En géologie, la DRX est presque toujours une méthode destructive, car elle nécessite de broyer l'échantillon : c'est la méthode dite de Debye-Scherrer. La poudre, la plus fine possible, est déposée sur un support creux puis aplani à l'aide d'une lame de verre dépolie. Le manipulateur doit veiller à ce que l'orientation des fragments de cristaux reste aléatoire, sans quoi des complications peuvent se présenter dans l'interprétation des résultats (*cf.* § II.2.3.2.2.). Dans cette configuration, c'est justement le grand nombre de fragments de cristaux et leur orientation aléatoire qui permet d'obtenir un diffractogramme de qualité, car pour tout plan réticulaire donné, il y aura toujours un certain nombre de cristaux disposés selon le bon angle par rapport au faisceau de rayons X incident pour satisfaire la formule de Bragg et ainsi créer un pic de diffraction [Baraud, 1960].

II.2.2.2.2. Fraction fine orientée

Une autre méthode de préparation est couramment appliquée pour les échantillons contenant des minéraux argileux. Ceux-ci se caractérisent par une structure en feuillets (*cf.* § I.1.2.3.1. et § A.2.) dont l'écartement – qui varie entre 7 et 35 Å – peut être utilisé comme critère d'identification [Meunier, 2003]. En cherchant à obtenir le dépôt des cristaux à plat et non selon une orientation aléatoire, on accentue la diffraction provoquée par les plans (001) des feuillets et on facilite l'interprétation. Toutefois, on perd par la même occasion l'information quantitative puisqu'il est très difficile de déterminer le « degré d'orientation » des cristaux [Brown *et al.*, 1961].

Pour réaliser une préparation orientée, la première étape consiste à extraire la fraction fine de la poudre, inférieure à 2 µm, dans laquelle les minéraux argileux sont généralement dominants compte tenu de leur faible taille de grain. On commence par placer la poudre dans un volume d'eau, que l'on expose à des ultrasons pour rompre les agrégats (car des argiles

agrégés se comportent comme une particule unique de plus grande taille). La suspension est ensuite versée dans une éprouvette et laissée au repos pendant une certaine durée, calculée par la loi de Stokes en fonction de la température ambiante et de la hauteur de prélèvement voulue (par exemple, à 20°C, il faut environ 1h30 pour que les 2 cm supérieurs ne contiennent plus que des particules de moins de 2 µm). À l'issue de la période de décantation, on prélève la partie superficielle de la suspension à l'aide d'une seringue, ou par siphonage pour un volume important. L'extraction de la fraction fine est alors terminée. La deuxième étape consiste à réaliser la préparation orientée en elle-même. Pour cela, on expose à nouveau le prélèvement aux ultrasons, puis on en dépose quelques gouttes sur une lame de verre, que l'on laisse sécher complètement, à l'air libre. Durant le séchage, les minéraux argileux sédimentent, préférentiellement à plat, leurs feuillets étant ainsi disposés de manière optimale pour la diffraction des rayons X.

II.2.3. Interprétation

II.2.3.1. Identification des phases minérales

Comme nous l'avons vu plus haut, l'analyse en DRX produit un diffractogramme sur lequel les phénomènes de diffraction engendrés par les plans réticulaires de l'édifice cristallin sont visibles sous la forme de pics d'intensité (Fig. 2-14). Ceux-ci constituent la *signature* de la (ou des) phase(s) minérale(s) que renferme l'échantillon.

Pour interpréter un diffractogramme en termes de composition minéralogique, il s'agit donc de comparer la position et les intensités relatives des pics de diffraction avec des données de référence, obtenues sur des échantillons de nature connue. Autrefois consignées dans des tableaux [*e.g.*, Brown *et al.*, 1961], ces données de référence sont aujourd'hui intégrées à des bases de données informatiques. Celle utilisée dans ce travail de thèse – qui est aussi l'une des plus répandues – est la base PDF 2 (*Powder Diffraction File 2*), distribuée par l'ICDD (International Centre for Diffraction Data)¹³. On y trouve un grand nombre de *fiches* (plus de 200 000 dans la version publiée en 2011), contenant chacune les éléments suivants :

- la position des pics (en angströms, pour être indépendant de la longueur d'onde utilisée par l'instrument) et leur intensité,
- un critère de qualité, qui indique le niveau de confiance que l'on peut accorder à la fiche (par exemple : haute qualité, fiche calculée à partir des paramètres de structure, bonne qualité, qualité discutable, fiche obsolète),
- des informations utiles sur l'échantillon (composition chimique, provenance, etc.) et les conditions d'acquisition ou de calcul du diffractogramme.

Un logiciel d'interprétation est indispensable pour traiter un diffractogramme et le comparer avec une base de données. Celui utilisé dans cette thèse est Diffrac^{plus} EVA. Les opérations de traitement comprennent par exemple le retrait du fond continu ou la correction d'un mauvais positionnement en hauteur de l'échantillon (qui résulte en un décalage des pics

¹³ <http://www.icdd.com/>

en abscisses). La comparaison avec la base de données peut se faire sur le diffractogramme entier ou seulement sur certains pics désignés par l'utilisateur. La procédure est semi-automatique : le logiciel fait des propositions en fonction des pics présents, mais l'intervention de l'utilisateur est indispensable pour déterminer lesquelles sont réellement pertinentes. En effet, en raison du très grand nombre de fiches disponibles dans la base de données, la solution est non unique, *a fortiori* pour un diffractogramme complexe contenant de nombreux pics. L'utilisateur fait donc appel aux connaissances qu'il a par ailleurs sur l'échantillon, en particulier sa composition chimique, pour écarter les propositions incohérentes (par exemple : un échantillon dépourvu de calcium ne peut pas être riche en calcite ou en gypse). Pour certaines phases mineures ne montrant qu'un seul pic isolé, il peut arriver que l'identification ne soit pas définitive car plusieurs fiches peuvent correspondre. Dans un tel cas, des analyses chimiques ou microscopiques complémentaires peuvent s'avérer nécessaires.

II.2.3.2. Limites

II.2.3.2.1. Recouvrement de pics

Deux espèces minérales d'un même échantillon peuvent avoir dans leur structure des familles de plans dont la distance interréticulaire est identique ou très voisine. Lorsque cela se produit, les deux contribuent à un même pic de diffraction. Ceci peut compliquer l'interprétation des données, surtout si l'identification d'une des deux espèces est fortement dépendante de ce pic. De plus, il est difficile d'estimer la part de chacun des deux constituants au pic « fusionné ».

Il est impossible d'empêcher un recouvrement de pics si les positions concernées sont strictement identiques. Cependant, si elles sont simplement proches, les deux pics peuvent être distingués l'un de l'autre en choisissant une faible valeur de pas angulaire lors de l'acquisition, ce qui augmente la résolution du diffractogramme.

II.2.3.2.2. Orientations préférentielles

Hormis dans le cas des fractions argileuses volontairement orientées, les analyses en DRX supposent que les cristaux sont disposés de manière parfaitement aléatoires. Toutefois, certains minéraux se présentant sous forme de plaquettes ou de « baguettes » ont tendance à se disposer selon l'horizontale lors de la préparation. Ceci a pour conséquence de favoriser la diffraction des rayons X par les plans situés dans la direction de l'allongement, et au contraire de défavoriser ceux situés dans des directions éloignées. Au niveau du diffractogramme, cela se traduit par des pics d'intensité exagérée et d'autres d'intensité sous-estimée par rapport aux fiches de référence. L'utilisateur ne peut alors se fier qu'aux seules positions pour identifier les espèces minérales contenues dans l'échantillon.

Pour limiter autant que possible les orientations préférentielles, la poudre doit être finement broyée et disposée dans le porte-échantillon avec le maximum de précautions, en évitant toute pression ou secousse excessive qui pourrait entraîner les cristaux de forme allongée à se placer à l'horizontale.

II.2.3.2.3. Solutions solides

De nombreux minéraux naturels sont des solutions solides, c'est-à-dire que leur composition chimique peut prendre toutes les valeurs possibles entre deux pôles purs. Le plus souvent, les fiches de référence contenues dans les bases de données ne représentent donc que quelques-unes des compositions que l'on peut rencontrer. Or, les écartements des plans réticulaires sont sensibles à de petites variations de composition et les positions des pics de diffraction s'en trouvent décalées d'autant.

Dans tous les cas, lorsque le minéral concerné appartient à une solution solide, la DRX n'est pas un moyen adapté pour en déterminer la composition précise – pour cela, on préférera les méthodes chimiques telles que le MEB/EDX (*cf.* § II.3.2.3.) ou la microsonde. Au mieux pourra-t-on en déduire le pôle pur le plus proche de l'échantillon étudié.

II.2.3.2.4. Rayonnement de fluorescence

Lorsqu'un atome est exposé à un rayonnement X, un de ses électrons peut être expulsé : c'est l'effet photoélectrique [Barraud, 1960]. L'atome en question se retrouve alors dans un état excité. La désexcitation nécessite le remplacement de l'électron perdu par l'un de ceux situés sur une orbitale plus externe : exemple le plus courant, un électron de la couche L « descend » vers la couche K (émission $K\alpha$). Cette transition électronique s'accompagne de l'émission d'un rayonnement X secondaire, dit *de fluorescence*.

La fluorescence se produit uniquement si l'énergie du faisceau incident est supérieure à l'énergie de liaison des électrons de l'atome-cible. C'est le cas lorsque ce dernier a un numéro atomique plus petit que l'anode de la source X. Par exemple, une anode en cuivre ($Z = 29$) va provoquer une fluorescence importante des atomes de fer ($Z = 26$) présents dans l'échantillon.

Ces rayonnements de fluorescence sont mis à profit en spectrométrie de fluorescence X pour l'analyse chimique élémentaire. En revanche, ils nuisent à l'analyse en DRX car ils se superposent aux rayonnements diffractés que l'on cherche à mesurer et dont l'intensité est plus faible (autrement dit, ils augmentent le bruit de fond). On cherche donc à s'en affranchir, soit en employant un rayonnement primaire qui n'excite la couche K d'aucun élément de l'échantillon¹⁴, soit, si des raies K de fluorescence sont émises, en utilisant un monochromateur arrière pour filtrer uniquement les longueurs d'onde correspondant au rayonnement primaire diffracté [Guinier, 1964].

II.2.3.3. Quantification

Au sein d'un mélange de phases (typiquement, une roche), plus un constituant est abondant et plus les pics de diffraction dont il est à l'origine seront intenses. En théorie, il est donc possible d'extraire d'un diffractogramme non seulement la nature des différentes

¹⁴ Les éléments « excitables » n'ont pas besoin d'être totalement absents, mais leur teneur doit rester faible. Pour les échantillons géologiques, on peut par exemple admettre une petite quantité de fer (quelques pourcents) pour une analyse avec une source X à anode de cuivre.

espèces minéralogiques, mais aussi leur abondance relative. Deux approches distinctes ont été développées pour y parvenir : la méthode RIR et la méthode de Rietveld.

La méthode RIR (*Reference Intensity Ratio*, ou Rapport d'Intensité de Référence en français) est basée sur la mesure de l'intensité des pics de diffraction au-dessus du bruit de fond [e.g., Hillier, 2000 ; et références incluses]. La quantification est établie grâce à des coefficients d'étalonnage qui permettent la prise en compte de la capacité de chaque phase à diffracter les rayons X. Cette méthode est bien adaptée aux échantillons naturels, car elle ne nécessite pas d'autres informations sur les minéraux que celles incluses dans leur fiche de référence (positions et intensités des pics, coefficients d'étalonnage). Il faut toutefois s'assurer que les fiches en question ont un bon critère de qualité (fiche calculée ou de haute/bonne qualité ; cf. § II.2.3.1.). L'autre avantage de la méthode RIR est qu'elle est aisée à mettre en œuvre grâce à son intégration à Diffra^{plus} EVA : après ajustement manuel des intensités de pics, les résultats sont donnés directement dans le logiciel.

Les principales sources d'incertitude de la méthode RIR sont liées aux orientations préférentielles des cristaux allongés (cf. § II.2.3.2.2.), aux différences de tailles de grain, à la présence de phases mal cristallisées et aux effets d'extinction [Cullity, 1956]. Les phases mal cristallisées présentent des pics de diffraction larges et tendent en conséquence à être sous-estimées par la méthode RIR, car celle-ci est basée sur les intensités des pics et non sur leur aire. Malgré ces limites, Hillier [2000] a montré que la méthode RIR pouvait donner des résultats justes, avec des erreurs relatives de ~10% ou mieux dans des conditions favorables. Cependant, pour des échantillons complexes contenant des phases mal cristallisées et/ou des espèces minérales appartenant à des solutions solides, les incertitudes sont plus grandes (et difficilement chiffrables). La méthode RIR doit donc être considérée comme une méthode *semi-quantitative* à appliquer préférentiellement sur des phases bien cristallisées.

La méthode de Rietveld, du nom de son inventeur [Rietveld, 1969], consiste à modéliser un diffractogramme avec les espèces minérales identifiées, puis à affiner les concentrations pour le faire correspondre au mieux au diffractogramme mesuré. Plusieurs autres variables, telles que les paramètres de maille, le taux de cristallinité ou la forme des pics, peuvent aussi être ajustées par l'utilisateur. Cette méthode donne de bons résultats car elle n'est pas dépendante de coefficients d'étalonnage et car elle prend en compte l'ensemble des caractéristiques du diffractogramme (position, intensité et largeur des pics, bruit de fond). Sa mise en œuvre est toutefois très délicate pour les échantillons naturels, en raison de la complexité des diffractogrammes mesurés et d'un manque d'informations *a priori* sur les phases cristallines présentes (paramètres de maille, cristallinité). Sa fiabilité devient alors comparable à celle de la méthode RIR [Hillier, 2000]. C'est la raison pour laquelle, dans ce travail, c'est la méthode RIR qui a été utilisée pour réaliser les quantifications DRX.

II.2.4. Instruments utilisés

Les analyses en DRX de ce travail de thèse ont été réalisées en partie au Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CEREGE, Aix-en-Provence), sous la supervision de Daniel Borschneck, et en partie à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN, Nantes), sous la supervision de Pierre-Emmanuel Petit.

II.2.4.1. Panalytical X'Pert Pro MPD (CEREGE – Aix-en-Provence)

Ce diffractomètre (Fig. 2-15) est doté d'une source X en cobalt (opérée à une tension de 40 kV et un courant de 40 mA), d'un monochromateur arrière et d'un détecteur rapide X'Ceerator. Sa géométrie est de type Bragg-Brentano θ - θ (Fig. 2-13). Le monochromateur arrière permet d'analyser des échantillons à forte fluorescence sans être gêné par le bruit de fond. Le changement d'échantillon se fait manuellement.

II.2.4.2. Bruker D8 Advance (IMN – Nantes)

Ce diffractomètre est doté d'une source X en cuivre (opérée à une tension de 40 kV et un courant de 40 mA), d'un monochromateur avant sélectionnant la radiation $\text{Cu K}\alpha_1$ (longueur d'onde : 0,1540593 nm) et d'un détecteur rapide de type silicium à bande qui collecte les rayons X simultanément avec une gamme angulaire large de $3,7^\circ$ en 2θ . Sa géométrie est de type Bragg-Brentano θ - θ (Fig. 2-13).

À noter aussi que cet instrument est équipé de plusieurs « magasins » pour stocker les échantillons et d'un bras robotisé pour les mettre en position tour à tour entre la source et le détecteur. Grâce à ce dispositif, l'utilisateur n'a pas à intervenir à chaque fois qu'une analyse est terminée, ce qui représente un gain de temps considérable pour les longues séries d'échantillons, puisque l'instrument peut ainsi fonctionner la nuit et le week-end.

II.2.4.3. Siemens D5000 (IMN – Nantes)

Ce diffractomètre est doté d'une source X en cuivre (opérée à une tension de 40 kV et un courant de 40 mA), d'un monochromateur arrière et d'un détecteur Moxtek PF2400 Si PIN. Sa géométrie est de type Bragg-Brentano θ - θ (Fig. 2-13). Les acquisitions sont réalisées avec des fentes de divergence et d'antidiffusion de 1 mm et avec une fente de détecteur de 0,2 mm. Le D5000 est utilisé – entre autres – pour les matériaux trop fluorescents pour le D8 Advance (notamment ceux dont la concentration en fer est élevée). Le changement d'échantillon se fait manuellement.

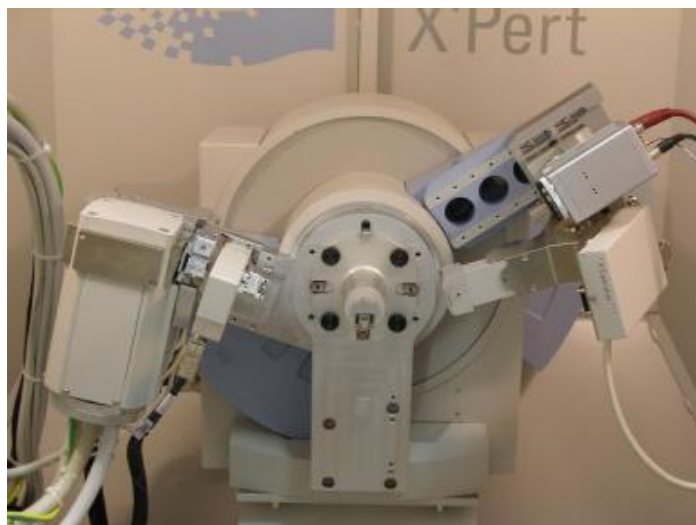


Figure 2-15 – Le diffractomètre X'Pert Pro MPD du CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement), à Aix-en-Provence.

II.3. La microscopie électronique (MEB et MET)

II.3.1. Principe

La microscopie électronique tient son nom du fait que l'échantillon est observé à l'aide d'un faisceau d'électrons et non de lumière visible comme en microscopie optique. Mais les deux techniques n'en sont pas moins analogues dans leur principe général. Toutefois, en plus de permettre d'accéder à des résolutions bien meilleures en termes d'imagerie, l'utilisation des électrons permet d'extraire des informations supplémentaires sur l'échantillon, telles que sa chimie ou sa cristallinité. Ces deux points constituent des atouts certains pour l'étude des phases d'altération, en particulier lorsqu'elles sont peu développées.

II.3.1.1. Repères de microscopie optique

La microscopie électronique est l'héritière directe de la microscopie optique : les mêmes lois fondamentales s'appliquent et une grande partie du vocabulaire est commune. On retrouve en particulier des notions telles que l'objet et l'image, l'objectif, la distance focale, le point focal, l'angle de convergence, le grossissement, la résolution, l'ouverture, la profondeur de champ, ou encore les aberrations chromatiques ou monochromatiques et l'astigmatisme. Il peut donc être utile de les rappeler brièvement.

La microscopie optique repose sur l'utilisation des lentilles convergentes. Une lentille convergente est une pièce transparente – classiquement en verre – qui a pour propriété de concentrer un faisceau de lumière parallèle incident en un point précis, baptisé *point focal*. La distance qui sépare la lentille de son point focal est appelée distance focale : c'est elle qui détermine, selon la position de l'objet étudié, si l'image de ce dernier est grossie ou rétrécie. C'est en combinant plusieurs lentilles convergentes associées à des ouvertures que l'on met au point un microscope optique (Fig. 2-16).

Pour l'étude d'objets en relief, la *profondeur de champ* devient une caractéristique importante d'un microscope. Elle est définie comme l'intervalle de distance vertical (dans le cas de la figure 2-16) pour lequel l'image de l'objet est nette. En règle générale, le seul moyen efficace pour accroître la profondeur de champ est de réduire l'angle de convergence, ce qui est obtenu en réduisant l'ouverture de la lentille objectif. Toutefois, ceci a pour conséquence d'accentuer la diffraction de la lumière, et donc de diminuer la résolution.

Une des principales difficultés dans l'utilisation des lentilles convergentes provient des *aberrations*, qui sont classées en deux catégories. Les aberrations chromatiques, d'abord, surviennent quand une gamme de longueurs d'onde est présente dans la lumière incidente : la lentille ne faisant pas converger les différentes longueurs d'onde exactement au même point focal, il est impossible d'obtenir une image nette pour toutes les couleurs. Les aberrations monochromatiques, quant à elles, sont dues à des effets géométriques, par exemple lorsque la partie périphérique de la lentille n'a pas exactement le même point focal que la partie centrale (aberration sphérique). L'*astigmatisme* est un autre type d'aberration monochromatique, lié aux différences de propriétés de la lentille selon les axes horizontal et vertical. Les aberrations monochromatiques peuvent être limitées en réduisant l'ouverture.

II.3.1.2. Spécificités de la microscopie électronique

Bien que les principes et notions de base soient identiques, l'emploi des électrons à la place de la lumière visible introduit des spécificités importantes, qui ont des répercussions aussi bien sur les performances que sur la mise en œuvre du microscope électronique :

- la *longueur d'onde* : de même que la lumière peut être décrite aussi bien comme un flux de photons que comme un rayonnement, les électrons peuvent être considérés soit comme des particules subatomiques soit comme un rayonnement dont la longueur d'onde est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de la lumière visible (environ 0,001 à 0,01 nm, contre 400 à 750 nm ; Fig. 2-1) ;
- la *diffusion par les gaz* : les électrons sont beaucoup plus facilement diffusés par les gaz que ne l'est la lumière (ils ne pénètrent que de quelques millimètres dans l'air à pression atmosphérique), ce qui oblige à faire le vide à l'intérieur d'un microscope électronique ;
- la *charge électrique* : contrairement à la lumière, les électrons portent une charge électrique (négative), ce qui oblige à travailler avec des échantillons naturellement conducteurs ou rendu tels par métallisation (cf. § II.3.2.1.).

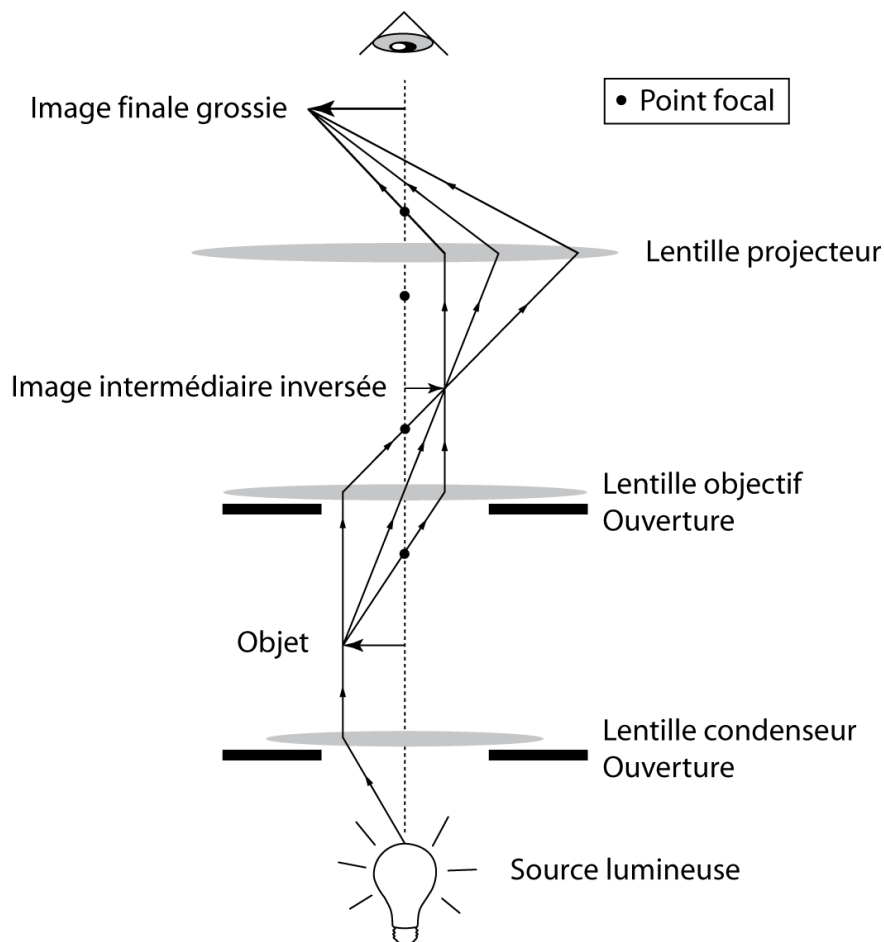


Figure 2-16 – Schéma illustrant le principe du microscope optique (en lumière transmise) et introduisant des notions communes à la microscopie électronique. Modifié d'après Goodhew *et al.* [2001].

La courte longueur d'onde des électrons est la raison essentielle qui justifie leur utilisation à la place de la lumière visible. Associée à des angles de convergence très faibles également, elle permet d'atteindre des résolutions théoriques de quelques dixièmes de nanomètres, c'est-à-dire de l'ordre des rayons atomiques [Goodhew *et al.*, 2001]. Cependant, la résolution réelle est toujours dégradée en raison des aberrations monochromatiques, qui sont plus difficiles à corriger qu'avec des lentilles optiques. Quoi qu'il en soit, le gain reste considérable par rapport à la microscopie traditionnelle, dont la résolution maximale est de quelques centaines de nanomètres. En outre, les faibles angles de convergence permettent aussi un gain important en profondeur de champ.

La charge électrique est quant à elle mise à profit pour focaliser les électrons à l'aide de lentilles magnétiques. Bien que très différentes dans leur principe de fonctionnement, celles-ci agissent sur les faisceaux d'électrons de la même manière que les lentilles optiques sur les faisceaux lumineux.

II.3.1.3. Interactions électrons-solide

Dans le cadre de la microscopie optique, on peut considérer dans la grande majorité des cas que l'échantillon n'est pas modifié par le fait d'être observé sous lumière blanche. En microscopie électronique, en revanche, l'arrivée du faisceau d'électrons primaires sur l'échantillon déclenche un certain nombre de processus physiques qu'il est indispensable de connaître pour manipuler correctement l'instrument et en interpréter les données.

II.3.1.3.1. Énergie des électrons

Les électrons sont disposés autour du noyau atomique dans des couches successives, notées K, L, M, N, etc. (en s'éloignant progressivement du noyau) et comprenant chacune plusieurs sous-couches. De manière conventionnelle, on définit l'énergie d'un électron lié à un atome par rapport à l'énergie potentielle d'un électron libre isolé. La différence d'énergie avec cette référence correspond à l'énergie à apporter à l'électron pour l'arracher à l'atome.

Les électrons des couches internes (les plus proches du noyau) sont caractérisés par des niveaux d'énergie bien définis et très négatifs. Il faut donc beaucoup d'énergie pour les arracher. Ces électrons sont dits *localisés*. Au contraire, les électrons situés sur la couche la plus externe parmi celles qui sont effectivement occupées sont ceux qui demandent l'apport d'énergie le plus faible pour être arrachés. Enfin, les électrons de bande de conduction sont des électrons externes partagés avec un autre atome. Leur niveau d'énergie se situe au sein d'une gamme de valeurs possibles. Ces électrons sont dits *délocalisés*.

Les interactions entre les électrons primaires et ceux des atomes de l'échantillon dépendent de leurs énergies respectives. L'énergie des électrons primaires est fixée par la *tension d'accélération*, c'est-à-dire la différence de potentiel (exprimée en volts, V) utilisée pour générer le faisceau à partir de la source. Un électron accéléré à travers une différence de potentiel de x volts acquiert une énergie cinétique de x électronvolts (eV) et sera capable d'arracher des électrons liés à leur atome par une énergie inférieure ou égale à cette valeur. Typiquement, les tensions d'accélération utilisées sont de l'ordre de quelques dizaines de kilovolts pour un MEB et de quelques centaines pour un MET.

II.3.1.3.2. Diffusions élastique et inélastique

La diffusion élastique est le processus par lequel un électron primaire est dévié de sa trajectoire par collision avec un atome de la cible, mais avec une perte d'énergie négligeable. Elle peut amener un électron primaire à ressortir de l'échantillon par la même face que celle où il est entré : c'est la rétrodiffusion (Fig. 2-17). Plus les atomes de l'échantillon ont un numéro atomique élevé, plus la probabilité de ce type de collisions augmente. En revanche, plus l'énergie de l'électron primaire augmente, plus elle diminue.

Par opposition, le terme de diffusion inélastique regroupe différents processus de collision par lesquels un électron primaire perd une quantité plus ou moins importante de son énergie. La succession de ces collisions aboutit donc au ralentissement complet de l'électron (Fig. 2-17) – s'il ne quitte pas l'échantillon avant. La majeure partie de l'énergie cinétique qu'il portait initialement est ainsi transformée en chaleur, mais une faible portion va s'échapper sous d'autres formes que nous allons détailler dans la section suivante.

II.3.1.3.3. Signaux observables

Selon le type de microscope (à balayage ou en transmission) et les détecteurs dont il est équipé, il est possible de mesurer à l'extérieur de l'échantillon différents types de signaux engendrés par les collisions élastiques et inélastiques. Ces signaux sont constitués soit par des électrons – transmis, diffractés, secondaires, rétrodiffusés, Auger –, soit par des rayonnements lumineux – cathodoluminescence, rayons X (Fig. 2-18 et Tab. 2-2).

Les *électrons transmis et diffractés* ne concernent que les cas où l'échantillon est suffisamment mince pour qu'un électron primaire arrivant sur sa face supérieure le traverse et

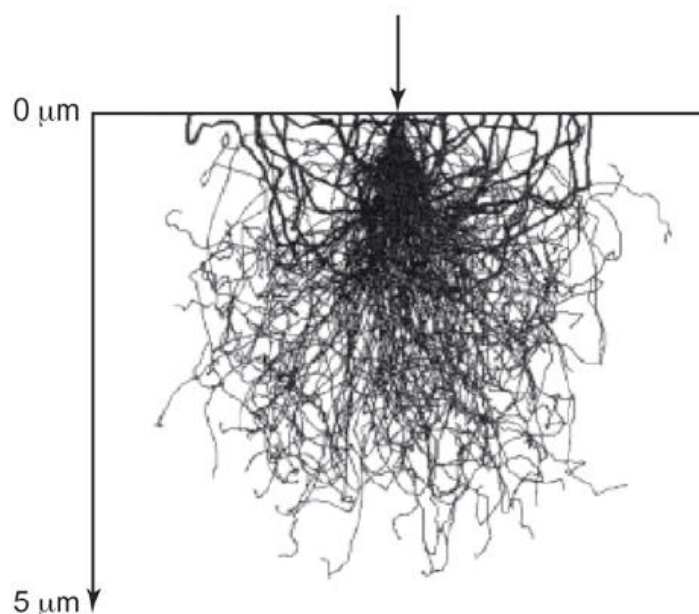


Figure 2-17 – Simulation par la méthode Monte Carlo de l'interaction entre un faisceau d'électrons primaires à 20 keV et un échantillon en silicium. Les traits épais correspondent aux trajectoires des électrons rétrodiffusés. On observe que le volume d'interaction a une géométrie caractéristique en forme de poire. Source : Goldstein *et al.* [2003].

émerge par sa face inférieure. En microscopie électronique en transmission (MET), ils servent à obtenir – sur un écran électro-fluorescent ou un capteur CCD – soit l'image de l'échantillon, soit des figures de diffraction. Ces dernières renseignent sur la structure cristalline de l'échantillon de manière analogue à la diffraction des rayons X (cf. § II.2.). Par ailleurs, l'analyse spectrale des électrons primaires ayant perdu de l'énergie lors de la traversée de l'échantillon constitue le principe de base de la spectrométrie par perte d'énergie d'électron (en anglais *Electron Energy Loss Spectrometry*, ou EELS), une technique d'analyse chimique mise en œuvre uniquement en MET.

Les *électrons secondaires* sont des électrons quittant l'échantillon avec une énergie faible, typiquement inférieure à 50 eV [Goodhew *et al.*, 2001] et provenant donc d'une faible profondeur. En théorie, rien n'interdit que cela corresponde à des électrons primaires ayant quitté l'échantillon peu avant d'avoir perdu toute leur énergie initiale par collisions successives. En pratique, toutefois, il s'agit en majorité d'électrons arrachés à leurs atomes par ces mêmes collisions (d'où leur appellation d'électrons secondaires, par opposition aux électrons primaires du faisceau incident). Leur énergie est faible car elle correspond à la différence entre l'énergie transmise par l'électron primaire et l'énergie de liaison. Abondants, les électrons secondaires constituent le signal le plus couramment employé pour l'imagerie en microscopie électronique à balayage (MEB). Le détecteur est positionné avec un angle faible par rapport à la surface de l'échantillon.

Les *électrons rétrodiffusés* sont des électrons primaires ayant quitté l'échantillon avant d'avoir été complètement ralentis (Fig. 2-17). Leur énergie est plus importante que les électrons secondaires et ils peuvent donc provenir d'une plus grande profondeur. Ils sont utilisés pour l'imagerie en MEB. Les images obtenues mettent en évidence les différences de composition, en particulier entre des minéraux riches ou pauvres en éléments lourds, car ces derniers augmentent la probabilité de collisions élastiques. Le détecteur correspondant est positionné à proximité de la verticale car les rétrodiffusions se font principalement dans cette direction.

Lorsqu'un électron localisé est arraché à un atome par collision avec un électron primaire, cet atome se retrouve dans un état excité, de haute énergie. Un temps après l'événement, l'électron arraché est remplacé par transition électronique et l'atome « se relaxe » (Fig. 2-19), libérant l'excès d'énergie selon plusieurs processus possibles. Si l'électron arraché était un électron externe, alors l'énergie en excès est faible et elle est communément émise sous forme de lumière, dans le domaine visible à ultraviolet : c'est la *cathodoluminescence*.

Si l'électron arraché est au contraire un électron interne, l'énergie à libérer est plus grande et peut être émise sous la forme d'un *rayonnement X*. L'énergie de ce rayonnement correspond à la différence d'énergie entre les deux états de l'atome (excité et relaxé) et cette différence est *caractéristique* de l'espèce chimique. Un électron arraché à la couche K et remplacé par un électron de la couche L donne une raie d'émission notée $K\alpha$ (Fig. 2-19) ; s'il est remplacé par un électron de la couche M, la raie est notée $K\beta$, etc. Ceci constitue le principe de base de l'analyse chimique par EDX, que nous détaillerons plus loin.

Des rayons X peuvent aussi être produits par « effet de freinage »¹⁵ lorsqu'un électron primaire perd une grande quantité de son énergie dans une collision inélastique avec un noyau atomique. Mais l'émission n'est dans ce cas pas caractéristique de l'élément chimique concerné : il en résulte un bruit de fond dans les spectres d'analyse X.

Alternativement, un atome ayant perdu un électron interne peut se relaxer en éjectant un électron externe portant l'excès d'énergie sous forme d'énergie cinétique. Ces électrons éjectés par des atomes excités sont appelés *électrons Auger* et la mesure de leur énergie constitue la base de la spectrométrie Auger.

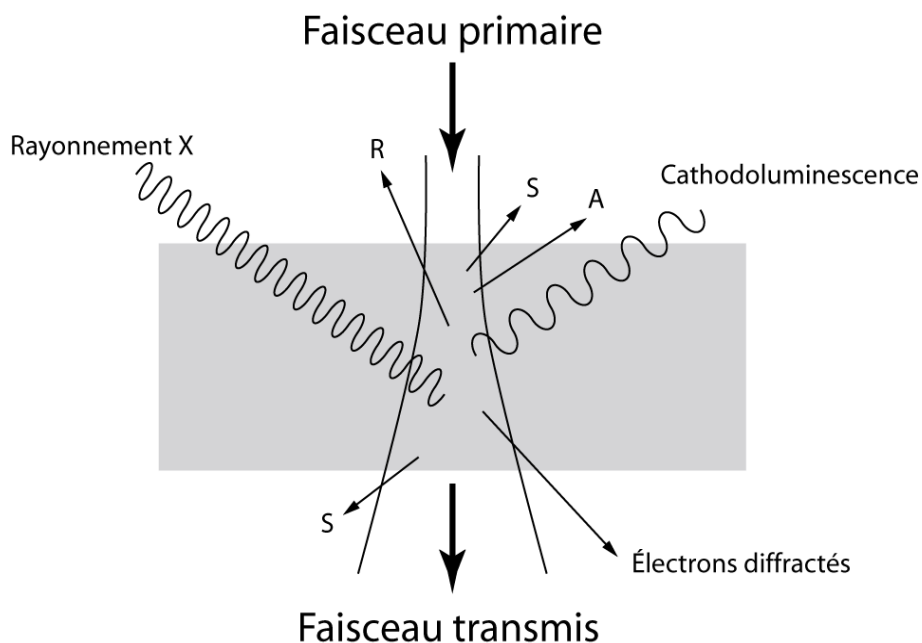


Figure 2-18 – Représentation schématique des signaux observables dans un microscope électronique. Le faisceau transmis et les électrons diffractés ne sont présents qu'avec un échantillon suffisamment mince (cas du MET). A : électrons Auger. S : électrons secondaires R : électrons rétrodiffusés. Modifié d'après Goodhew *et al.* [2001] et Maniguet *et al.* [2008].

Processus	Effets observables	Applications	Type de microscope
Aucun	Électrons transmis	Imagerie	MET
Collisions élastiques	Électrons diffractés	Cristallographie	MET
	Électrons rétrodiffusés	Imagerie/chimie	MEB
Collisions inélastiques	Perte d'énergie	Chimie (EELS)	MET
	Électrons secondaires	Imagerie/topographie	MEB
	Cathodoluminescence	Minéralogie	MEB et MET
	Rayons X	Chimie (EDX)	MEB et MET
	Électrons Auger	Chimie (spectro. Auger)	MEB

Tableau 2-2 – Résumé des signaux observables et de leurs applications en microscopie électronique.

¹⁵ Ce processus est couramment désigné par le terme allemand « *Bremsstrahlung* ».

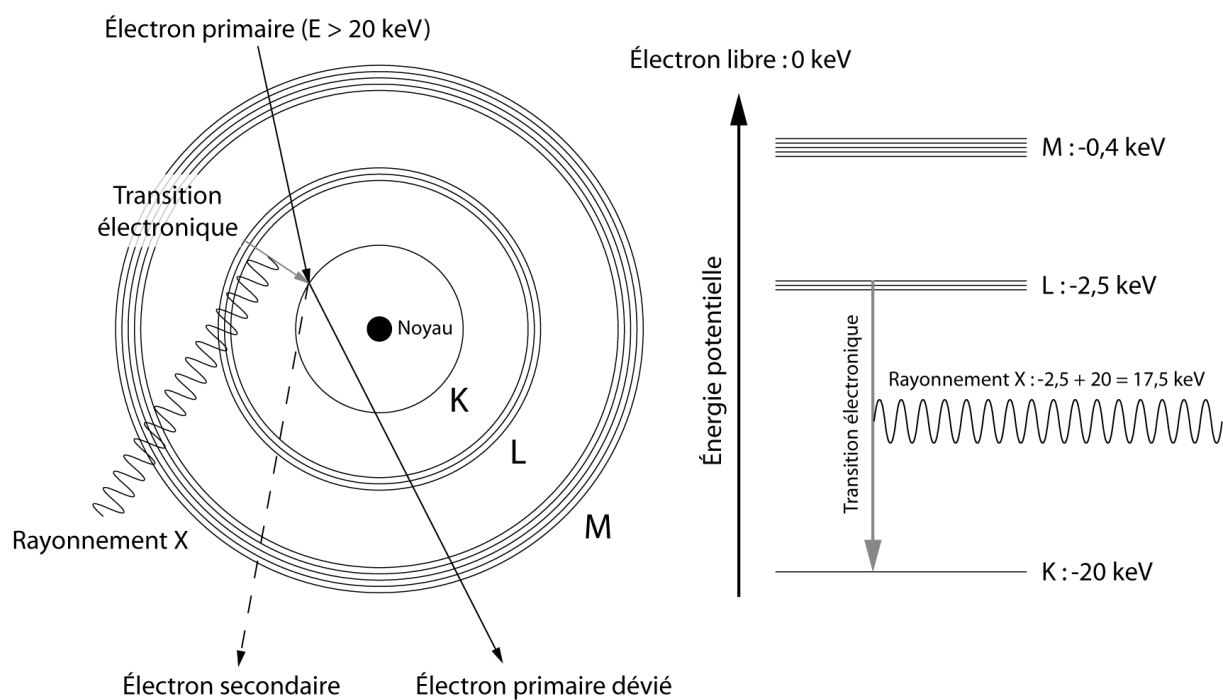


Figure 2-19 – Représentation des trois premières couches électroniques autour d'un noyau de molybdène. Les électrons de la couche K sont ceux dont l'énergie de liaison est la plus grande et donc ceux auxquels il faut apporter le plus d'énergie pour qu'ils soient arrachés. Lorsque cela se produit, l'atome excité se relaxe par une transition électronique (ici $K\alpha_1$). La différence d'énergie entre la position de l'électron avant et après cette transition est émise sous la forme de rayonnement X (cas considéré ici) ou par l'éjection d'un électron Auger. D'après des figures de Goodhew *et al.* [2001].

II.3.2. Caractérisation d'un échantillon

II.3.2.1. Préparation

Les échantillons placés à l'intérieur d'un microscope électronique doivent obéir à plusieurs critères pour permettre une caractérisation dans de bonnes conditions. Ils doivent tout d'abord être de petite taille : quelques centimètres au MEB, quelques millimètres au MET. Ils doivent aussi résister au vide et donc contenir peu d'eau, ce qui peut nécessiter de les sécher préalablement. Enfin, ils doivent être conducteurs d'électricité, ceci afin d'éviter l'accumulation des charges négatives à leur surface, ce qui perturberait la propagation des électrons utiles à l'imagerie ou à l'analyse. S'ils ne sont pas naturellement conducteurs, il faut les *métalliser*, c'est-à-dire recouvrir leur surface d'une fine couche de carbone, de platine ou d'or. Dans ce travail de thèse, les échantillons ont tous été métallisés au carbone.

Dans le cas du MEB, où les électrons primaires ne sont pas censés aller au-delà de l'échantillon, celui-ci est disposé sur un plot métallique (il est possible d'introduire plusieurs plots à la fois dans l'instrument). La fixation est réalisée à l'aide d'un adhésif double face communément appelé « scotch carbone ». Si l'échantillon est une poudre, il faut s'assurer que les grains sont bien collés sur l'adhésif – par exemple en tapotant le plot ou en utilisant une

soufflette –, sans quoi ils risquent de se détacher et de polluer l'intérieur du microscope¹⁶. Une laque d'argent (conductrice) est utilisée en complément pour établir un « pont » entre l'échantillon et le plot métallique. Cette substance demandant un temps de séchage assez long, la préparation est généralement réalisée la veille de la séance MEB. Pour des raisons pratiques, la métallisation est toujours effectuée une fois l'échantillon disposée sur son plot.

Dans le cas du MET, l'échantillon doit obligatoirement être très mince (de l'ordre de la centaine de nanomètres), de manière à laisser passer une partie du faisceau incident. La préparation pour les poudres (seul cas rencontré dans ce travail de thèse) est appelée « dépôt-goutte ». Elle consiste à mettre la poudre en suspension dans un liquide (eau ou éthanol) et à déposer une goutte de celui-ci sur une grille en cuivre supportant une membrane carbonée, puis à laisser sécher. Pour éviter la présence de grains trop épais ou d'agrégats, il est recommandé de diluer et de laisser décanter la suspension avant d'effectuer le prélèvement pour le dépôt-goutte. Il est à noter qu'avec ce type de préparation, il n'est pas nécessaire de métalliser l'échantillon, car la grille et la membrane sont suffisamment conductrices.

II.3.2.2. **Imagerie**

Comme nous l'avons vu précédemment, les microscopes électroniques à balayage et en transmission n'utilisent pas les mêmes signaux pour constituer l'image de l'échantillon. Dans un MEB, c'est l'abondance des électrons secondaires (ou, moins couramment, des électrons rétrodiffusés) qui est mesurée. En *balayant* rapidement la surface de l'échantillon avec le faisceau – ce qui est rendu possible par des bobines de déflexion positionnées à proximité de la lentille objectif –, on reconstruit une image pixel par pixel (Fig. 2-20). Dans un MET, ce sont directement les faisceaux d'électrons transmis et diffractés qui constituent l'image sur un écran électro-fluorescent, que l'utilisateur observe lui-même au travers d'une fenêtre mais qui peut aussi être soulevé pour enregistrer l'image sur une plaque photographique, ou plus couramment aujourd'hui au moyen d'un capteur CCD. De par son fonctionnement, un MET est ainsi plus proche d'un microscope traditionnel que ne l'est un MEB (Fig. 2-16 et 2-20).

La détection d'électrons secondaires étant fortement dépendante de l'angle avec lequel le faisceau frappe l'échantillon, les images obtenues en MEB sont très sensibles à la topographie et permettent donc d'acquérir une connaissance précise de la morphologie en trois dimensions des objets étudiés. En MET, le contraste est essentiellement lié aux phénomènes de diffraction et à l'épaisseur des objets et la « sensation » de relief est ainsi beaucoup moins présente dans les images.

II.3.2.3. **Analyse chimique**

II.3.2.3.1. *Identification des éléments*

La technique d'analyse chimique en microscopie électronique utilisée dans le cadre de ce travail de thèse se base sur la mesure des rayons X émis par l'échantillon en réponse à l'arrivée du faisceau d'électrons primaires. Elle porte le nom d'analyse dispersive en énergie,

¹⁶ Une technique alternative, qui limite les risques de pollution et qui peut être intéressante pour acquérir des données chimiques « globales » sur la poudre, consiste à compacter celle-ci sous la forme d'une pastille.

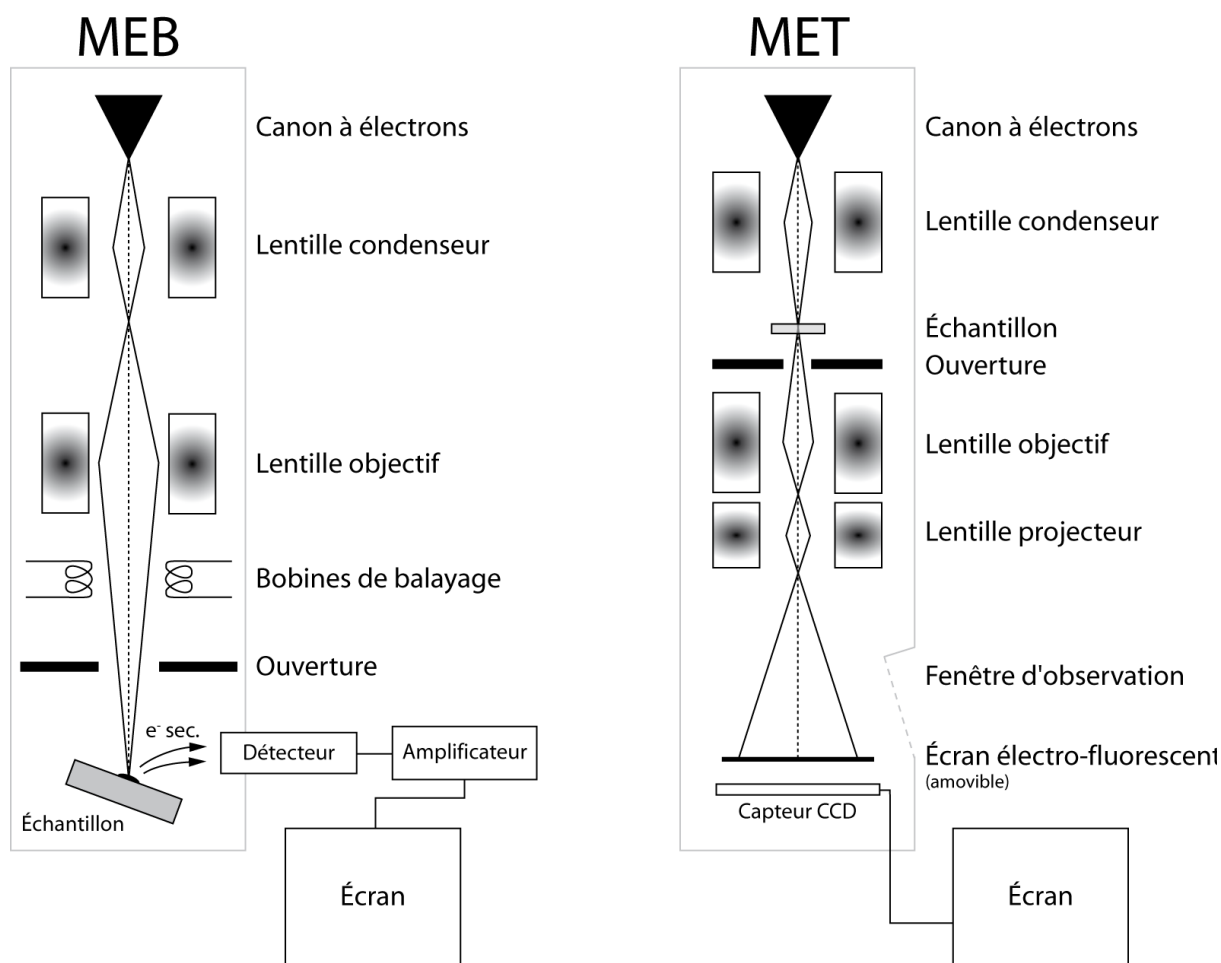


Figure 2-20 – Acquisition de l'image de l'échantillon à partir du faisceau primaire en microscopie électronique à balayage (à gauche) et en transmission (à droite). Ces schémas ne sont pas à l'échelle et n'illustrent que le fonctionnement général des deux types d'instrument, l'arrangement exact des composants (et leur nombre) pouvant varier d'un modèle à un autre.

mais est plus couramment désignée par son sigle anglo-saxon EDS ou EDX, pour *Energy Dispersive (X-ray) Spectrometry*. Elle nécessite un détecteur dédié, à insérer à l'intérieur du microscope. Afin d'optimiser la mesure des rayons X, il est souvent utile d'incliner l'échantillon dans la direction de ce détecteur.

L'analyse en elle-même consiste à ajuster la taille du faisceau sur le grain ou la portion d'échantillon dont on souhaite connaître la composition chimique, puis à déclencher l'acquisition, dont la durée est généralement fixée entre 30 et 120 secondes. L'utilisateur doit ensuite surveiller l'intensité du signal reçu. S'il est trop faible, la statistique de comptage sera mauvaise : ce problème concerne davantage le MET que le MEB, car le volume d'interaction est plus réduit. Si le signal est trop fort, au contraire, le détecteur va enregistrer des « coups » trop rapprochés et les rejeter pour éviter de sommer l'énergie de deux émissions X distinctes. À chaque fois que cela se produit, une fraction du temps d'acquisition est perdue : c'est le *temps mort*. Celui-ci ne doit pas dépasser 25 à 30% [Brisset et Boivin, 2008].

Les mesures sont ensuite converties en un spectre présentant le nombre de coups en ordonnées et leur énergie en abscisses. Ce spectre comporte des pics, correspondant aux raies

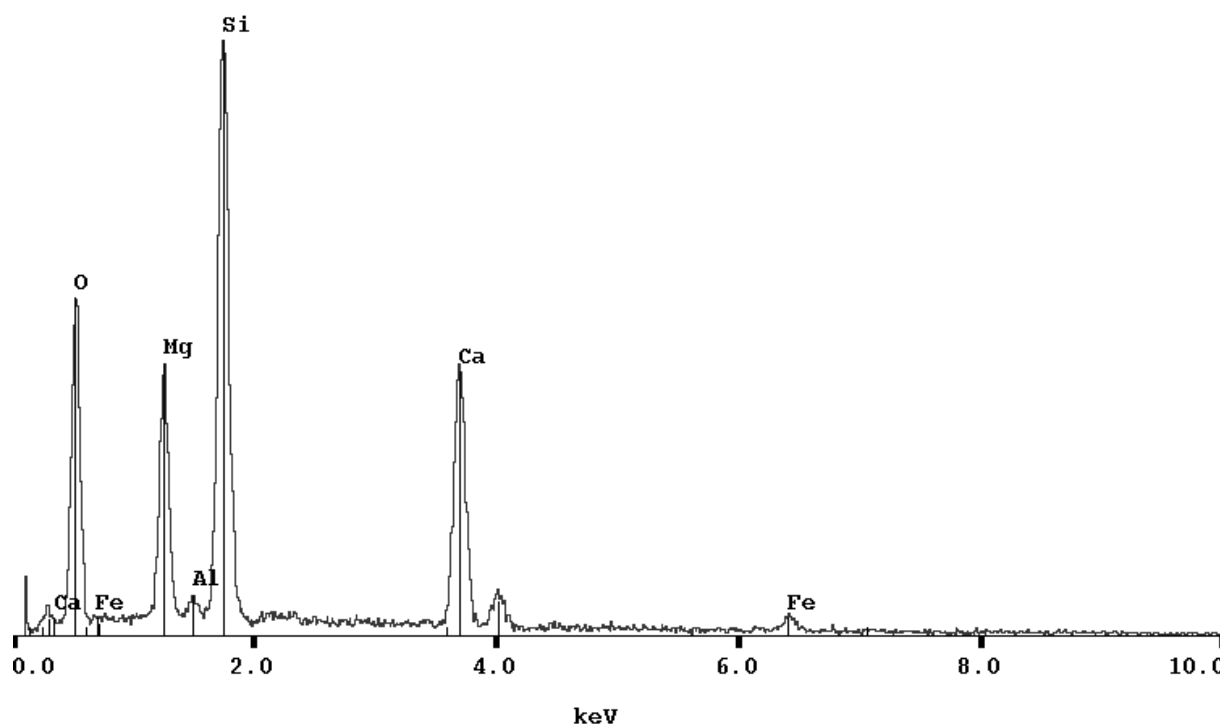


Figure 2-21 – Exemple de spectre obtenu par EDX, avec identification des éléments (pour le calcium et le fer, sont indiquées les raies $K\alpha$ et $L\alpha$). Le grain analysé est un clinopyroxène. L'axe des ordonnées, non reporté ici, est facultatif pour une étude purement qualitative.

d'émission des différents éléments chimiques excités par le faisceau, ainsi qu'un fond continu engendré par le rayonnement de freinage (Fig. 2-21). L'identification des éléments chimiques est principalement basée sur leurs raies principales $K\alpha$, mais il peut être utile de contrôler également les raies $K\beta$ et $L\alpha$ en cas de doute.

Il est nécessaire d'adapter la tension d'accélération du microscope en fonction de l'intensité de signal souhaité, mais aussi des éléments à analyser. Par exemple, si l'on souhaite voir apparaître la raie $K\alpha$ du fer dans le spectre (position : $\sim 6,4$ keV), il faut que les électrons primaires aient suffisamment d'énergie pour arracher des électrons de la couche K aux atomes de fer (tension d'accélération d'au moins 10 à 15 kV).

II.3.2.3.2. Quantification

Dans certaines situations, en particulier pour l'étude d'échantillons complexes, l'identification des éléments chimiques à elle seule peut s'avérer insuffisante. En se basant sur les intensités des raies dans le spectre, il est possible de procéder à une quantification, les traitements et corrections nécessaires étant le plus souvent intégrés au logiciel gérant l'EDX.

La première étape consiste à retirer le fond continu, afin d'obtenir les véritables intensités des pics. Le logiciel réalise ensuite un ajustement gaussien des données et plusieurs corrections regroupées sous le sigle de ZAF : Z pour le numéro atomique (prend en compte la rétrodiffusion plus importante causée par les éléments lourds), A pour l'absorption (prend en compte les rayons X réabsorbés par l'échantillon) et F pour la fluorescence (prend en compte

le fait que les rayons X émis par un élément peuvent exciter un élément plus léger et causer une émission X de fluorescence ; cf. § II.2.3.2.4.).

Après ces corrections, le nombre de coups est comparé à celui mesuré sur la même durée et avec la même tension d'accélération sur un standard de composition connue. Chaque élément est quantifié séparément et la somme de toutes les valeurs doit s'approcher de 100% si les conditions sont favorables (voir section suivante).

En MET, l'échantillon est si mince qu'il est très peu probable qu'un rayon X émis par un atome soit absorbé par un second. Les corrections ZAF ne sont alors plus nécessaires : c'est l'*approximation en couche mince*. Dans le cadre de cette approximation, le rapport des intensités des pics de deux éléments A et B est, après soustraction du fond continu, directement proportionnel au rapport de leurs fractions volumiques. Le facteur de proportionnalité, noté k_{A-B} et appelé « k-facteur » (ou facteur de Cliff-Lorimer), est le plus souvent déterminé expérimentalement, à partir de standards.

II.3.2.3.3. Limites

L'analyse chimique qualitative est rarement problématique. Le principal fait à garder à l'esprit, en MET mais plus encore en MEB, est la profondeur d'interaction (Fig. 2-17 et 2-18) : si l'objet étudié n'est que superficiel (frange d'altération, par exemple), il y a de grandes chances pour que le matériau sous-jacent contribue également au spectre EDX.

En ce qui concerne l'analyse quantitative, les difficultés sont plus nombreuses. Il n'est pas rare que les valeurs déterminées pour tous les éléments, une fois additionnées, ne « bouclent » pas à 100%. Plusieurs explications sont alors possibles :

- les conditions d'analyse diffèrent de celles utilisées pour les standards ;
- l'échantillon n'est pas homogène ; les rayons X émergeant du volume d'interaction ont traversé un matériau de composition différente avant d'atteindre le détecteur ;
- certains éléments légers ont été sous-estimés en raison des rayons de faible énergie qu'ils émettent (correction de l'absorption insuffisante).

Ce dernier point concerne tout particulièrement l'oxygène, qui est pourtant présent dans la grande majorité des échantillons géologiques. Une solution consiste à demander au logiciel d'ignorer l'intensité du pic d'oxygène et de calculer son abondance par stœchiométrie, à partir des autres éléments détectés, même si cela oblige à faire certaines hypothèses (sur la valence du fer, notamment).

Enfin, même si cela peut paraître évident, il faut aussi noter que les éléments utilisés pour la métallisation ou composant le support (carbone, platine ou or en MEB, carbone et cuivre des grilles en MET) ne peuvent en aucun cas être quantifiés de manière fiable.

II.3.2.4. Couplage imagerie/analyse EDX

Lors de l'étude d'un échantillon complexe au microscope électronique, il peut être utile d'effectuer régulièrement des analyses chimiques ponctuelles, afin de vérifier si telle ou telle morphologie peut être associée à telle ou telle composition.

Un second moyen, plus puissant celui-ci, pour coupler imagerie et analyse consiste à réaliser des cartographies chimiques au MEB. Après avoir acquis une image en électrons secondaires ou rétrodiffusés de la zone d'intérêt, on la balaye à nouveau en enregistrant cette fois les rayons X émis, à l'aide du détecteur EDX. La durée d'acquisition est relativement longue (plusieurs minutes au minimum), afin d'obtenir une statistique de comptage satisfaisante, mais elle ne dépend pas du nombre d'éléments à cartographier. Le résultat est donné sous la forme d'une série d'images raster, où la valeur des pixels est proportionnelle à l'abondance de l'élément considéré. Ces données peuvent ensuite être directement corrélées avec l'image en électrons secondaires ou rétrodiffusés.

Les applications des cartographies chimiques sont très variées. Les deux exemples suivants ont été mis en œuvre dans ce travail de thèse :

- aide à la recherche d'une phase particulière par identification des zones contenant exclusivement les éléments chimiques qui la composent ;
- estimation des proportions surfaciques des différentes espèces minérales sur une lame mince (Fig. 2-22), après traitement et combinaison des images au moyen de logiciels spécialisés (Adobe Photoshop et ImageJ).

II.3.3. Instruments utilisés

Les observations et analyses en microscopie électronique présentées dans ce manuscrit ont été réalisées en partie au Centre de MicroCaractérisation (CMC) de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), à Nantes, et en partie au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CiNaM).

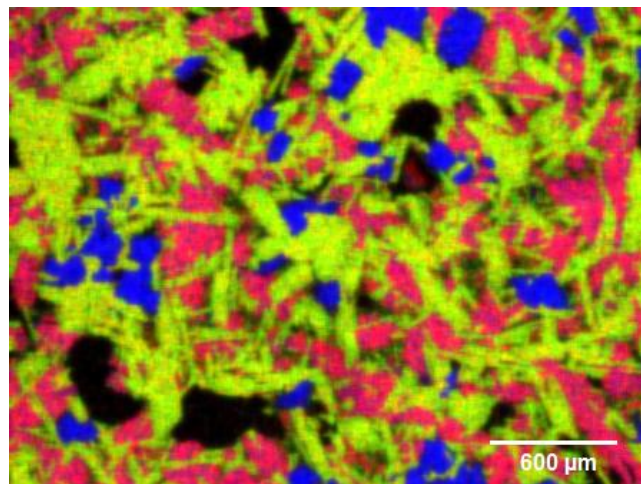


Figure 2-22 – Cartographie du calcium (en rouge), du magnésium (en bleu) et de l'aluminium (en vert) réalisée au MEB sur une lame mince de basalte.

II.3.3.1. MEB Jeol 5800 LV et 7600 (IMN – Nantes)

Ces microscopes électroniques à balayage (Fig. 2-23A) sont tous deux employés pour l'imagerie à haute résolution, en électrons secondaires ou rétrodiffusés. Ils sont aussi équipés d'un détecteur EDX pour l'analyse chimique ponctuelle et les cartographies élémentaires. C'est le modèle 5800 LV qui a été principalement utilisé au cours de cette thèse (le 7600, plus récent, n'a été utilisé que lorsque de meilleures performances étaient nécessaires). Les deux appareils ont été opérés à une tension d'accélération de 15 ou 20 kV, sous la supervision de Nicolas Stéphant et Stéphane Grolleau.

II.3.3.2. MET Hitachi HF 2000 (IMN – Nantes)

Ce microscope électronique en transmission (Fig. 2-23B) est équipé d'un canon à émission de champ, opéré dans le cadre de cette thèse à une tension d'accélération de 100 kV. Il permet de réaliser des images de haute qualité jusqu'à des grandissements importants (100 000 à 200 000 fois selon la nature de l'échantillon). Il est en outre équipé d'un détecteur EDX pour l'analyse chimique, mais la présence de fer à l'intérieur de la colonne empêche le dosage de cet élément. Enfin, l'instrument est aussi équipé d'un spectromètre pour l'analyse en perte d'énergie (EELS). Ce microscope a été utilisé sous la supervision de Luc Lajaunie.

II.3.3.3. MET Jeol JEM 2010 (CiNaM – Marseille)

Ce microscope électronique en transmission est équipé d'un canon à électrons de type LaB₆ (pointe en hexaborure de lanthane), opéré à une tension d'accélération de 200 kV. Il est équipé d'un détecteur EDX Bruker très performant permettant des analyses chimiques de qualité sur un temps court (trente secondes) ou avec une taille de sonde réduite. Bien que principalement dédié à l'analyse, l'instrument permet aussi l'acquisition d'images, mais celles-ci sont de faible qualité et donc principalement destinées à l'utilisateur lui-même (par exemple pour identifier *a posteriori* les particules ou les zones étudiées en EDX). Ce microscope a été utilisé sous la supervision d'Olivier Grauby et de Damien Chaudanson.

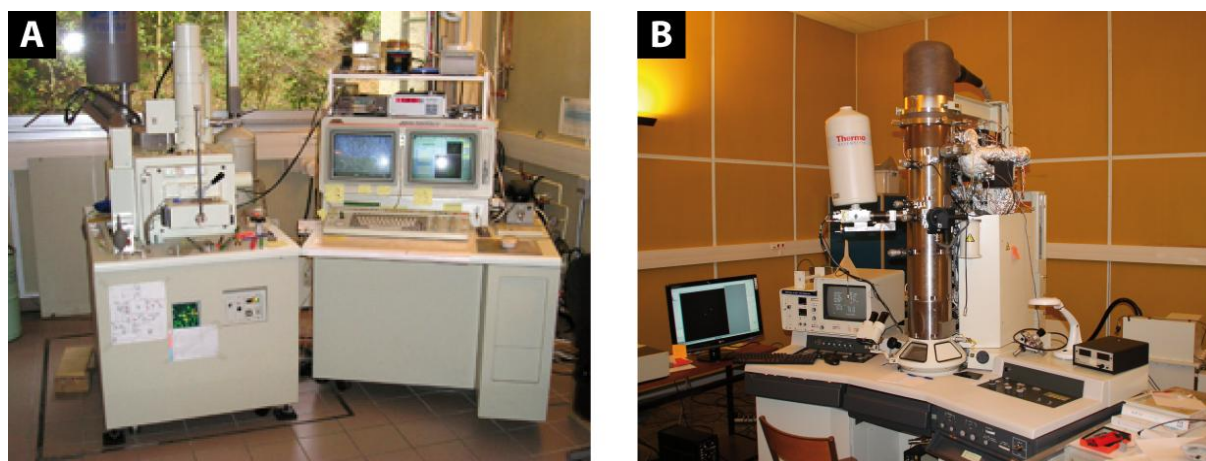


Figure 2-23 – **A** : microscope électronique à balayage Jeol 5800 LV. **B** : microscope électronique en transmission Hitachi HF 2000. Les deux instruments sont situés à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), à Nantes.

II.4. Autres techniques mises en œuvres

II.4.1. Spectrométrie Mössbauer

II.4.1.1. Principe

La spectrométrie Mössbauer porte ce nom car elle repose sur un effet découvert par Rudolf Mössbauer [1958], à savoir l'émission et l'absorption *sans recul* de rayons gamma par certains noyaux atomiques. L'absence de recul signifie que les rayons gamma émis et absorbé (correspondant respectivement à la désexcitation d'un noyau et à l'excitation d'un autre) ont précisément la même énergie, ce qui donne lieu à une *résonance* nucléaire. Cet effet n'est observable que dans les solides, où les atomes sont maintenus en place par la structure qui les entoure, ce qui n'est pas le cas dans un liquide ou un gaz¹⁷.

Dans les applications les plus courantes de la spectrométrie Mössbauer (et celles qui nous intéressent dans ce travail de thèse), c'est l'isotope 57 du fer qui est étudié. Pour exciter les atomes correspondants dans l'échantillon, est utilisée une source radioactive de cobalt 57, qui se désintègre en fer 57 avec une demi-vie de 272 jours. Le fer 57 ainsi produit est initialement excité, et se désexcite en émettant un rayonnement gamma à 14,4 keV. La spectrométrie Mössbauer consiste à mesurer l'absorption de ce rayonnement par l'échantillon [Schröder *et al.*, 2004 ; et références incluses].

Les niveaux d'énergie sensibles à l'effet Mössbauer (état fondamental et premier état excité) sont perturbés par l'environnement électrique et magnétique du noyau. Ces perturbations sont appelées *interactions hyperfines* et sont au nombre de trois : interaction monopolaire électrique, interaction quadripolaire électrique et interaction dipolaire magnétique. Pour les mettre en évidence, il est donc nécessaire de faire varier légèrement l'énergie de la source : on utilise pour cela l'effet Doppler, c'est-à-dire qu'on fait osciller la source à un rythme constant. C'est pour cette raison que les spectres Mössbauer sont généralement présentés en coups (ou pourcentage transmis) en fonction de la vitesse (en mm/s) [Schröder *et al.*, 2004 ; et références incluses].

Chacune des interactions hyperfines peut être caractérisée *via* un paramètre hyperfin calculable à partir du spectre Mössbauer (Fig. 2-24). Ainsi, l'interaction monopolaire électrique se traduit par un décalage de la raie d'absorption par rapport à la raie d'émission : ce décalage est appelé déplacement isomérique (noté δ ou IS pour *isomer shift*) et reflète en particulier l'état d'oxydation (le fer ferrique présente des déplacements isomériques plus petits que le fer ferreux). L'interaction quadripolaire se manifeste par un spectre en doublet ; l'écartement des deux composantes (noté Δ ou QS, pour *quadrupole splitting*) renseigne sur l'asymétrie de toutes les charges environnantes. Enfin, l'interaction dipolaire magnétique se manifeste par un spectre en sextuplet ; l'intensité du champ magnétique interne se calcule à partir de la valeur absolue de la différence de position entre l'absorption de plus haute énergie

¹⁷ Il faut toutefois noter que dans certains solides, les noyaux peuvent transférer de l'énergie à la structure en la faisant vibrer, et l'effet Mössbauer n'est alors pas observable.

et l'absorption de plus basse énergie [Schröder *et al.*, 2004 ; et références incluses]. Toutes ces situations peuvent aussi se chevaucher sur un même spectre si celui-ci contient plusieurs phases renfermant du fer.

La spectrométrie Mössbauer est particulièrement utile pour caractériser les phénomènes d'oxydation qui peuvent avoir lieu au cours de l'altération. Il faut d'ailleurs noter ici que la technique a été mise en œuvre sur Mars, à bord des Mars Exploration Rovers (*cf.* § I.2.1.3.4.), avec l'instrument MIMOS II [Klinghöfer *et al.*, 2003 ; Schröder *et al.*, 2004].

II.4.1.2. Mise en œuvre

Les analyses en spectrométrie Mössbauer de ce travail de thèse ont été réalisées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), à Nantes, qui est équipé de deux bancs d'acquisition (l'un avec la source radioactive la plus récente, l'autre avec la source précédente), avec l'aide de Philippe Leone et de Michel Suchaud.

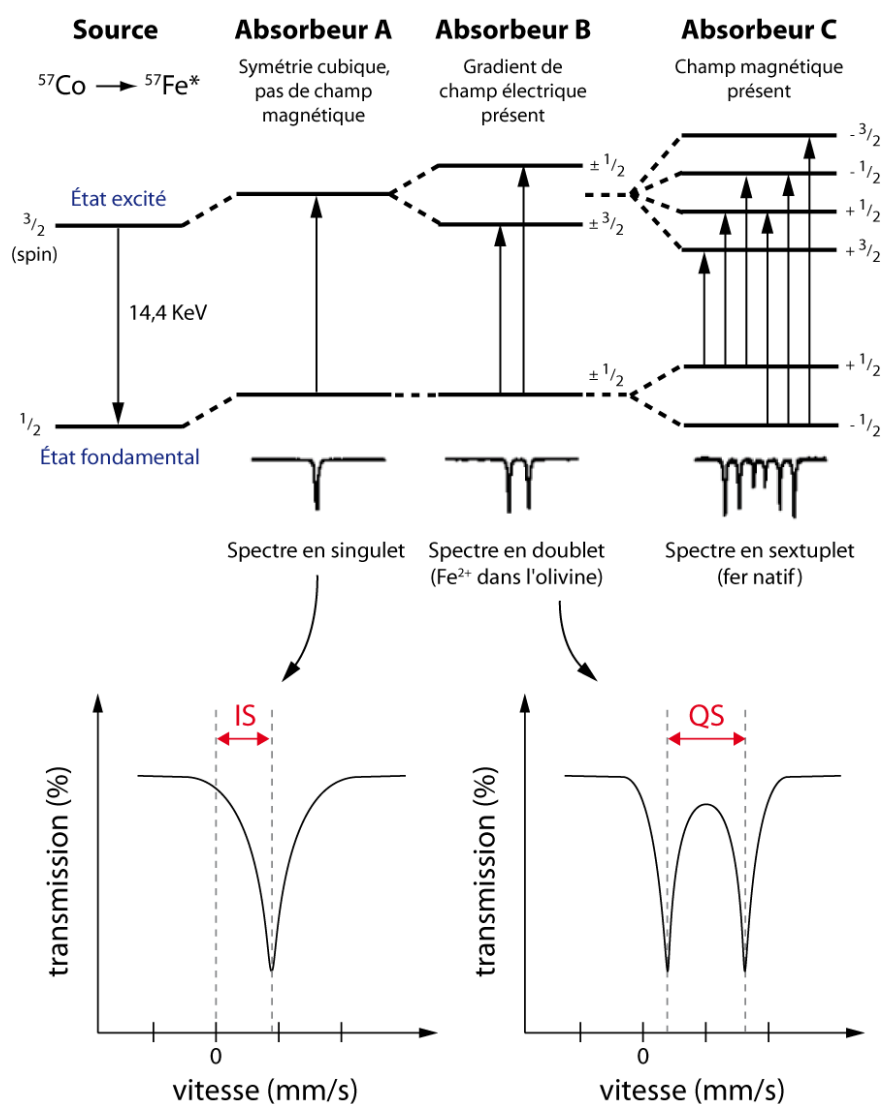


Figure 2-24 – Représentation schématique des niveaux d'énergie pour les transitions du fer 57 et des spectres Mössbauer résultants. IS : déplacement isomérique ; QS : séparation quadripolaire. Traduit et complété d'après Schröder *et al.* [2004].

La première étape du travail consiste à calculer la masse optimale d'échantillon pour l'analyse, en fonction de sa composition et de sa teneur en fer. La masse déterminée est ensuite pesée avec une balance de précision et placée dans un porte-échantillon en plastique, d'environ 2 cm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Celui-ci est alors disposé sur le banc d'acquisition, pour une durée de quelques heures à quelques jours suivant la nature de l'échantillon et l'intensité de la source radioactive.

Les données brutes correspondent aux nombres de coups enregistrés par chacun des canaux du détecteur et doivent être traitées par ordinateur pour être exploitables. L'oscillation de la source créant deux spectres symétriques, ceux-ci sont d'abord « repliés » l'un sur l'autre. Le spectre unique résultant est ensuite ajusté par une méthode de moindres carrés, et les paramètres de cet ajustement correspondent aux paramètres hyperfins recherchés. En fonction des raies d'absorption présentes, on définit un ou plusieurs sites cristallographiques, chacun caractérisé par ses propres paramètres hyperfins. L'intensité relative des absorptions donne ainsi accès au rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} . Si nécessaire, il est aussi possible d'identifier les phases minérales qui contiennent du fer en comparant avec des spectres de la littérature.

II.4.2. ICP-OES

II.4.2.1. Principe

L'ICP-OES est une technique d'analyse chimique donnant accès à la composition en éléments majeurs. Le sigle vient de l'anglais et signifie : *inductively coupled plasma* (torche à plasma) - *optical emission spectrometry* (spectrométrie d'émission optique). L'échantillon est dans un premier temps ionisé par la torche à plasma, puis le rayonnement lumineux qu'il émet (lié à la désexcitation des atomes ionisés) est décomposé par le spectromètre. Chaque élément est caractérisé par un rayonnement de longueur d'onde donnée, dont l'intensité est mesurée. La quantification est réalisée par rapport à des échantillons-étalons de composition connue.

Même si l'ICP-OES est une méthode globale, ne permettant pas d'étudier spécifiquement la phase d'altération (à moins de pouvoir l'isoler du reste du solide), les compositions chimiques qu'elle fournit sont essentielles pour la compréhension des processus d'altération, que ce soit en milieu naturel ou en laboratoire.

II.4.2.2. Mise en œuvre

Les analyses en ICP-OES présentées dans ce manuscrit ont été commandées auprès du Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM)¹⁸ du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), laboratoire situé à Vandœuvre-lès-Nancy (Meurthe-et-Moselle, France). L'instrument utilisé est un Thermo Elemental Iris radial.

La technique peut être appliquée pour des échantillons liquides aussi bien que solides. Ces derniers ont toutefois besoin d'être mis en solution (acide) au préalable. Les préparations d'échantillons sont réalisées conformément aux consignes données par le SARM : broyage fin et quantité minimale de 1 g pour les solides ; filtration à 0,2 μ m, acidification à 2% d'acide

¹⁸ <http://helium.crbg.cnrs-nancy.fr/SARM/index.html>

nitrique et quantité minimale de 10 mL pour les solutions. Pour le transport, les échantillons sont placés dans des récipients sécurisés en PTFE (à double-bouchon pour les solutions, renforcement du système de fermeture par du Parafilm).

Les tableaux 2-3 et 2-4 indiquent les éléments/oxydes analysés avec les incertitudes et limites de détermination associées, pour les analyses de solutions et de solides (respectivement). Pour les analyses de solide, les résultats comportent aussi la perte au feu.

Élément	Incertitude (%) en fonction de la concentration mesurée				L.D. (mg/L)
	>10 mg/L	>1 mg/L	>0,5 mg/L	>0,1 mg/L	
Si	2	5		10	0,020
Al	2	10			1,000
Fe		2	5	10	0,020
Mn		2	5	10	0,005
Mg		2	5	20	0,500
Ca		2	5	20	0,050
Na		5	10	10	0,050
K		2	5	10	0,500
Ti		2	5	10	0,005
P	2	5		10	0,050

Tableau 2-3 – Liste des éléments dosés par ICP-OES pour une analyse de solution, avec incertitudes et limites de détermination (L.D.) associées. L'incertitude moyenne inclut la reproductibilité et la précision de la mesure. Source : SARM.

Oxyde	Incertitude (%) en fonction de la concentration mesurée								L.D.* (%)
	>10%	>5%	>1%	>0,5%	>0,1%	>0,05%	>0,01%	>0,005%	
SiO ₂	<1%			<10%	**				0,5
Al ₂ O ₃	<1%			<10%		**			0,02
Fe ₂ O ₃			<2%		<5%	<15%	**		0,01
MnO			<1%		<5%		<10%	**	0,0005
MgO		<2%	<5%			<10%	**		0,02
CaO		<2%		<5%	<10%	**			0,035
Na ₂ O		<2%			<15%	**			0,03
K ₂ O		<2%		<5%	<10%	<15%	**		0,01
TiO ₂				<5%		<10%		**	0,001
P ₂ O ₅			<5%		<10%	**			0,05

Tableau 2-4 – Liste des oxydes dosés par ICP-OES pour une analyse de solide. *La limite de détermination (L.D.) est calculée comme étant six fois l'écart-type relatif sur 100 mesures de blancs de préparation. **L'incertitude sur la mesure est calculée pour 200 mg d'échantillon préparé. Elle devient importante (>25%) sur une plage concentration située entre la limite de détermination et la plus faible concentration pour laquelle un pourcentage d'erreur est indiqué. Calculs effectués pour cinq matériaux géochimiques de référence en analyse de routine sur une période de douze mois (n = 300 par matériau). Source : SARM.

Deuxième partie

Chapitre III

Le rôle des sulfures dans la formation des sulfates et des carbonates sur Mars

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'histoire primitive de Mars semble caractérisée par la succession de deux grandes séquences d'altération, la première principalement associée à des dépôts riches en argiles et la seconde à des dépôts riches en sulfates. Le mode de formation de ces derniers fait l'objet de nombreuses hypothèses contradictoires. Dans ce chapitre, nous allons explorer et tenter de vérifier expérimentalement un modèle initialement proposé par Burns [1987] (avant même les premières détections de minéraux hydratés sur Mars), dans lequel les sulfates martiens dérivent de l'altération combinée de sulfures de fer et de silicates. De nombreuses questions se posent en effet vis-à-vis de ce modèle. Par exemple, l'oxydation des sulfures est-elle efficace sous une atmosphère de dioxyde de carbone ? Les minéraux obtenus sont-ils comparables à ceux observés sur Mars ? La jarosite, notamment, qui nécessite des conditions très acides, peut-elle être formée de cette façon ?

Il est important de préciser ici que l'expérience, qui a duré quatre ans, a été préparée et menée à partir de septembre 2005 par Vincent Chevrier, Pierre-Étienne Mathé et Pierre Rochette, au CEREGE, à Aix-en-Provence. Puis, l'interruption de l'expérience (en septembre 2009), la récupération et l'analyse des échantillons ainsi que l'interprétation des résultats ont été effectuées dans le cadre de ma thèse, en étroite collaboration avec l'équipe du CEREGE. Par ailleurs, les résultats obtenus ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta* [Dehouck *et al.*, 2012], reportée en annexe. Ce chapitre en est essentiellement la traduction, bien que certains ajouts aient été faits, en particulier la comparaison des spectres VNIR expérimentaux avec ceux de mélanges de minéraux (section III.5.2.2.).

III.1. Introduction

Au cours des huit dernières années, les imageurs hyperspectraux orbitaux (*cf.* § II.1.5.) ont permis la découverte de sulfates hydratés dans différentes régions de Mars, dont Valles Marineris et Terra Meridiani [Bibring *et al.*, 2005 ; Gendrin *et al.*, 2005 ; Langevin *et al.*, 2005 ; Mangold *et al.*, 2008 ; Massé *et al.*, 2008 ; Murchie *et al.*, 2009 ; Roach *et al.*, 2010a] (*cf.* § I.2.1.3.5.). Dans cette dernière région, le *rover* Opportunity a mené une étude de terrain détaillée comprenant des analyses de roches [Christensen *et al.*, 2004 ; Clark *et al.*, 2005 ; Grotzinger *et al.*, 2005] (*cf.* § I.2.1.3.4.). En raison de l'enrichissement observé en minéraux sulfatés – dont des sulfates de calcium et de magnésium, ainsi que de la jarosite [Christensen *et al.*, 2004 ; Klingelhöfer *et al.*, 2004 ; McLennan *et al.*, 2005] – les unités rocheuses superficielles ont été informellement baptisées « formation Burns » en hommage à Roger Burns, qui avait prédit que des sulfates ferriques devaient exister sur Mars [Burns, 1987].

Toutefois, le modèle suggéré par Burns, qui implique l'altération de sulfures de fer [Burns, 1987 ; Burns et Fisher, 1990a ; 1990b], a été par la suite très peu exploré en tant que processus de formation de la paragenèse découverte dans Meridiani Planum [Zolotov et Shock, 2005]. Comme nous l'avons vu précédemment (*cf.* § I.2.1.3.4.), de nombreuses autres interprétations ont été proposées à la place : précipitation évaporitique [Squyres *et al.*, 2004b ; Grotzinger *et al.*, 2005] ; altération de basaltes par brouillard acide [Tosca *et al.*, 2004 ; Berger *et al.*, 2009] ; altération de cendres volcaniques par des vapeurs de fumeroles [McCullom et Hynek, 2005] ; altération de débris d'impacts [Knauth *et al.*, 2005] ; résidu de sublimation d'une calotte glaciaire [Niles et Michalski, 2009 ; Massé *et al.*, 2012]. Cependant, bien que ces modèles rendent compte de certaines caractéristiques des sédiments, ils manquent de vérification(s) expérimentale(s) ou n'expliquent pas comment maintenir le faible pH requis pour la précipitation de la jarosite.

Les imageurs hyperspectraux martiens ont aussi été utilisés pour rechercher des roches carbonatées, dont l'existence est attendue si une atmosphère riche en dioxyde de carbone a effectivement interagi avec des étendues d'eau superficielles dans la prime jeunesse de Mars (*cf.* § I.1.4.1.). Bien que les données orbitales n'aient pas mis en évidence d'unités riches en carbonates à grande échelle [Bibring *et al.*, 2005], plusieurs affleurements renfermant des carbonates de magnésium ont été découverts dans la région de Nili Fossae [Ehlmann *et al.*, 2008]. Plus récemment, d'autres détections de minéraux carbonatés ont aussi été reportées en différents lieux, dont les sites d'atterrissage du *rover* Spirit [Morris *et al.*, 2010] et du *lander* Phoenix [Boynton *et al.*, 2009] ainsi que les pics centraux de plusieurs cratères [Michalski et Niles, 2010 ; Wray *et al.*, 2011].

Les contextes chimiques requis pour la formation des sulfates de fer et des carbonates sont clairement incompatibles, car les conditions acides dans lesquelles précipitent les premiers empêchent l'apparition ou la préservation des seconds. Pourtant, les carbonates de Nili Fossae se sont probablement formés durant le Noachien supérieur ou l'Hespérien inférieur [Ehlmann *et al.*, 2008 ; Bishop *et al.*, 2011], une période qui aurait été dominée par des conditions climatiques acides induites par l'activité volcanique [Bibring *et al.*, 2006], inhibant la formation de carbonates [Fairén *et al.*, 2004 ; Bullock et Moore, 2007 ; Halevy *et al.*, 2007].

Certains auteurs ont suggéré que les carbonates de Nili Fossae pourraient dériver de processus hydrothermaux non représentatifs des conditions globales [e.g., Brown *et al.*, 2010] ; toutefois, dans ce cas, leur préservation après leur mise en place en de multiples lieux indique toujours que l'altération météorique acide n'a pas affecté l'ensemble de la planète [Ehlmann *et al.*, 2008]. Dans la présente étude, nous allons explorer l'hypothèse que la distribution des sulfates et des carbonates sur Mars ait été dictée non par des processus globaux, mais plutôt par des processus locaux ou régionaux, à savoir l'altération de roches basaltiques riches en sulfures de fer, comme le suggère le modèle originel de Burns.

III.2. Contexte : le soufre sur Mars et sur Terre

L'ensemble des jeux de données martiens – les analyses des météorites SNC (shergottites-nahklites-chassignites), les analyses orbitales et *in situ* du régolithe et des roches, ainsi que les modèles géochimiques – indiquent que la composition globale de Mars est enrichie en soufre par rapport à celle de la Terre [voir la revue de King et McLennan, 2010]. Pour cette raison, le cycle du soufre est un élément-clé pour comprendre les conditions environnementales passées à la surface de Mars. En particulier, les dépôts riches en sulfates découverts en premier lieu grâce aux données orbitales représentent une opportunité unique d'étudier les conséquences de l'enrichissement en soufre de la croûte martienne.

L'extraction de quantités significatives de soufre à partir du manteau par des magmas chauds et riches en fer – comparables aux magmas komatiitiques terrestres – est attendue sur Mars primitive sur la base de données expérimentales et de calculs thermodynamiques [Burns et Fisher, 1990b ; Gaillard et Scaillet, 2009 ; Righter *et al.*, 2009]. Ceci a conduit plusieurs auteurs à proposer que les dépôts riches en sulfates aient été formés par l'altération de roches primaires basaltiques par des fluides météoriques riches en acide sulfurique (H₂SO₄) [Tosca *et al.*, 2004 ; Golden *et al.*, 2005 ; McCollom et Hynek, 2005 ; Bibring *et al.*, 2006]. Ce processus aurait été déclenché par d'importantes émissions de dioxyde de soufre (SO₂) par l'activité volcanique et aurait constitué le mode d'altération dominant durant toute une ère, appelée « Théïkien » par Bibring *et al.* [2006] (*cf.* § I.2.1.3.5.).

Cependant, la balance entre les formes oxydée – dioxyde de soufre (SO₂) – et réduites – sulfure d'hydrogène (H₂S), sulfures – du soufre magmatique n'est pas clairement établie pour les magmas martiens, en raison des incertitudes sur certains paramètres-clés comme la composition chimique, la pression, la température, la fugacité de l'oxygène ou le contenu en eau [Carroll et Rutherford, 1985 ; Gaillard et Scaillet, 2009]. Des indices sont donnés par l'étude des météorites SNC, qui contiennent jusqu'à ~0,2% (en poids) de soufre [Meyer, 2008]. En particulier, les assemblages minéralogiques incluant des sulfures [Rochette *et al.*, 2001 ; Weiss *et al.*, 2002 ; Lorand *et al.*, 2005] et les faibles valeurs de fugacité de l'oxygène [Herd *et al.*, 2002 ; Peslier *et al.*, 2010] trouvés dans ces roches suggèrent que les magmas dominés par le dioxyde de soufre ont dû être rares sur Mars [de Moor *et al.*, 2011]. En outre, il a aussi été proposé que la pyrrhotite monoclinique (Fe_{1-x}S ; avec $x = 0$ à 0,02) pourrait être un important minéral magnétique de la croûte martienne et expliquer les anomalies magnétiques observées dans l'hémisphère sud de la planète [Rochette *et al.*, 2001 ; 2003] (*cf.* § I.2.1.3.3.). Par conséquent, il semble plausible que les sulfures puissent être (avec le sulfure

d'hydrogène) la forme dominante sous laquelle le soufre a atteint la surface ou la proche-surface de Mars.

Sur Terre, en raison du plus faible contenu en soufre du manteau et des conditions différentes dans lesquelles les magmas naissent et évoluent, les roches ignées riches en soufre ne sont pas courantes. Il est donc difficile d'établir des analogies directes avec Mars. Néanmoins, il existe des dépôts riches en sulfures de fer d'origine hydrothermale. Ces dépôts sont bien connus et étudiés car ils contiennent des métaux d'intérêt économique, tels que le nickel, le cuivre, le zinc, etc. Ils sont connus pour être facilement oxydés et générer de l'acidité dès lors qu'ils sont exposés aux conditions de proche-surface par des activités minières ou d'excavation [*e.g.*, Nordstrom et Alpers, 1999 ; Moncur *et al.*, 2009]. Les minéraux secondaires produits par les eaux qui en dérivent sont aussi très étudiés et consistent principalement en diverses variétés de sulfates et d'(oxy)hydroxydes de fer [*e.g.*, Bladh, 1982 ; Nordstrom et Alpers, 1999]. Certains exemples de ces dépôts, tels que ceux du bassin du Río Tinto dans le sud-ouest de l'Espagne (*cf.* § A.4.3.), ont déjà été proposés comme analogues terrestres de la formation Burns de Meridiani Planum [Fernández-Remolar *et al.*, 2005]. Par conséquent, l'altération de sulfures pourrait être un processus pertinent pour expliquer la minéralogie « théiikienne », mais il doit d'abord être démontré que des réactions similaires peuvent se produire en conditions martiennes, et notamment en quasi-absence de dioxygène atmosphérique.

III.3. Approche et méthodes

III.3.1. Matériel de départ

III.3.1.1. Description

Ont été sélectionnés comme matériel de départ plusieurs minéraux basaltiques précédemment observés sur Mars [*e.g.*, Chevrier et Mathé, 2007] et dans les météorites SNC [Papike *et al.*, 2009] : olivine (deux différentes, « O11 » et « O12 »), clinopyroxène (« CPx ») et orthopyroxène (« OPx »). Les deux olivines sont riches en magnésium, avec une composition de forstérite ~90 (Fo₋₉₀), vérifiée par analyse EDX au microscope électronique à balayage (*cf.* § II.3.2.3.). « O11 » a été extraite d'une dunite du Massif Central (France) et contient environ 8% d'orthopyroxène. « O12 » consistait initialement en des monocristaux provenant du Pakistan ; elle est pratiquement pure. Le clinopyroxène « CPx » est du diopside provenant du Vésuve (Italie), avec une formule moyenne de Ca_{0,9}Mg_{1,0}Fe_{0,1}(Si_{1,9}Al_{0,1})O₆, déterminée par MEB-EDX. L'orthopyroxène « OPx » est de l'enstatite provenant de Ronda (Espagne), avec une formule moyenne de Ca_{0,1}Mg_{1,8}Fe_{0,3}Si_{1,9}O₆ ; y est associée une faible quantité d'amphibole (environ 5%). Les compositions chimiques précises sont présentées dans le tableau 3-1.

Pour le sulfure de fer, a été choisie une pyrrhotite hexagonale naturelle (« HPO »), de formule Fe_{0,9}S, provenant de la mine de Ducktown (Tennessee, États-Unis) [Carpenter, 1974]. À noter que ce matériel avait déjà été utilisé pour des études similaires [Chevrier *et al.*, 2004 ; 2006]. La pyrrhotite est connue pour être abondante dans certaines météorites SNC [Rochette

et al., 2001 ; Lorand *et al.*, 2005] et est supposée présente dans des dépôts de proche-surface sur Mars [Burns et Fisher, 1990b ; Rochette *et al.*, 2003]. Elle est aussi le sulfure le plus aisément oxydé en conditions terrestres [Moncur *et al.*, 2009], ce qui pourrait être un avantage pour mettre en évidence de lents processus d'altération. Les impuretés associées à l'échantillon « HPO » sont : de la chalcopirite (~2%), de l'amphibole (~2-5%), du mica (~2%) et du talc (~1%)¹. Ces impuretés expliquent les détections mineures de silicium, de calcium et de magnésium dans l'analyse chimique (Tab. 3-1).

Oxyde	O11	O12	CPx	OPx	HPo
SiO ₂	42,81	40,58	52,08	55,52	3,63
Al ₂ O ₃	0,41	<L.D.	2,98	1,09	0,24
FeO	8,75	9,22	3,69	9,99	-
MnO	0,12	0,15	0,09	0,18	0,17
MgO	47,46	49,80	16,06	31,97	1,33
CaO	0,42	0,06	23,99	0,85	1,28
Na ₂ O	<L.D.	<L.D.	0,51	<L.D.	0,01
K ₂ O	<L.D.	<L.D.	0,43	<L.D.	0,06
TiO ₂	0,01	0,00	0,36	0,09	<L.D.
P ₂ O ₅	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,05	0,01
Perte au feu	0,00	0,05	0,58	0,10	-
CO ₂	-	-	-	-	0,72
S	-	-	-	-	35,56
Fe	-	-	-	-	54,07
Ni	-	-	-	-	<L.D.
Cu	-	-	-	-	0,83
Zn	-	-	-	-	0,16
Total	99,98	99,86	100,77	99,84	98,07

Tableau 3-1 – Composition chimique des minéraux naturels utilisés comme matériel de départ pour l'expérience, en pourcentages de poids d'oxydes. L.D. : limite de détermination (*cf.* § II.4.2.2.).

III.3.1.2. Préparation

Tous les minéraux ont été broyés manuellement dans un mortier d'agate et tamisés afin d'obtenir une taille de grain inférieure à 63 µm. Les poudres ont ensuite été lavées à l'aide d'une solution diluée d'acide chlorhydrique (HCl). Les poudres de silicates ont aussi été nettoyées par la méthode CBD (citrate-bicarbonate-dithionite), dans le but d'éliminer tout (oxy)hydroxyde de fer possiblement présent initialement [Mehra et Jackson, 1960]. La méthode CBD n'a en revanche pas été appliquée à la poudre de pyrrhotite car celle-ci contient naturellement du fer ferrique. Les poudres ont finalement été rincées à l'eau déionisée, puis centrifugées et séchées à 50°C.

¹ Phases identifiées et quantifiées par diffraction des rayons X.

Des échantillons de trois grammes ont alors été préparés comme suit : deux de chaque silicate seul (« O11 », « O12 », « CPx » et « OPx ») et deux mélanges de chaque silicate – hormis « O12 », dont la quantité disponible était trop faible – en proportions égales avec de la pyrrhotite (« O11-HPo », « CPx-HPo » et « OPx-HPo »). Cette forte concentration de sulfure (50% en poids) n'avait pas pour but d'être réaliste, mais d'accentuer les processus d'altération et ainsi de faciliter l'analyse des phases secondaires, compte tenu des incertitudes sur les vitesses de réaction sous atmosphère de dioxyde de carbone. Les échantillons ont ensuite été étalés dans de petites coupelles en verre en attendant le lancement de l'expérience.

III.3.2. Protocoles expérimentaux

Le dispositif expérimental, similaire à celui déjà employé par *Chevrier et al.* [2004 ; 2006], est décrit par la *figure 3-1*. Il consiste en deux dessiccateurs à vide équipés d'entrées et sorties pour les gaz, permettant de pomper et de remplacer l'atmosphère interne. Ceci a été utilisé pour créer dans chaque dessiccateur une atmosphère dominée par le dioxyde de carbone et humide, dans laquelle des échantillons solides peuvent être altérés sans contact direct avec le liquide. Dans ces conditions, l'altération requiert donc la condensation de films d'eau sur les grains et il en résulte de faibles rapports fluide/roche. Les différentes étapes du protocole sont détaillées dans le paragraphe suivant.

Tout d'abord, la partie basse des dessiccateurs a été remplie avec un litre d'eau déionisée pour le premier et avec un litre d'une solution contenant environ 33% de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour le second. Ensuite, les échantillons (silicates seuls et mélanges silicate/sulfure) ont été disposés au-dessus du liquide : un exemplaire a été placé dans le dessiccateur sans H_2O_2 et l'autre dans le dessiccateur avec H_2O_2 (les suffixes « H_2O » et « H_2O_2 », respectivement, ont été ajoutés au nom de chaque échantillon pour distinguer les deux exemplaires). Enfin, les dessiccateurs ont été fermés et leur atmosphère interne purgée et remplacée par du dioxyde de carbone. Cette étape a été effectuée deux fois afin d'obtenir une

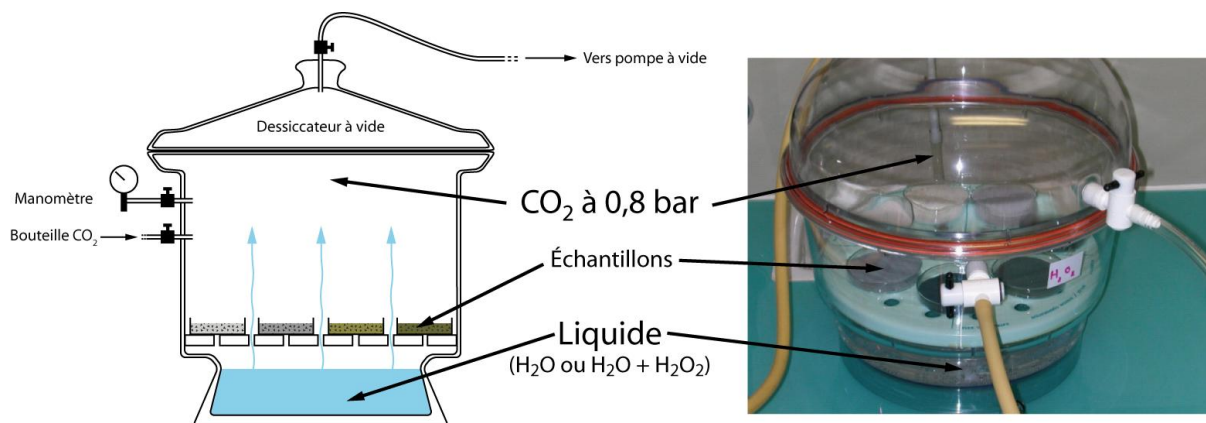


Figure 3-1 – Schéma et photographie de l'un des dessiccateurs à vide utilisé dans l'expérience (par souci de clarté, l'agencement des entrées/sorties est légèrement modifié sur le schéma). Les échantillons solides ont été disposés dans de petites coupelles en verre sur le support blanc au milieu du dessiccateur et la phase liquide (eau seule ou eau et peroxyde d'hydrogène) a été placée en dessous. Les vannes au niveau des entrées/sorties sont restées fermées lorsque celles-ci n'étaient pas utilisées. Le dessiccateur mesure environ 30 cm de haut et 25 cm de diamètre ; son volume interne est de 15 litres. Le dispositif expérimental complet comprenait deux dessiccateurs (voir texte).

atmosphère initiale composée à plus de 99% de dioxyde de carbone. La pression interne a été fixée légèrement en dessous de la pression atmosphérique (0,8 bar) afin d'assurer un serrage efficace des joints des dessiccateurs et d'empêcher ainsi toute ouverture accidentelle. Après ces opérations initiales, le dispositif expérimental a été laissé à température ambiante (environ 15 à 20°C), permettant l'évaporation de la phase liquide pour atteindre la saturation en vapeur d'eau ou en vapeur d'eau et de peroxyde d'hydrogène. L'expérience a duré quatre ans, de septembre 2005 à septembre 2009.

Puisque la composition de l'atmosphère est un paramètre-clé contrôlant les chemins réactionnels, il était important de la maintenir tout au long de l'expérience. Deux sources de contamination potentielles existaient : premièrement, l'air de la pièce autour du dispositif et, deuxièmement, les gaz dissous dans l'eau versée dans la partie basse des dessiccateurs. Concernant le premier point, bien que l'équipement disponible ne permettait pas d'échantillonner directement les atmosphères internes, les expériences précédentes réalisées avec le même dispositif par *Chevrier et al.* [2004 ; 2006] ont montré que les dessiccateurs étaient effectivement hermétiques sur des durées de l'ordre de l'année. Ceci a de nouveau été vérifié ici en contrôlant régulièrement la pression interne des dessiccateurs à l'aide d'un manomètre. Compte tenu de la plus grande durée de cette expérience par rapport aux précédentes, il a aussi été décidé de remplacer l'atmosphère interne tous les six mois environ afin d'anticiper toute contamination. Concernant le second point, *Chevrier et al.* [2004 ; 2006] ont montré que le dioxygène initialement dissous dans l'eau était en quantité pratiquement négligeable comparée à la masse totale des échantillons, et ce d'autant plus que le pompage initial élimine en grande partie les gaz dissous. De plus, les dessiccateurs n'ont cette fois pas été ouverts de toute l'expérience – aucun échantillonnage intermédiaire n'a été effectué – afin d'éviter le rééquilibrage de l'eau avec l'air de la pièce ou toute autre perturbation.

À la fin de l'expérience, les dessiccateurs ont été ouverts et tous les échantillons ont été séchés à l'étuve durant une nuit entière afin de stopper complètement les réactions d'altération avant le début des analyses.

III.3.3. Choix et hypothèses de départ

L'observation de morphologies associées à l'écoulement de l'eau – réseaux de vallées, chenaux de débâcle, deltas, terrasses [*e.g.*, *Ori et al.*, 2000 ; *Carr et Head*, 2010] (*cf.* § I.2.1.3.1.) – et les nombreuses détections de minéraux hydratés [*Bibring et al.*, 2006 ; *Murchie et al.*, 2009] sur Mars suggèrent l'existence d'une atmosphère plus chaude et plus humide durant les ères noachienne et hespérienne. Si cette atmosphère primitive était dominée par le dioxyde de carbone comme l'actuelle, alors la pression atmosphérique devait être supérieure pour permettre la stabilité de l'eau liquide [*Pollack et al.*, 1987 ; *Phillips et al.*, 2001]. De combien exactement était cette pression reste un sujet débattu, de même que la nécessité d'autres gaz – tels que le dioxyde de soufre ou le méthane [*Halevy et al.*, 2007 ; *Johnson et al.*, 2009] – ou d'autres facteurs – tels que les impacts météoritiques ou le volcanisme [*Carr et Head*, 2010 ; et références incluses]. Ici, il a été décidé de ne pas utiliser de dioxyde de soufre pour éviter la confusion dans les résultats entre le soufre provenant du dioxyde de soufre et celui provenant du sulfure de fer. L'effet de ce gaz sur l'altération sera exploré dans une étude à venir,

préparée par Vincent Chevrier. Le méthane n'a quant à lui pas été utilisé pour des raisons de sécurité. Par ailleurs, les pressions proches de la valeur ambiante sont courantes dans les simulations expérimentales des processus d'altération sur Mars [e.g., Bullock *et al.*, 2004 ; Schröder *et al.*, 2004] et, dans le cas présent, l'utilisation de dessiccateurs à vide a l'avantage de permettre de fixer la pression à une valeur légèrement plus basse, probablement plus réaliste.

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est justifiée par sa récente détection dans l'atmosphère martienne [Clancy *et al.*, 2004 ; Encrenaz *et al.*, 2004], où il est produit par la photochimie de l'eau [les réactions mises en jeu sont détaillées par Bates et Nicolet, 1950]. Cette molécule est aussi supposée responsable des propriétés oxydantes du régolithe analysé par les atterrisseurs Viking [Bullock *et al.*, 1994 ; Zent, 1998 ; Yen *et al.*, 2000 ; Hurowitz *et al.*, 2007] (cf. § I.2.1.3.2.). En raison de l'absence de couche d'ozone sur Mars, elle a pu être produite *via* les mêmes réactions et en plus grande quantité par le passé, si l'atmosphère primitive de Mars était effectivement enrichie en eau. Ainsi, le peroxyde d'hydrogène pourrait avoir joué un rôle non négligeable dans les processus d'altération. Néanmoins, même dans des conditions favorables, une proportion volumique de 33% de H₂O₂ reste irréaliste [Liang *et al.*, 2006] : l'objectif ici était principalement d'accentuer son effet potentiel.

Le peroxyde d'hydrogène est connu pour se dissocier spontanément en eau et en dioxygène, mais ce processus a été limité dans l'expérience par le fait qu'elle a été menée à basse température et dans l'obscurité. Même si du dioxygène a probablement été formé de cette manière, il a été considéré que ce ne serait pas un problème pour l'interprétation des résultats étant donné que la coexistence des deux espèces est inévitable en conditions naturelles et que cela ne modifie pas l'état redox global du système. La quantité initiale de peroxyde d'hydrogène liquide versée dans les dessiccateurs avait aussi pour but d'assurer que la substance reste disponible sous sa forme vapeur jusqu'à la fin de l'expérience. L'utilisation d'une atmosphère très oxydante (avec H₂O₂) et d'une seconde très *peu* oxydante (sans H₂O₂) a permis de comparer l'efficacité de l'altération des sulfures sous différentes conditions martiennes envisageables.

III.3.4. Méthodes analytiques

La minéralogie des échantillons a été caractérisée avant et après expérience par diffraction des rayons X, en utilisant le diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD décrit en section II.2.4.1. Les mesures ont été effectuées entre $2\theta = 4^\circ$ et 78° , avec un pas de $0,033^\circ$. Le temps de comptage par pas a été réglé sur 3 s (temps d'acquisition total : ~2 h), hormis pour les trois mélanges silicate/sulfure altérés dans l'atmosphère sans H₂O₂, pour lesquels le temps de comptage par pas a été réglé sur 22 s (temps d'acquisition total : ~14 h). Les phases minérales ont été identifiées à l'aide du logiciel Diffrac^{plus} EVA et de la base de données PDF 2 de l'ICDD (cf. § II.2.3.1.). Lorsque cela était nécessaire, les échantillons altérés ont été doucement re-broyés dans un mortier d'agate avant d'être analysés, ceci pour éliminer la fine croûte formée par les phases secondaires et ainsi assurer l'homogénéité de l'échantillon (à la fois en composition et en taille de grain) tout en limitant les orientations préférentielles (cf. § II.2.3.2.2.). Des analyses semi-quantitatives ont été réalisées par la méthode RIR, à l'aide du logiciel Diffrac^{plus} EVA (cf. § II.2.3.3.). Compte tenu de la complexité des échantillons, liée

aux nombreuses phases présentes et au fait que l'olivine et les pyroxènes sont des solutions solides, seules les phases secondaires bien cristallisées (à savoir le soufre et les sulfates) ont fait l'objet de quantifications précises et une erreur relative de 20% a été utilisée.

Les spectres visible et proche-infrarouge des échantillons ont été acquis à l'aide des deux instruments du LPGN : le Thermo-Nicolet 5700 FTIR (gamme : 1 à 5 μm ; cf. § II.1.4.1.) et l'ASD FieldSpec (gamme : 0,35 à 2,50 μm ; cf. § II.1.4.2.). Enfin, des observations et des analyses chimiques ont été réalisées au moyen du microscope électronique à balayage Jeol 5800 LV décrit en section II.3.3.1.

III.4. Résultats

III.4.1. Minéralogie des échantillons altérés

Le tableau 3-2 et la figure 3-2 résument les phases initiales et secondaires détectées par DRX dans les échantillons de silicates seuls et dans les mélanges silicate/sulfure à la fin de l'expérience. Le tableau 3-2 introduit une distinction entre les phases mineures, intermédiaires et majeures. Des exemples de diffractogrammes sont présentés dans la figure 3-3 et la série complète peut être consultée en figure S1².

III.4.1.1. Silicates seuls

III.4.1.1.1. Olivine

Les diffractogrammes des échantillons altérés « O11-H₂O », « O11-H₂O₂ », « O12-H₂O » et « O12-H₂O₂ » sont très similaires à ceux des échantillons de départ « O11 » et « O12 » (Fig. 3-3 et S1), ce qui indique une altération très limitée à la fois dans l'atmosphère contenant de l'eau seule et dans celle contenant de l'eau et du peroxyde d'hydrogène. Les principaux pics sont attribués aux minéraux initiaux, la forstérite et l'orthopyroxène. En plus de ceux-ci, deux faibles pics apparaissent à $2\theta = 15,8^\circ$ et $39,9^\circ$ dans les échantillons « O11-H₂O₂ », « O12-H₂O » et « O12-H₂O₂ », ce qui révèle la présence d'un carbonate de magnésium nouvellement formé, la nesquéhonite $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La quantité estimée de nesquéhonite dans les trois échantillons est faible (<5% en volume). En raison de cette faible quantité, le minéral n'a pas été observé en MEB.

III.4.1.1.2. Clinopyroxène

Tous les pics de diffraction observés pour les échantillons « CPx-H₂O » et « CPx-H₂O₂ » sont attribués au diopside initial. Aucune phase secondaire n'a été trouvée non plus par microscopie électronique.

² Les figures numérotées S1 et S2 font partie du supplément électronique de l'article publié dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* [Dehouck *et al.*, 2012], reporté en annexe C.

Sans sulfure	O11		O12		CPx		OPx	
	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂
Olivine	+++	+++	+++	+++				
Clinopyroxène					+++	+++		
Orthopyroxène	++	++					+++	+++
Amphibole							+	+
<i>Nesquehonite</i>		+	+	+				
Avec sulfure	O11-HPo		O12-HPo*		CPx-HPo		OPx-HPo	
	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂
Olivine	+++	+++						
Clinopyroxène					+++	+++		
Orthopyroxène	+	+					+++	+++
Amphibole	+	+			++	++	+	+
Talc + mica	+				+		+	+
Pyrrhotite	+	+			+	+	++	+
<i>Soufre natif</i>	++	++			++	++	++	++
<i>Gypse</i>	++	++			++	++	++	++
<i>Hexahydrate</i>	++	++			+	+	+	+
<i>Jarosite</i>					+	++		++
<i>Goethite</i>	++	++			++	++	++	++
<i>Hématite</i>		++						

Tableau 3-2 – Résumé des phases initiales et secondaires observées après quatre ans d'altération, basé sur les analyses semi-quantitatives en diffraction des rayons X (cf. § II.2.3.3.). Une distinction est établie entre les phases mineures (<5% en volume ; « + »), intermédiaires (« ++ ») et majeures (>30% en volume ; « +++ »). Les phases néoformées sont indiquées en italique. Se référer au texte pour les noms des échantillons. H₂O : atmosphère à vapeur d'eau ; H₂O₂ : atmosphère à vapeur d'eau et de peroxyde d'hydrogène. *En raison d'une quantité limitée d'olivine « O12 » disponible, il n'a pas été possible de préparer le mélange correspondant avec la pyrrhotite.

III.4.1.1.3. Orthopyroxène

Tous les pics de diffraction observés pour les échantillons « OPx-H₂O » et « OPx-H₂O₂ » sont attribués à l'enstatite et à l'amphibole initiales. Aucune phase secondaire n'a été trouvée non plus par microscopie électronique.

III.4.1.2. Mélanges silicate/sulfure

III.4.1.2.1. Olivine/pyrrhotite

Les données de DRX des échantillons altérés « O11-HPo-H₂O » et « O11-HPo-H₂O₂ » montrent une importante diversité minéralogique. La forstérite et l'orthopyroxène initiaux

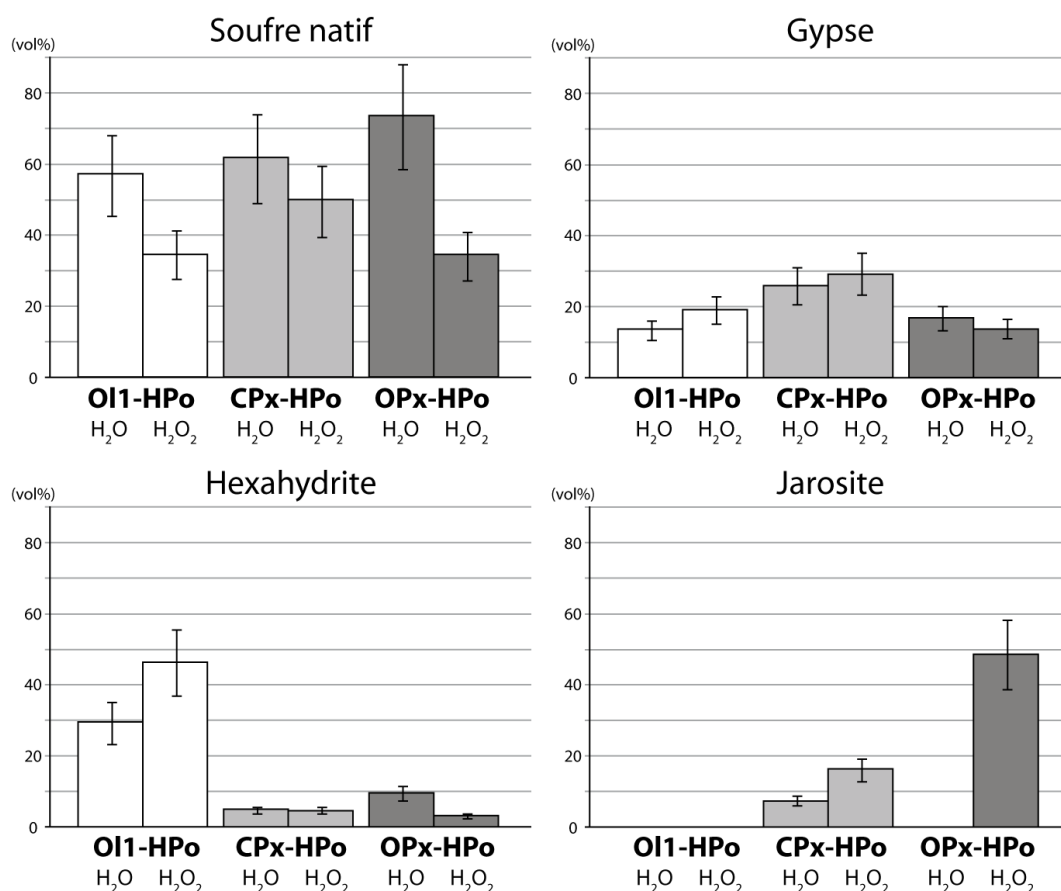


Figure 3-2 – Abondances relatives des phases secondaires contenant du soufre dans les mélanges silicate/sulfure altérés, d’après les données de DRX. Les valeurs sont normalisées à 100% pour chaque échantillon. Les barres d’erreur sont de 20% en relatif. Plusieurs tendances claires sont observées : relativement aux sulfates, le soufre natif est toujours moins abondant dans les échantillons altérés sous l’atmosphère contenant de l’eau *et* du peroxyde d’hydrogène ; l’hexahydrate est prédominante dans les mélanges olivine/pyrrhotite mais mineure dans les mélanges pyroxène/pyrrhotite ; le gypse ne montre pas une telle différence, mais il est tout de même légèrement plus abondant les mélanges clinopyroxène/pyrrhotite ; la jarosite n’est présente que dans des mélanges pyroxène/pyrrhotite. La goéthite et l’hématite n’ont pas été incluses dans ces diagrammes car la méthode RIR tend à sous-estimer leur abondance en raison de leur pics de diffraction larges (cf. § II.2.3.3.).

sont détectés. La pyrrhotite est également identifiée, mais sa quantité estimée est très faible (<5% en volume) en comparaison de sa proportion initiale (50% en poids). Un pic localisé à $2\theta = 11,0^\circ$ indique la présence mineure de talc dans l’échantillon « O11-HPo-H₂O », mais ce même pic est absent pour l’échantillon « O11-HPo-H₂O₂ ». Deux autres pics à $2\theta = 11,4^\circ$ et $12,2^\circ$ indiquent que l’amphibole a persisté dans les deux types d’atmosphère. La chalcopryrite et le mica, les deux autres impuretés associées à la pyrrhotite de départ, ne sont plus détectées après altération.

Les phases secondaires identifiées sont le soufre natif S⁰, l’hexahydrate MgSO₄·6H₂O, le gypse CaSO₄·2H₂O et la goéthite Fe³⁺O(OH). L’hématite Fe³⁺₂O₃ est aussi détectée dans l’échantillon « O11-HPo-H₂O₂ », en se basant sur le pic situé à $2\theta = 28,1^\circ$.

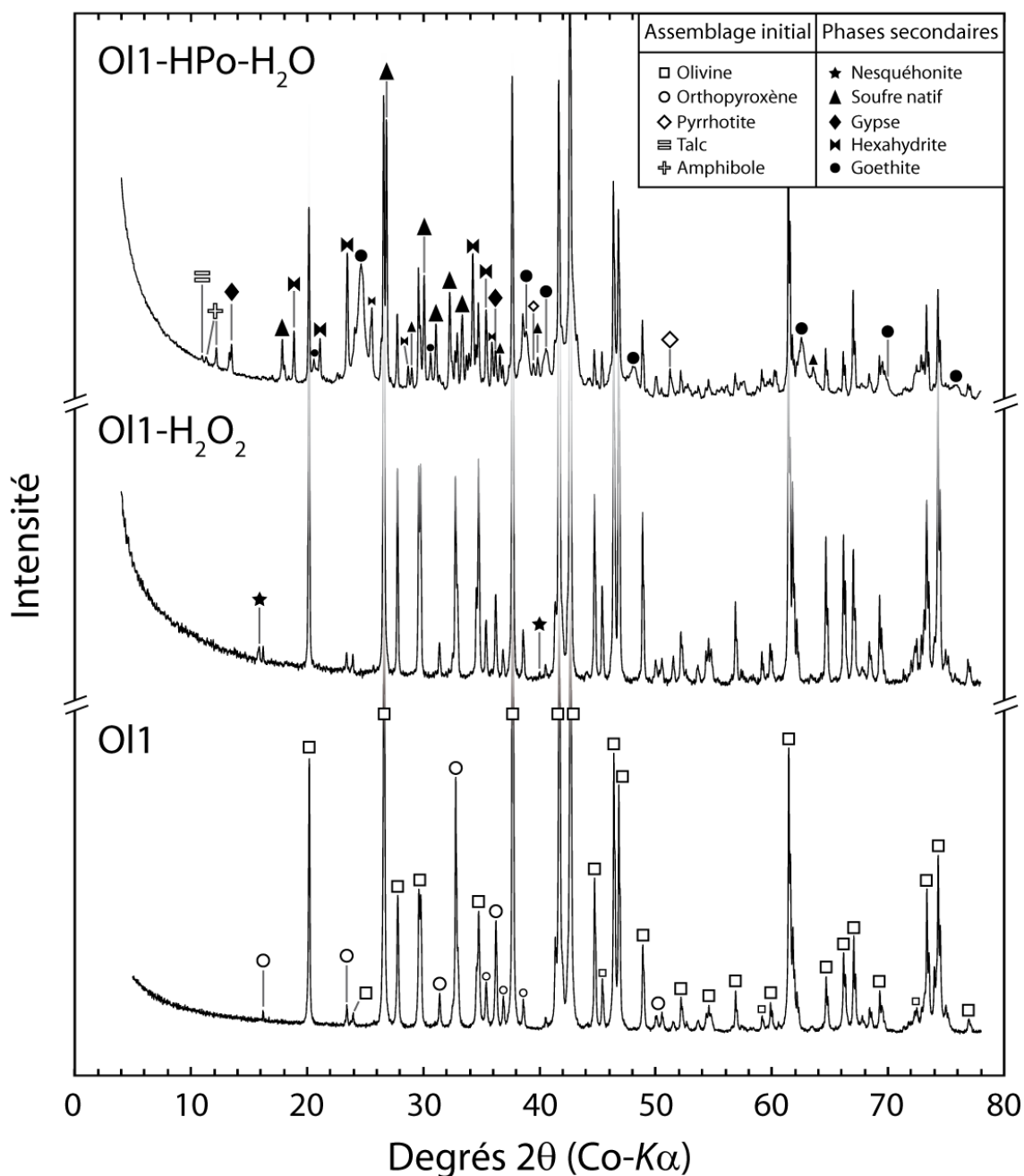


Figure 3-3 – Diffractogrammes des échantillons « OI1-HPo-H₂O » (en haut) et « OI1-H₂O₂ » (au milieu). Celui de l'échantillon « OI1 » avant altération est présenté pour comparaison (en bas). Les symboles pleins et vides indiquent respectivement les minéraux initiaux et secondaires.

Les observations en MEB ont révélé la présence de cristaux d'olivine partiellement dissous (Fig. S2), ainsi que de pyrrhotite non altérée. L'hexahydrite a été trouvée sous forme d'agrégats mal cristallisés, organisés en colonnes ou en forme de « chou-fleur » (Fig. S2) et montrant parfois des fentes de dessiccation probablement dues au vide régnant à l'intérieur de l'instrument. Enfin, les cristaux de gypse varient en taille de plusieurs micromètres à plusieurs dizaines de micromètres.

III.4.1.2.2. Clinopyroxène/pyrrhotite

Comme pour les mélanges olivine/pyrrhotite, les diffractogrammes des échantillons « CPx-HPo-H₂O » et « CPx-HPo-H₂O₂ » montrent des pics de nombreux minéraux, dont le silicate initial (ici, le diopside). La pyrrhotite et l'amphibole associée sont détectées en faibles quantités (<5% en volume). Le talc est à nouveau présent dans l'atmosphère contenant de l'eau seule et absent dans celle contenant de l'eau et du peroxyde d'hydrogène. Le mica est identifié par le pic à $2\theta = 7,2^\circ$ dans les deux atmosphères.

En plus du soufre natif, du gypse, de l'hexahydrate et de la goéthite là aussi détectés, de la jarosite néoformée est identifiée dans les deux échantillons par les pics de diffraction situés à $2\theta = 17,4^\circ$, $20,2^\circ$, $28,3^\circ$, $30,2^\circ$ et $30,7^\circ$. En revanche, l'hématite n'est cette fois pas détectée. Il est à noter que, contrairement aux mélanges olivine/pyrrhotite, l'hexahydrate est seulement mineure ici (Tab. 3-2).

Les observations en MEB ont mis en évidence la présence de cristaux automorphes de gypse mesurant plusieurs dizaines de micromètres dans l'échantillon « CPx-HPo-H₂O » (Fig. 3-4A), mais seulement plusieurs micromètres dans « CPx-HPo-H₂O₂ ». La jarosite a été trouvée sous forme de cristaux hexagonaux mesurant plusieurs micromètres, isolés ou agrégés (Fig. 3-4B et S2). La goéthite apparaît sous la forme de petits cristaux (<0,5 μm) couvrant les autres minéraux ou agrégés en « boules » de plusieurs micromètres (Fig. 3-4C).

III.4.1.2.3. Orthopyroxène/pyrrhotite

Les diffractogrammes des mélanges altérés orthopyroxène/pyrrhotite montrent des pics attribués à l'enstatite et à l'amphibole initiales. La pyrrhotite est détectée pour les deux types d'atmosphère, mais en plus grande quantité dans celle contenant de l'eau seule (Tab. 3-2) par rapport aux autres mélanges silicate/sulfure. Le pic attribué au talc à $2\theta = 11,0^\circ$ est identifié pour les deux atmosphères. Celui attribué au mica à $2\theta = 7,2^\circ$ est présent seulement dans l'échantillon « OPx-HPo-H₂O ».

Le soufre natif, le gypse, l'hexahydrate et la goéthite sont à nouveau trouvés dans les deux échantillons. « OPx-HPo-H₂O₂ » contient en plus une quantité significative de jarosite (Tab. 3-2). Comme pour les mélanges clinopyroxène/pyrrhotite, mais contrairement à ceux avec l'olivine, l'hexahydrate n'est que mineure.

Les observations en MEB ont révélé la présence de cristaux automorphes de gypse mesurant plusieurs dizaines de micromètres (Fig. S2). De l'enstatite, de l'amphibole et de la pyrrhotite non altérées ont aussi été trouvées, en particulier dans « OPx-HPo-H₂O ».

III.4.1.1. Synthèse

Malgré les quatre années qu'a duré l'expérience, les échantillons sans sulfure n'ont subi qu'une altération mineure. Les deux pyroxènes, en particulier, semblent parfaitement intacts dans les données de DRX. La seule phase secondaire trouvée est un carbonate de magnésium, la nesquehonite $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, détectée en faibles quantités (<5% en volume) dans trois échantillons d'olivine.

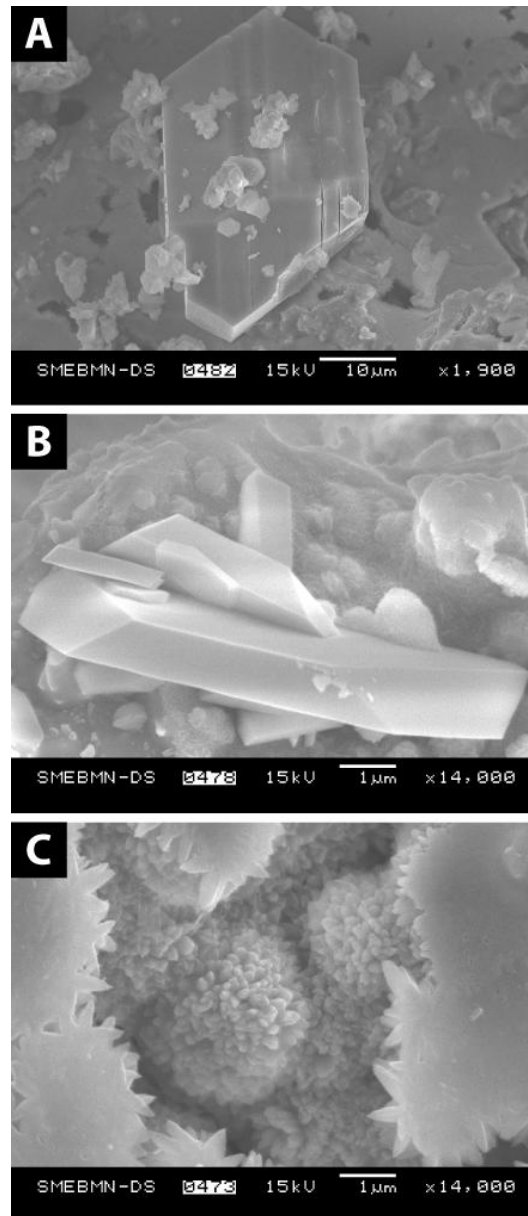


Figure 3-4 – Micrographies en électrons secondaires de cristaux de gypse (A), jarosite (B) et goethite (C) produits durant l’altération de l’échantillon « CPx-HPo-H₂O ».

Au contraire, les mélanges avec la pyrrhotite montrent une altération poussée : tous les échantillons ont produit plusieurs phases secondaires, dont le soufre natif, des sulfates hydratés et des (oxy)hydroxydes de fer. Aucun carbonate n’a été formé ici. Le soufre natif S⁰ est apparu dans tous les mélanges, tout comme le gypse CaSO₄·2H₂O et l’hexahydrate MgSO₄·6H₂O. La quantité de cette dernière est fortement corrélée avec la chimie du silicate initial : elle est seulement mineure dans les échantillons de pyroxène, mais abondante dans les ceux d’olivine (Tab. 3-2 et Fig. 3-2), qui ont la plus grande concentration en magnésium (Tab. 3-1). Bien que cela soit moins net, le gypse est aussi légèrement plus abondant dans les mélanges clinopyroxène/pyrrhotite (Fig. 3-2), qui sont les plus riches en calcium (Tab. 3-1). La jarosite (K,Na,H₃O)Fe³⁺₃(SO₄)₂(OH)₆ est observée dans trois échantillons de pyroxène mais dans aucun d’olivine. La goethite Fe³⁺O(OH) est présente dans tous les mélanges et l’hématite Fe³⁺₂O₃ dans un seul (« O11-HPo-H₂O₂ »).

Un diagramme des abondances relatives des phases secondaires soufrées (Fig. 3-2) montre que pour chaque type de mélange silicate/sulfure, le soufre natif est toujours moins abondant par rapport aux sulfates dans l'atmosphère contenant de l'eau et du peroxyde d'hydrogène que dans celle contenant uniquement de l'eau : l'atmosphère « H₂O₂ » favorise donc la formation de sulfates aux dépens du soufre natif.

La pyrrhotite est identifiée dans tous les mélanges altérés, mais les quantités finales sont très faibles (typiquement <5% en volume) en comparaison de celle de départ. La seule exception est l'échantillon « OPx-HPo-H₂O », où environ 20% de pyrrhotite en volume était toujours présente à la fin de l'expérience. La raison de cette différence n'est pas totalement comprise, mais pourrait être due à une différence de taille de grain liée au broyage manuel.

Enfin, il est important de rappeler que la diffraction des rayons X est essentiellement dédiée à la détection de phases cristallisées. Des phases amorphes comme la silice ou le verre produisent de larges « bosses » au lieu de multiples pics bien définis [Cullity, 1956] et sont donc plus difficiles à mettre en évidence, en particulier au sein d'assemblages complexes tels que ceux étudiés ici. Il en résulte que la possibilité pour que des phases amorphes soient présentes en faibles quantités dans les échantillons altérés ne peut pas être totalement écartée par cette méthode, comme nous le discuterons plus loin. Cependant, dans la majorité des cas, les phases secondaires étaient suffisamment abondantes et bien cristallisées pour être aisément reconnaissables en microscopie électronique à balayage (Fig. 3-4 et S2).

III.4.2. Spectrométrie visible et proche-infrarouge

Les spectres visible et proche-infrarouge des échantillons initiaux et finaux de l'expérience, qui ont été acquis afin de pouvoir établir des comparaisons avec les données des imageurs hyperspectraux martiens, sont présentés dans les figures 3-5 et 3-6.

III.4.2.1. Silicates seuls

III.4.2.1.1. Olivine

Le spectre de l'échantillon « O11 » non altéré (Fig. 3-5A et 3-6A) présente la bande d'adsorption typique de l'olivine magnésienne, centrée à 1,04 µm (*cf.* § A.1.1.3.). Une autre bande, large et peu profonde, apparaît vers 1,9 µm : elle est attribuée à l'orthopyroxène. Les spectres des échantillons altérés « O11-H₂O » et « O11-H₂O₂ » montrent les mêmes caractéristiques (Fig. 3-5B). Les seules différences sont une faible bande à 1,91 µm (davantage marquée pour « O11-H₂O₂ ») et une seconde à 2,31 µm (uniquement pour « O11-H₂O »).

Dans la gamme 3,7-4,1 µm, où aucune absorption n'est observée pour « O11 » et « O11-H₂O », deux bandes positionnées à 3,82 et 3,99 µm apparaissent dans le spectre de l'échantillon « O11-H₂O₂ » (Fig. 3-5C). Ces bandes sont dues à la présence de groupes bicarbonate dans la structure du minéral [Calvin *et al.*, 1994] et peuvent donc être attribuées à la nesquéhonite nouvellement formée. Ceci est confirmé par la comparaison avec un échantillon naturel de carbonate de magnésium, riche en nesquéhonite (Fig. 3-5C). Les deux bandes sont aussi identifiées dans les spectres des échantillons « O12-H₂O » et « O12-H₂O₂ ».

III.4.2.1.2. Clinopyroxène

Le spectre de l'échantillon « CPx » non altéré (Fig. 3-5A et 3-6B) présente les bandes d'absorption typiques du clinopyroxène à 1,04 et 2,3 μm (*cf.* § A.1.2.3.). Une très légère bande d'hydratation est également observée à 1,91 μm . Les spectres des échantillons « CPx-H₂O » et « CPx-H₂O₂ » sont presque identiques à celui de l'échantillon initial, excepté que la bande à 1,91 μm est légèrement plus prononcée (Fig. 3-5B).

III.4.2.1.3. Orthopyroxène

Le spectre de l'échantillon « OPx » non altéré (Fig. 3-5A et 3-6C) présente les bandes d'absorption typiques de l'orthopyroxène à 0,9 et 1,85 μm (*cf.* § A.1.2.3.). Le spectre de l'échantillon « OPx-H₂O₂ » ne montre aucune différence avec celui de l'échantillon initial, tandis qu'une faible bande d'absorption à 2,31 μm est observée dans le spectre de « OPx-H₂O » (Fig. 3-5B).

III.4.2.2. Mélanges silicate/sulfure

III.4.2.2.1. Olivine/pyrrhotite

La pyrrhotite ne produit aucune bande d'absorption dans la gamme 1,0-2,5 μm (Fig. 3-5D) mais sa réflectance est faible. Il en résulte que la signature de l'olivine est fortement atténuée dans le spectre du mélange « O11-HPo » non altéré. Néanmoins, la bande à 1,04 μm de l'olivine reste nettement visible.

Les spectres des échantillons altérés « O11-HPo-H₂O » et « O11-HPo-H₂O₂ » sont très différents de celui du matériel de départ (Fig. 3-5E). La bande à 1,04 μm de l'olivine s'est décalée vers les plus courtes longueurs d'ondes pour maintenant correspondre à la signature de la goéthite (Fig. 3-5F et 3-6). De plus, plusieurs nouvelles bandes sont apparues à 1,45, 1,94 et 2,4 μm . Les deux premières sont dues à la molécule d'eau, tandis que la troisième est due aux liaisons chimiques S-O, et donc aux groupes SO₄ [Cloutis *et al.*, 2006]. Par conséquent, ces nouvelles bandes peuvent être attribuées aux sulfates hydratés détectés par DRX (Fig. 3-5F). Les profondeurs de bande plus importantes pour l'échantillon altéré sous atmosphère « H₂O₂ » sont d'ailleurs cohérentes avec les plus grandes quantités de sulfates déterminées par DRX.

III.4.2.2.2. Clinopyroxène/pyrrhotite

Comme pour l'olivine, la signature spectrale du diopside est atténuée par le mélange avec la pyrrhotite dans l'échantillon initial (Fig. 3-5D). La bande à 1,04 μm est toujours clairement visible, alors que celle à 2,3 μm est devenue difficile à percevoir.

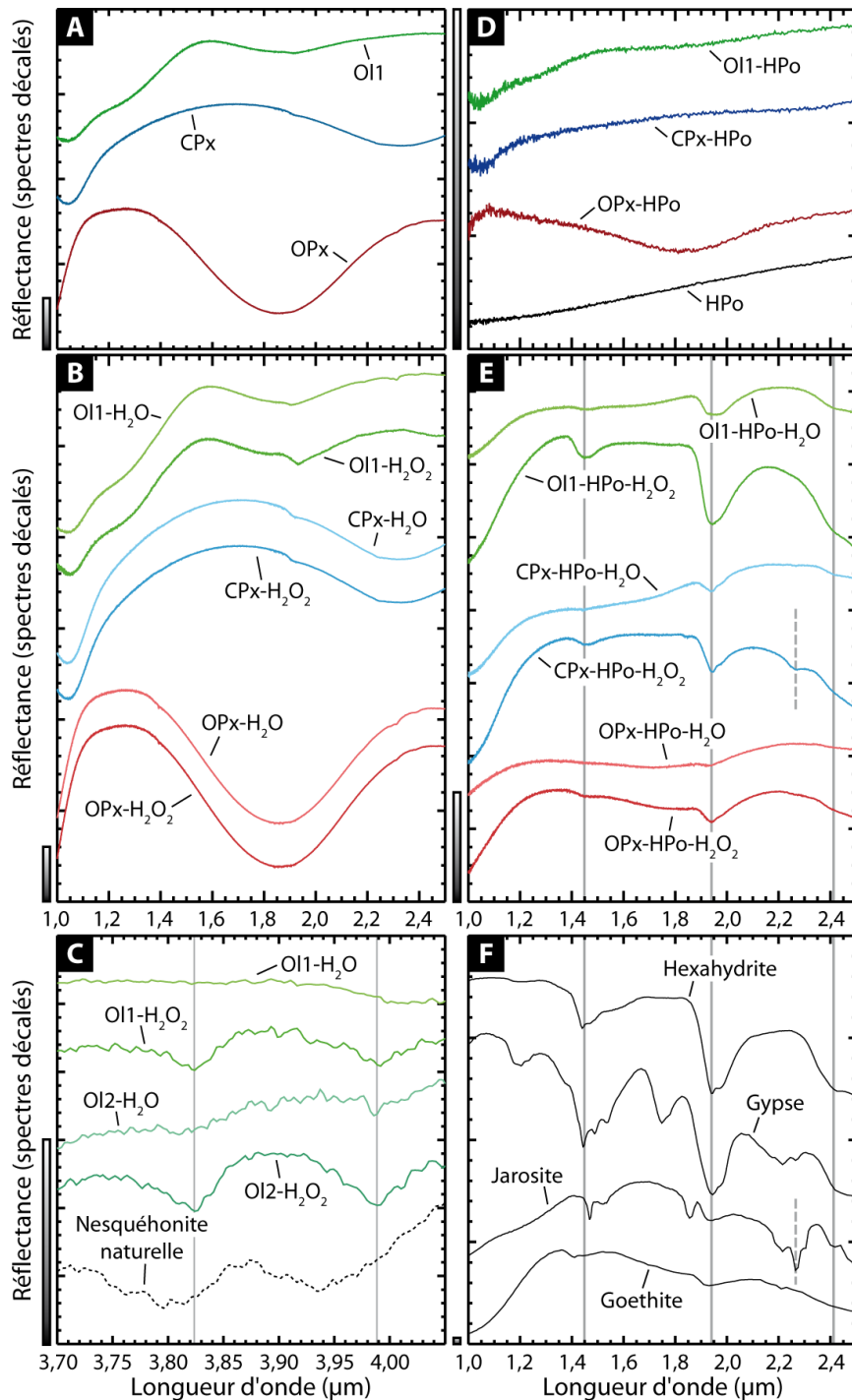


Figure 3-5 – Spectres FTIR des échantillons initiaux et finaux de l'expérience. Les barres verticales représentent 3% de réflectance. **A** : silicates seuls avant altération. **B** : silicates seuls après altération. **C** : spectres des échantillons d'olivine dans la région proche de 4 μm, montrant les bandes d'absorption associées au carbonate de magnésium (non observées pour « Ol1-H₂O »). Un échantillon naturel de nesquéhonite – fourni par le Muséum National d'Histoire Naturelle – produit un motif similaire, avec un léger décalage en longueur d'onde probablement dû à la présence d'autres variétés de carbonates de magnésium (détectées par DRX). **D** : mélanges silicate/sulfure avant altération et pyrrhotite seule pour comparaison. **E** : mélanges silicate/sulfure après altération. **F** : spectres de laboratoire d'hexahydrite – librairie RELAB, référence LASF57A (données et description de l'échantillon disponibles en ligne : http://psf.uwinnipeg.ca/Sample_Database.html) –, jarosite, gypse et goéthite – librairie USGS, références GDS99, HS333.3B et WS219 [Clark *et al.*, 2007].

Dans les spectres des échantillons altérés, la bande à 1,04 μm s'est décalée vers les plus courtes longueurs d'onde, pour là aussi se rapprocher de la signature de la goethite (Fig. 3-5F et 3-6). De nouvelles bandes sont apparues aux mêmes positions que précédemment (1,45, 1,94 et 2,4 μm), indiquant là encore la présence de sulfates hydratés. En outre, le spectre de l'échantillon « CPx-HPo-H₂O₂ » comporte une petite absorption située à 2,27 μm , qui peut être attribuée à la jarosite (Fig. 3-5F) [Cloutis *et al.*, 2006].

III.4.2.2.3. Orthopyroxène/pyrrhotite

Malgré l'atténuation causée par la pyrrhotite, les deux bandes typiques de l'enstatite à 0,9 et 1,85 μm sont toujours clairement observables dans le spectre du mélange « OPx-HPo » non altéré (Fig. 3-5D).

Dans les spectres des échantillons altérés, la bande à 0,9 μm de l'enstatite ne s'est pas décalée en longueur d'onde, ce qui s'explique par le fait que la bande due au fer ferrique de la goethite est située approximativement à la même position. Toutefois, le léger élargissement de cette bande ainsi que les caractéristiques du spectre entre 0,4 et 0,8 μm indiquent clairement que la signature de la goethite est dominante (Fig. 3-6).

Le spectre de l'échantillon « OPx-HPo-H₂O » ne comporte pas de bande à 1,45 μm et les bandes à 1,94 et 2,4 μm sont plutôt subtiles (Fig. 3-5E). Ceci est cohérent avec l'altération limitée de cet échantillon remarqué dans les données de DRX. Au contraire, le spectre de l'échantillon « OPx-HPo-H₂O₂ » montre des bandes d'absorption nettes à 1,45, 1,94 et 2,4 μm . Enfin, la large bande à 1,85 μm de l'enstatite est devenue très peu profonde dans les spectres des deux mélanges altérés.

III.4.2.3. Synthèse

Comme attendu, les spectres des échantillons sans sulfure sont très similaires avant et après altération (Fig. 3-5A/B). Toutefois, pour les trois échantillons pour lesquels la nesquéhonite a été détectée en DRX, de faibles bandes d'absorption apparaissent dans les spectres correspondants à ~1,9 et ~3,8-3,9 μm (Fig. 3-5B/C), ce qui révèle respectivement la présence de molécules d'eau et de groupes bicarbonate [Calvin *et al.*, 1994] dans la structure minérale. La comparaison avec un échantillon naturel riche en nesquéhonite donne aussi une bonne correspondance (Fig. 3-5C). Les spectres de carbonates de magnésium comportent habituellement des bandes étroites à ~2,3 et ~2,5 μm (*cf.* § A.6.2.3.), mais ces bandes sont plus faibles que celles au-delà de 3 μm , ce qui les rend inobservables compte tenu des quantités considérées ici. Néanmoins, est apparue sur le spectre des échantillons « O11-H₂O » et « OPx-H₂O » une bande d'absorption très subtile à 2,3 μm , qui pourraient être expliquée par des carbonates. Alternativement, compte tenu de l'absence de la bande qui lui est normalement associée à 2,5 μm , cette signature pourrait correspondre à une autre phase porteuse de liaisons Mg-OH, comme un précurseur de phyllosilicates magnésiens. Toutefois, les très faibles abondances dont il est question interdisent toute identification définitive.

Les spectres des mélanges silicate/sulfure montrent des modifications plus importantes (Fig. 3-5D/E). La signature spectrale des silicates, toujours détectable en mélange 50/50 en

pois avec la pyrrhotite, a presque complètement disparue après altération, malgré la grande quantité de silicate restant (>30% en volume ; Tab. 3-2). À la place, les absorptions de la goethite (à 0,93 μm) et des sulfates hydratés (à 1,45, 1,94 et 2,4 μm) sont devenues dominantes. Une autre absorption positionnée à 2,27 μm est observée dans le spectre de l'échantillon « CPx-HPo-H₂O₂ » et peut être attribuée à la jarosite (Fig. 3-5F), en accord avec des résultats de DRX. Cependant, hormis pour ce dernier cas, les spectres VNIR seuls ne sont pas suffisants pour identifier les variétés précises de sulfates qui se sont formées. Par exemple, les absorptions typiques du gypse à 1,20, 1,75 et 2,21-2,28 μm ne sont jamais observées (Fig. 3-5F), bien que la quantité de gypse atteigne environ 10% en volume dans certains échantillons. Ceci est probablement un effet de la taille de grain, car les cristaux de gypse sont grands mais dispersés, tandis que ceux de goethite sont petits mais répandus, comme le montrent les observations MEB (Fig. 3-4). En conséquence, la goethite doit recouvrir une plus grande portion de la surface de la poudre et ainsi sa signature spectrale doit prévaloir sur celle du gypse.

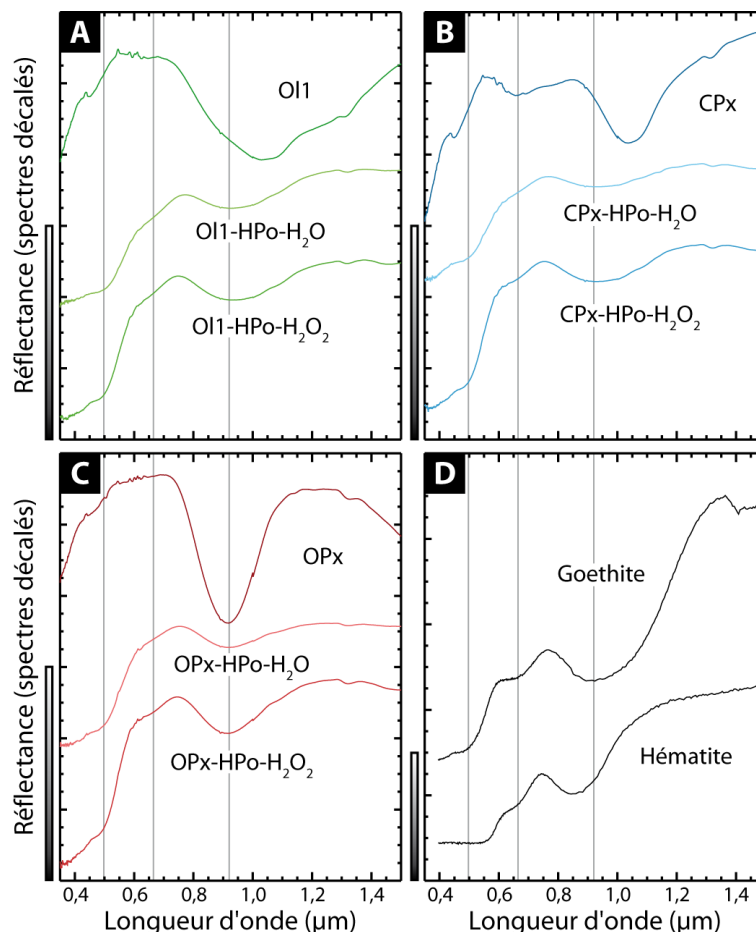


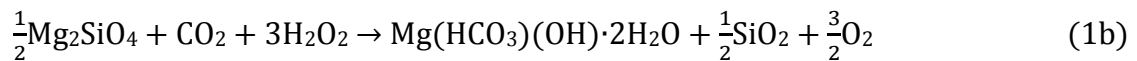
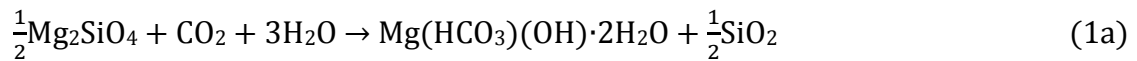
Figure 3-6 – Spectres ASD des silicates initiaux et des mélanges silicate/sulfure altérés. Les barres verticales représentent 30% de réflectance. **A** : échantillon « O11 » et mélanges correspondants. **B** : échantillon « CPx » et mélanges correspondants. **C** : échantillon « OPx » et mélanges correspondants. **D** : spectres de laboratoire de goethite et d'hématite extraits de la librairie USGS (références WS219 et WS161) [Clark *et al.*, 2007]. Les repères sont positionnés de la même manière pour les quatre cadrans, à savoir au niveau des principales caractéristiques spectrales de la goethite (transition opaque-transparent vers 0,50 μm , replat vers 0,65 μm et bande d'absorption à 0,92 μm ; cf. § A.5.1.3.).

III.5. Discussion

III.5.1. Processus d'altération

III.5.1.1. En l'absence de sulfure

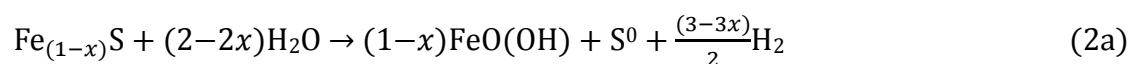
En l'absence de sulfure, l'altération des silicates n'est pas efficace. Ceci était attendu, puisque plusieurs études expérimentales antérieures ont montré que l'effet direct du dioxyde de carbone sur les vitesses d'altération des minéraux mafiques était très faible – les principaux paramètres qui les contrôlent sont la température et le pH [Golubev *et al.*, 2005]. Seule l'olivine, qui est moins résistante à l'altération que les pyroxènes [*e.g.*, Brady et Walther, 1989 ; Franke et Teschner-Steinhardt, 1994] (*cf.* § I.1.2.2.6.), a développé une phase secondaire, en l'occurrence la nesquéhonite, un carbonate de magnésium :

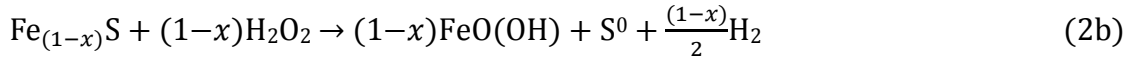


Dans les environnements naturels sur Terre, la nesquéhonite tend à se transformer en magnésite MgCO_3 , plus stable [Fallick *et al.*, 1991], *via* une déshydratation progressive et des phases intermédiaires, dont l'hydromagnésite $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [Davies et Bubela, 1973 ; Hänchen *et al.*, 2008]. Sur Mars, les quelques affleurements renfermant des carbonates découverts jusqu'à maintenant sont associés à des unités contenant de l'olivine et sont principalement composés de magnésite et d'hydromagnésite [Ehmann *et al.*, 2008 ; Morris *et al.*, 2010]. Les présents résultats montrent que ces affleurements pourraient dériver de l'altération de roches contenant de l'olivine sous une atmosphère dominée par le dioxyde de carbone, avec des pressions totale et partielle de vapeur d'eau suffisantes pour permettre la condensation d'eau liquide à la surface des grains. À l'opposé, la formation de carbonates de calcium à partir de silicates calciques (par exemple, le diopside) pourrait avoir été partiellement inhibée sur Mars par des vitesses de réaction plus lentes que pour l'olivine, comme cela a pu être le cas dans l'expérience [Franke et Teschner-Steinhardt, 1994]. Enfin, les conditions utilisées ici auraient pu favoriser la formation de phyllosilicates, mais ceci a probablement été également empêché par de trop faibles vitesses de réaction (même si de faibles bandes à 2,3 μm laissent cette possibilité ouverte dans « OI1-H₂O » et « OPx-H₂O »).

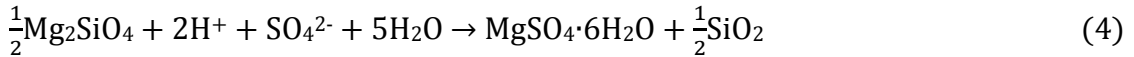
III.5.1.2. En présence de sulfure

L'altération des mélanges silicate/sulfure a produit des assemblages complexes, composés de silicate initial, de traces de pyrrhotite restante, de soufre natif, de sulfates hydratés et d'(oxy)hydroxydes de fer (Tab. 3-2). Le soufre natif et les (oxy)hydroxydes de fer dérivent directement de la pyrrhotite, comme observé précédemment par Chevrier *et al.* [2004] :

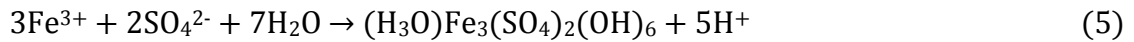




Au contraire, la production de sulfates est un processus en deux étapes, impliquant à la fois la production d'acide sulfurique par oxydation du soufre et la dissolution du silicate. Exemple de la production d'hexahydrate dans les mélanges olivine/pyrrhotite :



L'excès de fer et de soufre libéré par la pyrrhotite peut aussi se recombinaison pour former de la jarosite *via* la réaction suivante (donnée ici pour l'hydronium-jarosite, mais la jarosite potassique et la natrojarosite sont aussi possibles puisque le potassium et le sodium sont présents dans le système³ ; Tab. 3-1) :



La présence de jarosite dans trois mélanges pyroxène/pyrrhotite démontre que l'altération de la pyrrhotite a causé une acidification sévère, puisque la jarosite n'est stable qu'à pH inférieur à 4 [Bigam *et al.*, 1996 ; Elwood Madden *et al.*, 2004]. Une explication possible à son absence dans les mélanges olivine/pyrrhotite est que la libération de cations basiques Mg^{2+} par l'olivine a généré un effet tampon dans ces échantillons, aboutissant à un pH plus élevé que dans les mélanges pyroxènes/pyrrhotite.

La formation de sulfates de calcium et de magnésium démontre que les silicates ont été altérés en parallèle de la pyrrhotite, car les silicates étaient la seule source de ces cations dans le système fermé de l'expérience. Ainsi, l'acidification induite par l'altération de la pyrrhotite semble avoir favorisé celle des silicates [Sherlock *et al.*, 1995]. Ce processus est supposé engendrer un résidu riche en silicium (équation 4) [Tosca *et al.*, 2004 ; Golden *et al.*, 2005] et, en effet, certaines zones enrichies en silicium mais appauvries en d'autres cations ont été trouvées par MEB (Fig. 3-7). Étant donné qu'aucune phase à base de silicium en dehors des silicates initiaux n'a été détectée par DRX, ce résidu doit être mal cristallisé ou amorphe [Golden *et al.*, 2005]. La phase riche en silicium observée au MEB est donc interprétée comme de la silice amorphe. La DRX indique cependant que cette phase doit être relativement mineure dans l'ensemble de l'échantillon, sans quoi elle aurait été visible dans les diffractogrammes sous la forme d'une large « bosse » située à $2\theta \approx 20$ à 40° . De plus, aucune bande d'absorption due à la silice amorphe n'est observée dans les spectres VNIR.

Puisque les présents résultats ont été obtenus avec une proportion élevée de sulfure dans les échantillons initiaux, il est important de considérer les possibles différences qui

³ En comparant les analyses chimiques (Tab. 3-1) et les diffractogrammes (Fig. S1, annexe C), on peut remarquer que la jarosite détectée pour les deux mélanges clinopyroxène/pyrrhotite altérés correspond à la variété potassique, en accord avec la teneur en éléments alcalins détectée dans le diopside de départ. En revanche, dans l'échantillon « OPx-HPo-H₂O₂ », la fiche retenue correspond à l'hydronium-jarosite, ce qui est cohérent avec le fait que le potassium et le sodium sont en dessous de la limite de détermination dans l'enstatite initiale.

auraient pu être constatées avec un contenu en sulfure plus typique (<1%) [Lorand *et al.*, 2005 ; King et McLennan, 2010]. Premièrement, la coexistence dans les échantillons finaux de sulfates et de pyrrhotite non oxydée est probablement la conséquence de la forte proportion de pyrrhotite initiale (ainsi que de la durée forcément limitée de l'expérience). Avec moins de pyrrhotite au départ (ou plus de temps), il aurait été attendu que la pyrrhotite puis le soufre natif disparaissent complètement par oxydation progressive (équations 2 et 3 ; voir aussi [section suivante](#)). Deuxièmement, avec une teneur en sulfure initiale plus faible, les sulfates formés auraient été mécaniquement moins abondants, en raison de la moindre disponibilité des ions SO_4^{2-} (équations 2 et 3). Toutefois, compte tenu des faibles rapports fluide/roche et de l'absence de tout système d'agitation ou d'homogénéisation dans le dispositif expérimental utilisé, les mêmes processus chimiques et minéralogiques à l'échelle du grain, et donc les mêmes phases secondaires, auraient été attendus [McHenry *et al.*, 2011].

III.5.1.3. Oxydation et rôle du peroxyde d'hydrogène

La précipitation de sulfates et d'(oxy)hydroxydes de fer requiert un agent oxydant. Des calculs thermodynamiques ont montré que les sulfures de fer pouvaient être oxydés par de l'eau équilibrée avec le dioxygène atmosphérique, y compris sous la très faible pression partielle de dioxygène de l'atmosphère actuelle de Mars [Burns et Fisher, 1990a ; Zolotov et Shock, 2005]. La quantité de dioxygène disponible pour l'altération pourrait aussi avoir été

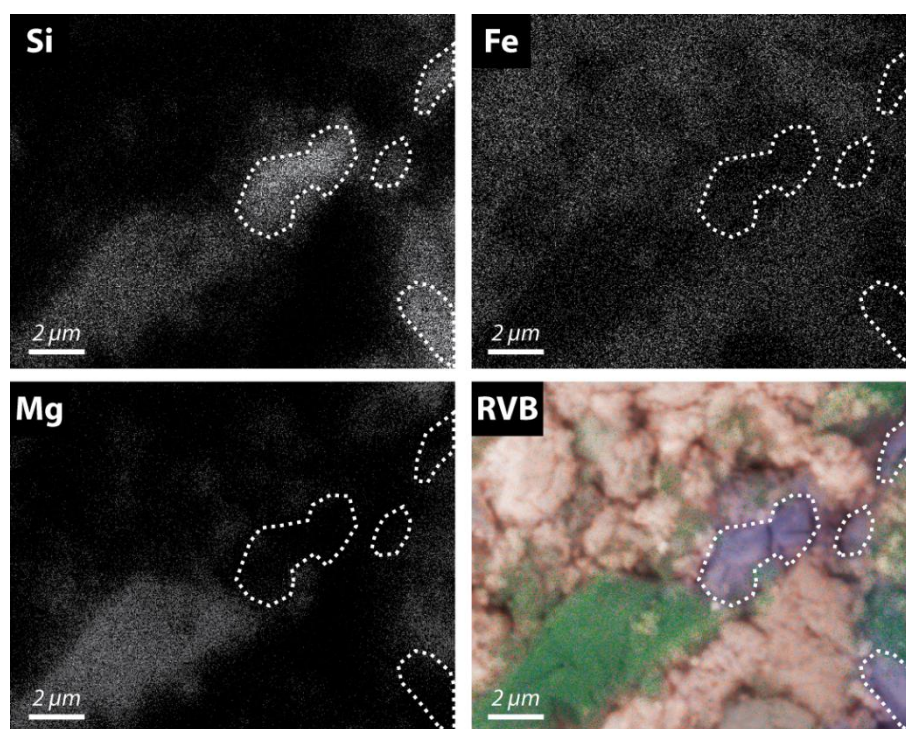


Figure 3-7 – Cartographie MEB du silicium, du magnésium et du fer sur une portion de l'échantillon « O11-HPo-H₂O₂ ». Les lignes pointillées indiquent des zones enrichies en silicium et appauvries en magnésium et fer (les autres éléments cartographiés pour lesquels les données ne sont pas présentées étaient aussi absents). L'image en couleurs est une micrographie en électrons secondaires sur laquelle ont été surimposées les trois cartographies élémentaires (rouge : fer ; vert : magnésium ; bleu : silicium). Les zones rouges sont interprétées comme des (oxy)hydroxydes de fer, les zones vertes comme de l'olivine et les zones bleues comme de la silice amorphe.

légèrement augmentée *via* la décomposition photochimique de molécules d'eau couplée à l'échappement de dihydrogène dans l'espace [Lammer *et al.*, 2003]. Toutefois, les résultats présentés ici démontrent que la formation de sulfates sur Mars pourrait avoir eu lieu sous une atmosphère riche en dioxyde de carbone similaire à l'actuelle, mais avec un contenu en eau plus important. Des pressions partielles élevées en dioxygène ou en dioxyde de soufre (c'est-à-dire, plus élevées que de nos jours) ne sont pas nécessaires.

La présence de peroxyde d'hydrogène n'est pas nécessaire non plus, puisque les assemblages minéralogiques sont similaires dans les deux types d'atmosphère de l'expérience. Néanmoins, le plus grand pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène par rapport à l'eau seule permet une production plus importante d'acide sulfurique, ce qui aboutit à une libération plus importante de protons et d'anions SO_4^{2-} dans le milieu. De telles conditions favorisent la précipitation de sulfates – et en particulier de jarosite – aux dépens du soufre natif (qui est systématiquement moins abondant dans l'atmosphère contenant du peroxyde d'hydrogène, Fig. 3-2). Avec des rapports $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ plus faibles dans les systèmes naturels [Liang *et al.*, 2006], il est attendu que cet effet soit moins prononcé que dans l'expérience, sauf si le peroxyde d'hydrogène est disponible continuellement sur de grandes échelles de temps, comme cela semble avoir été le cas pour Mars [Bullock *et al.*, 1994 ; Zent, 1998].

III.5.2. Comparaisons spectrales

III.5.2.1. Avec les données martiennes

Les sulfates hydratés et les (oxy)hydroxydes de fer formés par altération des mélanges silicate/sulfure correspondent étroitement aux assemblages minéralogiques observés dans Meridiani Planum [Christensen *et al.*, 2004 ; Klingelhöfer *et al.*, 2004] et Valles Marineris [Mangold *et al.*, 2008 ; Wendt *et al.*, 2010], et ce d'autant plus que la goëthite est connue pour se transformer en hématite (dominante dans Meridiani Planum) par suite d'une augmentation de température ou d'une diminution de l'activité de la vapeur d'eau [Gooding, 1978].

Les spectres FTIR de la figure 3-5 ont été utilisés pour établir des comparaisons directes avec les observations des imageurs hyperspectraux martiens OMEGA et CRISM (*cf.* § II.1.5. pour la description des instruments et des méthodes). Ont été prises en exemple deux régions de Valles Marineris où des sulfates hydratés ont été détectés en association avec des (oxy)hydroxydes de fer (Fig. 3-8). Il en ressort que les principales caractéristiques spectrales de ces terrains à 1,0-1,3, ~1,9 et ~2,4 μm sont correctement reproduites par les échantillons finaux de l'expérience.

Cette constatation a deux implications potentielles. Premièrement, compte tenu de la grande quantité de silicate restant dans les mélanges altérés (>30% en volume ; Tab. 3-2), il est possible que les terrains riches en sulfates et (oxy)hydroxydes de fer sur Mars puissent aussi contenir une composante basaltique significative, sans que celle-ci ne soit perceptible dans les spectres VNIR. La détection d'une telle composante dans la formation Burns – à la fois par télédétection dans l'infrarouge thermique [Christensen *et al.*, 2001] et par les analyses *in situ* du rover Opportunity [Clark *et al.*, 2005 ; Morris *et al.*, 2006] – soutient cette hypothèse. Deuxièmement, il ressort de la comparaison que plusieurs types de sulfates pourraient

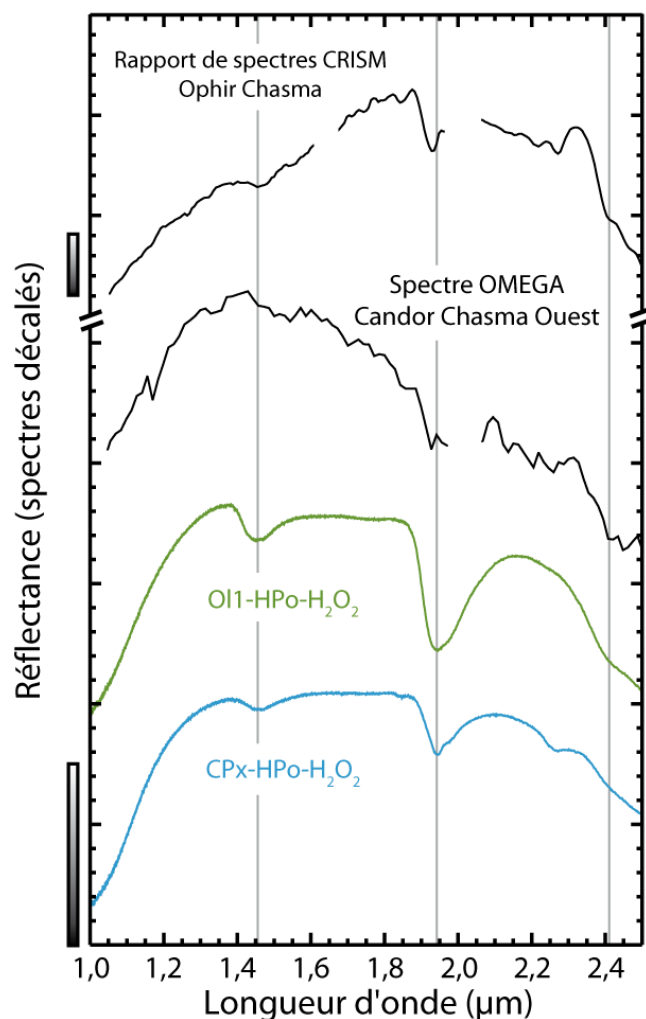


Figure 3-8 – Comparaison de spectres proche-infrarouge de dépôts de sulfates et d’(oxy)hydroxydes de fer sur Mars (région de Valles Marineris) et avec ceux des échantillons expérimentaux de la présente étude. De haut en bas : rapport de spectres CRISM dans Ophir Chasma [Wendt *et al.*, 2010] ; spectre OMEGA dans Candor Chasma Ouest [Mangold *et al.*, 2008] ; échantillon « OI1-HPo-H₂O₂ » ; échantillon « CPx-HPo-H₂O₂ ». Les barres verticales représentent 3% de réflectance.

être présents en mélange intime dans les terrains martiens en question sans qu’il soit possible de les identifier individuellement.

III.5.2.2. Avec des mélanges de minéraux

Afin d’explorer plus avant les deux hypothèses émises ci-dessus, de nouveaux échantillons ont été préparés en mélangeant directement des minéraux correspondant à ceux obtenus à la fin de l’expérience. Cette méthodologie présente le double avantage de permettre le contrôle des proportions de chaque constituant ainsi que celui de la taille de grain [Adams, 1974 ; Singer, 1981 ; Sunshine et Pieters, 1993 ; Poulet et Erard, 2004]. L’origine et la minéralogie précise des composants utilisés pour ces mélanges sont décrits dans le tableau 3-3. La taille de grain a été fixée par tamisage à moins de 63 µm et vérifiée par microscopie électronique à balayage ; elle est donc uniforme pour tous les composants.

Composant	Origine	Minéralogie
Olivine	Naturelle	Olivine
(Oxy)hydroxydes de fer	Naturelle	Hématite dominante, goethite, akaganéite ; feldspaths mineurs ; phyllosilicates possibles
Gypse	Naturelle	Gypse, anhydrite mineure
Sulfate de magnésium	Synthétique	Hexahydrate et epsomite
Soufre natif	Naturelle	Soufre natif

Tableau 3-3 – Origine et minéralogie (déterminée par diffraction des rayons X) des composants utilisés pour la réalisation des mélanges. Les (oxy)hydroxydes de fer ont été prélevés sur le terrain près de Tharsis (Espagne) avec l'aide de Patrick Thollot. Le gypse a été fourni par Patrick Thollot. Le sulfate de magnésium est un produit commercial (désignation : sulfate de magnésium heptahydraté ; VWR Prolabo AnalaR Normapur) et a été fourni par Olivier Bourgeois.

III.5.2.2.1. Mélanges silicate/phases secondaires

Plusieurs séries de mélanges ont été préparées dans le but de mettre en évidence l'évolution des caractéristiques spectrales d'un mélange silicate/phase secondaire d'un pôle à l'autre (100% de silicate à 100% de phase secondaire), en passant par un certain nombre de proportions intermédiaires fixées par pesée. Le silicate retenu est une olivine magnésienne en tout point comparable à celle de l'expérience. Il a été mélangé à des (oxy)hydroxydes de fer, du gypse, du sulfate de magnésium et enfin à une poudre composée à 50% d'(oxy)hydroxydes de fer et à 50% de gypse. Les spectres correspondants sont présentés dans la *figure 3-9*. Afin de faciliter leur description dans les paragraphes suivants, nous partons systématiquement du pôle olivine (noté 100/0) pour progresser vers le pôle phase secondaire (noté 0/100).

Comme constaté dans l'expérience (*Fig. 3-6*), l'ajout progressif d'(oxy)hydroxydes de fer à l'olivine cause un décalage de la bande à 1,04 μm liée au fer ferreux vers celle à $\sim 0,9$ μm liée au fer ferrique (*Fig. 3-9A*). Le centre de cette dernière passe en-deçà de 1 μm dès le mélange 80/20. Puis, à partir du mélange 50/50, il devient impossible de reconnaître la présence d'olivine dans l'échantillon si l'on ne dispose d'aucune autre information. Les modifications ultérieures sont minimales.

Dans la série de mélanges avec le gypse (*Fig. 3-9B*), on constate que les bandes d'absorption à 1,9 et 2,4 μm sont détectables très rapidement, avec seulement 1% de gypse dans la poudre. Au mélange 80/20, la signature de l'olivine est toujours reconnaissable mais toutes les caractéristiques spectrales du gypse sont désormais observables, hormis la bande d'absorption à 1,20 μm qui n'apparaît qu'au mélange 30/70 en raison de sa faible intensité et de son chevauchement avec la bande à 1,04 μm de l'olivine. Des constatations similaires peuvent être faites pour la série de mélanges avec le sulfate de magnésium (*Fig. 3-9C*) : les bandes à 1,9 et 2,4 μm apparaissent avec seulement 1% de phase secondaire, mais la signature de l'olivine persiste jusqu'au mélange 20/80 environ.

Étonnamment, la dernière série de mélanges (*Fig. 3-9D*) montre que l'effet combiné des (oxy)hydroxydes de fer et du gypse est aussi rapide que lorsqu'ils sont mélangés individuellement à l'olivine. Ainsi, la bande d'absorption liée au fer ferreux passe en-deçà de

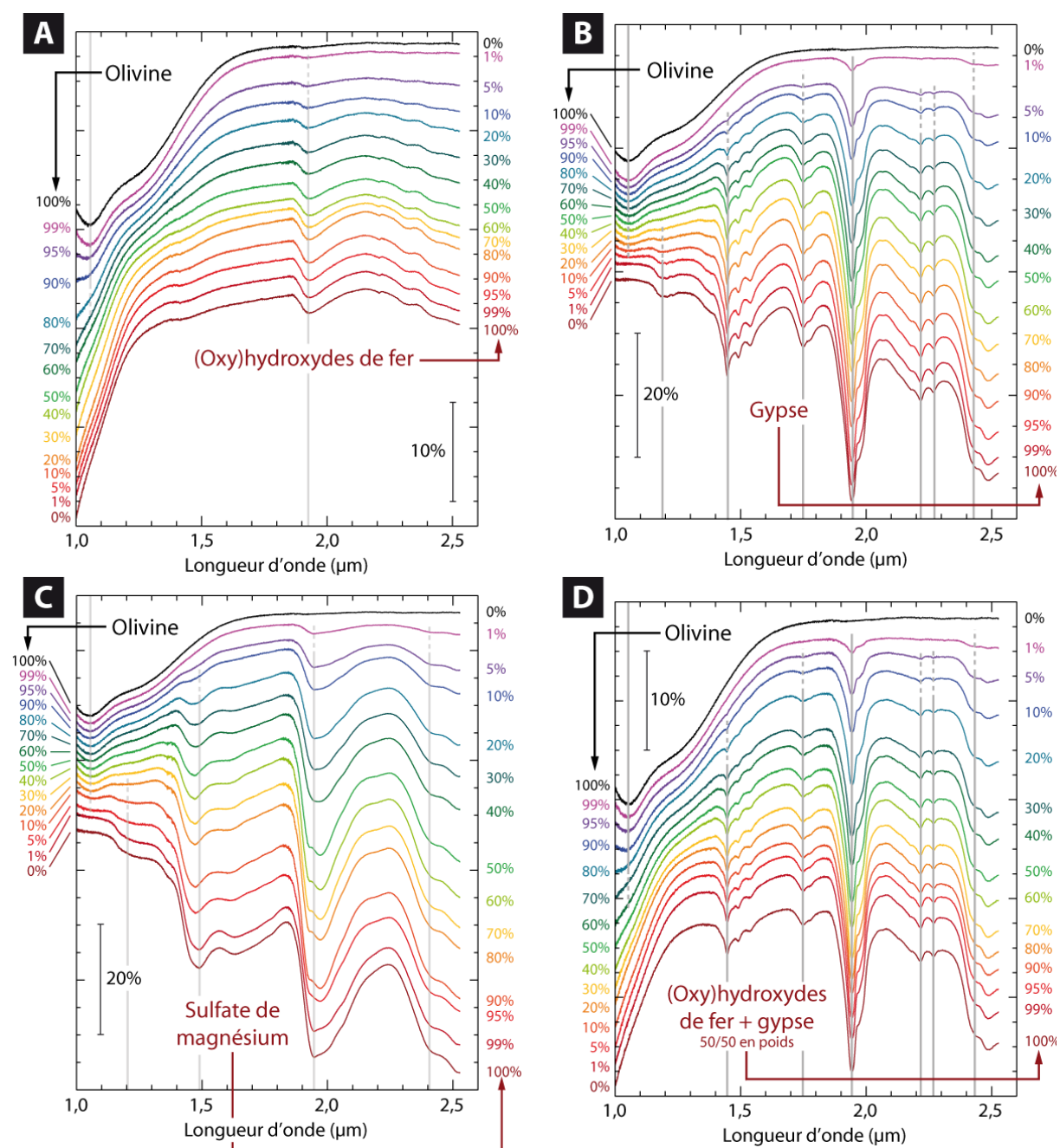


Figure 3-9 – Spectres FTIR de mélanges de minéraux. **A** : mélanges d’olivine et d’(oxy)hydroxydes de fer. **B** : mélanges d’olivine et de gypse. **C** : mélanges d’olivine et de sulfate de magnésium. **D** : mélanges d’olivine et d’une poudre composée à 50% d’(oxy)hydroxydes de fer et à 50% de gypse. Les pourcentages massiques de chacun des deux composants sont indiqués de part et d’autre des spectres (à gauche l’olivine, à droite les phases secondaires). Les pourcentages réels correspondant aux pesées sont tous à moins de 0,1% (écart absolu) du pourcentage visé. Par souci de clarté, les spectres sont distribués en ordonnées et non superposés. L’échelle de réflectance est donnée par une barre verticale sur chaque diagramme.

1 μm dès le mélange 80/20, alors que la proportion d’(oxy)hydroxydes de fer n’est en réalité que de 10%. De même, les bandes à 1,9 et 2,4 μm sont détectables dès le mélange 99/1, alors que la proportion de gypse n’est que de 0,5%.

Ces mélanges démontrent que la signature spectrale de l'olivine peut être aisément masquée par des phases secondaires, en particulier les (oxy)hydroxydes de fer, même si la proportion d'olivine est supérieure à 50%. À l'inverse, les caractéristiques spectrales des phases secondaires, telles que les bandes à 1,9 et 2,4 μm des sulfates hydratés, sont très rapidement détectables, même avec 99% de silicate dans la poudre.

III.5.2.2.2. Mélanges ad hoc

En complément des séries décrites ci-dessus, deux autres mélanges plus complexes ont été préparés. Cette fois, l'objectif était de reproduire approximativement la minéralogie finale des échantillons « O11-HPo-H₂O » et « O11-HPo-H₂O₂ » de l'expérience, afin d'évaluer si un mélange artificiel de minéraux pouvait reproduire fidèlement les caractéristiques spectrales d'un assemblage obtenu par des processus d'altération et, si des différences apparaissaient, de tenter de les expliquer. Le [tableau 3-4](#) présente les compositions massiques retenues. Les principales différences entre le premier et le second mélange sont une teneur plus faible en soufre natif et des teneurs plus élevées en sulfates (en accord avec la [figure 3-2](#)). Les spectres correspondants sont reportés en [figure 3-10](#).

En comparant les spectres obtenus à ceux de l'expérience, on constate un très bon accord (aux intensités des bandes près) puisque l'on retrouve les mêmes caractéristiques : la pente entre 1,0 et 1,3 μm liée au fer ferrique, les bandes d'hydratation à 1,45 et 1,94 μm , et enfin la bande à 2,4 μm liée aux groupes SO₄. On constate donc à nouveau que, d'une part, la signature de l'olivine n'est pas détectable (malgré une teneur supérieure à 40%) et que, d'autre part, il n'est pas possible d'identifier clairement les variétés de sulfate présentes. Certes, deux absorptions attribuées au gypse apparaissent à 1,75 et 2,28 μm , mais leur très faible intensité les rendrait imperceptibles depuis l'orbite (et ce d'autant plus que les données des instruments spatiaux sont davantage affectées par le bruit que celles acquises en laboratoire).

	Olivine	Soufre natif	Gypse	Sulfate de magnésium	(Oxy)hydroxydes de fer
Mélange 1	43%	30%	5%	10%	12%
Mélange 2	41%	15%	10%	20%	14%

Tableau 3-4 – Composition massique des mélanges de minéraux reproduisant approximativement les échantillons « O11-HPo-H₂O » (mélange 1) et « O11-HPo-H₂O₂ » (mélange 2). Les pourcentages réels correspondants aux pesées sont tous à moins de 0,2% (écart absolu) du pourcentage visé.

III.5.3. Implications pour les sulfates et carbonates martiens

Les résultats présentés dans ce chapitre démontrent que l'altération combinée de silicates et de sulfures sous une atmosphère de dioxyde de carbone constitue un modèle géochimique viable pour expliquer la complexité minéralogique des dépôts riches en sulfates sur Mars. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de [Zolotov et Shock \[2005\]](#), obtenus par une approche numérique.

L'oxydation progressive des sulfures permet de maintenir le pH dans l'intervalle de valeurs où la jarosite et la goethite sont toutes deux stables [[Zolotov et Shock, 2005](#)]. Elle

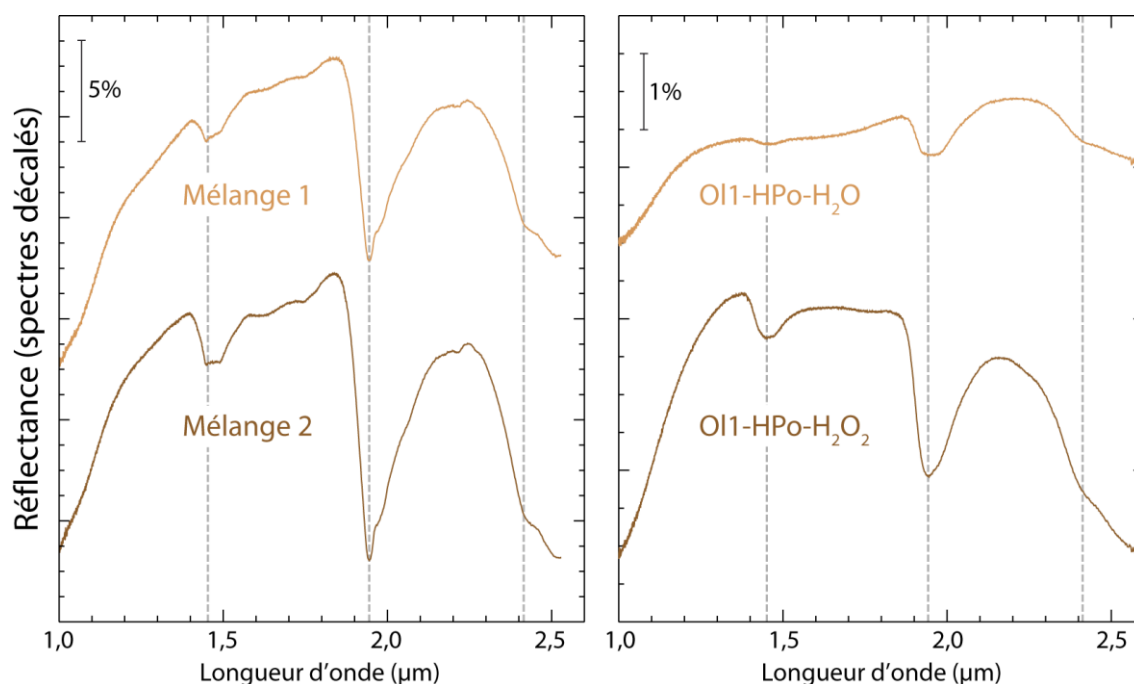


Figure 3-10 – Spectres FTIR de mélanges de minéraux reproduisant approximativement la composition finale des échantillons « O11-HPo-H₂O » (mélange 1) et « O11-HPo-H₂O₂ » (mélange 2). Les spectres des échantillons eux-mêmes sont reproduits à droite.

favorise en outre l'altération des silicates, permettant ainsi la libération de cations calcium et magnésium qui peuvent ensuite être incorporés à des sulfates de calcium et de magnésium (Fig. 3-11). De plus, la coexistence de fer et de soufre au sein des sulfures de fer rend la précipitation de jarosite plus aisée que dans un modèle mettant uniquement en jeu l'oxydation du fer ferreux comme celui de *Hurowitz et al.* [2010], car le fer est immédiatement disponible à l'échelle du grain après l'oxydation du S²⁻ en SO₄²⁻ [*McHenry et al.*, 2011]. Néanmoins, les deux modèles pourraient tendre vers des implications similaires, étant donné que la teneur en soufre des magmas est corrélée avec celle en fer [*Carroll et Rutherford*, 1985 ; *Gaillard et Scaillet*, 2009]. Les processus d'altération impliquant à la fois les silicates et les sulfures sont bien connus sur Terre [*Bladh*, 1982 ; *Sherlock et al.*, 1995 ; *Moncur et al.*, 2009] et se révèlent désormais également pertinents pour les conditions martiennes.

En outre, les présents résultats montrent que les carbonates martiens ont pu se former à partir d'un *substratum* dépourvu de sulfures sous la même atmosphère que les sulfates (Fig. 3-11). En effet, dans l'expérience, la production d'acide sulfurique dans certaines coupelles n'a pas empêché la précipitation de carbonates dans d'autres. Ceci pourrait résoudre le paradoxe apparent provenant de la possible formation contemporaine des deux types de minéraux [*Ehlmann et al.*, 2008].

Une difficulté potentielle du « modèle des sulfures » est d'expliquer la forte proportion de sulfates dans la formation Burns, estimée à ~35-40% en poids [*McLennan et al.*, 2005]. De simples bilans de masse indiquent qu'une telle abondance nécessiterait que la roche-mère basaltique contienne ~15% en poids de pyrrhotite (ou ~12,5% de pyrrhotite et pyrite), une valeur peu réaliste en comparaison des teneurs en sulfures dans les shergottites (~0,5% en

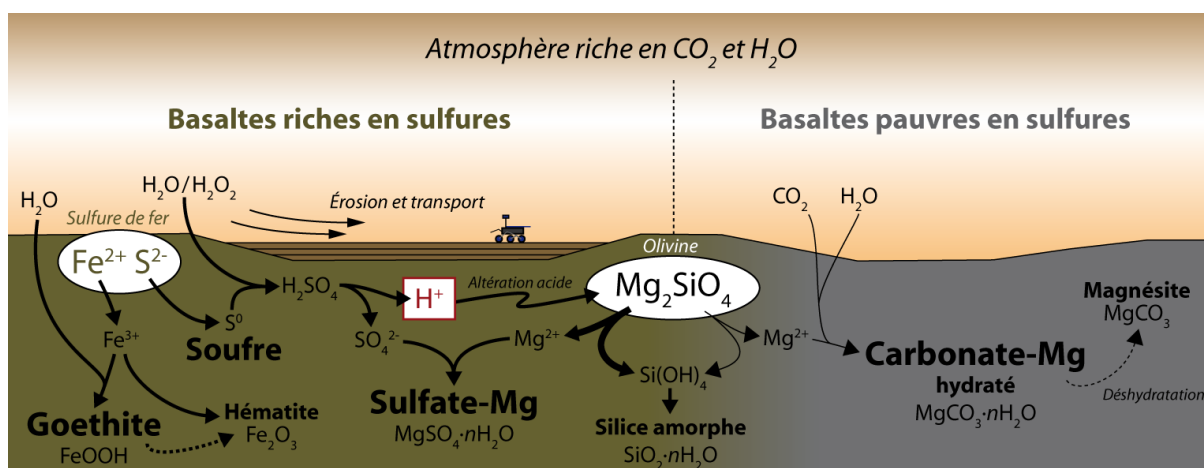


Figure 3-11 – Production de sulfates ou de carbonates en fonction du contenu en sulfures du *substratum* rocheux : exemple de la forstérite. Les réactions sont représentées sous la surface par souci de clarté, mais elles sont valables à la fois en surface et dans le sous-sol peu profond, où la porosité permet à l'eau ou au peroxyde d'hydrogène d'être en contact avec les minéraux.

poinds) [Lorand *et al.*, 2005]. Toutefois, les météorites SNC ont probablement été éjectées de Mars par seulement un ou quelques impacts [Vickery et Melosh, 1987 ; McSween, 1994] et ne sont donc pas nécessairement représentatives des épisodes volcaniques généralisés qui ont marqué l'Hespérien.

La ségrégation d'un liquide riche en soufre au sein d'une chambre magmatique peut conduire à la formation de dépôts massifs de sulfure (avec une teneur en sulfures allant de 20 à 90%) [Naldrett, 2004], un processus observé sur Terre en contexte komatiitique [Leshner *et al.*, 1981]. Des dépôts riches en sulfures peuvent aussi être formés par précipitation à partir d'eau contenant du sulfure d'hydrogène (H_2S) dissous, en contexte hydrothermal [e.g., Robigou *et al.*, 1993]. Le fait que les sulfates martiens soient distribués sur une bande équatoriale au niveau du dôme de Tharsis et à l'ouest de celui-ci est cohérent avec la forte teneur en soufre des magmas de Tharsis (jusqu'à 3 500 ppm dans le cas d'un liquide pauvre en eau) [Gaillard et Scaillet, 2009]. Compte tenu de la signature neutre des sulfures en spectrométrie VNIR (cf. § A.3.2.3.) et des propriétés oxydantes du régolithe martien [Bullock *et al.*, 1994 ; Zent, 1998], il est probable que d'éventuels dépôts riches en sulfures ne pourraient pas être détectés sur Mars à partir de données orbitales.

Alternativement, les sulfures ou les sulfates pourraient avoir été accumulés par des processus post-magmatiques, tels que la ségrégation éolienne [e.g., Mangold *et al.*, 2011]. En effet, la découverte par le rover Opportunity de lithologies sédimentaires, incluant des stratifications entrecroisées [Grotzinger *et al.*, 2005] (cf. § I.2.1.3.4.), impliquent que l'altération de la roche-mère riche en sulfures se serait déroulée entre ou pendant des épisodes d'érosion et de transport de sédiments. L'observation de dunes riches en gypse (~35% en poids) [Fishbaugh *et al.*, 2007] à proximité de la calotte polaire nord de Mars⁴ suggère que les sulfates pourraient être moins mobiles que d'autres composants durant le transport éolien (la concentration en

⁴ À noter que le modèle de formation des sulfates par altération de sulfures a été également proposé pour ces dunes circumpolaires [Fishbaugh *et al.*, 2007 ; Szykiewicz *et al.*, 2010].

gypse diminuant rapidement dans la direction des vents dominants). Ainsi, l'action du vent sur de grandes échelles de temps pourrait augmenter l'abondance relative des sulfates dans les dépôts sédimentaires par rapport aux roches dont ils dérivent. Enfin, les fortes signatures spectrales de sulfates observées dans certains dépôts stratifiés très épais dans les *chasmata* de Valles Marineris (>4 km dans Candor Chasma Ouest) [Mangold *et al.*, 2008] pourraient aussi être plus faciles à expliquer en faisant intervenir la ségrégation éolienne plutôt qu'une altération en place uniquement.

III.6. Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre a fourni les premières données expérimentales sur l'impact des sulfures de fer sur l'altération météorique des silicates basaltiques sous des conditions simulant celles de Mars primitive. Il a été montré que même en quasi-absence de dioxygène, l'altération des sulfures cause une acidification sévère du milieu environnant et favorise par ce biais l'altération des silicates et la précipitation de phases secondaires ; celles-ci étant dominées par les sulfates hydratés et les (oxy)hydroxydes de fer (le soufre natif est également produit mais tend à diminuer au cours du temps ; Fig. 3-11). La minéralogie finale tout comme les spectres VNIR sont en bon accord avec les observations orbitales et *in situ* des terrains martiens renfermant des sulfates et des (oxy)hydroxydes de fer. La comparaison avec des mélanges de minéraux a par ailleurs mis en évidence la difficulté à détecter la composante basaltique de ces terrains, ainsi qu'à identifier les différentes variétés de sulfates coexistant à l'intérieur d'une même roche.

Pour conclure, ces résultats expérimentaux soutiennent donc fortement l'idée que les sulfures ont pu jouer un rôle majeur dans la formation des sulfates sur Mars [Burns, 1987]. Ils montrent qu'un enrichissement régional du *substratum* en sulfures est suffisant pour expliquer la formation de sulfates localement et que l'intervention d'un « événement acide global » lié à du dioxyde de soufre atmosphérique n'est pas nécessaire. Ceci explique aussi la préservation des carbonates et des phyllosilicates, qui autrement auraient été détruits par un tel épisode acide tardif [Fairén *et al.*, 2004 ; Altheide *et al.*, 2010]. Cette conclusion est positive pour la recherche de vie ancienne sur Mars [Navarro-González *et al.*, 2010 ; Bishop *et al.*, 2011], car elle suggère que des sédiments anciens ont pu être préservés de toute altération en conditions acides dans les régions non concernées par l'enrichissement en sulfures.

EDITORS' CHOICE

EDITED BY KRISTEN MUELLER AND MARIA CRUZ

MICROBIOLOGY

Simple But Specific

Successful agricultural production is heavily dependent on bee pollinators, but key species have been suffering striking losses. Losses have been attributed to a combination of environmental change, pesticides, and pathogen pressure. Little is known about the normal microbiota of social species such as honey bees and bumble bees, except that they are distinctive. This is of interest because the microbiota plays an important role in shaping a species' nutrition and overall health. Engel *et al.* extended studies beyond the typical 16S rRNA analyses to develop a metabolic and functional picture of the honey bee's microbial metagenome. Although only eight bacterial species are typically present in the honey bee gut, pathway reconstruction indicated strain-specific functions, which were particularly enriched for carbohydrate metabolism and transport for dealing with a nectar diet. A suite of pectin-degrading enzymes was also prominent, perhaps for pollen digestion or for pectin detoxification. And interestingly, of the candidate new species, *Snodgrassella* forms an intimate layer against the bee midgut and rectum, overlaid by a thick carpet of *Gilliamella*, which together appear to protect against parasite invasion. Despite the specialized nature of this microflora, it shows extensive strain diversity, and further discoveries about its functional and evolutionary interactions may help us to restore the world's pollinators to good health. — CA

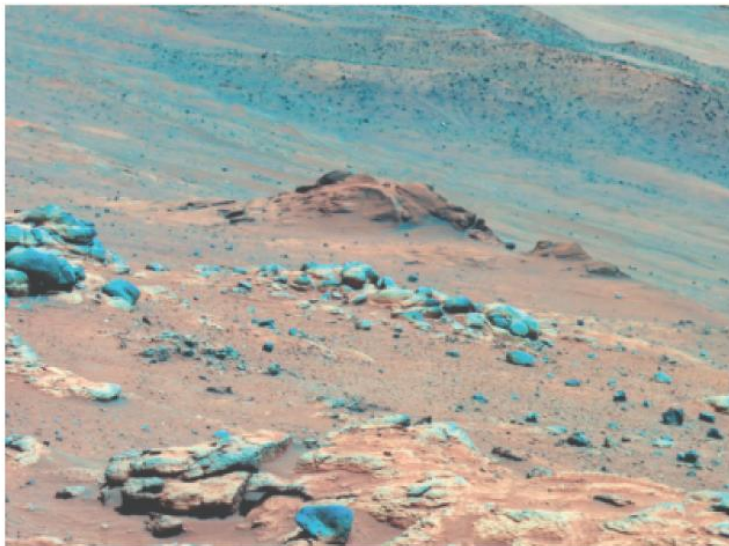


Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 109, 10.1073/pnas.1202970109 (2012).

APPLIED PHYSICS

Astronomy Through a Fine-Tooth Comb

The observation of distant astrophysical events with the high precision afforded by large Earth- and space-based instruments continues to expand our knowledge of the universe. Untangling the mechanisms at play typically requires analyzing spectra, with the dynamical processes inferred from shifts in wavelengths of known emission lines. For example, recent work has focused on the identification of planets orbiting distant stars, their presence determined by periodic and



GEOCHEMISTRY

It's All About the Sulphides

Both hydrated sulphates and carbonates have been observed on the surface of Mars. However, these two types of minerals form under very different conditions, with hydrated sulphates requiring acidic conditions that are incompatible with the formation or preservation of carbonates. Dehouck *et al.* explored the alteration of terrestrial basaltic minerals, similar to those found on Mars, under a simulated Mars-like atmosphere. After a 4-year-long exposure to a CO₂-dominated humid atmosphere, samples without iron sulphide suffered only minor alteration, whereas mixtures of silicates and sulphides led to acidic conditions that favored the precipitation of hydrated sulphates. Infrared reflectance spectra of the samples showed good agreement with data from Mars. Thus, rather than being the result of planet-wide acidic conditions, as has been widely believed, martian hydrated sulphates may have formed from sulphide-rich basalts that produced locally acidic environments. With regional variations in bedrock composition controlling the distribution of alteration minerals on the surface of Mars, rather than a global change of atmospheric chemistry, it is possible for the carbonates to form coevally under the same atmospheric conditions. — MJC

Geochim. Cosmochim. Acta 90, 47 (2012).

minute spectral lines shifts in the emission lines from their host star. These measurements require ever more precise and stable wavelength calibration of the astrophysical spectrographs. Phillips *et al.* demonstrate that laser-generated optical combs—broadband series of equally and precisely spaced wavelengths—can be used as an accurate and stable source to calibrate the spectrographs. The ability to tune and expand the extent of available wavelengths in the comb should provide the sensitivity to search for Earth-like planets orbiting distant stars, as well as to test other exotic astrophysical processes. — ISO

Opt. Express 20, 13711 (2012).

EDUCATION

A Failure to Forget

Students with science misconceptions often have a hard time giving them up, especially if they have held them for a long time. When students are exposed to scientific evidence that conflicts with their earlier theories, what happens? Are the previous misconceptions overwritten or merely suppressed? Shtulman and Valcarcel devised and implemented a novel speed-reasoning task to investigate this question. Using software designed to record the speed and accuracy of answers, 150 college undergraduates, who had

Figure 3-12 – Résumé paru dans la section « Editors' choice » de la revue *Science* (juillet 2012), à propos de l'article publié dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* [Dehouck *et al.*, 2012] (cf. annexe C).

Troisième partie

Chapitre IV

Deux contextes géologiques de mise en place des argiles sur Mars

Nous avons abordé dans le [chapitre III](#) la question de la formation des sulfates martiens. Comprendre les processus qui ont amené à la mise en place de ces minéraux est en effet primordial pour retracer l'évolution géologique, climatique et hydrologique de Mars primitive. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que les sulfates représentent une période *tardive* de l'altération sur Mars, baptisée Théiikien par [Bibring *et al.* \[2006\]](#) (*cf.* § I.2.1.3.5.) et qui correspond approximativement à l'ère hespérienne. Dans les terrains plus anciens, en revanche, la minéralogie d'altération est dominée par les phyllosilicates, et notamment les *argiles*, qui représentent d'ailleurs la majeure partie des détections orbitales de phases secondaires, toutes régions confondues [*e.g.*, [Ehlmann *et al.*, 2011](#) ; [Carter *et al.*, 2011](#) ; [soumis](#)]. Mais leur présence sur Mars signifie-t-elle que la planète a pu connaître dans sa prime jeunesse des conditions semblables à celles régnant sur Terre, où les argiles sont très communes ? En outre, comment et selon quelle chronologie la transition entre le Phyllosien et le Théiikien s'est-elle opérée ? La formation d'argiles ne peut-elle pas avoir été contemporaine de celle des sulfates ? Répondre à ces questions nécessite d'acquérir une vision large mais précise des terrains représentant ces deux ères.

Les deux études localisées présentées dans ce chapitre s'inscrivent dans cet effort, en apportant chacune un éclairage sur un contexte géologique de mise en place des argiles sur Mars. Ces travaux ont fait l'objet de deux publications (*cf.* [annexe C](#)), respectivement dans *Planetary and Space Science* en tant que premier auteur [[Dehouck *et al.*, 2010](#)] et dans *Icarus* en tant que deuxième auteur [[Gaudin *et al.*, 2011](#)].

IV.1. Introduction

Depuis 2004, des phyllosilicates ont été détectés en de nombreux points de Mars à partir des données des imageurs hyperspectraux orbitaux OMEGA et CRISM (*cf.* § I.2.1.3.5. et § II.1.5.). Ces phyllosilicates sont principalement des argiles, plus précisément des smectites de fer et magnésium, des smectites alumineuses, de la kaolinite et des chlorites [Bibring *et al.*, 2005 ; Poulet *et al.*, 2005 ; Loizeau *et al.*, 2007 ; Mangold *et al.*, 2007 ; Mustard *et al.*, 2008 ; Ehlmann *et al.*, 2009]. Ils sont trouvés dans des terrains plus anciens (principalement d'âge Noachien inférieur à moyen) que les sulfates (Noachien supérieur à Hespérien), et ceci a été interprété comme le résultat d'un changement majeur d'environnement d'altération [Bibring *et al.*, 2006].

Si, comme nous l'avons vu au chapitre III, les hypothèses concernant les conditions de formation des sulfates sont nombreuses, l'origine des argiles est également amplement débattue. La question de savoir si les argiles ont été formées uniquement en profondeur (par altération hydrothermale, diagenèse ou métamorphisme) ou également en surface (par altération météorique) est en effet de première importance pour déterminer les conditions climatiques qui ont prévalu sur Mars primitive avant la mise en place des sulfates [*e.g.*, Ehlmann *et al.*, 2011]. Toutefois, il n'est pas toujours aisé de distinguer entre les différents processus de formation à partir des seules informations spectrales, excepté lorsqu'est détectée en parallèle une espèce minérale exclusivement liée à un processus particulier¹. Dans les autres cas, il faut s'en remettre au contexte géologique pour tenter de déterminer l'origine des minéraux.

L'intérêt des deux sites sur lesquels portent les études ci-après est qu'ils comportent des caractéristiques clairement associées à des processus de surface². Dans le premier cas, celui de la dépression appelée Ismenius Cavus, il s'agit d'un ancien système fluvial composé de plusieurs vallées et d'un paléolac. Dans le second, celui du plateau de Nili Fossae, il s'agit d'une succession minéralogique verticale comparable aux profils d'altération terrestres (*cf.* § I.1.3.1.). Pour chacune de ces deux zones, une analyse détaillée du contexte géologique et des affleurements renfermant les argiles a été menée afin d'évaluer précisément les conditions de mise en place de ces minéraux ainsi que les implications potentielles pour l'environnement primitif de Mars.

IV.2. Données et méthodes

L'analyse géomorphologique des deux zones d'étude s'est appuyée sur des images panchromatiques d'une résolution de 20 m/px acquises par la caméra HRSC (*High Resolution Stereo Camera*) de la sonde européenne Mars Express, ainsi que sur des images des caméras HiRISE (*High Resolution Imaging Science Experiment* ; ~0,25 m/px) [McEwen *et al.*, 2007] et CTX (*Context Camera* ; ~6 m/px) [Malin *et al.*, 2007] de la sonde américaine Mars Recon-

¹ À titre d'exemple, la prehnite – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – se forme à des températures comprises entre 200 et 350°C et à une pression inférieure à 3 kbar, ce qui implique un contexte d'altération hydrothermale ou de métamorphisme de basse température. Sur Mars, ce minéral a été détecté dans la région de Nili Fossae ainsi qu'autour du bassin d'Argyre [Ehlmann *et al.*, 2009 ; et références incluses].

² En complément, est aussi reporté en annexe C un article publié en tant que quatrième auteur [Mangold *et al.*, 2012] et portant sur la formation d'argiles par altération hydrothermale au sein d'un cratère d'impact.

naissance Orbiter. Ont aussi été utilisés des modèles numériques de terrain (MNT) avec une grille de 40 mètres, dérivés de paires d'images stéréoscopiques acquises par la caméra HRSC mentionnée ci-avant [Neukum et Jaumann, 2004 ; Scholten *et al.*, 2005 ; Ansan *et al.*, 2008].

Enfin, les détections minéralogiques ont été réalisées à l'aide des données de l'imageur hyperspectral CRISM, pour lesquelles les méthodes de prétraitement et d'exploitation ont été décrites dans la section II.1.5. Le tableau 4-1 présente les paramètres spectraux utilisés pour déterminer la distribution spatiale des minéraux primaires et secondaires. L'ensemble des données d'imagerie, de topographie et de spectrométrie VNIR a été combiné dans un système d'information géographique (SIG) grâce au logiciel ER Mapper, afin d'établir des corrélations entre la morphologie et la composition des terrains.

Nom	Centre de bande (µm)	Ancrages pour le continuum (µm)	Minéraux recherchés	Source
1.92 simple band depth	1,92	1,88 – 2,08	Minéraux hydratés	LPGN
2.2 band depth	2,20	2,15 – 2,27	Phyllosilicates d'aluminium	Loizeau <i>et al.</i> [2007]
2.3 band depth	2,30	2,26 – 2,27 – 2,34	Phyllosilicates de fer et magnésium	Loizeau <i>et al.</i> [2007]
OL index	1,02	1,33 – 1,47 – 1,70	Olivine	LPGN
HCP index	2,15	1,36 – 2,55	Pyroxènes (clino-préférentiellement)	LPGN

Tableau 4-1 – Liste des paramètres spectraux utilisés pour la détection des minéraux primaires et secondaires dans les deux zones d'étude. Pour plus d'explications sur la méthode de calcul, se référer à la section II.1.5.5.

IV.3. Ismenius Cavus

IV.3.1. Présentation de la zone d'étude

IV.3.1.1. Localisation

Ismenius Cavus est une dépression de 90 par 60 km (du nord au sud et d'est en ouest, respectivement) située à 33,5° N et 17,0° E, dans la partie occidentale de la province d'Ismenius Lacus (Fig. 4-1A). Cette dernière constitue la transition entre les plateaux cratérisés d'Arabia Terra et les plaines lisses de Vastitas Borealis, transition communément désignée par le terme de dichotomie (*cf. annexe B*). Elle est ainsi marquée par une pente régionale orientée vers le nord. En outre, on y trouve de nombreux chenaux « rognés » (*fretted channels* en anglais), c'est-à-dire des chenaux larges, à fond plat et aux bordures escarpées [Sharp et Malin, 1975]. Mamers Vallis, le plus long de ces chenaux (1 200 km), est caractérisée par un tracé méandri-forme et la présence de tributaires typiques d'une activité fluviale. Du sud au nord, elle croise une série de dépressions souvent circulaires ou partiellement circulaires, parmi lesquelles Ismenius Cavus, qui pourraient être d'anciens cratères modifiés par l'activité fluviale.

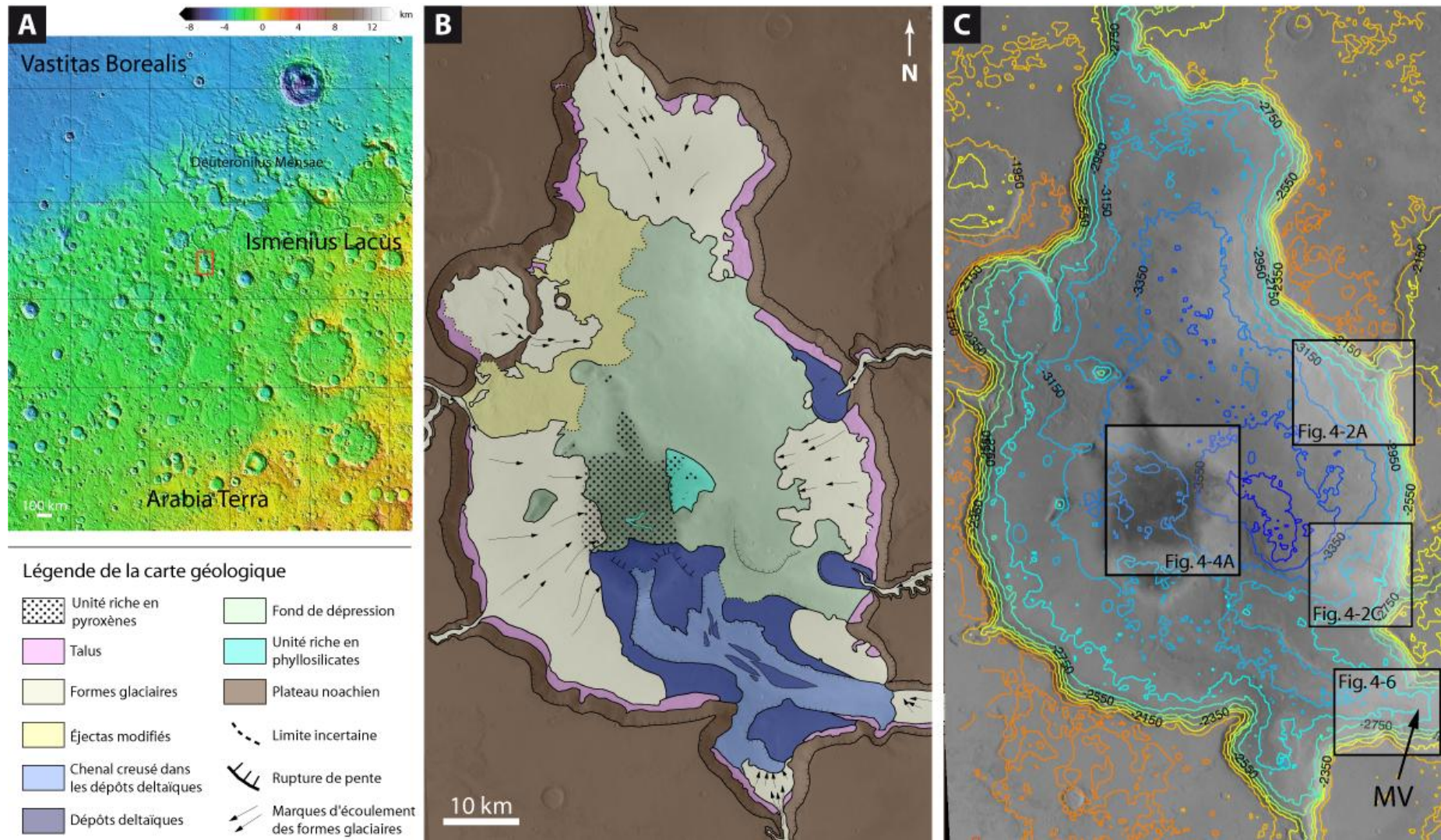


Figure 4-1 – Cadre géologique de la zone d'étude. **A** : localisation sur la carte topographique Mola (voir aussi annexe B). **B** : carte géologique d'Ismenius Cavus (légende en bas à gauche). **C** : courbes de niveau (équidistance : 200 mètres) extraites du MNT HRSC et superposées à l'image HRSC 5267. Les cadres indiquent l'emplacement des figures suivantes. MV : embouchure de Mamers Vallis.

IV.3.1.2. Cadre géologique

IV.3.1.2.1. Fond de la dépression

À l'exception de la partie la plus sombre au sud (Fig. 4-1), le fond d'Isenius Cavus est majoritairement lisse et recouvert de poussière claire (comme c'est le cas de nombreuses régions de Mars), ce qui empêche toute analyse détaillée. Toutefois, une unité stratifiée est visible dans la partie sombre et sera décrite dans la section IV.3.2. Les matériaux sombres en eux-mêmes sont constitués de dunes éoliennes et d'un « plaquage » qui recouvrent les portions les plus basses de la dépression.

IV.3.1.2.2. Morphologies fluviales

Isenius Cavus est un bassin dans lequel convergent six vallées, dont deux à l'est, deux à l'ouest et deux au sud ; Mamers Vallis est la principale arrivant du sud (Fig. 4-1). Le débordement du bassin a par ailleurs engendré la formation d'une autre vallée au nord qui rejoint ensuite d'autres dépressions et finalement les terrains « rognés » (*fretted terrains*) de Deuteronilus Mensae. En amont, Mamers Vallis pourrait avoir été connectée à un vaste bassin de drainage associé aux réseaux de Naktong Vallis et Scamander Vallis [Irwin *et al.*, 2005].

Trois des six vallées qui entrent dans Isenius Cavus présentent des cônes de dépôts, cartographiés en bleu sur la carte géologique (Fig. 4-1B). Le cône au nord-est mesure environ 10 km de large (Fig. 4-2A) ; il est constitué d'un plateau avec une pente inférieure à 1° entre -3 150 et -3 100 mètres d'altitude et se termine par un front plus escarpé, avec une pente de 10 à 12°. Un deuxième cône, 20 km plus au sud, apparaît de manière moins évidente en termes de morphologie et de topographie (Fig. 4-2C). Enfin, un troisième cône d'environ 40 par 20 km est observé à l'embouchure de Mamers Vallis, au sud. De même que précédemment, ce cône consiste en un plateau situé en -3 150 et -3 100 m d'altitude, qui a été incisé par des chenaux fluviaux (Fig. 4-1). Le front de ce cône est caractérisé par des pentes de 10 à 15° (voir les courbes de niveau sur la figure 4-1). L'imagerie à haute résolution montre que la surface de ces trois cônes a été modifiée par des processus éoliens ou glaciaires et recouverte de poussière.

En se basant sur des données Viking, Cabrol et Grin [1999] et Ori *et al.* [2000] ont suggéré que le cône situé au nord-est résultait de processus fluviaux, interprétation que supporte le profil topographique réalisé à partir du MNT HRSC (Fig. 4-2B). Les profils comportant une surface plane et un front avec une pente de 10 à 15° sont en effet typiques de certains dépôts deltaïques tels que les deltas de type Gilbert. Les cônes alluviaux, au contraire, ne montrent pas une telle rupture de pente [*e.g.*, Leeder, 1999]. Le deuxième cône présente une topographie moins marquée, ce qui suggère qu'il s'agit soit d'un delta peu profond, soit d'un cône alluvial. Le troisième cône est aussi interprété comme des dépôts deltaïques en raison de sa surface plane creusée par des chenaux fluviaux et de sa pente frontale de 10-15°. Le plus grand volume de dépôts et la forme plus complexe de ce cône sont vraisemblablement dus au fait que Mamers Vallis est plus large que les autres vallées environnantes, et qu'elle a donc dû transporter davantage de sédiments. Les trois cônes ont une surface plane située à la même altitude (environ -3 100 mètres), ce qui est cohérent avec une surface de lac à ce niveau et donc avec une formation contemporaine des cônes par des dépôts fluviaux au

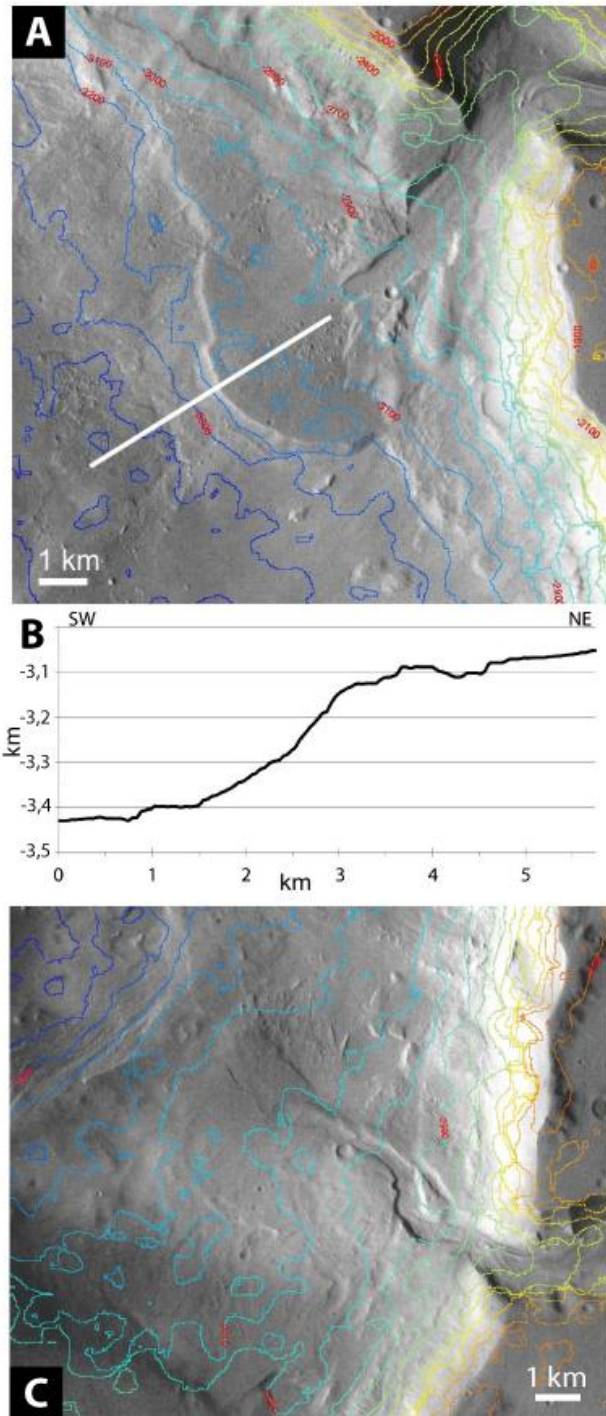


Figure 4-2 – Morphologie et topographie des deux cônes de dépôt du rempart oriental d’Ismenius Cavus. **A** : courbes de niveau HRSC (équidistance : 100 mètres) superposées à une image HiRISE du cône nord-est. **B** : profil topographique du cône nord-est extrait du MNT HRSC (établi le long du trait blanc visible en A). **C** : courbes de niveau HRSC (équidistance : 100 mètres) superposées à une image HiRISE du cône sud-est.

sein d’un lac. La différence d’altitude entre les surfaces planes des deltas et la partie la plus basse d’Ismenius Cavus indique que ce lac était profond d’environ 600 mètres, ce qui correspond à un volume d’eau théorique d’environ 550 km³.

IV.3.1.2.3. Morphologies glaciaires

La plupart des fonds de vallées ainsi qu'une partie des remparts intérieurs d'Ismenius Cavus sont masqués par des unités de type *lineated valley fills* (« remplissages de vallées à linéations ») et *lobate debris aprons* (« tabliers de débris lobés ») [e.g., Squyres, 1978], cartographiées en beige sur la carte géologique (Fig. 4-1B). Ces morphologies, caractérisées comme leur nom l'indique par des formes lobées, des linéations ainsi que par une texture « grêlée » (*pitted texture* en anglais) sont habituellement interprétées comme le résultat de l'écoulement visqueux de matériaux riches en glace [e.g., Squyres, 1978 ; Mangold, 2003]. De récentes observations orbitales par radar ont d'ailleurs confirmé la présence d'une forte proportion de glace (jusqu'à 80%) dans des unités du même type, au nord de la zone d'étude [Plaut *et al.*, 2009].

À l'échelle des images HiRISE, une texture grêlée est aussi visible localement en dehors des morphologies glaciaires en elles-mêmes. Cette texture est caractéristique du manteau latitudinal qui a été observé à l'échelle globale aux hautes et moyennes latitudes sur les images de la caméra MOC de la sonde Mars Global Surveyor et dont l'âge de formation est estimé à quelques millions d'années [e.g., Mustard *et al.*, 2001]. Ce type de terrains est interprété comme une fine couche (moins de dix mètres) de poussière et de glace mélangées, qui est devenue grêlée à la suite de la sublimation de la glace [Mustard *et al.*, 2001]. Cette texture a été identifiée ici uniquement à la plus haute résolution disponible et ne correspond pas à une unité géologique majeure ; c'est pourquoi elle n'a pas été reportée sur la carte géologique. Ces terrains n'influencent pas les interprétations faites à partir des images à plus faible résolution, mais pourraient toutefois masquer des affleurements rocheux et empêcher localement des détections minéralogiques à partir des données orbitales.

La présence de structures glaciaires dans le fond des vallées pourrait suggérer que les cônes mentionnés précédemment ont une origine glaciaire. Cependant, les tabliers de débris lobés ont habituellement des pentes plus douces (inférieures à 5°) [e.g., Mangold, 2003] que celles mesurées ici. En effet, les escarpements frontaux ne sont généralement pas préservés par la rhéologie des matériaux riches en glace, car les pentes de 15° sont le plus souvent éliminées par fluage visqueux [e.g., Mangold *et al.*, 2002]. En outre, les fortes pentes terminales mesurées ici (Fig. 4-2B) ne sont pas cohérentes avec les nombreuses morphologies glaciaires observées dans la région voisine de Deuteronilus Mensae. Enfin, les tabliers de débris lobés situés à l'embouchure des petites vallées sur le rempart occidental d'Ismenius Cavus ne présentent pas de forme en cône comme à l'est ; au contraire, ils pourraient à cet endroit masquer des dépôts deltaïques plus anciens.

IV.3.2. Nature et géologie des argiles

Des smectites riches en fer ont été précédemment détectées dans l'unité stratifiée d'Ismenius Cavus à partir des données OMEGA [Poulet *et al.*, 2005] et ont alors été considérées comme représentative de la majorité des unités sombres riches en argiles trouvées sur Mars, dont la formation n'était toutefois pas bien comprise en raison du manque de données à haute résolution. Les spectres CRISM collectés dans la présente étude montrent des bandes

d'absorption à 1,4, 1,9 et 2,3 μm (Fig. 4-3). Les deux premières sont dues aux molécules d'eau associées aux minéraux hydratés et la troisième aux liaisons FeFe-OH ou MgMgMg-OH, selon sa position exacte (*cf.* § II.1.3.1.). Une telle signature peut donc être attribuable à des phyllosilicates de fer et magnésium tels que la nontronite, la saponite ou la vermiculite (Fig. 4-3). Une carte composite en trois couleurs (Fig. 4-4A) montre que la bande à 2,3 μm (en rouge) et celle à 1,9 μm (en bleu) sont presque exactement corrélées (les pixels apparaissent en magenta), ce qui confirme la présence de phyllosilicates de fer et magnésium.

Les matériaux sombres sur le fond d'Isenius Cavus contiennent des pyroxènes initialement détectés à partir des données OMEGA [Poulet *et al.*, 2005] et confirmés ici grâce aux données CRISM (Fig. 4-4A). Leur configuration est similaire à celle de la couverture éolienne riche en pyroxènes également observée dans la région de Mawrth Vallis [Loizeau *et al.*, 2007]. Par ailleurs, la figure 4-4A montre que les pyroxènes ne sont pas détectés avec les minéraux hydratés (les pixels vert et magenta sont clairement séparés), ce qui écarte la possibilité d'un mélange de ces deux phases au sein d'une même roche.

À l'échelle globale, les argiles ont été initialement identifiés grâce à l'instrument OMEGA dans deux grands types de terrains : d'une part, des unités sombres et, d'autre part, des affleurements érodés [Poulet *et al.*, 2005]. Néanmoins, l'unité riche en phyllosilicates

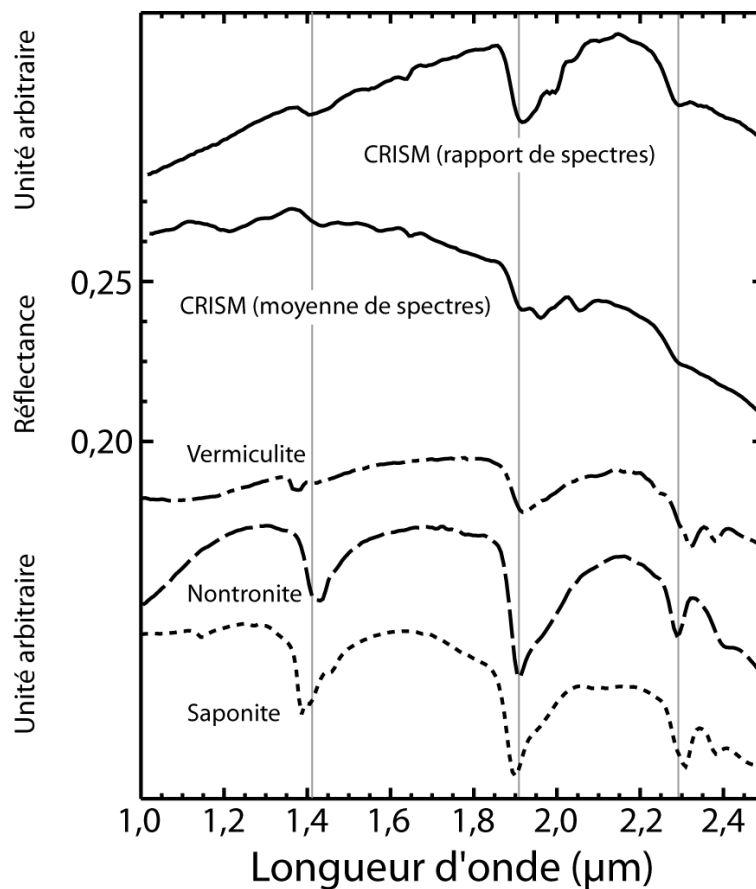


Figure 4-3 – Moyenne de 28 spectres CRISM (cube HRL0000853D) sélectionnés dans la zone magenta de la figure 4-4A, et rapport de spectres correspondant (*cf.* § II.1.5.5.). Des spectres de laboratoire de vermiculite, de nontronite et de saponite extraits de la librairie USGS sont aussi présentés pour comparaison (références WS681, NG-1a et SapCa-1, respectivement) [Clark *et al.*, 2007].

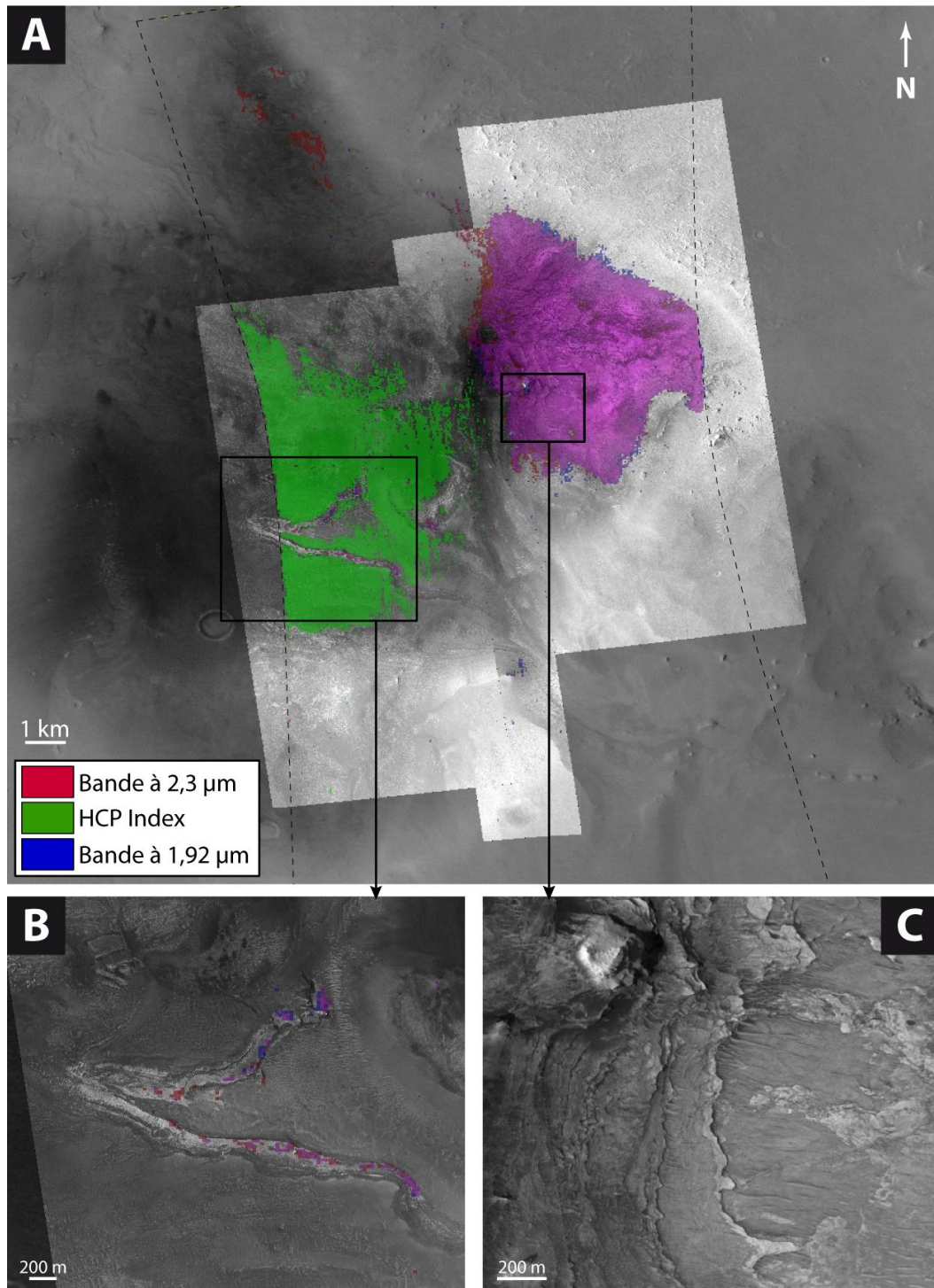


Figure 4-4 – Détections minéralogiques et détails morphologiques des terrains sombres au sud d'Ismenius Cavus (Fig. 4-1). **A** : carte composite des paramètres spectraux calculés pour le cube CRISM HRL0000853D (dont la trace est indiquée en pointillés), superposée à une image HRSC (5267) et trois images HiRISE (PSP_10274_2140, PSP_5778_2140 et PSP_10419_2140). Seuls apparaissent les pixels pour lesquels la bande d'absorption recherchée est effectivement présente dans les spectres. On constate une corrélation quasi-exacte entre les bandes à 1,92 et 2,30 μm , qui se traduit par une couleur magenta. **B** : détail de A montrant une série de couches en V sur laquelle sont détectées les bandes à 1,92 et 2,3 μm (à noter que le cube CRISM s'interrompt à gauche, expliquant l'absence de détections dans cette portion de l'image). **C** : détail de A montrant des strates subhorizontales au sein des terrains riches en phyllosilicates.

hydratés d'Isenius Cavus a une réflectance de 0,26 à la longueur d'onde de 1 μm , ce qui est comparable à celle de l'unité riche en phyllosilicates de Mawrth Vallis [Loizeau *et al.*, 2007]. La spectrométrie VNIR ne sonde que les premières dizaines de micromètres de la surface (*cf.* § II.1.1.2.1.) et il est donc souvent difficile de déterminer si les minéraux hydratés sont un composant de la roche dans son ensemble ou s'ils ne correspondent qu'à une fine pellicule d'altération superficielle. Ici, l'association des phyllosilicates avec une unité stratifiée récemment exhumée (elle ne comporte quasiment aucun cratère d'impact) montre que ceux-ci sont présents au cœur de la roche et que les unités sombres initialement identifiées sont en réalité des affleurements rocheux. L'aspect sombre n'est donc dû qu'à la proximité et au recouvrement partiel par les dunes et la couverture riches en pyroxènes, et non à une altération partielle de ceux-ci (Fig. 4-1B et 4-4).

Les phyllosilicates d'Isenius Cavus sont contenus au sein de couches rocheuses d'épaisseur métrique, situées entre -3 400 et -3 600 mètres d'altitude (Fig. 4-4C). Le pendage des couches déduit de la topographie est subhorizontal, ce qui suggère que cette unité est épaisse d'environ 200 mètres. Mais les phyllosilicates sont aussi détectés dans une série de couches ayant une forme en V lorsque vue en carte (Fig. 4-4B). Ces couches ayant elles aussi un pendage subhorizontal et étant situées à une altitude de -3 300 mètres, l'ensemble de l'unité atteint une épaisseur d'environ 300 mètres. Toutefois, les strates ne sont visibles que dans les zones actuellement soumises à l'érosion, qui dégage peu à peu la couverture sombre riche en pyroxènes.

Les données CRISM indiquent donc que la base du grand delta situé à l'embouchure de Mamers Vallis renferme des sédiments riches en argiles de fer et de magnésium. Sur Terre, les cônes de dépôt consistent en un assemblage de sédiments clastiques charriés par les rivières et déposés, en fonction de la granulométrie, soit au niveau de la surface du lac (fraction sableuse), soit plus loin et plus profondément (fraction fine) [*e.g.*, Leeder, 1999]. La présence d'argiles, qui correspondent le plus souvent aux particules les plus fines, déposées dans la partie distale de la structure deltaïque, est courante dans ce type de contexte sur Terre [*e.g.*, Leeder, 1999]. Alternativement, dans Isenius Cavus, il est possible que les strates observées fassent partie du pic central du cratère d'impact originel. Toutefois, les pics centraux présentent toujours des couches fortement inclinées [*e.g.*, Melosh, 1989], ce qui n'est pas le cas ici. En conséquence, il apparaît plus probable que l'unité riche en argiles corresponde à l'affleurement de dépôts deltaïques distaux plutôt qu'à celui du socle.

IV.3.3. Chronologie

Les relations de superposition entre les réseaux de vallées et les terrains environnants suggèrent que les vallées sont d'âge hespérien (~2,9 à 3,7 milliards d'années ; *cf.* annexe B). En effet, elles incisent une unité de plaines ridées de l'Hespérien inférieur, mais certaines portions sont aussi recouvertes par des plaines de l'Hespérien supérieur de la formation Vastitas Borealis, au nord [Greeley et Guest, 1987 ; Tanaka *et al.*, 2005]. L'érosion récente ou le manteau éolien empêchent une estimation de l'âge par la technique des comptages de cratère sur le fond de la dépression, l'unité stratifiée exhumée ainsi que sur les deux cônes les plus petits. Un comptage de cratères a néanmoins été réalisé sur le cône principal (Fig. 4-5)

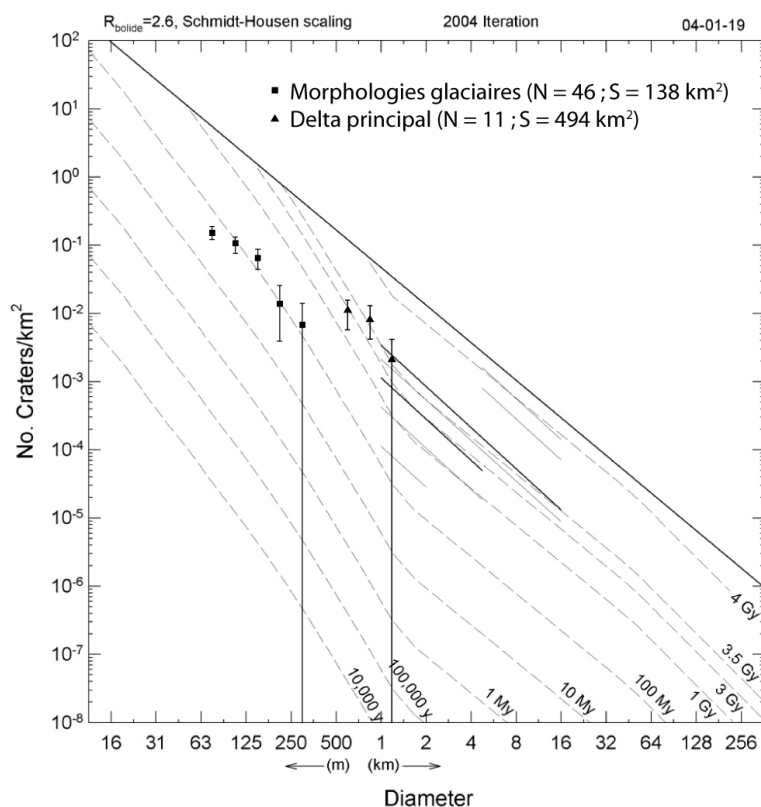


Figure 4-5 – Datations des morphologies glaciaires et des dépôts deltaïques d’Ismenius Cavus par la méthode des comptages de cratères [Hartmann et Neukum, 2001].

[voir Hartmann et Neukum, 2001 pour les détails concernant la technique]. Seuls les cratères de plus de 500 mètres ont été pris en compte en raison du manteau éolien qui a « réinitialisé » la distribution des petits cratères. Les points obtenus suivent les isochrones entre 3,0 et 3,5 milliards d’années, *après* la limite Noachien-Hespérien (*cf.* annexe B). Ainsi, le comptage de cratères donne un âge hespérien, mais l’incertitude est trop large pour être plus précis (Fig. 4-5). Néanmoins, ceci confirme la datation de l’activité fluviale et lacustre tel qu’attendue d’après les relations de superposition mentionnées plus haut.

Par ailleurs, les morphologies glaciaires apparaissent superposées aux vallées et aux cônes. Ceci est observable à l’embouchure de Mamers Vallis où les *lineated valley fills* s’arrêtent tandis que les dépôts et chenaux fluviaux sont toujours visibles vers l’ouest (Fig. 4-6). L’âge des morphologies glaciaires d’Ismenius Cavus a aussi été contraint par un comptage de cratères sur le tablier de débris lobé du rempart occidental. L’âge obtenu est de 50 à 300 millions d’années (Amazonien supérieur ; *cf.* annexe B) et s’avère en bon accord avec les âges précédemment déterminés pour d’autres unités du même type [*e.g.*, Mangold, 2003]. Ceci confirme en outre que l’activité glaciaire s’est déroulée bien après l’activité fluvio-lacustre et sans lien avec elle.

IV.3.4. Discussion

La présente étude montre que la dépression d’Ismenius Cavus comporte trois cônes de dépôts qui se sont probablement formés dans un lac profond d’environ 600 mètres durant l’ère

hespérienne. Les affleurements de sédiments à la base du plus vaste de ces cônes renferment des argiles de fer et magnésium. Celles-ci peuvent être apparues à cet endroit selon deux processus distincts : (1) par formation *in situ* durant la période d'activité du lac, ou (2) par dépôt de particules allochtones à l'intérieur de ce même lac (Fig. 4-7). Cette dernière hypothèse, également proposée pour un cône similaire dans la région de Nili Fossae [Mangold *et al.*, 2007], ne peut être testée ici car le *substratum* rocheux en amont de Mamers Vallis est recouvert d'un manteau de poussière. Les deux processus sont donc envisageables, mais la position stratigraphique des argiles penche en faveur du second scénario (Fig. 4-7B).

L'âge hespérien déterminé pour l'activité fluvio-lacustre et les dépôts qui y sont associés est cohérent avec d'autres indices d'une telle activité à cette époque sur Mars [Cabrol et Grin, 1999 ; Irwin *et al.*, 2005 ; Quantin *et al.*, 2005 ; Mangold et Ansan, 2006 ; Di Achille *et al.*, 2009]. Ismenius Cavus est l'un des plus profonds paléolacs parmi ceux précédemment identifiés à l'Hespérien, et le seul connu pour le moment présentant une épaisse unité riche en phyllosilicates. La présence de ces derniers, associée à l'absence de sulfates hydratés dans un paléolac hespérien, est un élément important pour contraindre l'environnement de cette ère, qui est supposée avoir été dominée par les sulfates et un environnement acide [Bibring *et al.*, 2006] : les résultats obtenus ici indiquent que durant cette période Mars a pu préserver des régions où l'eau liquide a existé suffisamment longtemps pour construire des deltas, entretenir un lac profond et permettre le dépôt de minéraux hydratés sans sulfates, ce qui apparaît cohérent avec le scénario alternatif proposé au chapitre III pour la formation de ces derniers.

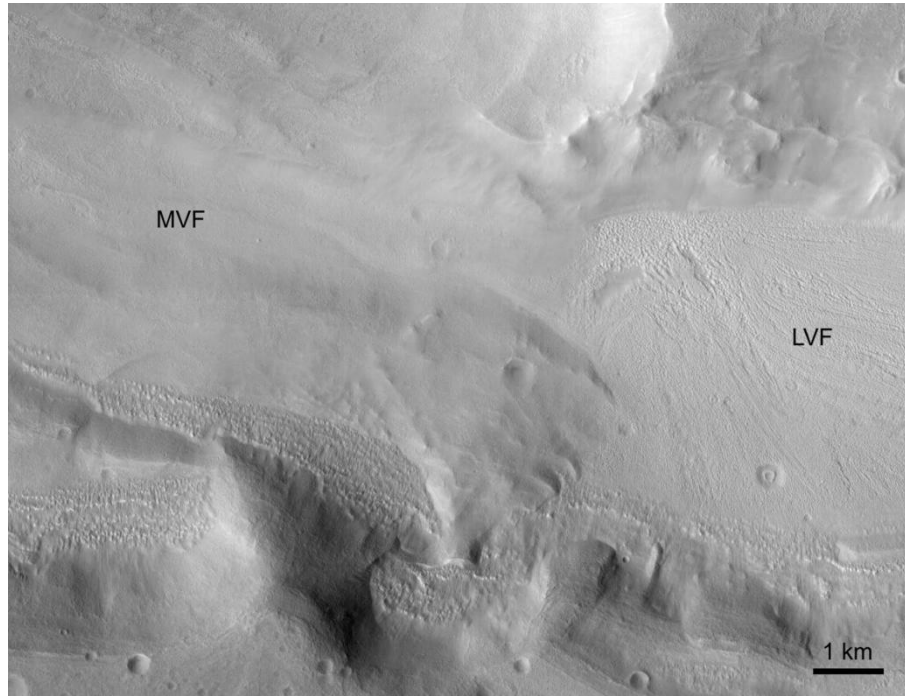


Figure 4-6 – Image CTX (P16_007202_2146) montrant l'entrée de Mamers Vallis dans Ismenius Cavus. Le sigle « LVF » désigne les *lineated valley fills*, c'est-à-dire les dépôts glaciaires remplissant le fond de la vallée. Le sigle « MVF » désigne le *mantled valley floor*, c'est-à-dire une portion non recouverte par des dépôts glaciaires mais par un manteau de poussière superficiel.

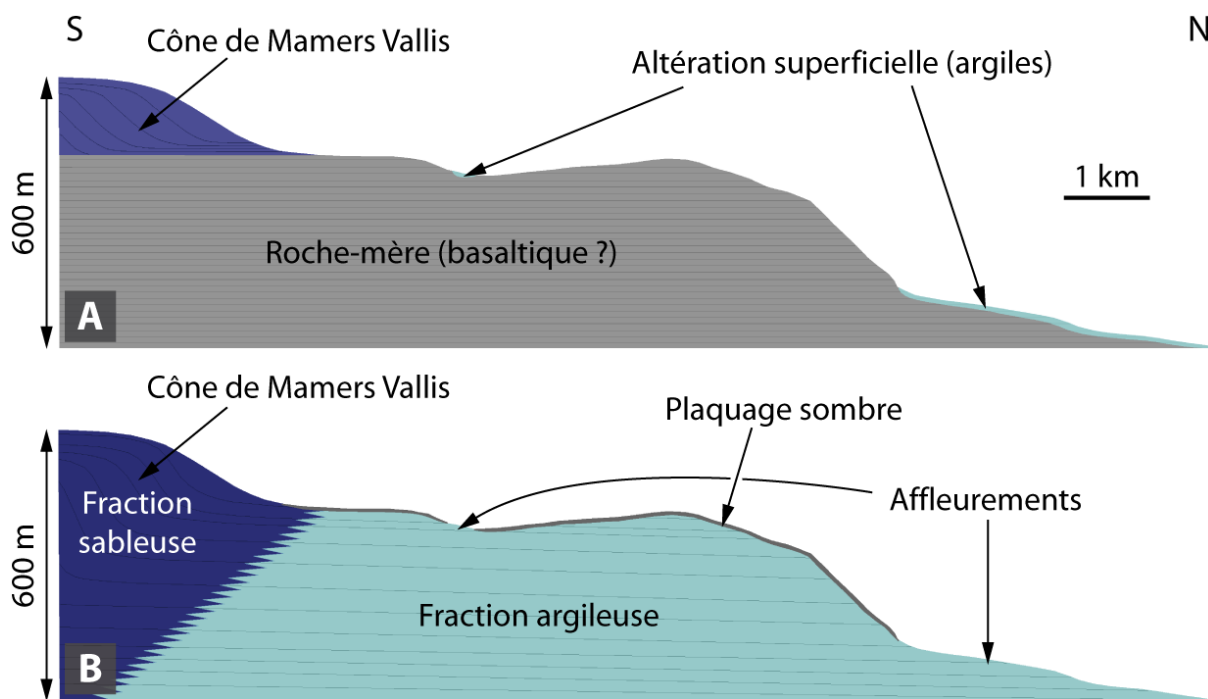


Figure 4-7 – Coupes schématiques (topographie réelle, exagération verticale x6) des deux scénarios envisagés pour expliquer l'origine des phyllosilicates hydratés et leurs relations avec les autres unités de la zone d'étude. **A** : les phyllosilicates sont issus d'une altération superficielle locale. **B** : les phyllosilicates sont présents au sein d'une unité épaisse, possiblement associée aux dépôts deltaïques, qui affleure en deux points, le reste étant masqué par un plaquage sombre riche en pyroxènes.

IV.4. Nili Fossae

IV.4.1. Présentation de la zone d'étude

La région de Nili Fossae est localisée au nord-est du complexe volcanique de Syrtis Major et au nord-ouest d'Isidis Planitia (Fig. 4-8). Elle se distingue par plusieurs fossés d'effondrement arqués, dont la formation est liée à celle du bassin d'impact d'Isidis, il y a environ 3,96 milliards d'années [Schultz et Frey, 1990 ; Mustard *et al.*, 2007]. Cette région a été l'objet d'un intérêt croissant depuis la découverte de vastes affleurements d'olivine par l'instrument TES (*Thermal Emission Spectrometer*) de la sonde Mars Global Surveyor [Hoefen *et al.*, 2003 ; Hamilton et Christensen, 2005] et la détection de smectites riches en fer par l'imageur hyperspectral OMEGA [Bibring *et al.*, 2005 ; Poulet *et al.*, 2005 ; Mangold *et al.*, 2007 ; Michalski *et al.*, 2010b].

La diversité minéralogique de la région, que l'étude des données de l'imageur hyperspectral CRISM a encore élargi par la suite [Ehlmann *et al.*, 2008 ; Ehlmann *et al.*, 2009], suggère que l'eau liquide a été disponible en quantités suffisamment importantes pour modifier la croûte en profondeur au travers de processus tels que l'altération hydrothermale ou le métamorphisme [Mangold *et al.*, 2007 ; Ehlmann *et al.*, 2009 ; Mustard *et al.*, 2009]. Néanmoins, la mise en évidence d'une unité riche en phyllosilicates d'aluminium au sommet du plateau occidental fournit une preuve potentielle d'un épisode d'altération météorique [Ehlmann *et al.*, 2009].

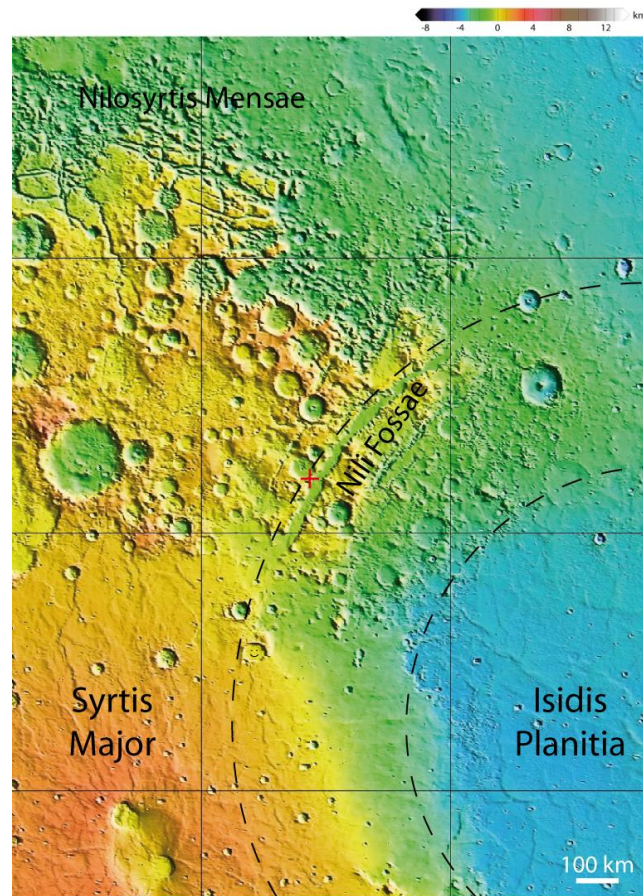


Figure 4-8 – Localisation de la zone étude – croix rouge près du centre – sur la carte topographique MOLA (voir aussi annexe B). Les arcs de cercle indiquent l’emplacement des anneaux interne et externe associés au bassin d’impact d’Isidis [Schultz et Frey, 1990 ; Mustard *et al.*, 2007].

La zone d’étude sélectionnée est située à $22,1^{\circ}$ N et $74,6^{\circ}$ E, sur le plateau et le flanc ouest de la principale dépression de Nili Fossae (à 900 mètres au-dessus du fond de celle-ci) et en bordure d’un cratère d’impact de 50 km de diamètre (Fig. 4-8). La zone est affectée par une grande faille normale qui a fait basculer un bloc se trouvant désormais 300 mètres en dessous du plateau lui-même.

IV.4.2. Nature et géologie des argiles

La minéralogie locale a été extraite d’un cube CRISM (FRT00009971). Trois groupes de spectres distincts ont été identifiés – ils sont détaillés ci-après – et cartographiés au moyen de paramètres spectraux (Tab. 4-1). L’image composite en rouge-vert-bleu ainsi obtenue a été superposée aux images HRSC et HiRISE couvrant la zone d’étude, et une vue en perspective a été réalisée à partir du MNT HRSC (Fig. 4-9).

IV.4.2.1. Argiles alumineuses

Le premier groupe de spectres identifié comporte des bandes d’absorption à 1,4, 1,9 et $2,2 \mu\text{m}$, qui sont typiques des argiles alumineuses (Fig. 4-10). L’asymétrie vers les courtes longueurs d’onde des bandes à 1,4 et $2,2 \mu\text{m}$ indiquent la présence d’un minéral du groupe de

la kaolinite, tel que la kaolinite *stricto sensu* ou l'halloysite (cf. § A.2.1.), comme précédemment identifié dans Nili Fossae par Ehlmann *et al.* [2009]. La largeur des bandes à 1,4 et 2,2 μm ainsi que la profondeur de la bande à 1,9 μm suggèrent également la présence d'autres phases, telles qu'une smectite alumineuse ou de la silice hydratée, en mélange intime.

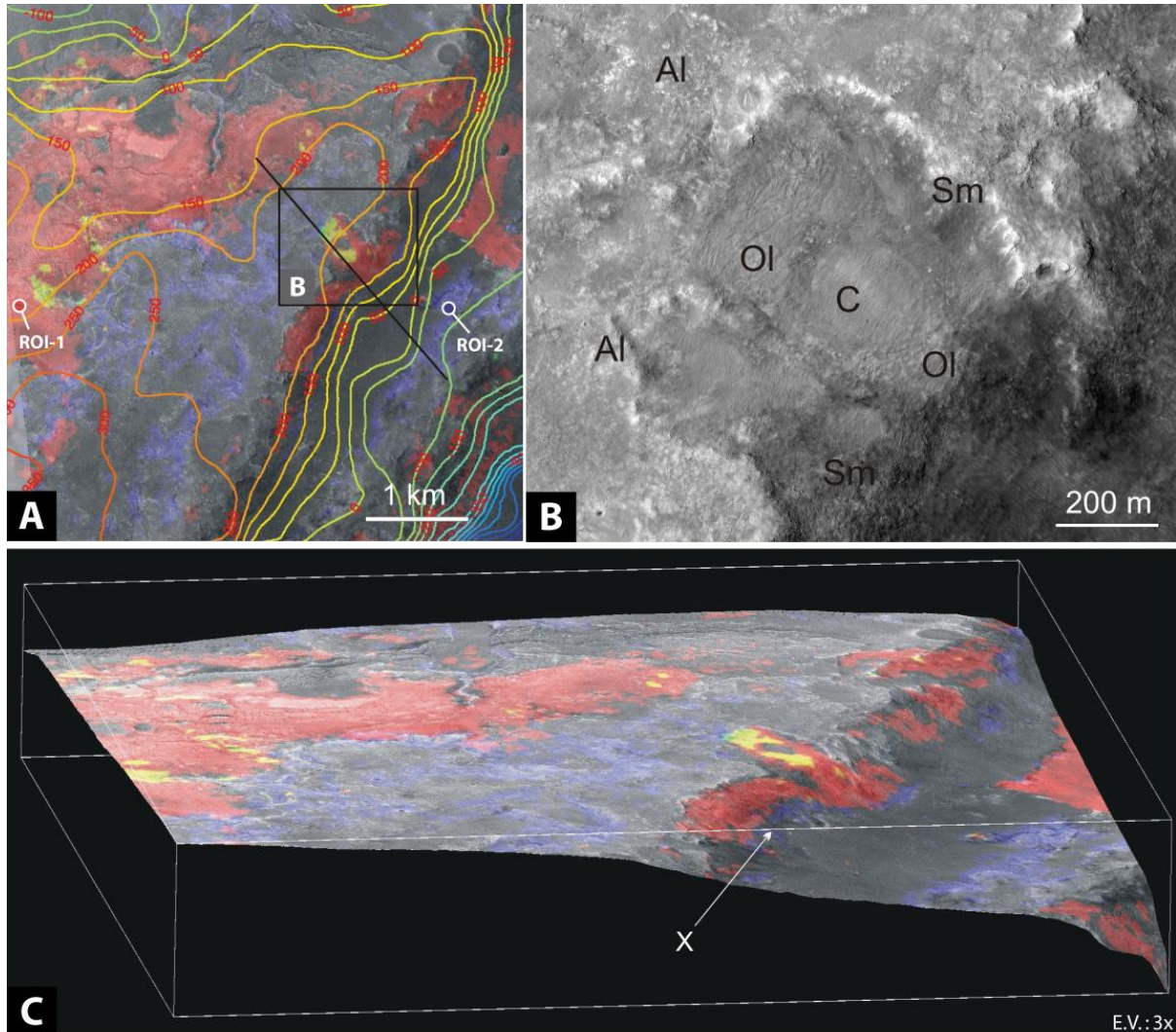


Figure 4-9 – Detections minéralogiques et interprétation de l'altération sur le plateau occidental de Nili Fossae. **A** : carte composite des paramètres spectraux calculés pour le cube CRISM FRT00009971, superposée à une image HRSC (1347). Les terrains riches en argiles alumineuses apparaissent en bleu (bande à 2,2 μm), ceux riches en smectites de fer et magnésium en rouge (bande à 2,3 μm) et les affleurements du substratum riche en olivine en vert (bande à 1 μm). La couleur jaune indique la détection dans un même pixel d'une bande à 1 μm et d'une bande 2,3 μm . Les courbes de niveau (extraites du MNT HRSC) ont une équidistance de 50 mètres. Les zones « ROI-1 » et « ROI-2 » indiquent les groupe de pixels dont les spectres moyens sont présentés dans les figures 4-11 et 4-10, respectivement. **B** : détail d'une image HiRISE (PSP_006989_2025) couvrant un petit cratère (noté « C ») entouré de signatures spectrales d'olivine (« Ol »). La distribution de celles-ci suggère que l'impact a excavé des fragments du *substratum*, qui se trouverait à moins de 80 mètres de profondeur à cet endroit (voir les explications dans le texte). Les argiles alumineuses (« Al ») et les smectites de fer et magnésium (« Sm ») apparaissent dans des terrains non stratifiés et relativement peu épais. **C** : vue en perspective de la zone d'étude, basée sur le MNT HRSC, mettant en évidence la couverture au sommet du plateau formée par l'unité à kaolinite. E.V. : exagération verticale.

Une légère différence apparaît entre les spectres CRISM et les spectres de laboratoire des minéraux cités ci-avant : il s'agit d'une diminution marquée de la réflectance de 1,3 μm vers 1,0 μm . Cette pente est souvent interprétée comme une indication de la présence d'(oxy)hydroxydes de fer [*e.g.*, Bibring *et al.*, 2007], bien que d'autres minéraux ferrifères pourraient aussi expliquer une absorption à cette longueur d'onde. Toutefois, compte tenu de la position du centre de la bande (en dessous de 1 μm) et de la profondeur de la bande, les (oxy)hydroxydes de fer semblent plus plausibles que, par exemple, un minéral primaire renfermant du fer ferreux (*cf.* § A.5.1.3.).

Sur les images à haute résolution (Fig. 4-9), ce groupe de spectres se révèle correspondre à des terrains clairs et fracturés, ne présentant pas de stratification. L'unité est en outre recouverte localement par des matériaux sombres comportant des rides et des dunes éoliennes.

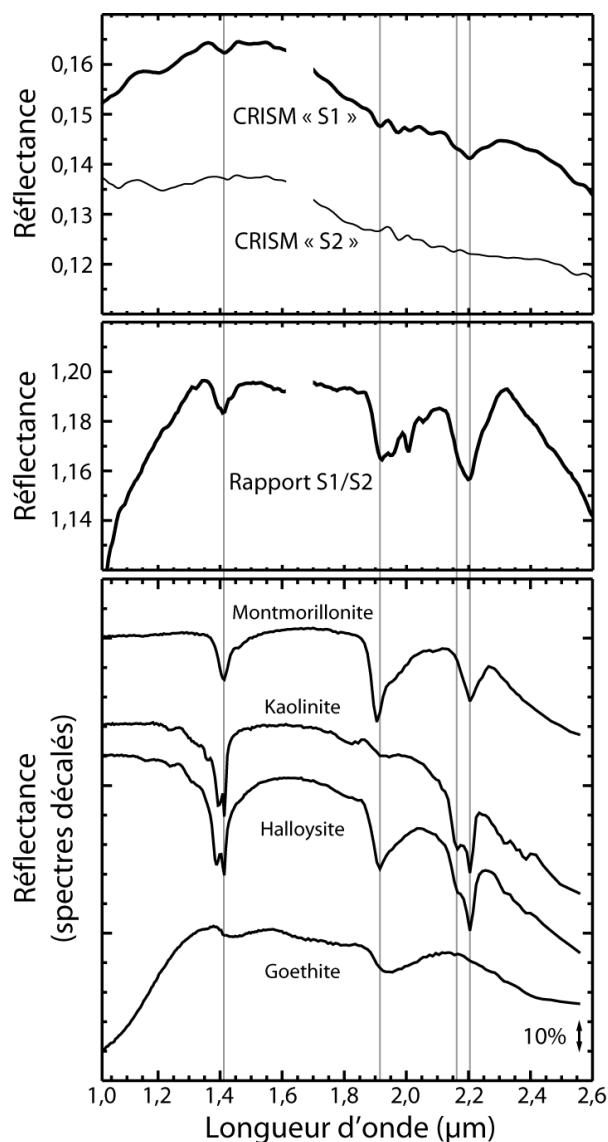


Figure 4-10 – De haut en bas : moyenne de spectres CRISM (cube FRT00009971) sur une zone d'intérêt comportant des signatures d'argiles alumineuses (« S1 ») et sur une zone neutre (« S2 ») ; rapport S1/S2 accentuant les bandes d'absorption de S1 ; spectres de laboratoire extraits de la librairie USGS (montmorillonite SWy-1, kaolinite KGa-1 wxyl, halloysite NMNH106236 et goethite WS220) [Clark *et al.*, 2007].

IV.4.2.2. Smectites de fer et magnésium

Le deuxième groupe de spectre identifié comporte des bandes d'absorption à 1,4, 1,9 et 2,3 μm (ainsi qu'une autre, un peu plus faible, à 2,39 μm), qui sont indicatrices de la présence de smectites de fer et magnésium [e.g., Poulet *et al.*, 2005] (Fig. 4-11). La position précise de la bande à 2,3 μm est intermédiaire entre celle de la nontronite (à 2,29 μm , liée aux liaisons FeFe-OH) et celle de la saponite (à 2,31 μm , liée aux liaisons MgMgMg-OH), ce qui suggère une composition elle aussi intermédiaire. Une baisse de réflectance est à nouveau observée en dessous de 1,3 μm mais cette fois de manière moins prononcée que précédemment.

L'imagerie visible (Fig. 4-9) révèle que ce groupe de spectres correspond à une unité souvent sombre et avec une plus grande variété de teintes en comparaison de celle renfermant les argiles alumineuses. Néanmoins, comme cette dernière, elle ne montre pas de stratification.

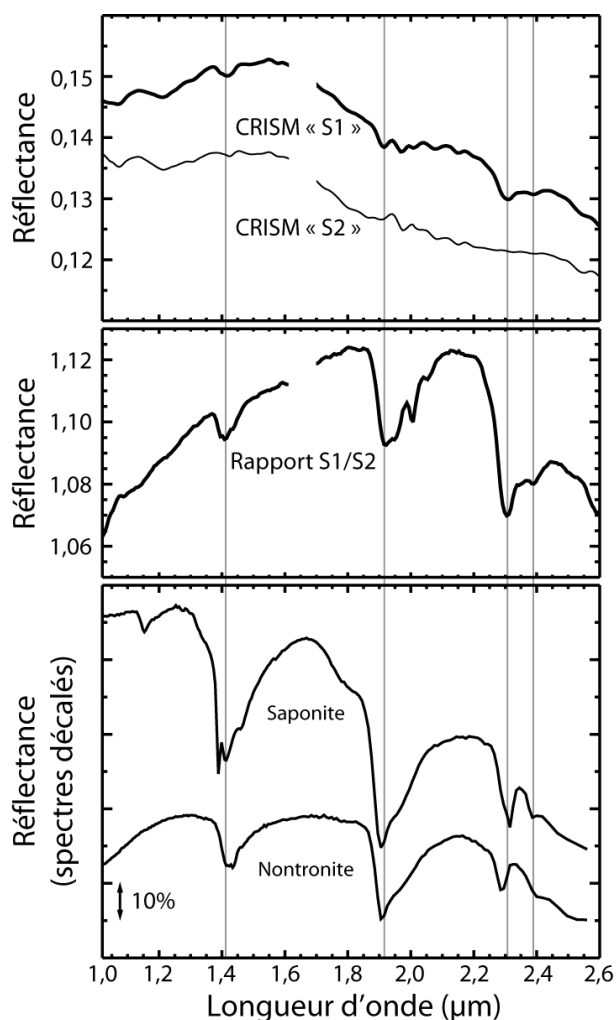


Figure 4-11 – De haut en bas : moyenne de spectres CRISM sur une zone d'intérêt comportant des signatures de smectites de fer et magnésium (« S1 ») et sur une zone neutre (« S2 ») ; rapport S1/S2 accentuant les bandes d'absorption de S1 ; spectres de laboratoire extraits de la librairie USGS (saponite SapCa-1 et nontronite NG-1a) [Clark *et al.*, 2007].

IV.4.2.3. Olivine

Le troisième et dernier groupe de spectres identifié, moins représenté que les deux précédents dans la zone d'étude, comporte une large bande d'absorption entre 1,0 et 1,5 μm , typique de l'olivine (Fig. 4-12). Des bandes moins intenses apparaissent aussi à 1,4, 1,9, 2,32 et 2,53 μm . Leur présence est indicatrice d'une forme d'hydratation, ce qui suggère soit que l'olivine est partiellement altérée (par exemple, en serpentinite), soit qu'elle est mélangée spatialement avec des phases d'altération (par exemple, avec des smectites de fer et magnésium

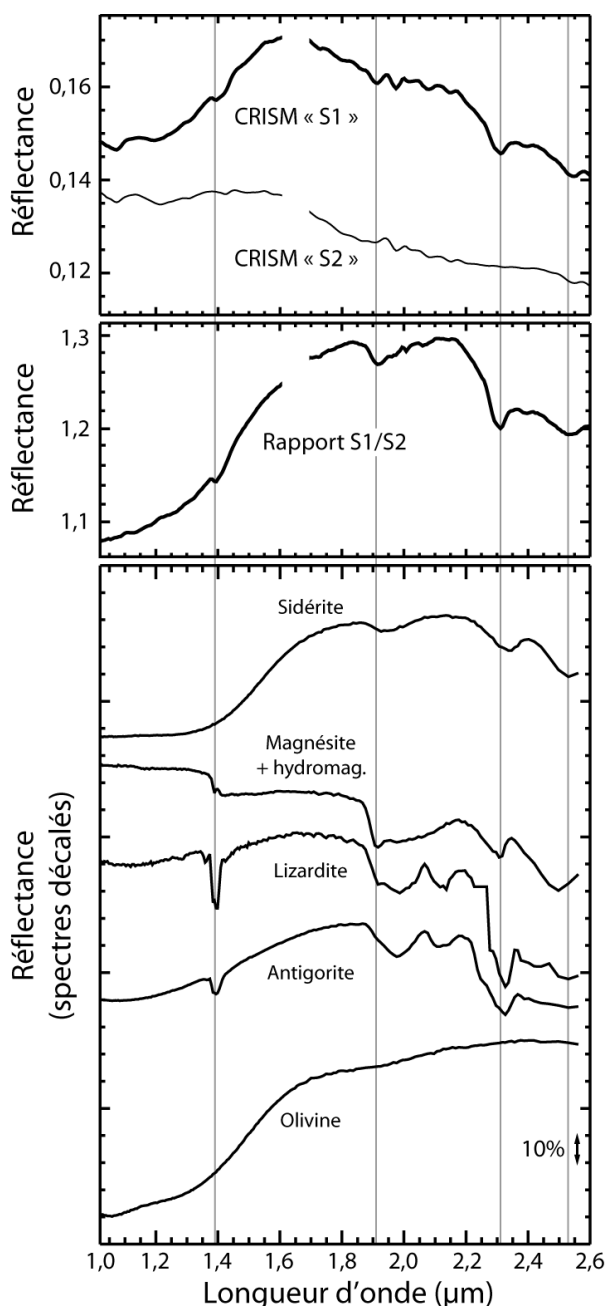


Figure 4-12 – De haut en bas : moyenne de spectres CRISM sur une zone d'intérêt comportant des signatures d'olivine (« S1 ») et sur une zone neutre (« S2 ») ; rapport S1/S2 accentuant les bandes d'absorption de S1 ; spectres de laboratoire extraits de la librairie USGS (sidérite HS271.3B, magnésite + hydromagnésite HS47.3B, lizardite NMNHR4687.a, antigorite NMNH96917, olivine NMNH137044.a) [Clark *et al.*, 2007].

telles que celles décrites dans la section précédente). Les spectres ne montrent pas de bande d'absorption à 2,1 μm , qui aurait permis une identification formelle de serpentine (lizardite et antigorite dans la figure 4-12). Les carbonates de magnésium tels que la magnésite ou l'hydro-magnésite, détectés en d'autres points de Nili Fossae [Ehlmann *et al.*, 2008], sont ici écartés en tant que composants potentiels en raison des différences observées avec les spectres de laboratoire dans la position, la forme et l'intensité des bandes (Fig. 4-12).

Une étude détaillée des terrains concernés par ce troisième groupe de spectres révèle l'existence d'un cratère de 250 mètres de diamètre rempli de dépôts éoliens, autour duquel s'étendent les signatures spectrales d'olivine (Fig. 4-9A/B). Cette distribution spatiale suggère que des matériaux profonds ont été excavés par l'impact et donc que les spectres correspondant pourraient résulter du mélange spatial entre de l'olivine non altérée ou partiellement altérée issue du *substratum* et des smectites de fer et magnésium contenues dans les terrains environnants.

IV.4.2.4. Relations spatiales entre les trois unités

L'unité renfermant de la kaolinite est localisée au sommet du plateau. Une coupe établie à l'aide du MNT HRSC permet d'estimer son épaisseur à 20 mètres ou moins. Les smectites de fer et magnésium sont détectées sur un escarpement stratigraphiquement en dessous l'unité à kaolinite. Comme mentionné précédemment, aucune de ces deux unités ne montre de stratification typique de dépôts sédimentaires. Le *substratum* riche en olivine n'affleure qu'en quelques points de la zone, le plus notable étant le cratère de 250 mètres de diamètre évoqué plus haut et présenté en détail par les figures 4-9A et B.

La coupe en figure 4-13 montre l'interprétation en profondeur de l'altération observée en surface. L'épaisseur de la zone à smectites est difficile à établir. Une première possibilité est que les smectites occupent l'épaisseur totale visible le long de l'escarpement (environ 300 mètres), en particulier si l'altération est antérieure au basculement du bloc. Cependant, des matériaux renfermant des argiles alumineuses sont aussi détectés sur l'escarpement (point noté « X » sur la figure 4-9C) : ils pourraient consister en des débris provenant de la partie sommitale de l'affleurement (et la même chose pourrait alors être vraie pour les smectites de fer et magnésium observées à cet endroit). Alternativement, l'altération peut être postérieure à la formation de l'escarpement, ce qui expliquerait la présence d'argiles alumineuses à cet endroit, le front d'altération étant alors orienté parallèlement à la pente, comme représenté sur la figure 4-13. En conséquence, dans les deux cas, il s'avère que la hauteur de l'escarpement à elle seule n'est pas un bon indicateur de l'épaisseur d'altération. De plus, la coupe montre que le cratère de 250 mètres semble avoir excavé des fragments du *substratum* riche en olivine. En considérant que la profondeur d'excavation pour les petits cratères est d'environ un tiers de leur diamètre [*e.g.*, Melosh, 1989], ce cratère donne une limite supérieure pour l'épaisseur totale de la zone altérée, strictement inférieure à 80 mètres à cet endroit, ce qui indique que l'épaisseur de l'unité renfermant les smectites de fer et magnésium est limitée à quelques dizaines de mètres. Cette interprétation s'accorde avec l'observation d'affleurements similaires du *substratum* plus à l'ouest dans la zone d'étude (Fig. 4-9A/C) et montre que les smectites observées le long de l'escarpement sont des débris ou sont postérieures la formation de celui-ci.

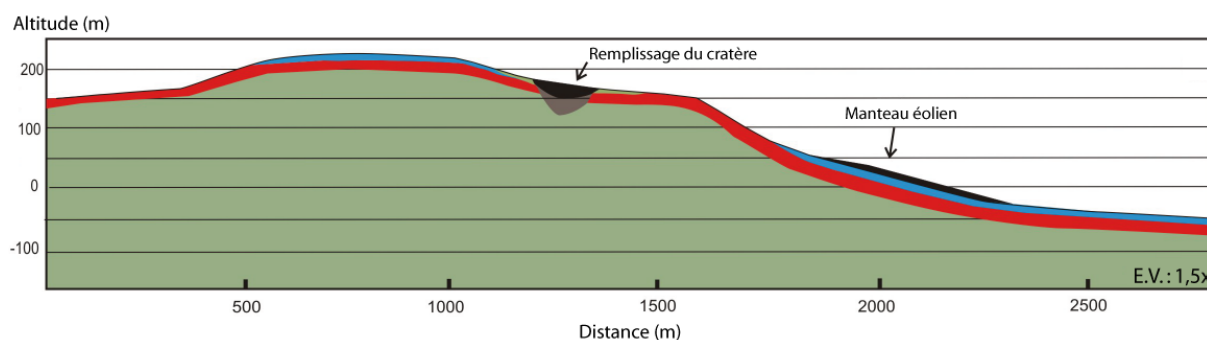


Figure 4-13 – Coupe interprétative établie à partir de la topographie HRSC et des détections minéralogiques en surface (l’orientation du profil est indiquée sur la figure 4-9A). E.V. : exagération verticale.

Enfin, la chronologie relative de formation des minéraux d’altération peut être estimée par les relations de superposition. Il a ainsi été établi que les phyllosilicates sont antérieurs au remplissage volcanique des fossés d’effondrement, survenu à l’Hespérien inférieur [Mangold *et al.*, 2007]. En outre, les phyllosilicates observés dans la présente zone d’étude sont postérieurs à la mise en place du bassin d’Isidis (au Noachien moyen) car ils ne sont pas affectés par les produits de fusion et par les cratères secondaires de cet impact. Un âge noachien supérieur est donc déduit, en accord avec les études précédentes dans la région [Mangold *et al.*, 2007 ; Mustard *et al.*, 2007 ; 2009 ; Ehlmann *et al.*, 2009].

IV.4.3. Un analogue terrestre : Murrin Murrin

IV.4.3.1. Description macroscopique et microscopique

La succession minéralogique verticale observée dans la zone d’étude de Nili Fossae est semblable à celle des profils d’altération terrestres (*cf.* § I.1.3.1.). Toutefois, l’importante épaisseur des horizons observés sur Mars – plusieurs dizaines de mètres – pose la question de savoir si les processus en jeu sont effectivement similaires à ceux à l’œuvre sur Terre. Dans cette section, nous allons nous intéresser aux profils d’altération du site minier de Murrin Murrin, en Australie Occidentale (28,8° S, 121,9° E), décrits en détail par Gaudin *et al.* [2004a ; 2004b ; 2005] et proposés comme analogue terrestre des profils d’altération martiens par Gaudin *et al.* [2011] (*cf.* annexe C).

Les profils d’altération de Murrin Murrin sont développés sur des massifs de péridotite serpentinisée d’âge archéen (-2,7 milliards d’années environ), appartenant à la ceinture de roches vertes située dans la partie orientale du craton de Yilgarn. L’altération météorique, ou latéritisation, du profil de Murrin Murrin est supposée s’être produite entre le Crétacé supérieur et le début du Cénozoïque [Van de Graaff *et al.*, 1977], même si aucune datation précise n’a été réalisée. Les mesures isotopiques de l’oxygène et du deutérium ont confirmé l’origine météorique de ces profils d’altération [Gaudin *et al.*, 2005]. L’érosion postérieure à la latéritisation a retiré une partie du profil, mais le climat aride actuel, le faible relief et la stabilité tectonique de la région ont permis une préservation d’une grande partie de la couverture latéritique [Elias *et al.*, 1981].

L'épaisseur totale des profils est d'environ 30 à 40 mètres, au sein desquels sont identifiées la saprolite³, une zone à smectites et une zone riche en aluminium (de bas en haut ; Fig. 4-14). Les analyses pétrologiques et minéralogiques menées par Gaudin *et al.* [2004a ; 2004b ; 2005 ; 2011] révèlent les caractéristiques très distinctes de ces trois horizons :

- à l'affleurement, la saprolite apparaît grise et massive avec occasionnellement des concrétions métriques de magnésite, probablement d'origine hydrothermale ; sa minéralogie est dominée par la serpentine avec des quantités significatives de smectites (et des traces de maghémite, opale, quartz, magnésite et dolomite) ;
- la zone à smectites présente une coloration allant du vert au marron et se révèle plus friable que la saprolite ; sa texture est relativement homogène, avec seulement quelques reliques de la texture de la roche-mère ; sa minéralogie comprend des smectites ainsi que de faibles quantités de maghémite, remplacée par de la goethite dans la partie supérieure de l'horizon ; la serpentine est presque totalement absente et aucune concrétion de magnésite n'a été observée ;
- la zone riche en aluminium a une intense coloration rouge et une structure très friable ; sa minéralogie est dominée par la kaolinite et la goethite, avec de faibles quantités de smectites (très inférieures à celles de l'horizon précédent).

Le contact entre chacun des trois horizons est net et se situe à une profondeur variable. L'épaisseur de la zone à smectites varie ainsi entre 10 et 20 mètres et celle de la zone riche en aluminium entre 5 et 15 mètres. Ceci suggère des variations locales de l'intensité d'altération, qui peuvent être attribuées à des variations de conditions de drainage liées à des hétérogénéités physiques de la roche-mère ou à une topographie initiale irrégulière.

La composition chimique des smectites de chacun des horizons du profil est reportée dans le diagramme ternaire Fe-Al-Mg de la figure 4-15. La saprolite comporte à la fois des smectites magnésiennes (saponite) et des smectites de fer et magnésium, toutes pauvres en

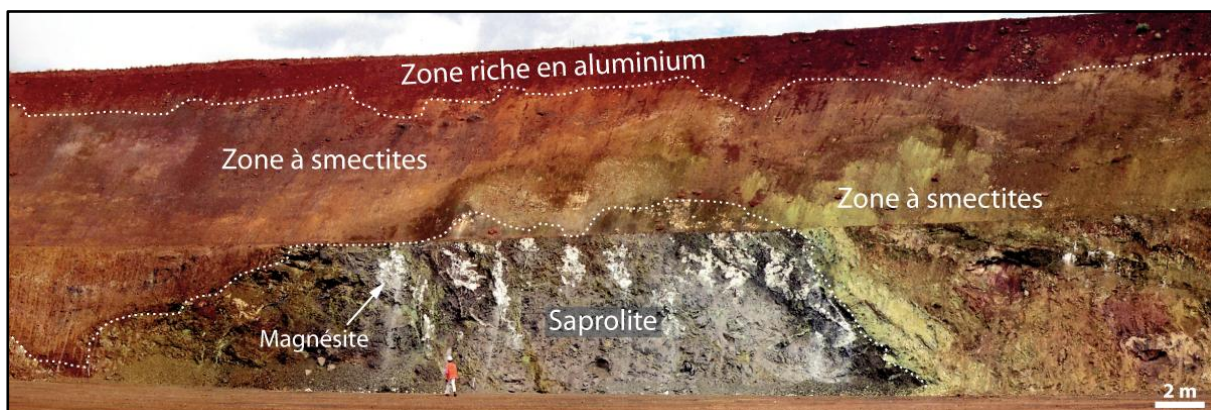


Figure 4-14 – Photographie d'un profil d'altération observé dans la mine de Murrin Murrin. Les lignes en pointillés indiquent les limites entre les différents horizons. La barre en bas à droite ainsi que la personne près du centre de la photographie donnent l'échelle. La coupure horizontale près du sommet de la saprolite est liée au terrassement réalisé pour l'exploitation minière.

³ Le terme de saprolite désigne une roche faiblement altérée, ayant conservé la structure de la roche-mère.

aluminium. La zone à smectites présente une composition assez homogène, riche en fer et avec de faibles quantités de magnésium et d'aluminium. La zone riche en aluminium, enfin, contient des smectites de composition intermédiaire entre un pôle riche en fer et un pôle riche en aluminium, avec seulement de faibles quantités de magnésium. Une nette évolution est donc mise en évidence de la base au sommet du profil, avec la prédominance successive de smectites riches en magnésium, riches en fer et riches en aluminium.

IV.4.3.2. Processus d'altération

L'étude des profils de Murrin Murrin montre que l'altération de massifs de serpentine induit en premier lieu le développement d'une importante zone à smectites et en second lieu celui d'une zone sommitale riche en aluminium, renfermant de la kaolinite (Fig. 4-14). Les profils d'altération présentant une zone riche en smectites ferrifères telle que celle de Murrin Murrin apparaissent typiquement sous des climats tropicaux à saison sèche marquée, ou dans des environnements topographiquement confinés à faible drainage. En règle générale, ils résultent du lessivage inefficace ou relativement lent des cations Si^{4+} , ce qui permet d'atteindre la sursaturation et la précipitation de smectites [Golightly, 1981]. Ainsi, ces dernières ne sont pas courantes dans les sites à fort drainage ou en climat équatorial humide : sous ces conditions, une zone à limonite se forme directement au-dessus de la saprolite [Golightly, 1981 ; Trescases, 1986].

En outre, l'étude des profils de Murrin Murrin met en évidence une nette évolution de la chimie et de la minéralogie des matériaux altérés en lien avec l'augmentation de l'intensité d'altération de la base au sommet (cf. § I.1.3.1.). Cette évolution se manifeste notamment par une disparition totale des minéraux les plus riches en magnésium tels que la serpentine ou la

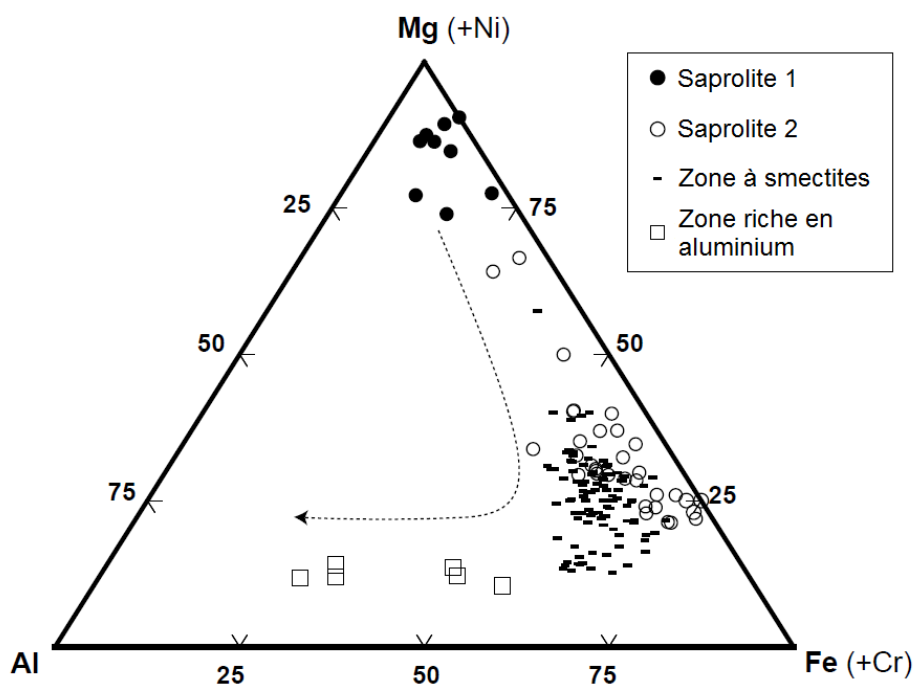


Figure 4-15 – Compositions atomiques des smectites des trois horizons des profils d'altération de Murrin Murrin, déterminées par analyses en EDX (cf. § II.3.2.3.) [Gaudin *et al.*, 2005 ; 2011].

magnésite une fois la zone à smectites atteinte, mais aussi par une évolution de la composition chimique des smectites (Fig. 4-15) et enfin par la cristallisation de kaolinite au sommet du profil. L'ensemble de ces modifications indique clairement que le développement de ce type de profils s'accompagne d'un lessivage intense du magnésium par la percolation des eaux météoriques et d'une très forte augmentation *relative* de la concentration en aluminium (Fig. 4-15). Les cations Al^{3+} peuvent se substituer aux cations Si^{4+} ou Mg^{2+} en faibles quantités dans la serpentine, constituant ainsi la source probable d'aluminium dans la saponite [Golightly et Arancibia, 1979 ; Andreani *et al.*, 2008]. Il faut noter ici que cette évolution chimique et minéralogique depuis un « pôle » riche en magnésium jusqu'à un autre riche en aluminium n'est pas rare [*e.g.*, Delvigne *et al.*, 1979 ; Elias *et al.*, 1981 ; Fontanaud, 1982 ; Nahon et Colin, 1982 ; Nahon *et al.*, 1982a ; 1982b ; Paquet *et al.*, 1983 ; Colin *et al.*, 1985 ; 1990 ; Yongue-Fouateu *et al.*, 2009]. Elle s'explique par une différence de solubilité, et donc de mobilité, entre les différents éléments chimiques au cours de l'altération météorique : le magnésium est plus mobile que le silicium, qui est lui-même plus mobile que le fer et l'aluminium (*cf.* § I.1.3.1.).

La précipitation de saponite à la base du profil de Murrin Murrin indique des conditions basiques [Wildman *et al.*, 1971], tandis que la dissolution des smectites et la précipitation de kaolinite dans la zone riche en aluminium suggère à l'inverse des conditions plus acides [*e.g.*, Oberlin et Couty, 1970 ; Eberl et Hower, 1975 ; Bauer *et al.*, 2001 ; Amram et Ganor, 2005 ; Golubev *et al.*, 2006 ; Ryu *et al.*, 2010]. À titre de comparaison, les valeurs de pH mesurées par Golightly [1981] au sein de profils latéritiques en Nouvelle-Calédonie montrent une diminution de 8,5 à 5 de la base au sommet. Cette tendance est le résultat d'une perte progressive de l'effet tampon de la roche, potentiellement due : (1) à l'augmentation du rapport fluide/roche en lien avec le développement de la porosité ou (2) à l'évolution chimique et minéralogique décrite plus haut, et plus spécifiquement à la perte du magnésium. En effet, la perte des cations Mg^{2+} cause une diminution du pH car ils sont considérés comme basiques en raison de leur grande solubilité. Celle-ci induit un taux d'altération élevé des matériaux riches en magnésium à la base du profil et donc une forte consommation des protons (par exemple, pour la serpentine : $\text{Si}_2\text{Mg}_3\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Si}(\text{OH})_4 + 3\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$). Ainsi, le lessivage du magnésium au cours de l'altération induit non seulement une augmentation relative des concentrations en aluminium et en fer, mais aussi une diminution progressive de la vulnérabilité du sol à l'altération et ainsi une perte de sa capacité à tamponner le pH.

En résumé, les processus impliqués dans la mise en place d'un profil d'altération tel que celui de Murrin Murrin en climat tropical à saison sèche marquée sont : (1) la libération de cations Mg^{2+} , Si^{4+} et Fe^{3+} par la serpentine et la maghémite de la saponite, permettant la formation de saponite et de smectites riches en fer ; (2) la déstabilisation de la saponite lors du développement de la zone à smectites ; (3) la déstabilisation des smectites riches en fer dans la zone riche en aluminium, où les cations Al^{3+} et Si^{4+} se combinent pour former de la kaolinite, tandis que les cations Fe^{3+} sont incorporés à de la goethite et à de faibles quantités de smectites riches en aluminium.

IV.4.4. Discussion

Le *substratum* de la région de Nili Fossae est riche en olivine, et les données de spectrométrie VNIR tendent à indiquer une composition riche en fer et magnésium mais pauvre en aluminium, comme à Murrin Murrin. Il est d'ailleurs communément admis que la croûte martienne a une composition basique à ultrabasique [e.g., Mustard *et al.*, 2005]. Comme à Murrin Murrin, les matériaux altérés observés sur Mars forment des horizons bien définis, à la minéralogie clairement distincte, avec les smectites de fer et magnésium recouvertes par une zone renfermant de la kaolinite (donc riche en aluminium) et probablement des (oxy)hydroxydes de fer. À Murrin Murrin, l'épaisseur de l'horizon supérieur atteint 15 mètres, pour une épaisseur totale altérée de 40 à 50 mètres. Sur le plateau de Nili Fossae, l'épaisseur de la zone à smectites est difficile à établir, mais les affleurements localisés de *substratum* partiellement altéré suggère qu'une valeur de plusieurs dizaines de mètres est plausible, tandis que l'horizon à kaolinite semble épais de 10 à 30 mètres, ce qui est à la limite de la résolution verticale du MNT HRSC. Enfin, aucun indicateur d'altération hydrothermale (telle que des phases de haute température, par exemple) n'a été identifié dans l'horizon à kaolinite.

Les similitudes que présente le profil de Nili Fossae avec celui de Murrin Murrin en termes de composition et de contexte sont donc interprétées comme la démonstration de son développement par altération météorique. La préservation de la même succession verticale en d'autres points de Nili Fossae [Ehlmann *et al.*, 2009] et d'autres régions noachiennes de Mars – telles que Mawrth Vallis [Loizeau *et al.*, 2007 ; 2010 ; Bishop *et al.*, 2008a ; Michalski *et al.*, 2010a], Noachis Terra [Wray *et al.*, 2009b], Valles Marineris [Murchie *et al.*, 2009 ; Le Deit *et al.*, 2012] et le bassin d'Eridania [Noe Dobrea *et al.*, 2010] – suggère que cette altération météorique peut avoir affecté la planète entière, mais n'a été préservée que localement par les processus géologiques postérieurs.

Comme nous l'avons vu précédemment, le développement d'un profil tel que celui de Murrin Murrin requiert un climat tropical pour expliquer à la fois l'épaisseur altérée (qui est sera moindre sous un climat plus sec ou plus froid) et l'apparition de la kaolinite. De plus, la précipitation de smectites est favorisée par des conditions chaudes et humides, qui permettent une libération soutenue de cations Fe^{2+} , Mg^{2+} et Si^{4+} en solution ainsi qu'une évaporation intense menant à la sursaturation vis-à-vis des smectites. Si des processus similaires se sont produits sur Mars, cela implique-t-il nécessairement là aussi un climat chaud et humide ? D'autres paramètres ont-ils pu contribuer à accentuer l'altération pour atteindre le degré élevé de lessivage qui, sur Terre, n'est possible que sous climat tropical (cf. § I.1.4.2.1.) ?

À la surface de Mars, un degré élevé de lessivage pourrait s'expliquer par une période plus longue d'altération sous un climat moins humide et chaud. En effet, contrairement au cas de la Terre, l'absence d'événements tectoniques ou érosifs majeurs sur Mars permet aux processus d'altération d'agir sur de plus grandes échelles de temps. Plusieurs dizaines de millions d'années de développement sans perturbation d'un profil d'altération sont possibles, autorisant une hydrolyse et un lessivage plus lents. Navarre-Sitchler et Brantley [2007] ont fourni des valeurs de taux d'altération calculées à partir de l'épaisseur de la couche altérée sur des roches basaltiques d'âge connu à Hawaii et au Japon, avec pour hypothèse admise que

l'érosion était négligeable sur les deux sites. À Hawaii, où règne un climat tropical avec une température moyenne annuelle d'environ 20°C, le taux calculé est de 8 mm pour 1 000 ans. Au Japon, où règne un climat plus tempéré (température moyenne annuelle d'environ 11°C), le taux calculé est de 0,02 mm pour 1 000 ans. En Islande, où règne un climat humide mais avec une température moyenne annuelle plus basse encore (environ 4°C), Le Gal *et al.* [1999] ont rapporté un taux d'altération de 0,003 mm pour 1 000 ans sur des verres basaltiques. Ainsi, en considérant un profil épais de 40 mètres, avec une érosion négligeable, l'échelle de temps pour sa formation serait d'approximativement 5 Ma (millions d'années) à Hawaii, 200 Ma au Japon et 1 300 Ma en Islande. Un climat tempéré donne donc une échelle de temps réaliste pour la formation d'un profil d'altération de 40 mètres sur Mars, tandis qu'en climat froid cela semble au contraire infaisable.

Sur Terre, la biomasse peut accélérer l'altération (*cf.* § I.1.2.2.7.) *via* l'émission d'acides organiques et la production de dioxyde de carbone (par respiration ou par minéralisation de la matière organique), ce dernier donnant ensuite de l'acide carbonique en se dissolvant dans l'eau ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$). L'impact de la biomasse sur l'altération d'une roche basaltique sous un climat tropical humide au Brésil a été calculé par Benedetti *et al.* [1994] : les simulations indiquent que ce paramètre augmente les taux d'altération d'un facteur 1,3 à 1,5. Il en ressort que les estimations des échelles de temps données plus haut en fonction du climat pour la formation d'un profil épais sur Mars ne sont guère modifiées par les effets de la biomasse. Néanmoins, l'existence d'une atmosphère primitive riche en dioxyde de carbone peut avoir produit des eaux météoriques plus acides que sur Terre et donc des vitesses d'altération plus élevées, malgré des conditions possiblement moins humides et plus froides.

Des hypothèses alternatives peuvent être formulées en faisant appel à d'autres processus spécifiques à Mars. Par exemple, il a été proposé pour expliquer l'évolution minéralogique de la surface qu'un « événement acide global » soit survenu vers la fin de l'ère noachienne [Bibring *et al.*, 2006] (*cf.* § I.2.1.3.5. et chapitre III). Dans des environnements pauvres en eau, d'épais profils renfermant des minéraux du groupe de la kaolinite peuvent en effet se former par lessivage acide [Noe Dobrea et Swayze, 2010]. Ce type de processus pourrait expliquer la présence localisée de sulfates dans la région de Mawrth Vallis [Altheide *et al.*, 2010 ; Wray *et al.*, 2010]. Toutefois, la région de Nili Fossae a préservé des affleurements de carbonates de magnésium qui auraient été détruits par des conditions acides [Ehlmann *et al.*, 2008] (*cf.* chapitre III) et ne montre pas non plus de sulfates tels que la jarosite, marqueurs potentiels de telles conditions. De plus, les profils latéritiques développés à partir de roches ultrabasiques sur Terre deviennent de plus en plus acides vers leur sommet, uniquement en raison de l'évolution interne du système [Golightly, 1981], sans qu'une acidification par un facteur externe ne soit nécessaire (*cf.* § IV.4.3.2.). En conséquence, une période acide à l'échelle globale sur Mars pourrait expliquer la formation de kaolinite mais n'est pas *requis*, puisque le processus d'altération en lui-même conduit à une forte diminution du pH.

Enfin, une autre particularité de l'environnement martien est la présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), un puissant agent oxydant, qui a été détecté à la fois dans l'atmosphère [Clancy *et al.*, 2004 ; Encrenaz *et al.*, 2004] et le régolithe actuels [Bullock *et al.*, 1994] (*cf.* § I.2.1.3.2.). Sur Terre, le peroxyde d'hydrogène est connu pour être produit en petites

quantités⁴ par photochimie, à la fois dans les eaux continentales et marines exposées à la lumière solaire [Cooper et Zika, 1983 ; Abele-Oeschger *et al.*, 1997]. Sa présence a aussi été rapportée dans l'atmosphère et les eaux de pluie [Cooper *et al.*, 1987 ; Yuan et Shiller, 2000]. Par conséquent, malgré une distance au Soleil plus grande, l'absence de couche d'ozone sur Mars primitive pourrait avoir causé une production substantielle de peroxyde d'hydrogène par irradiation ultraviolet d'une atmosphère plus humide que l'actuelle. Les études sur les effets du peroxyde d'hydrogène sur l'altération météorique sont néanmoins peu nombreuses. Les expériences en laboratoire de Chevrier *et al.* [2004, 2006] ont tout de même mis en évidence sa forte réactivité avec les minéraux riches en fer (*cf.* § I.2.2.2.). En outre, les résultats présentés dans le chapitre III montrent que le peroxyde d'hydrogène accentue l'altération des sulfures, mais aussi celle de l'olivine, comme en témoignent les plus fortes bandes d'absorption liées aux carbonates dans les spectres VNIR par rapport aux échantillons altérés simplement en présence d'eau (Fig. 3-5C). L'influence de ce composé avec des rapports fluide/roche plus élevé sera étudiée dans le chapitre V de ce manuscrit. Enfin, l'ensemble des résultats sur ce point seront discutés dans le chapitre VI, afin d'évaluer si le peroxyde d'hydrogène a pu accélérer l'altération sur Mars dans certaines conditions, et ainsi favoriser la formation d'épais profils tel que celui décrit ici.

IV.5. Conclusion

Les deux sites étudiés dans ce chapitre présentent des unités riches en phyllosilicates hydratés, associées à un contexte géologique impliquant l'action de quantités importantes d'eau liquide à la surface de Mars.

Dans le cas d'Isenius Cavus, un flux d'eau soutenu est requis pour expliquer à la fois l'apport de sédiments nécessaire à l'édification de cônes deltaïques et le maintien d'un paléolac profond dans le même temps. La question de savoir si les phyllosilicates – des smectites de fer et magnésium – se sont formés directement dans la dépression (et donc de manière contemporaine à l'écoulement) n'est pas totalement tranchée, mais l'hypothèse d'une origine externe est favorisée. Ceci implique l'existence en amont d'Isenius Cavus d'une ou plusieurs sources de ces minéraux, probablement non identifiées en raison de la couverture de poussière régionale, et suggère donc que les détections orbitales ne correspondent qu'à une partie des terrains réellement affectés par l'altération sur Mars [Carter *et al.*, 2011 ; soumis]. Par ailleurs, la datation de l'activité fluviale à l'Hespérien permet d'éclairer les conditions d'altération à cette époque. En particulier, la préservation de smectites de fer et magnésium et l'absence de sulfates indiquent que l'action de fluides acides a été nulle ou limitée dans cette région de Mars [Altheide *et al.*, 2010], ce qui est en accord avec le modèle proposé au chapitre III.

Dans le cas du plateau de Nili Fossae, l'implication de grandes quantités d'eaux météoriques est requise pour expliquer l'intense lessivage permettant, à partir d'un *substratum* riche en olivine et (donc) en fer et magnésium, de former un horizon supérieur riche en kaolinite et (donc) en aluminium. L'épaisseur d'altération déduite des données de spectrométrie

⁴ Les concentrations sont de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-6} mol/L.

VNIR et de la topographie est de plusieurs dizaines de mètres, ce qui suggère – par comparaison avec Murrin Murrin et d’autres sites terrestres – l’existence de conditions chaudes et humides au Noachien supérieur. Toutefois, des conditions équivalentes au climat tropical terrestre semblent peu plausibles : d’autres facteurs spécifiques à Mars primitive, l’atmosphère riche en dioxyde de carbone ou la présence de peroxyde d’hydrogène dans les premiers mètres du sol, doivent expliquer un lessivage intense. À ce stade, l’expérimentation en laboratoire apparaît nécessaire pour tenter d’isoler ce type de facteurs.

Pour conclure, compte tenu de leur minéralogie et de leur contexte géologique, ainsi que l’absence manifeste d’altération acide, Ismenius Cavus et Nili Fossae seront deux lieux à prendre en considération pour la sélection des sites d’atterrissage des futures missions *in situ*, y compris un possible retour d’échantillons vers la Terre [McLennan *et al.*, 2012], dans le but de mieux contraindre l’environnement et le potentiel exobiologique de Mars primitive.

Chapitre V

L'altération de l'olivine en conditions martiennes simulées

Le chapitre IV a montré que des études localisées permettaient d'apporter des éléments de réponse à la question des environnements de formation des phyllosilicates martiens. Le dépôt des argiles d'Isenius Muscovy est ainsi clairement associé à une activité fluvio-lacustre, mais le lien génétique direct des minéraux d'altération avec ce contexte ne peut être établi avec les seules données orbitales. Dans Nili Fossae, la succession verticale d'argiles alumineuses et ferromagnésiennes indique au contraire une formation *in situ* résultant d'un lessivage prononcé de la roche-mère. Dans les deux cas, le mode de mise en place suggère une grande disponibilité de l'eau liquide. Néanmoins, les indices sur les conditions climatiques dans leur ensemble – densité et composition de l'atmosphère, en particulier – restent limités. Dans ce chapitre, nous allons adopter une démarche similaire à celle du chapitre III, c'est-à-dire que nous allons émettre des hypothèses sur les environnements d'altération de Mars primitive, cette fois en l'absence de soufre, et essayer de déterminer si elles sont plausibles ou non. Les résultats d'une expérience d'altération de l'olivine pendant trois mois sous atmosphère de dioxyde de carbone et sous atmosphère terrestre seront présentés en détail. Ils seront ensuite confrontés avec ceux d'un modèle thermodynamique, ainsi qu'avec les observations de la surface de Mars. Sur cette base, nous discuterons des implications pour la mise en place des phyllosilicates martiens.

V.1. Introduction

V.1.1. Problématique

Huit années d'observations de la surface de Mars par les imageurs hyperspectraux orbitaux OMEGA et CRISM ont permis de dresser un état des lieux fiable de la diversité, de l'abondance et de la distribution tant spatiale que temporelle des minéraux d'altération dans les formations affleurantes. Les études à l'échelle globale [Ehlmann *et al.*, 2011 ; Carter *et al.*, 2011 ; soumis] montrent que la famille des phyllosilicates est de loin la plus représentée, en particulier les variétés de fer et magnésium (*cf.* chapitre IV), qui sont détectées dans près de 90% des sites présentant des signatures d'hydratation. En outre, la prise en compte des différents biais d'observation – tels que le recouvrement par des unités superficielles (poussière, sables éoliens) ou la répartition inhomogène des acquisitions ciblées (dans le cas de l'instrument CRISM) [Carter *et al.*, 2011 ; soumis] – suggère que l'altération a affecté l'ensemble de la surface de la planète. Enfin, les études globales indiquent qu'au Noachien moyen la majeure partie des phyllosilicates avait probablement été formée et que leur production a progressivement diminué par la suite [Bibring *et al.*, 2006 ; Carter *et al.*, soumis].

Une des problématiques majeures concernant l'altération sur Mars est de déterminer si la formation des phyllosilicates résulte uniquement de processus de profondeur (altération hydrothermale, diagenèse et métamorphisme d'enfouissement) ou si une partie au moins résulte d'une altération météorique, c'est-à-dire en surface (*cf.* § I.2.3.). La dégradation et le remaniement des contextes géologiques initiaux de ces minéraux par les événements postérieurs (tels que les impacts météoritiques, le volcanisme ou l'érosion) ne facilitent pas la reconstitution de leurs environnements de formation, même si, comme l'illustre le chapitre IV, des études localisées permettent d'apporter des éléments d'information essentiels.

Face à cette problématique, les travaux actuels ne convergent pas vers des conclusions concordantes. D'un côté, l'hypothèse d'une origine exclusivement profonde des phyllosilicates est supportée par le manque de corrélation spatiale et temporelle entre leur formation et celle des réseaux de vallées [Howard *et al.*, 2005 ; Irwin *et al.*, 2005], ainsi que par l'incapacité de certains modèles climatiques à reconstituer des conditions suffisamment chaudes pour maintenir durablement l'eau à l'état liquide en surface [Colaprete et Toon, 2003 ; Gaidos et Marion, 2003 ; Forget *et al.*, 2012]. Une étude des assemblages minéralogiques détectés à l'échelle globale a également conduit Ehlmann *et al.* [2011] à proposer que des conditions chaudes et humides n'aient existé que dans le sous-sol de Mars primitive, à l'exception de courts épisodes de réchauffement liés à des forçages externes. À l'opposé, la mise en évidence d'un nombre croissant de sites¹ présentant des signatures d'argiles alumineuses disposées stratigraphiquement au-dessus d'argiles de fer et magnésium [Ehlmann *et al.*, 2009 ; Murchie *et al.*, 2009 ; Wray *et al.*, 2009b ; Loizeau *et al.*, 2010 ; Noe Dobrea *et al.*, 2010 ; Gaudin *et al.*, 2011 ; Le Deit *et al.*, 2012 ; Carter *et al.*, soumis] tend à indiquer une altération et un lessivage intense (ou prolongé) sous l'action des eaux météoriques à l'ère noachienne (*cf.* § IV.2.).

¹ Les phyllosilicates d'aluminium – en incluant les variétés du groupe de la kaolinite, les smectites de type montmorillonite et les micas – sont la deuxième classe de minéraux détectés à l'échelle globale par Carter *et al.* [soumis] (présents dans 33% des zones altérées), derrière les phyllosilicates de fer et magnésium.

Par ailleurs, la faible abondance de minéraux carbonatés, détectés dans plusieurs régions de la planète mais de manière seulement localisée [Ehlmann *et al.*, 2008 ; Wray *et al.*, 2011], est *a priori* en contradiction avec l'existence d'une altération météorique prolongée sous une atmosphère de dioxyde de carbone [*e.g.*, Booth et Kieffer, 1978 ; Morse et Marion, 1999].

Réconcilier ces différents résultats nécessitera de poursuivre les efforts de modélisation du climat ancien ainsi que les investigations approfondies – *in situ* – de zones-clés pour la compréhension des environnements de formation des phyllosilicates. D'autres approches, issues de l'expérimentation, seront aussi utiles pour isoler l'influence de paramètres spécifiques à Mars primitive. Ainsi, dans la présente étude, l'approche proposée consiste à sélectionner un matériel initial représentatif de la minéralogie primaire martienne et à étudier son altération sous des conditions contrôlées afin de répondre à la question suivante : une atmosphère dense composée essentiellement de dioxyde de carbone est-elle *compatible* avec la minéralogie d'altération observée aujourd'hui sur Mars ?

V.1.2. Travaux antérieurs

Le matériel de départ utilisé pour l'expérience décrite ci-après est une olivine magnésienne² comparable à celles des échantillons « O11 » et « O12 » du chapitre III. Toutefois, les objectifs et la démarche employée diffère en plusieurs points de l'étude du chapitre III, qui était principalement focalisée sur le rôle des sulfures dans l'altération des silicates sous dioxyde de carbone et qui avait donc pour point de comparaison l'altération de ces mêmes silicates *sans* sulfures (mais toujours sous dioxyde de carbone). Ici, nous allons comparer l'altération de l'olivine seule en conditions martiennes simulées et en conditions terrestres, c'est-à-dire sous atmosphère de dioxyde de carbone et sous air ambiant. Par ailleurs, l'expérience du chapitre III a été menée sans contact direct entre les minéraux et la phase liquide (*cf.* § III.3.2.), impliquant donc une altération à de faibles rapports fluide/roche, *via* des cycles évaporation-condensation. Cette fois, le minéral sera directement plongé dans l'eau.

En raison de sa faible résistance à l'altération (*cf.* § I.1.2.2.6.), l'olivine est classiquement utilisée dans les expériences de laboratoire portant sur les taux de dissolution des silicates [*e.g.*, Wogelius et Walther, 1992 ; Pokrovsky et Schott, 2000 ; Golubev *et al.*, 2005 ; Hänchen *et al.*, 2006]. Olsen et Rimstidt [2007] ont synthétisé les résultats de nombreuses études de ce type et se sont appuyés dessus pour évaluer la durée de vie d'un grain d'olivine soumis à l'altération à la surface de Mars : en tenant compte de différentes inconnues telles que la température, la composition (entre le pôle forstérite et le pôle fayalite), la taille de grain ou encore le pH, les valeurs obtenues varient entre quelques milliers et plusieurs millions d'années (jusqu'à 30 millions d'années pour un grain de forstérite d'un millimètre de diamètre, à 273 K et à un pH de 7,5). L'inconvénient de ces travaux est qu'ils sont la plupart du temps focalisés sur l'étude du taux de dissolution et réalisés à pH fixé. Ici, l'accent sera davantage mis sur les produits d'altération et le pH ne sera contrôlé que par le type d'atmosphère (dioxyde de carbone ou air ambiant) et les réactions chimiques.

² Se référer à la section V.2.3. pour une justification complète de ce choix et à la section V.2.4.1. pour une description détaillée de l'échantillon.

Un autre aspect de l'altération de l'olivine précédemment étudié par d'autres auteurs est le processus de « carbonatation », c'est-à-dire la conversion du silicate en un assemblage de carbonate de magnésium et de silice [e.g., Daval *et al.*, 2011 ; et références incluses]. Toutefois, l'applicabilité de ces travaux à Mars est souvent limitée par, d'une part, l'emploi de pressions de CO₂ ou de températures élevées (jusqu'à plusieurs centaines de bars ou de degrés Celsius, respectivement) et, d'autre part, une attention portée essentiellement sur les carbonates lors de l'analyse des phases secondaires, si celle-ci est menée (*cf.* § I.2.2.). Néanmoins, ces expériences sont conduites sous atmosphère de dioxyde de carbone et le plus souvent en conditions de pH « libres », deux points communs avec celle présentée ci-après, ce qui permet d'envisager quelques comparaisons.

V.2. Approche et méthodes

V.2.1. Objectifs scientifiques

L'objectif premier de la présente étude est de comparer l'altération de minéraux ou roches pertinents pour Mars sous atmosphère martienne simulée (c'est-à-dire essentiellement composée de dioxyde de carbone) et sous atmosphère terrestre, à la fois en termes de chimie des solutions et de phases secondaires formées. L'influence d'un agent fortement oxydant sera aussi évaluée dans les deux types de conditions : nous apporterons la justification de ce point un peu plus loin.

Dans un second temps, les données expérimentales obtenues seront confrontées à un modèle thermodynamique, en l'occurrence le code CHESS [van der Lee, 1998], afin de déterminer dans quelle mesure les deux approches peuvent être en accord. L'ensemble des résultats recueillis sera ensuite mis en parallèle avec la minéralogie effectivement observée sur Mars par l'intermédiaire des instruments orbitaux (Fig. 0-1).

L'objectif final est d'évaluer les enseignements que peuvent apporter les travaux de ce type pour la connaissance de l'environnement primitif de Mars (dans son sens le plus large : géologie, climat, hydrologie, etc.).

V.2.2. Hypothèses de départ

La réalisation d'une expérience d'altération en « conditions martiennes simulées » impose de formuler un certain nombre d'hypothèses, compte tenu des larges incertitudes et des débats en cours sur ce qu'était l'environnement primitif de Mars, en termes d'atmosphère, de température, de composition des eaux, de nature de la roche-mère, etc.

Ainsi, l'un des principaux postulats de la présente étude est que l'eau liquide a été stable et relativement abondante à la surface de Mars primitive, et qu'elle l'est restée sur des échelles de temps compatibles avec les processus d'altération météorique. Cela aurait nécessité une atmosphère plus riche en eau, afin de permettre la condensation, mais aussi des températures au moins épisodiquement au-dessus du point de fusion de la glace.

En se basant sur l'atmosphère moderne de Mars, composée à plus de 95% de dioxyde de carbone [Owen, 1982], la manière la plus simple d'obtenir des températures de surface plus élevée est d'augmenter la pression totale. Les récents modèles de circulation générale tendent à indiquer que, pour atteindre des températures au-dessus du point de fusion, d'autres gaz à effet de serre ou d'autres facteurs (impacts météoritiques, par exemple) ont dû être impliqués [Forget *et al.*, 2012], mais sans pouvoir encore les identifier formellement : ils seront donc ignorés ici.

Une autre hypothèse de départ de la présente étude est que les composés hautement oxydants, au premier rang desquels le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), détecté de nos jours dans le régolithe [Bullock *et al.*, 1994 ; Zent, 1998 ; Yen *et al.*, 2000 ; Hurowitz *et al.*, 2007] et l'atmosphère de Mars [Clancy *et al.*, 2004 ; Encrenaz *et al.*, 2004], étaient plus abondants à l'époque de formation des minéraux d'altération en raison d'une plus grande disponibilité de l'eau. Bien que limité aux premiers mètres ou premières dizaines de mètres du sol [Bullock *et al.*, 1994 ; Zent, 1998], le peroxyde d'hydrogène a pu influencer les processus d'altération sur le long terme en fournissant des solutions à la fois (modérément) acides et (fortement) oxydantes. Pour tester ce paramètre, l'hypothèse sera faite que l'influence potentielle du peroxyde d'hydrogène est uniquement liée à son pouvoir oxydant, et qu'elle n'est donc pas modifiée par la décomposition de la substance en eau et dioxygène en système clos.

V.2.3. Sélection du matériel de départ

V.2.3.1. Contraintes à respecter

L'échantillon qui sera placé à l'intérieur du dispositif expérimental doit respecter les contraintes suivantes afin de répondre aux objectifs posés :

- il doit être *représentatif* de la minéralogie primaire de Mars ;
- il doit être le plus « *frais* » possible, autrement dit avoir subi le moins d'altération possible avant son prélèvement ; toute altération déjà présente avant l'expérimentation ne pourra que compliquer l'interprétation des résultats ;
- il doit être plutôt *faiblement résistant* à l'altération (*cf.* § I.1.2.2.6.), ceci afin de maintenir l'expérience dans un délai raisonnable ;
- il doit être disponible en *quantité suffisante* (≥150 g).

On remarque dans cette liste que les deuxième et troisième points sont en évidente contradiction : moins un minéral est résistant à l'altération, plus il est difficile de le trouver « intact » à l'état naturel. Ces critères limitent donc de fait les échantillons naturels pouvant être utilisés dans l'expérience. Par conséquent, il pourrait apparaître intéressant de se tourner vers les échantillons synthétisés, qui sont par définition extrêmement frais. Cependant, on se heurte cette fois au problème de la quantité de matière, qui est souvent faible pour les synthèses de verres ou de roches basaltiques (de l'ordre du gramme, voire du milligramme).

Par ailleurs, la question de la représentativité de la minéralogie primaire de Mars incite à rechercher des échantillons riches en fer pour tenir compte de la teneur élevée de cet élément dans le manteau et la croûte de Mars [e.g., Longhi *et al.*, 1992]. Or, sur Terre, les roches les plus riches en fer sont majoritairement des roches anciennes, d'âge archéen³ : komatiites [e.g., Arndt *et al.*, 1977 ; Lesher *et al.*, 1981], ferropicrites [e.g., Goldstein et Francis, 2008], ou basaltes tholéïtiques particuliers comme la coulée de Theo, au Canada [Arndt, 1977 ; Arndt *et al.*, 1977]⁴. On entre alors en contradiction avec le deuxième point de la liste, car les roches archéennes ont toutes subi les effets du métamorphisme ou de l'altération météorique (en particulier l'oxydation, aisée dans l'atmosphère moderne de la Terre).

Au total, plus d'une dizaine de matériaux différents – incluant des minéraux (forstérite, fayalite, hédénbergite, feldspaths), des roches (basaltes, gabbronorite, ferropicrite) et des matériaux de synthèse – ont été considérés pour une utilisation dans la présente expérience ou l'une des suivantes. Pour ceux qu'il a été possible de se procurer en quantité suffisante, la décision de les retenir ou non a été prise en fonction des résultats d'analyses préliminaires effectuées par plusieurs méthodes complémentaires (spectrométrie VNIR, diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer).

V.2.3.2. Olivine de San Carlos

Le premier échantillon sélectionné est une olivine magnésienne provenant de San Carlos, en Arizona (États-Unis). Cet échantillon a été retenu car il répondait parfaitement aux quatre contraintes énoncées ci-dessus.

Tout d'abord, l'olivine est un minéral classique des roches basiques et ultrabasiques, dont la croûte de Mars est essentiellement constituée. Elle a ainsi été détectée de manière définitive en de nombreux points de la surface de la planète au moyen de données orbitales (Fig. 5-1A) [Hoefen *et al.*, 2003 ; Mustard *et al.*, 2005 ; Poulet *et al.*, 2007 ; Ody *et al.*, 2011]. Malgré l'enrichissement en fer de la croûte martienne, la majeure partie de ces détections correspond à des olivines riches en magnésium⁵ (Fig. 5-1B) [Poulet *et al.*, 2007 ; Ody *et al.*, 2011]. Enfin, parmi les minéraux secondaires découverts jusqu'à présent, plusieurs variétés de phyllosilicates (smectites, serpentines) et de carbonates sont connues dans les environnements terrestres pour provenir – entre autres – de l'altération de l'olivine [e.g., Ehlmann *et al.*, 2009 ; Gaudin *et al.*, 2011 ; et références incluses].

Par ailleurs, l'olivine a l'avantage d'être peu résistante à l'altération, tout en étant suffisamment courante à la surface de la Terre pour pouvoir en trouver des échantillons bien préservés et en quantité suffisante. Elle fournit aussi un système simple, avec un nombre limité d'éléments chimiques, facilitant l'interprétation des résultats, ce qui est un avantage

³ Ceci vient du fait que le fer est un élément plutôt réfractaire : il faut des taux de fusion partielle élevés et donc des températures elles aussi élevées pour produire des magmas riches en fer, ce qui était beaucoup plus aisé à l'Archéen lorsque la Terre était plus jeune et renfermait plus de radionucléides.

⁴ Les komatiites et les roches de la coulée de Theo ont toutes deux été proposées comme analogues des nakhlites [Treiman, 1986 ; Friedman Lentz *et al.*, 1999]. Quant aux ferropicrites, elles ont été proposées comme analogues des shergottites [Filiberto, 2008].

⁵ Toutefois, la signature de l'olivine étant fortement affectée par la taille de grain, il peut être difficile de distinguer une forstérite à gros grains d'une fayalite à grains fins [e.g., Poulet *et al.*, 2009].

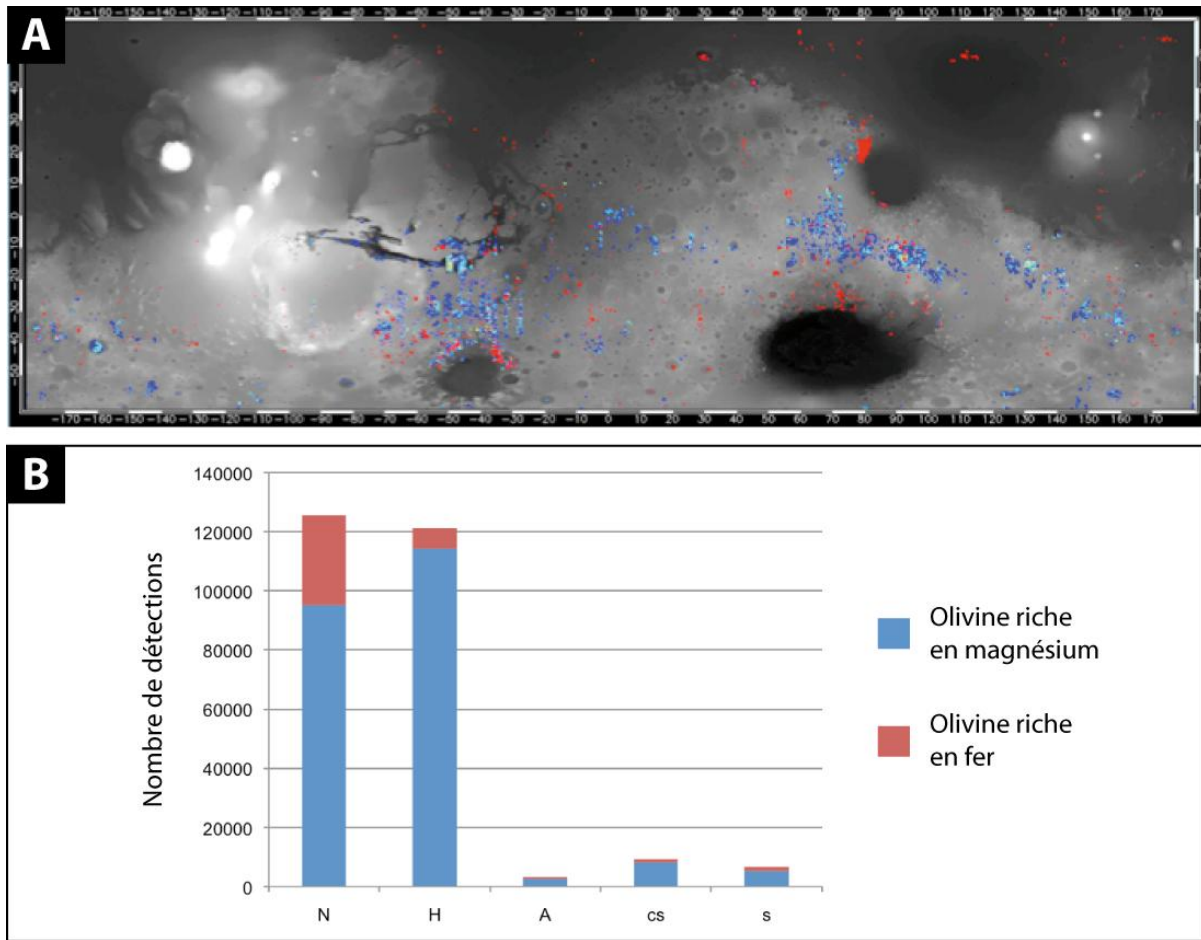


Figure 5-1 – Détections d’olivine à la surface de Mars à partir des données de l’instrument OMEGA. **A** : répartition géographique. L’olivine riche en fer est représentée en rouge et l’olivine riche en magnésium est représentée avec une échelle du bleu au rouge reflétant l’intensité du critère spectral. Pour les rendre visibles sur la carte, les points rouges ont été agrandis par rapport à la réalité. **B** : distribution des deux types d’olivine en fonction de l’âge et de la nature des terrains. N : Noachien ; H : Hespérien ; A : Amazonien ; CS : matériel excavé par des impacts ; S : fond de cratère lisse. Source : Ody *et al.* [2011].

pour valider les procédures expérimentales et ouvrir ensuite la voie à d’autres études avec des systèmes plus complexes.

V.2.3.3. Basalte du Skjaldbreiður

Le second échantillon sélectionné à ce jour est un basalte tholéïitique collecté sur le flanc du volcan Skjaldbreiður, en Islande. Cette roche est particulièrement adaptée aux objectifs de l’expérience et aux contraintes posées plus haut, car la surface de Mars est essentiellement constituée de basaltes. De plus, cet échantillon a l’avantage d’être très peu altéré, puisqu’il est issu d’une éruption relativement récente – moins de 9 000 ans [*e.g.*, Sinton *et al.*, 2005] – et que le climat froid de l’Islande induit de faibles vitesses d’altération [*e.g.*, Le Gal *et al.*, 1999] (*cf.* § IV.4.4.). Enfin, comme il s’agit d’une roche naturelle, la quantité n’est pas un obstacle.

Le seul inconvénient concernant cet échantillon est qu’il est constitué de minéraux plus résistants à l’altération que l’olivine (en particulier les pyroxènes), ce qui implique que

l'expérience doit être menée sur une durée plus longue afin d'obtenir une altération détectable. À l'heure où sont rédigées ces lignes, le basalte du Skjaldbreiður est à l'intérieur du dispositif expérimental depuis près de six mois. Les résultats seront donc exploités après cette thèse.

V.2.4. Protocoles expérimentaux

V.2.4.1. Préparation et caractérisation du matériel de départ

L'olivine utilisée dans cette étude se présentait initialement sous la forme de monocristaux vert-olive, de taille centimétrique. Des analyses préliminaires menées par microscopie électronique à balayage ont confirmé que les grains étaient composés d'olivine magnésienne, avec une formule moyenne de $FO_{90}Fa_{10}$. Quelques grains plus sombres se sont révélés avoir une teneur en fer légèrement plus élevée que les autres ($FO_{88}Fa_{12}$). Ces analyses ont aussi mis en évidence la présence en quantité mineure de cristaux allongés renfermant du calcium et du phosphore, ainsi qu'un peu de fluor, interprétés comme étant de l'apatite (Fig. 5-2).

Les grains les plus propres ont été sélectionnés visuellement et les marques d'altération mineures observables en surface ont été retirées à l'aide d'un outil d'abrasion diamanté. Les grains présentant des marques d'altération plus prononcées ou situées au sein de microfissures inaccessibles ont été écartés du lot. Les grains sélectionnés ont ensuite été nettoyés aux ultrasons dans un bain d'éthanol, puis finement broyés à l'aide d'un broyeur automatique à billes d'agate. La poudre résultante a été homogénéisée par un brassage manuel prolongé puis pleinement caractérisée par spectrométrie visible et proche-infrarouge, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et ICP-OES.

Le spectre proche-infrarouge (acquis au spectromètre FTIR 5700, cf. § II.1.4.1.), a confirmé la présence d'apatite par deux absorptions caractéristiques à 3,42 et 3,50 μm (Fig. 5-3). On note par ailleurs sur ce spectre une très faible bande à 2,31 μm , elle aussi attribuable à l'apatite [Hunt *et al.*, 1972]. Une dernière bande non liée à l'olivine elle-même apparaît à 4,02 μm ; bien que le spectre de l'apatite ait une bande proche, la correspondance n'est pas bonne. Cette bande pourrait donc être liée à une autre phase mineure, non identifiée.

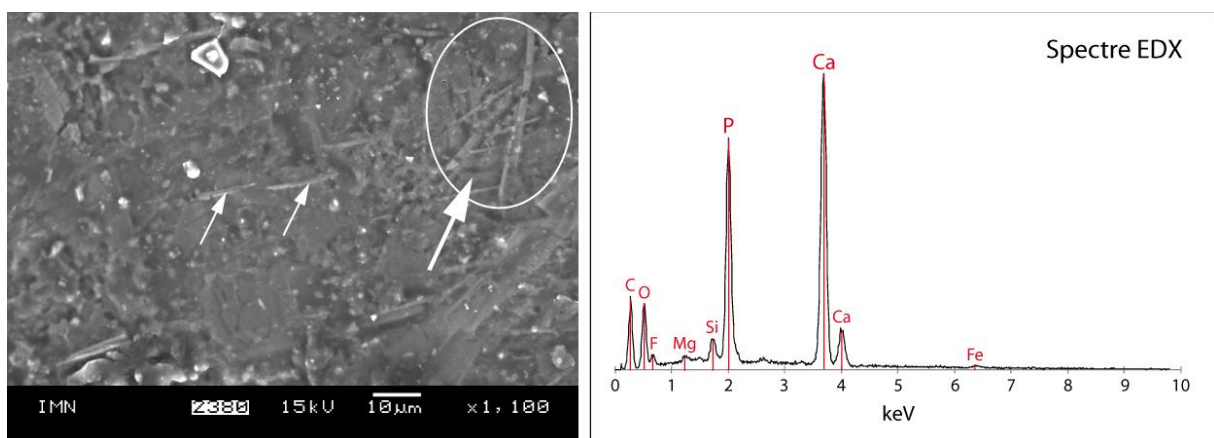


Figure 5-2 – Mise en évidence par microscopie électronique à balayage de cristaux d'apatite en surface d'un grain d'olivine (flèches). À droite, un spectre EDX réalisé dans la zone cerclée : calcium, phosphore et fluor sont détectés. Le silicium, le magnésium et le fer sont dus à l'olivine sous-jacente.

La diffraction des rayons X n'a mis en évidence aucune phase cristallisée autre que l'olivine. La microscopie électronique à balayage a montré que plus de 98% des grains de la poudre avaient une taille inférieure à 60 μm . Enfin, l'analyse chimique par ICP-OES (Tab. 5-1) a confirmé la composition de l'olivine comme étant $\text{Fo}_{90}\text{Fa}_{10}$. Hormis le silicium, le magnésium et le fer, sont aussi détectés en faibles quantités (inférieures au pourcent) du manganèse, du calcium, de l'aluminium et du sodium. Le phosphore est en revanche en dessous de la limite de détermination, ce qui permet de placer une limite supérieure à 0,12% en poids pour la quantité d'apatite contenue dans la poudre⁶, malgré une signature bien marquée en spectrométrie VNIR.

Une inspection supplémentaire de la poudre a permis de mettre en évidence un deuxième type d'impuretés, se présentant sous la forme de très petits (<1 mm) cristaux sombres et magnétiques. Une partie a pu être retirée à l'aide d'un aimant, mais vraisemblablement pas la totalité. Ces impuretés ont été recueillies en trop faible quantité pour pouvoir les identifier formellement.

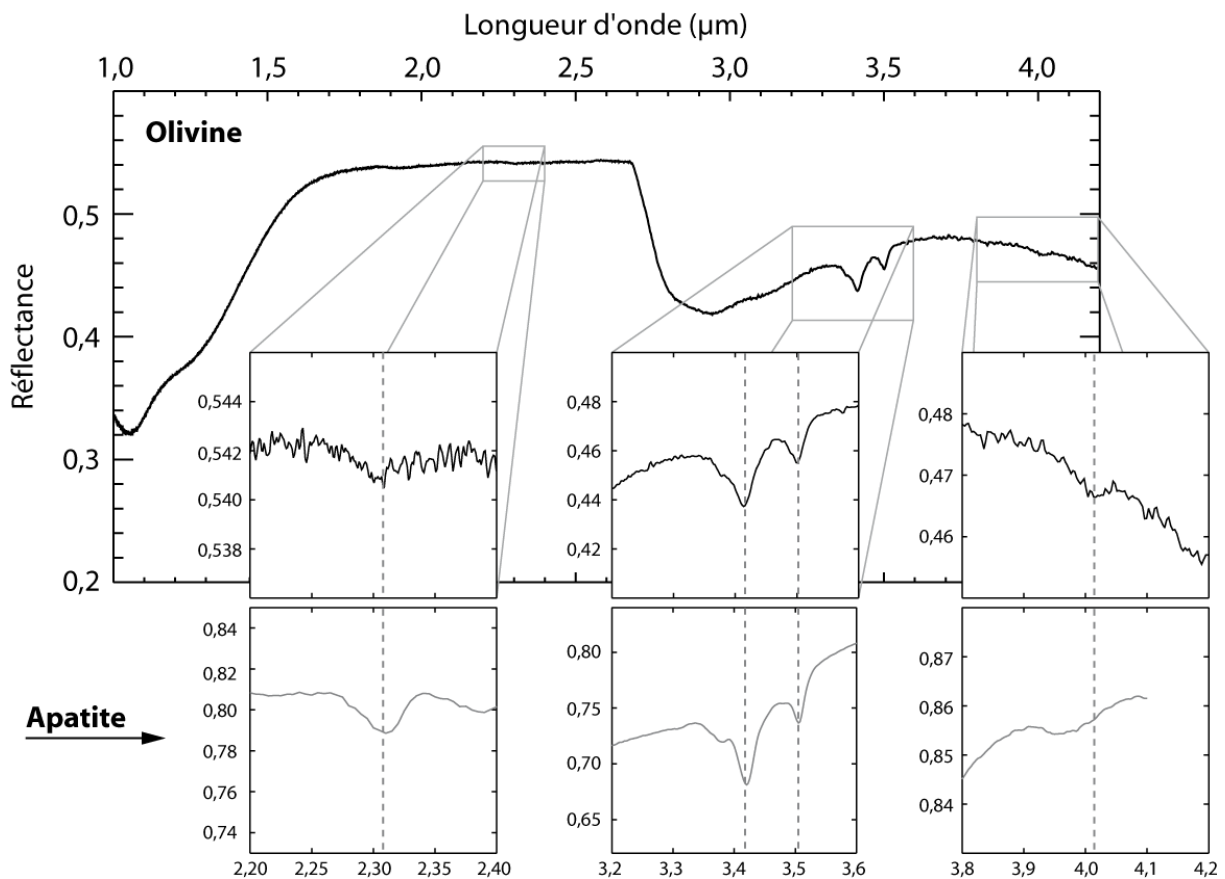


Figure 5-3 – Spectre FTIR de l'olivine initiale. Les agrandissements montrent de faibles bandes d'absorption non liées à l'olivine elle-même. Les mêmes portions d'un spectre d'apatite (échantillon LAAP03 de la librairie CRISM) sont reportées en dessous pour comparaison, avec une échelle verticale adaptée. Une bonne correspondance est obtenue pour les bandes à 2,31 et 3,42-3,50 μm . En revanche, la bande à 4,02 μm ne semble pas attribuable à l'apatite.

⁶ En se basant sur la teneur en calcium (Tab. 5-1) et en faisant l'hypothèse que la totalité est présente sous forme d'apatite, on aboutit à une limite supérieure de 0,19% en poids.

Il est fréquent dans les expériences de dissolution de retirer les particules fines issues du broyage, qui peuvent en influencer les résultats [*e.g.*, Wogelius et Walther, 1992 ; Golubev *et al.*, 2005]. Au contraire, il a été décidé ici de ne pas procéder à cette opération, car les particules fines sont celles pour lesquelles les modifications minéralogiques sont susceptibles d'être les plus importantes en raison de leur grande surface réactive. Une extraction de la fraction fine a ainsi pu être réalisée après l'expérience sur les échantillons altérés.

Quelques grains de bonne qualité ont aussi été polis dans le but de les placer avec la poudre et de mener ultérieurement des analyses de surface en EDX, au microscope électronique à balayage. Toutefois, celles-ci n'ont pas donné de résultats probants car, sans surprise, les grains ont bien mieux résisté à l'altération que les poudres, au point de ne pas être significativement modifiés. Les analyses de ces grains ne seront donc pas présentées.

Oxyde	Teneur (%)
SiO ₂	40,50
Al ₂ O ₃	0,08
Fe ₂ O ₃	10,44
MnO	0,13
MgO	50,09
CaO	0,10
Na ₂ O	0,02
K ₂ O	<L.D.
TiO ₂	<L.D.
P ₂ O ₅	<L.D.
Perte au feu	-0,74
Total	100,63

Tableau 5-1 – Composition chimique de l'olivine initiale, en pourcentages de poids d'oxydes, déterminée par ICP-OES. Se référer à la section II.4.2. pour plus de détails sur les incertitudes et les limites de détermination (L.D.).

V.2.4.2. Description du dispositif expérimental

Pour les besoins de cette étude, a été conçu et assemblé le dispositif présenté en figure 5-4. Sa fonction première est de fournir des conditions d'altération contrôlées en termes de composition atmosphérique et de température, tout en permettant un suivi de la composition des solutions au cours de l'expérience.

Le montage est constitué de quatre flacons – ou réacteurs dans la suite du texte – en verre borosilicaté (Schott Duran⁷), d'une contenance d'un litre, placés chacun sur une plaque chauffante. Les deux premiers réacteurs sont hermétiquement fermés et reliés à une bouteille

⁷ Norme ISO 3585. Composition (données fabricant) : SiO₂ : 81% ; B₂O₃ : 13% ; Na₂O/K₂O : 4% ; Al₂O₃ : 2%.

pressurisée de dioxyde de carbone (Air Liquide Alphasgaz CO₂ N45⁸) *via* un circuit d'alimentation équipé d'une soupape de sécurité (non représentée sur la figure 5-4). Ce circuit, réalisé en acier inoxydable, permet l'introduction du dioxyde de carbone soit par le bas (c'est-à-dire au travers de la solution) *via* un capillaire en PTFE⁹, soit par le haut du réacteur (directement dans l'espace occupé par le gaz). Des conduits et vannes indépendants assurent que chaque réacteur reste complètement isolé du second. Deux manomètres fournissent un contrôle visuel direct sur la pression interne des réacteurs. Le montage permet également d'échantillonner la solution et le gaz sans exposer les échantillons à l'air ambiant (*cf.* § V.2.4.5. et § V.2.4.7.). Enfin, un thermomètre (en acier inoxydable) est plongé dans la solution pour contrôler sa température en continu.

Les deux autres réacteurs sont remplis d'air ambiant, mais hermétiquement fermés eux aussi afin d'éviter l'échappement de vapeur d'eau ou d'autres gaz provenant de la solution. Ces deux réacteurs ne sont pas équipés pour le suivi de pression ni pour le prélèvement de gaz.

L'agitation de la poudre et de la solution à l'intérieur des réacteurs devait initialement être assurée par des barreaux aimantés enrobés de PTFE. Toutefois, les premiers essais réalisés ont montré que ces barreaux s'usaient par frottement avec le fond du réacteur, et que ceci était encore accentué par l'effet abrasif de la poudre minérale. Il en résultait non seulement la libération de PTFE, qui risquait de se mélanger à la poudre et de compliquer les analyses ultérieures¹⁰, mais aussi la mise à nu, au bout de quelques semaines, du barreau aimanté lui-même, conduisant à une pollution du solide et de la solution par du fer. En conséquence, il a été décidé de retirer les barreaux aimantés du dispositif expérimental et de ne procéder qu'à des agitations manuelles des réacteurs, tous les un à deux jours. Les résultats décrits ci-après ne sont donc pas concernés par ce problème.

V.2.4.3. Lancement de l'expérience

Pour chaque réacteur, ont été pesés avec précision 30 g d'échantillon, comprenant deux grains polis, d'environ 0,7 g chacun, et la masse complémentaire de poudre (le reste du stock étant conservé pour des analyses comparatives après l'expérience). L'ensemble a été versé dans 300 mL de liquide, afin d'obtenir un rapport fluide/roche de 10. Dans deux des réacteurs, le liquide était constitué uniquement d'eau ultrapure (résistivité de 18 MΩ.cm) produite quelques minutes avant d'entamer le protocole. Dans les deux autres réacteurs, il était constitué de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂; VWR Prolabo GPR Rectapur¹¹) à environ 1 vol% dans l'eau ultrapure¹².

⁸ Impuretés maximales (données fabricant) : N₂ : <25 ppm ; O₂ : <10 ppm ; H₂O : <7 ppm ; hydrocarbures : <5 ppm ; CO : <2 ppm ; H₂ : <1 ppm.

⁹ Polytétrafluoroéthylène (plus connu sous le nom commercial de Téflon). Formule brute : C₂F₄.

¹⁰ Un problème analogue a récemment été mis en évidence sur le système de prélèvement d'échantillons du rover Curiosity (*cf.* § I.2.1.3.6.), malgré des moyens techniques et financiers sans commune mesure... Lire par exemple : <http://news.sciencemag.org/scienceinsider/2012/06/nasa-rover-will-contaminate-its.html>

¹¹ Peroxyde d'hydrogène à 50% en solution aqueuse. Impuretés maximales (données fabricant) : métaux lourds : <5 ppm ; N : < 20 ppm ; Cl : < 5 ppm ; Ca : <5 ppm ; Fe : <5 ppm ; Mg : <5 ppm.

¹² L'incertitude sur la concentration donnée ici provient du fait que le fabricant ne peut lui-même pas garantir une concentration très précise du fait de l'instabilité du peroxyde d'hydrogène.

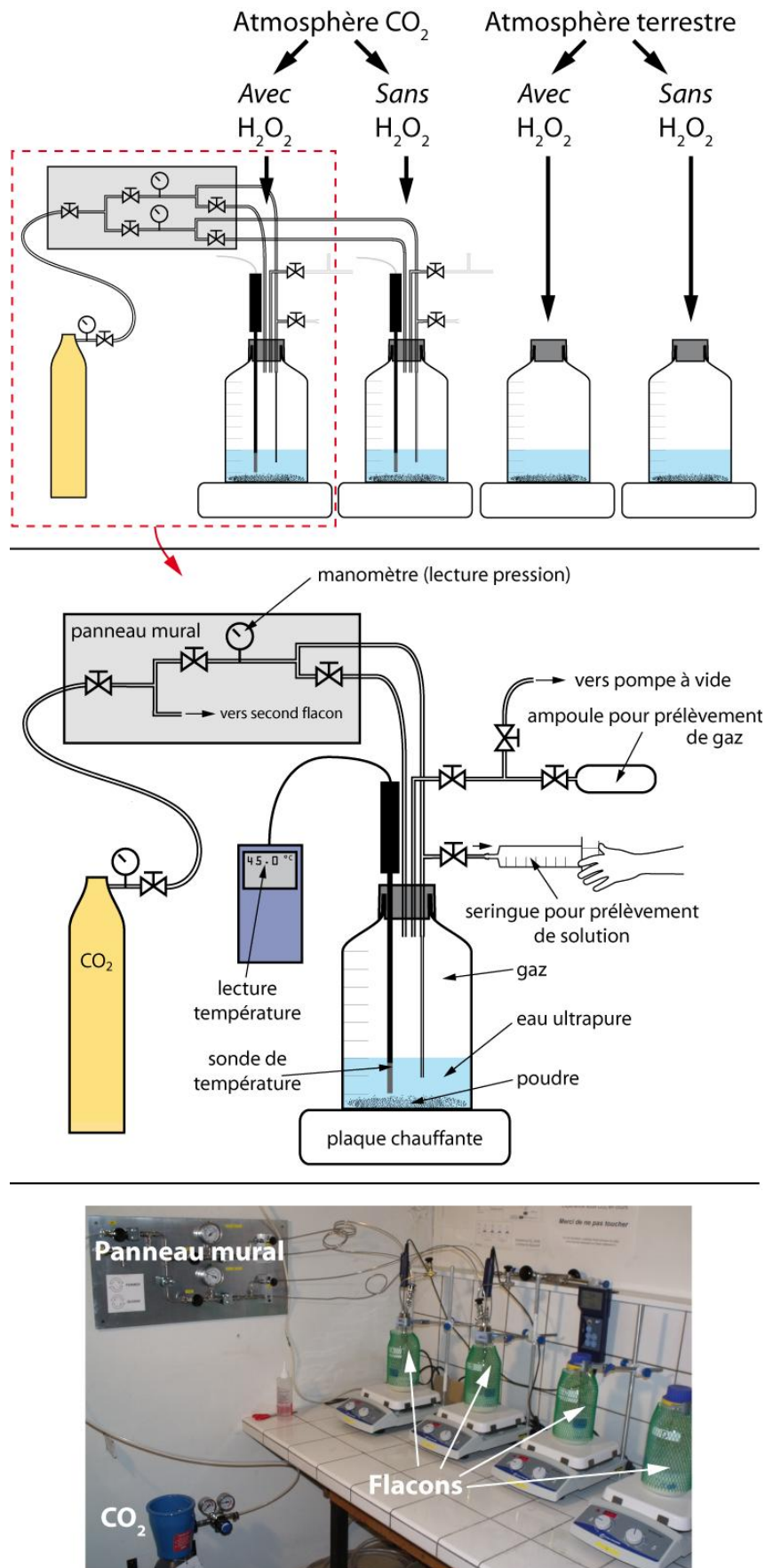


Figure 5-4 – Schéma et photographie du dispositif expérimental. Les caractéristiques précises des différents éléments et des protocoles employés sont décrits dans le texte.

Les réacteurs ont ensuite été installés sur le dispositif expérimental. Pour les deux destinés à rester remplis d'air ambiant (l'un contenant en plus du peroxyde d'hydrogène – « Air-H₂O₂ » dans la suite du texte – et l'autre non – « Air » ; Fig. 5-4), ce travail a simplement consisté à visser et serrer les bouchons d'origine, puis à mettre en place un filet de sécurité ainsi qu'un support en papier aluminium limitant la déperdition de chaleur à l'interface entre le verre et la plaque chauffante. Les deux autres réacteurs ont été reliés au système d'alimentation en dioxyde de carbone décrit plus haut, qui intègre des bouchons fabriqués spécialement. Une fois ces derniers vissés et serrés, les réacteurs ont été purgés par une circulation continue de dioxyde de carbone (faisant « buller » la solution), la vanne prévue pour les prélèvements de gaz restant ouverte¹³. Cette purge a été menée pendant une heure pour le réacteur ne contenant pas de peroxyde d'hydrogène (« CO₂ »), afin d'éliminer totalement le diazote et le dioxygène dissous. En revanche, pour le réacteur contenant du peroxyde d'hydrogène (« CO₂-H₂O₂ »), l'opération a été limitée à quelques minutes, le peroxyde d'hydrogène devant de toute manière donner du dioxygène comme produit de décomposition. Les filets de sécurité et les supports en papier aluminium ont ensuite été installés et la pression ajustée à environ 1,5 bar. Cette valeur légèrement supérieure à la pression atmosphérique a été choisie pour s'assurer que toute fuite, même minime, ait pour conséquence l'échappement d'un peu de gaz contenu dans le réacteur, et non l'introduction d'air ambiant.

Finalement, les quatre plaques chauffantes ont été mises en route et réglées à 70°C, permettant d'obtenir, compte tenu de la déperdition de chaleur, une température de la solution d'environ 45°C (±5°C, en fonction de la température de la pièce). Cette valeur est issue d'un compromis entre deux besoins opposés : d'une part, accélérer les cinétiques de réaction afin de maintenir l'expérience dans une durée raisonnable et, d'autre part, conserver des conditions réalistes pour des processus d'altération en surface ou proche-surface.

V.2.4.4. Déroulement de l'expérience

Comme prévu, le peroxyde d'hydrogène s'est rapidement décomposé en eau et en dioxygène sous l'effet combiné du rayonnement solaire et de la chaleur. Ainsi, après trois jours, la pression dans le réacteur « CO₂-H₂O₂ » a atteint une pression totale d'environ 2,8 bar (1,5 bar de dioxyde de carbone et 1,3 bar de dioxygène). Le même phénomène s'est déroulé dans le réacteur « Air-H₂O₂ », avec une pression totale attendue d'environ 2,3 bar (1 bar d'air et 1,5 bar de dioxygène additionnel) qui n'a toutefois pas pu être vérifiée (cf. § V.2.4.2.).

Un suivi quotidien de la pression et de la température a été mené pour les réacteurs « CO₂-H₂O₂ » et « CO₂ » et reporté sur un cahier de laboratoire. Une limite inférieure de sécurité pour la pression avait été fixée à 1,2 bar, valeur en dessous de laquelle du dioxyde de carbone devait être réinjecté pour compenser les pertes et éviter les contaminations. Cependant, cette situation ne s'est jamais présentée car la pression est restée très stable à l'intérieur des réacteurs : le taux de fuite estimé est inférieur à 1 mbar par jour.

¹³ Il est à noter que l'extracteur d'air de la salle a été mis en marche afin de réaliser cette opération en toute sécurité, l'accumulation de dioxyde de carbone pouvant provoquer des vertiges, voire l'asphyxie.

Comme indiqué précédemment, il a été procédé tous les un à deux jours à une agitation manuelle de chaque réacteur. Par ailleurs, des prélèvements d'environ 10 mL de solution ont été réalisés à 3, 14 et 31 jours (voir section suivante), entraînant une diminution modérée du rapport fluide/roche de 10 à 9 au bout d'un mois. Un dernier prélèvement de solution a aussi été réalisé juste avant la fin de l'expérience, à 95 jours.

V.2.4.5. Prélèvements de solution

V.2.4.5.1. Mode opératoire

Grâce à un capillaire en PTFE plongé dans la solution, le dispositif expérimental permet de prélever des échantillons de solution dans les deux réacteurs sous dioxyde de carbone sans exposer leur contenu à l'air ambiant. Il suffit pour cela de placer une seringue sur la sortie prévue à cet effet et d'ouvrir la vanne correspondante (Fig. 5-4) : en raison de la surpression à l'intérieur du réacteur, la solution entre alors d'elle-même dans la seringue. La vanne est refermée dès que le volume entré est suffisant. Pour les deux autres réacteurs, le prélèvement est réalisé simplement en retirant le bouchon et en s'aidant d'un capillaire en acier inoxydable prolongeant la seringue.

Immédiatement après le prélèvement, un filtre à 0,2 μm est fixé à l'extrémité de la seringue et le contenu de celle-ci versé dans un récipient propre permettant la mesure de pH (voir ci-dessous). Pour les réacteurs sous dioxyde de carbone, il est ensuite nécessaire de repousser le volume de solution remonté dans le capillaire (et donc isolé du solide), sans quoi le prélèvement suivant risque d'être biaisé. Ceci est effectué en injectant brièvement du dioxyde de carbone par la sortie de prélèvement de solution. Concernant le réacteur « Air- H_2O_2 », l'ouverture du bouchon entraîne systématiquement la libération dans la pièce du surplus de dioxygène issu de la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Ce dernier doit donc être remplacé avant de refermer à nouveau le réacteur fermement.

V.2.4.5.2. Mesure de pH

Le pH des solutions-échantillons est mesuré immédiatement après leur prélèvement, ceci afin d'éviter un biais lié à leur rééquilibrage avec l'atmosphère ambiante. Le pH-mètre utilisé est adapté à de faibles volumes de solution. La calibration est effectuée au préalable au moyen de solutions d'étalonnage à pH 4, 7 et 10. Pour la mesure en elle-même, la sonde est plongée dans la solution-échantillon et agitée quelques secondes. Si la valeur affichée ne se stabilise pas, les variations sont reportées sur le cahier de laboratoire afin d'avoir une estimation de l'incertitude.

V.2.4.5.3. Dosage des éléments majeurs

À la suite des mesures de pH, les solutions-échantillons sont transférées dans une salle équipée d'une hotte pour être acidifiées à 2% d'acide nitrique. Elles sont ensuite préparées pour leur envoi au laboratoire chargé du dosage des éléments majeurs par ICP-OES (cf. § II.4.2.). Plusieurs sources d'incertitudes affectent les données ainsi obtenues : elles sont liées à l'acidification, à l'analyse elle-même et à une éventuelle contamination.

Premièrement, puisqu'on ajoute de l'acide nitrique à la solution-échantillon, il faut connaître précisément la quantité ajoutée pour tenir compte de la dilution engendrée. L'opération d'acidification est effectuée à l'aide de deux pipettes (l'une pour la solution et la seconde pour l'acide nitrique), dont le fabricant fournit l'incertitude liée aux graduations. La précision du geste lors du pipetage entre aussi en ligne de compte : cette incertitude doit être estimée par le manipulateur lui-même, ou par un contrôle indirect (par pesée par exemple).

Deuxièmement, le laboratoire fournit les incertitudes sur ses analyses (*cf.* § II.4.2.2.). Celles-ci dépendent à la fois de l'élément considéré et de sa concentration dans la solution-échantillon (l'incertitude augmente à mesure que la concentration diminue).

Troisièmement, malgré toutes les précautions prises lors de la conception et la mise en œuvre de l'expérience, il faut aussi tenir compte d'éventuelles contaminations qui ont pu survenir. Celles-ci peuvent provenir soit de l'acide nitrique ajouté, qui peut contenir des impuretés, soit du dispositif expérimental, dont certaines parties en contact direct avec la solution (le verre du réacteur, en particulier) pourraient y libérer des éléments. L'envoi au même laboratoire d'une solution-échantillon provenant d'une expérience « à blanc », c'est-à-dire réalisée dans les mêmes conditions mais sans poudre minérale, a permis de contrôler directement ces risques de contamination sous air ambiant. Pour tenir compte du pH plus bas sous dioxyde de carbone, un facteur correctif a été appliqué en se basant sur les différences de concentration observées dans les solutions-échantillons issues de l'altération de l'olivine (par exemple, si la concentration d'un élément donné est en moyenne deux fois plus élevée sous dioxyde de carbone que sous air ambiant, la valeur déterminée pour l'expérience à blanc est elle aussi multipliée par deux lors du calcul de l'incertitude).

V.2.4.6. Arrêt de l'expérience

Le prélèvement de solution à 95 jours a marqué la fin de l'expérience. Les plaques chauffantes ont été éteintes, puis il a été procédé au prélèvement de gaz dans les deux réacteurs sous dioxyde de carbone (voir section suivante).

Pour sécher les poudres d'olivine altérées, deux méthodes distinctes ont été employées : un séchage sous vide pour les réacteurs sous dioxyde de carbone, afin d'éviter une exposition à l'atmosphère terrestre risquant de fausser les résultats, et un séchage conventionnel à l'étuve (réglée à 50°C) pour les deux autres réacteurs. Dans les deux cas, pour faciliter le processus, une partie de la solution a d'abord été extraite à l'aide d'une seringue. Ce prélèvement a aussi permis de réaliser une mesure de pH vérificative avec un second appareil.

Le séchage sous vide a été réalisé en connectant le dispositif à une pompe à vide *via* un piège froid, celui-ci devant être régulièrement réalimenté en azote liquide et purgé lorsque la quantité de glace formée devenait importante. Au total, l'opération a duré environ trois jours pour chaque réacteur (sans pompage la nuit). Les poudres altérées ont finalement été récupérées à l'aide d'une spatule et stockées dans des récipients clos.

V.2.4.7. Prélèvements de gaz

V.2.4.7.1. Mode opératoire

Le dispositif expérimental est doté d'une sortie permettant de prélever un échantillon de l'atmosphère interne pour chacun des deux réacteurs sous dioxyde de carbone (Fig. 5-4). Afin de ne pas perturber le déroulement de l'expérience, l'opération n'a été réalisée qu'au terme des trois mois, peu avant de procéder au séchage.

Tout d'abord, l'ampoule de prélèvement et la pompe à vide sont reliées à la vanne correspondante, celle-ci restant fermée. Puis un cordon chauffant est enroulé autour de l'ampoule afin de faciliter la désorption des gaz et l'air est pompé pendant une heure. À l'issue de cette durée, la vanne de connexion à la pompe à vide est refermée et cette dernière arrêtée. Immédiatement après, la vanne reliant le réacteur à l'ampoule de prélèvement est ouverte, permettant à l'atmosphère interne du premier de se répandre dans la seconde. La même vanne est refermée quelques secondes plus tard, de même que celle de l'ampoule. Celle-ci est alors retirée du dispositif en attente de l'analyse.

V.2.4.7.2. Analyse

Les analyses des deux échantillons recueillis ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse au laboratoire Subatech (Nantes), avec l'aide de Guillaume Blain, Francis Crumière et Massoud Fattahi-Vanani.

Afin de calibrer les mesures, trois échantillons-étalons ont été préparés et analysés dans les mêmes conditions. Les compositions de ces étalons sont optimisées pour la détection de faibles quantités de dioxygène : 0% O₂-100% CO₂ (même bouteille que celle ayant servi dans l'expérience), 0,5% O₂-99,5% CO₂ et 5% O₂-95% CO₂ (Air Liquide, mélanges Crystal). En dehors de cette gamme et pour les autres gaz éventuellement détectés, les mesures ne sont que semi-quantitatives.

Comme attendu, les mesures pour le réacteur « CO₂-H₂O₂ » montrent, en plus du dioxyde de carbone, une grande quantité de dioxygène issu de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (environ deux tiers du mélange, mais l'incertitude est large). Par ailleurs, une très faible quantité de dihydrogène (H₂) est mise en évidence (<0,1%).

Les mesures les plus importantes concernaient le réacteur « CO₂ », car une contamination en dioxygène aurait pu fausser les résultats de l'expérience. Toutefois, la quantité détectée est minime : 0,17%, soit du même ordre de grandeur que dans l'atmosphère actuelle de Mars. Il s'agit qui plus est d'une limite supérieure, car de faibles contaminations par l'air ambiant durant la préparation, le stockage et l'analyse du prélèvement ne sont pas à exclure. Par ailleurs, le dihydrogène est à nouveau détecté, mais cette fois en quantité plus significative, et même supérieure à celle du dioxygène (~0,5%). Ce dihydrogène est le marqueur d'un processus d'oxydation en l'absence d'oxygène libre, par dissociation de l'eau (*cf.* § III.5.1.2.). En revanche, aucune trace de méthane n'a été mise en évidence [Neubeck *et al.*, 2011].

V.3. Résultats

V.3.1. Chimie des solutions

V.3.1.1. pH

Comme attendu, c'est dans les réacteurs sous dioxyde de carbone que le pH des solutions est le plus faible (cf. § I.1.2.2.5.) : sa valeur est proche de 6 dès le troisième jour et évolue peu par la suite (Fig. 5-5). Avec un pH initial théorique de 3,9 (calculé à l'aide du code CHESS pour une pression partielle de dioxyde de carbone de 1, sans phase solide), l'évolution est donc importante et rapide. Les valeurs finales sont en bon accord entre les deux pH-mètres utilisés et se révèlent très légèrement plus faibles pour le réacteur « CO₂-H₂O₂ » : 6,1/6,2 contre 6,2/6,3 sans peroxyde d'hydrogène.

D'une manière générale, les mesures de pH se sont avérées plus instables dans les réacteurs sous air ambiant, probablement en raison d'une moindre quantité d'électrolytes en solution (voir section suivante). Les valeurs déterminées au troisième jour, proches de 9, semblent d'ailleurs erronées, compte tenu du pH initial théorique de 5,6 (calculé pour la

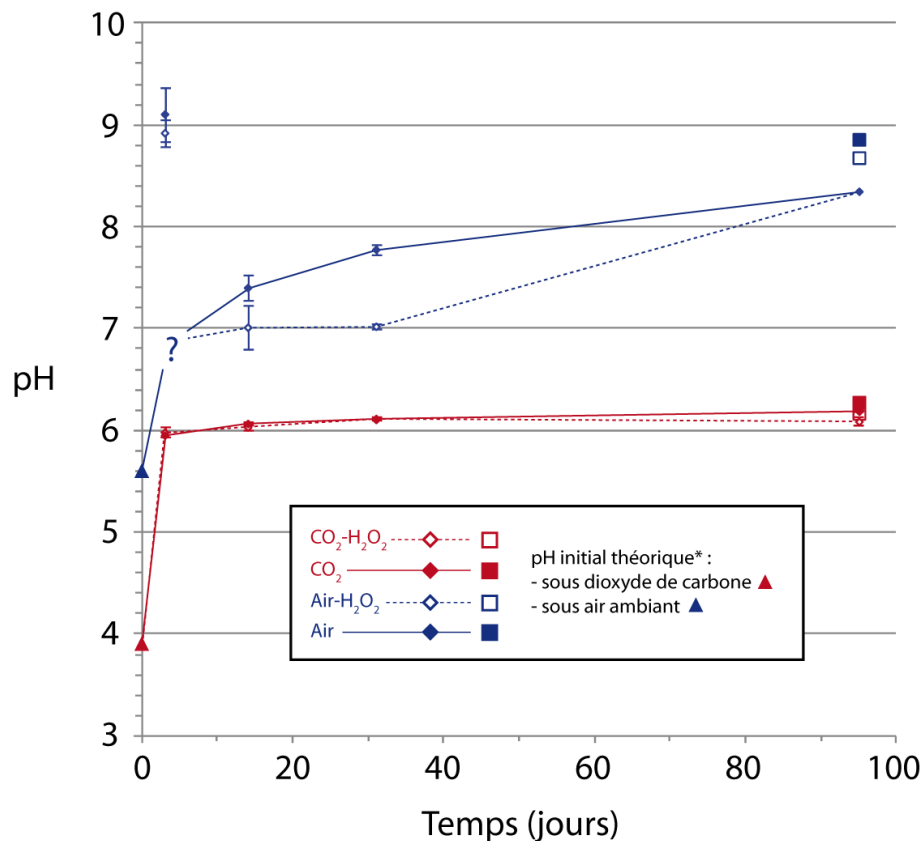


Figure 5-5 – Évolution du pH au cours du temps dans les différentes conditions d'altération (losanges). Sont également reportées les mesures finales de vérification réalisées avec un second instrument (carrés). *Les valeurs théoriques de pH (triangles) ont été calculées à l'aide du code CHESS pour des pressions partielles de dioxyde de carbone de 1 et $4 \cdot 10^{-4}$, sans phase solide. On constate que les valeurs de pH mesurées au troisième jour sous air ambiant semblent erronées compte tenu du pH initial théorique et de l'évolution ultérieure.

pression partielle de dioxyde de carbone de l'atmosphère terrestre) et des valeurs suivantes, inférieures à 8. Celles-ci sont en outre légèrement plus faibles en présence de peroxyde d'hydrogène. Les valeurs finales ne sont pas en aussi bon accord que précédemment entre les deux pH-mètres : le premier indique 8,4 dans les deux réacteurs, tandis que le second donne 8,7 pour le réacteur « Air-H₂O₂ » et 8,9 pour le réacteur « Air ».

V.3.1.2. Éléments majeurs dissous

L'évolution des concentrations en silicium, magnésium et fer – les trois éléments les plus abondants du système – est présentée sur la [figure 5-6](#). L'ensemble des mesures (dix éléments au total) et des incertitudes associées sont reportées dans le [tableau 5-2](#).

Comme pour le pH, on constate une évolution rapide durant les premiers jours de l'expérience et une relative stabilisation par la suite. On note aussi que le fer dissous (fer ferreux) n'est détecté que dans le réacteur « CO₂ », dépourvu du dioxygène qui aurait causé son oxydation en fer ferrique et sa précipitation sous forme d'(oxy)hydroxydes. Ceci constitue donc une validation indépendante de l'étanchéité du dispositif expérimental. Néanmoins, la diminution de concentration observée après le quatorzième jour tend à indiquer qu'une partie du fer dissous initialement a ensuite été incorporé à une phase solide, sans qu'il soit possible de déterminer si cela implique ou non une réaction d'oxydation.

En ce qui concerne le silicium, on peut tout d'abord noter son abondance nettement plus élevée dans les réacteurs sous dioxyde de carbone par rapport à ceux sous air ambiant (environ 14 fois plus en fin d'expérience). Ce résultat était attendu : il est la conséquence

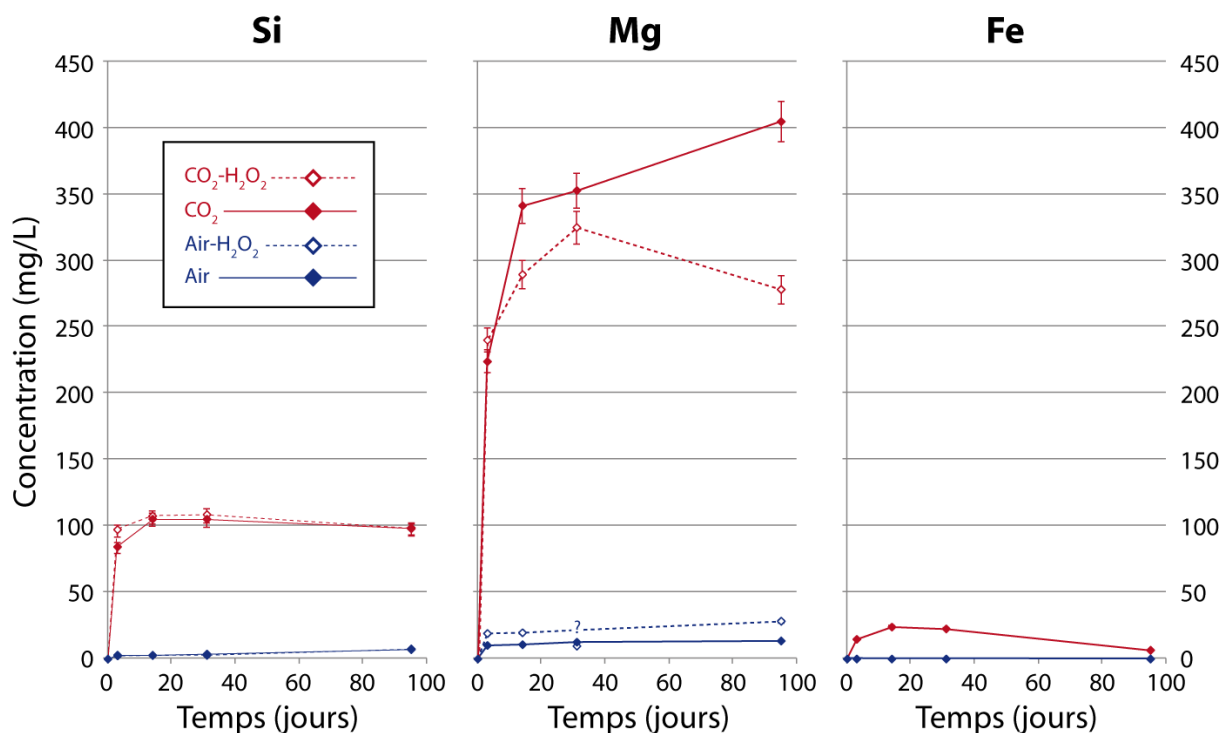


Figure 5-6 – Évolution des concentrations en silicium, magnésium et fer au cours du temps dans les différentes conditions d'altération. La valeur mesurée au trente-et-unième jour pour le magnésium dans le réacteur « Air-H₂O₂ » apparaît sous-estimée compte tenu de la précédente et de la suivante.

directe d'une plus grande acidité (cf. § I.1.2.2.4.). Outre les valeurs de concentration en elles-mêmes, c'est aussi l'évolution au cours du temps qui est différente entre les deux types de conditions : sous dioxyde de carbone, la concentration est presque identique entre le quatorzième et le trente-et-unième jour, et se révèle avoir diminué au dernier prélèvement à 95 jours ; sous air ambiant, en revanche, on observe une hausse continue. L'influence du peroxyde d'hydrogène sur la dissolution du silicium semble négligeable car, pour chaque type d'atmosphère, les deux courbes sont très proches l'une de l'autre.

Le magnésium est de loin l'élément le plus abondant dans les solutions. Au terme de l'expérience, sa concentration (massique) est 2,8, 4,1, 3,7 et 1,9 fois plus élevée que celle du silicium dans les réacteurs « CO₂-H₂O₂ », « CO₂ », « Air-H₂O₂ » et « Air », respectivement. Seul ce dernier pourrait donc tendre vers une dissolution congruente, qui serait atteinte pour un rapport de concentrations massique de 1,6 fois entre le magnésium et le silicium. Néanmoins, les rapports sur les prélèvements à 3, 14 et 31 jours sont systématiquement supérieurs à 3. Par ailleurs, contrairement au cas du silicium, les courbes sont différentes en fonction de la présence ou de l'absence de peroxyde d'hydrogène. Ainsi, le réacteur « CO₂-H₂O₂ » voit sa concentration en magnésium retomber après le prélèvement à 31 jours, alors que dans le réacteur « CO₂ », on constate au contraire une augmentation quasi-linéaire après le quatorzième jour. Sous air ambiant, les concentrations en magnésium augmentent du début à la fin de l'expérience (si on excepte la valeur au trente-et-unième jour pour le réacteur « Air-H₂O₂ », qui semble erronée ; Fig. 5-6). Mais, alors que sous dioxyde de carbone elle était plus élevée en l'absence de peroxyde d'hydrogène, c'est ici l'inverse qui est observé.

Après ces trois principaux éléments, viennent le potassium, le calcium et le sodium. Ce dernier se distingue par le fait qu'il est plus abondant dans les réacteurs sous air ambiant que dans ceux sous dioxyde de carbone. Enfin, les quatre autres éléments dosés (aluminium, phosphore, titane et manganèse) ont des concentrations très faibles ou non mesurables.

V.3.2. Phases secondaires solides

V.3.2.1. Spectrométrie visible et proche-infrarouge

V.3.2.1.1. Roches totales

Les spectres des échantillons altérés obtenus au FTIR sont présentés dans la figure 5-7, sur laquelle a également été reporté le spectre de l'olivine initiale pour comparaison. Le premier constat que l'on peut faire est que, pour les quatre échantillons altérés, la forme générale des spectres est toujours dominée par la signature de l'olivine, en particulier la large et profonde bande d'absorption à 1,04 µm, caractéristique du fer ferreux (Fig. 5-7A).

Toutefois, des différences significatives apparaissent à plus grande longueur d'onde, dans la gamme 1,8-2,5 µm (Fig. 5-7B). Premièrement, tous les échantillons altérés montrent une évidente bande à 1,91 µm, quasi-absente dans le spectre de l'olivine initiale. Cette bande reflète la formation d'une phase d'altération renfermant des molécules d'eau dans sa structure (cf. § II.1.3.1.1.). Deuxièmement, une bande à 2,31 µm apparaît dans les spectres des échantillons « Air » et « Air-H₂O₂ », mais aussi – bien que de façon moins nette – dans celui de

Élément	Réacteur « CO ₂ -H ₂ O ₂ »				Réacteur « CO ₂ »				Réacteur « Air-H ₂ O ₂ »				Réacteur « Air »			
	3 ^e j.	14 ^e j.	31 ^e j.	95 ^e j.	3 ^e j.	14 ^e j.	31 ^e j.	95 ^e j.	3 ^e j.	14 ^e j.	31 ^e j.	95 ^e j.	3 ^e j.	14 ^e j.	31 ^e j.	95 ^e j.
Na	1,3	1,4	0,9	1,2	1,1	1,3	0,8	1,1	1,8	2,2	1,4	5,6	1,3	2,1	2,5	6,0
	38/7%	36/7%	56/12%	41/7%	43/7%	38/7%	61/12%	46/7%	31/7%	25/7%	36/7%	14/7%	39/7%	26/7%	23/7%	12/7%
Mg	240,0	289,4	324,8	278,2	223,9	341,2	352,5	404,5	19,2	19,8	9,7	28,4	10,2	10,8	12,7	13,6
	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%
Al	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%
Si	97,4	107,7	108,7	98,2	84,5	105,4	105,3	98,7	2,4	2,7	2,7	7,6	3,0	2,9	3,7	7,1
	6/4%	5/4%	5/4%	6/4%	6/4%	5/4%	5/4%	6/4%	12/7%	11/7%	11/7%	8/7%	11/7%	11/7%	10/7%	9/7%
P	<L.D.	<L.D.	0,2	0,1	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,1	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,1	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,1
	-/-%	-/-%	72/12%	118/27%	-/-%	-/-%	-/-%	139/27%	-/-%	-/-%	-/-%	99/12%	-/-%	-/-%	-/-%	134/27%
K	2,3	2,7	3,6	5,0	3,7	2,7	3,4	2,1	8,6	3,3	1,9	6,7	4,4	4,2	3,8	3,9
	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%
Ca	2,4	2,7	2,9	2,7	2,4	2,1	2,1	1,7	0,8	0,9	0,9	1,3	0,7	0,8	1,0	1,1
	12/4%	11/4%	10/4%	11/4%	12/4%	13/4%	13/4%	15/4%	22/7%	22/7%	21/7%	14/4%	26/7%	22/7%	20/7%	15/4%
Ti	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,0	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,0	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,0	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,0
	-/-%	-/-%	-/-%	27/27%	-/-%	-/-%	-/-%	27/27%	-/-%	-/-%	-/-%	129/27%	-/-%	-/-%	-/-%	129/27%
Mn	0,1	0,2	0,2	0,6	0,6	0,4	0,7	0,1	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
	27/27%	12/12%	12/12%	7/7%	7/12%	12/12%	7/7%	27/27%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%	-/-%
Fe	0,0	0,1	0,1	0,0	14,8	24,0	22,7	6,6	0,0	0,0	<L.D.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	85/27%	78/27%	76/27%	88/27%	4/4%	4/4%	4/4%	4/4%	85/27%	104/27%	-/-%	82/27%	107/27%	115/27%	118/27%	118/27%
Total	343,5	404,1	441,3	386,0	331,1	477,2	487,6	514,8	32,8	28,9	16,6	49,6	19,6	20,9	23,7	31,9

Tableau 5-2 – Concentrations en éléments majeurs, exprimées en mg/L, mesurées par ICP-OES (cf. § II.4.2.) dans les solutions-échantillons. <L.D. : inférieure à la limite de détermination. Les pourcentages indiqués en-dessous de chaque valeur de concentration correspondent aux incertitudes relatives (négative/positive, respectivement).

l'échantillon « CO₂ ». Cette bande est indicatrice de la formation de liaisons chimiques Mg-OH dans le matériau altéré [Clark *et al.*, 1990b] (*cf.* § II.1.3.1.2.).

Le calcul des profondeurs de bande sur plusieurs séries de spectres (Fig. 5-8) permet de confirmer et d'affiner les constatations visuelles. La profondeur de bande à 1,91 µm se révèle ainsi plus grande pour les échantillons altérés sous atmosphère de dioxyde de carbone que pour ceux altérés sous atmosphère terrestre. Quant à la profondeur de bande à 2,31 µm, elle a effectivement augmenté dans les trois échantillons cités précédemment, et semble au contraire avoir diminué pour l'échantillon « CO₂-H₂O₂ ». Enfin, on observe malgré les barres d'erreur une tendance systématique à une moindre profondeur de bande (que ce soit à 1,91 ou à 2,31 µm) pour les échantillons altérés en présence de peroxyde d'hydrogène pour un type d'atmosphère donné (dioxyde de carbone ou air ambiant).

L'association d'une bande d'hydratation à 1,9 µm et d'une bande métal-OH vers 2,2-2,3 µm est une des principales caractéristiques spectrales des phyllosilicates hydratés, comme le montre la figure 5-7E. La meilleure correspondance est ici obtenue avec la saponite, une variété de smectite essentiellement magnésienne, ce qui est cohérent avec la composition de l'olivine initiale. On peut aussi remarquer que la faible bande à 2,39 µm visible dans le spectre de la saponite se retrouve dans ceux des échantillons « Air-H₂O₂ » et « Air », confirmant la bonne correspondance. Enfin, l'association d'une bande à 1,9 µm et d'une bande à 2,3 µm est aussi constatée dans l'échantillon « CO₂ », mais elles sont moins bien corrélées que précédemment en termes d'intensité, puisque la première est plus profonde que dans les échantillons « Air-H₂O₂ » et « Air », alors que la seconde l'est moins. De ce fait, elles correspondent vraisemblablement à la superposition de la signature spectrale d'une smectite avec celle d'une autre phase hydratée non magnésienne.

Dans la gamme 3,2-3,6 µm (Fig. 5-7C), le doublet d'absorption caractéristique de l'apatite a lui aussi subi des modifications. Son intensité a diminué dans les échantillons « CO₂ » et « Air », traduisant une dissolution partielle de l'apatite. En revanche, il a presque totalement disparu dans les échantillons « CO₂-H₂O₂ » et « Air-H₂O₂ », traduisant cette fois la dissolution quasi-complète de l'apatite. Les quantités impliquées étant toutefois mineures – comme l'ont démontré les analyses initiales (*cf.* § V.2.4.1.) et comme le confirment les concentrations nulles ou très faibles en phosphore mesurées dans les solutions (Tab. 5-2) –, la dissolution totale ou partielle de l'apatite ne semble pas en mesure d'avoir influencé les autres réactions d'altération.

Enfin, dans la gamme 3,8-4,2 µm (Fig. 5-7D), où se manifestent notamment les absorptions des minéraux carbonatés (*cf.* § A.6.), les modifications sont très limitées. Le spectre de l'olivine initiale présente une bande peu marquée, positionnée vers 4,02 µm, sans qu'il soit possible de l'associer définitivement à une impureté particulière (Fig. 5-3). Cette bande se retrouve sans changement notable dans les spectres des échantillons « CO₂-H₂O₂ », « Air-H₂O₂ » et « Air ». En revanche, dans l'échantillon « CO₂ », elle apparaît élargie vers les courtes longueurs d'onde. Cet élargissement pourrait être compatible avec le développement d'une phase carbonatée, car la plupart présente une bande d'absorption centrée légèrement en-deçà de 4 µm. (Fig. 5-7G/H). Toutefois, d'une manière générale, l'étude de cette portion des spectres indique que les carbonates sont absents ou quasi-absents des poudres altérées.

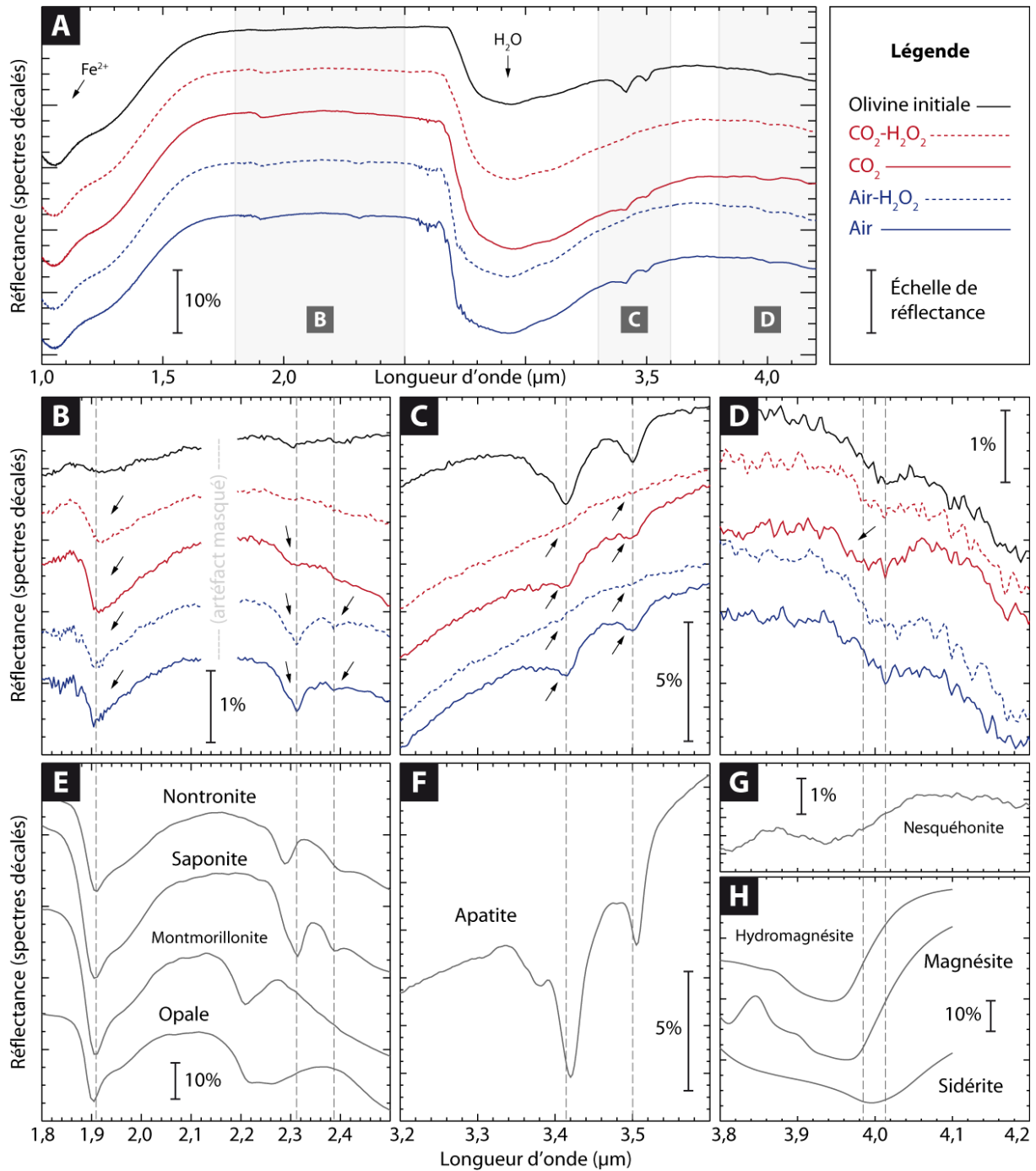


Figure 5-7 – Spectres FTIR de l’olivine initiale et des échantillons altérés, et comparaisons avec des spectres de référence. **A** : présentation générale des spectres sur la gamme 1,0-4,2 μm . **B** : zoom sur la gamme 1,8-2,5 μm . **C** : zoom sur la gamme 3,2-3,6 μm . **D** : zoom sur la gamme 3,8-4,2 μm . Les flèches en B, C et D indiquent des modifications entre l’olivine initiale et les échantillons altérés. **E** : spectres de minéraux argileux et d’opale extraits de la librairie USGS [Clark *et al.*, 2007] (nontronite NG-1a, saponite SapCa-1 et montmorillonite CM20 ; opale TM8896-hyalite). **F** : spectre d’apatite extrait de la librairie CRISM (échantillon LAAP03). **G** : spectre d’un échantillon naturel de carbonates de magnésium hydratés, à nesquéhonite dominante [Dehouck *et al.*, 2012]. **H** : spectres de minéraux carbonatés extraits de la librairie USGS (hydromagnésite LACB28A, magnésite LACB03A et sidérite LACB08A).

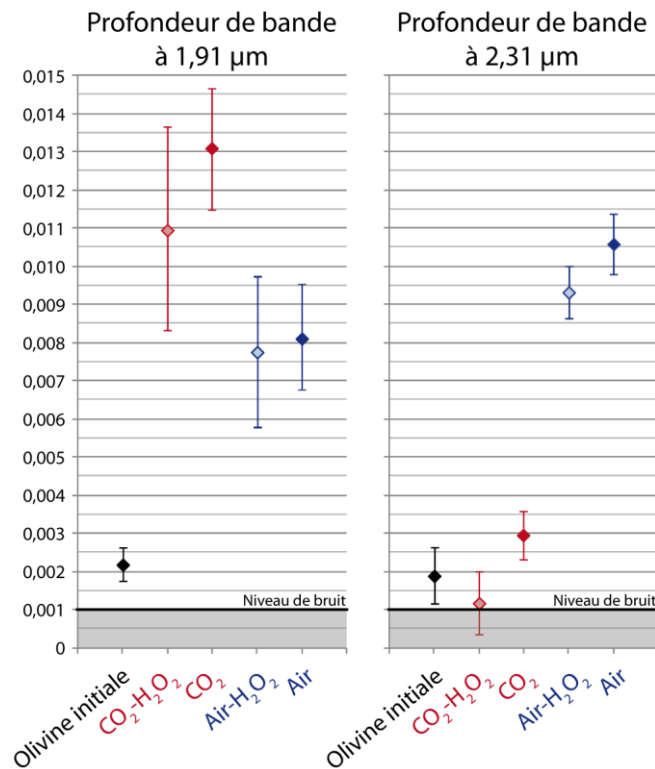


Figure 5-8 – Profondeurs de bande moyennes calculées à 1,91 et 2,31 µm à partir de six séries d’acquisitions. Les barres d’erreur correspondent à l’écart-type. Pour la bande à 1,91 µm, les points d’ancrage ont été pris à 1,80 et 2,10 µm (afin de s’affranchir des bandes de vapeur d’eau d’une part et de l’artéfact à 2,15 µm d’autre part). Pour la bande à 2,31 µm, ils ont été pris à 2,25 et 2,36 µm. Pour réduire l’effet du bruit instrumental, chaque valeur utilisée pour le calcul correspond à la médiane sur trois canaux (cf. § II.1.5.5.).

Les spectres ASD, présentés dans la figure 5-9, confirment l’absence de modification significative de la large bande d’absorption liée au fer ferreux. En revanche, ils mettent en évidence un changement de comportement en dessous de 0,6 µm des deux échantillons altérés sous dioxyde de carbone, pour lesquels la réflectance chute plus fortement que pour l’olivine initiale et les échantillons altérés sous air ambiant. De nombreux minéraux montrent une chute de réflectance dans le visible, notamment les (oxy)hydroxydes de fer (transition transparent-opaque, cf. § A.5.1.3.) ou d’autres espèces contenant du fer (ferreux ou ferrique), et il est donc difficile d’en désigner un précisément qui pourrait expliquer l’effet observé.

V.3.2.1.2. Fractions fines

Sont reportés sur la figure 5-10 les spectres FTIR de la fraction fine (inférieure à 2 µm) extraite des quatre échantillons altérés (cf. § II.2.2.2.). Ces données sont globalement en bon accord avec les précédentes, puisqu’on y observe la préservation de la signature de l’olivine et le développement de bandes à 1,91 µm et à 2,31 µm. Cette dernière est la moins profonde pour l’échantillon « CO₂-H₂O₂ », où elle est probablement héritée de l’olivine initiale¹⁴. Son intensité augmente ensuite progressivement lorsque l’on passe aux échantillons

¹⁴ Suite au dysfonctionnement de la pointe à ultrasons utilisée pour l’extraction, l’olivine initiale a été polluée et le spectre de sa fraction fine a été rendu inexploitable, empêchant toute comparaison directe. En revanche, l’analyse en diffraction des rayons X est restée possible (voir section suivante).

« CO₂ », « Air-H₂O₂ » puis « Air », conformément à la tendance mise en évidence par la figure 5-8. On note enfin dans cette série de spectres de faibles bandes à 1,39 μm, qui étaient absentes des spectres de roches totales. Cette bande est classiquement associée à celle à 1,91 μm, notamment dans les spectres de phyllosilicates hydratés, et sa présence n'est donc pas surprenante.

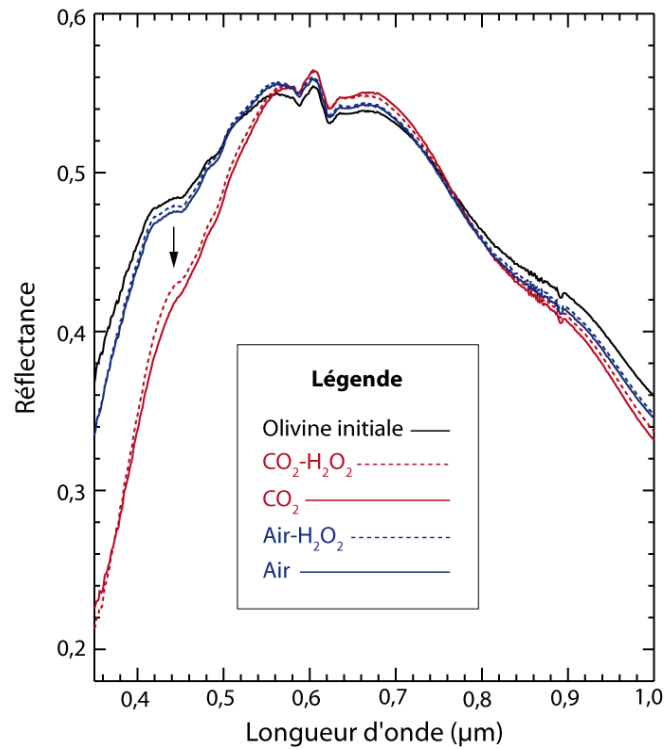


Figure 5-9 – Spectres ASD de l'olivine initiale et des échantillons altérés. Les spectres sont présentés sans décalage en réflectance, afin de mettre en évidence le changement de comportement des échantillons « CO₂-H₂O₂ » et « CO₂ » en dessous en 0,6 μm (flèche).

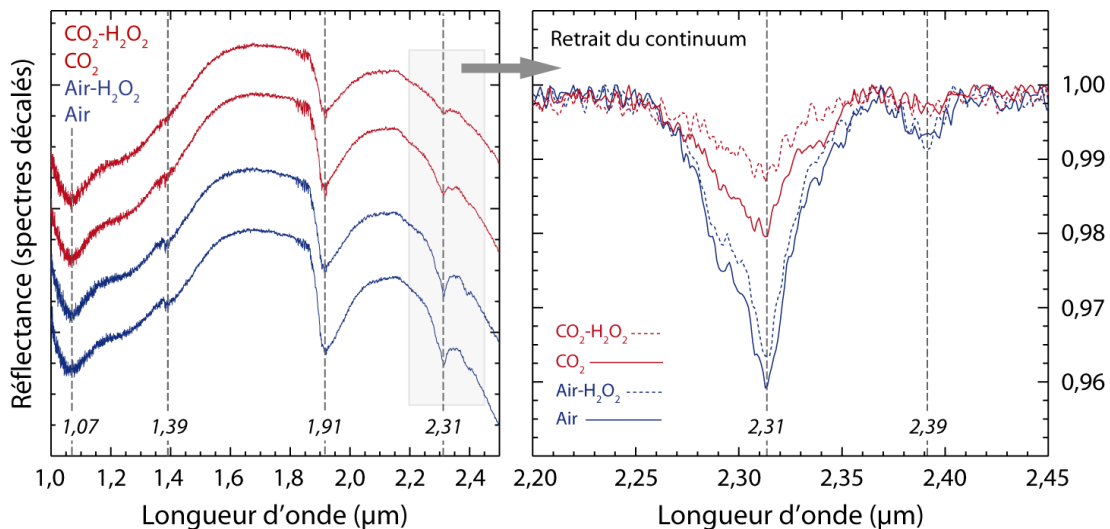


Figure 5-10 – Spectres FTIR de la fraction fine des échantillons altérés, avec à droite un zoom sur la gamme 2,20-2,45 μm où les spectres sont présentés corrigés du *continuum*. On peut noter que la bande liée au fer ferreux de l'olivine apparaît légèrement décalée par rapport aux spectres de poudres entières (1,07 μm au lieu de 1,04) : ceci est vraisemblablement un effet de la taille de grain (cf. § II.1.3.3.2.).

V.3.2.2. Diffraction des rayons X

Les données de spectrométrie proche-infrarouge suggèrent la formation de phases secondaires dans les échantillons altérés, dont des smectites pour trois d'entre eux. Afin de confirmer ces détections, et peut-être de les compléter par d'autres, des mesures de diffraction des rayons X ont été acquises à la fois sur les poudres entières et sur des dépôts orientés préparés à partir des fractions fines (*cf.* § II.2.2.2.2. pour la méthodologie).

Les diffractogrammes des poudres entières, non présentés ici, ne mettent en évidence aucune différence notable entre l'olivine de départ et les échantillons altérés. Ceci peut se comprendre car la diffraction des rayons X est une technique de caractérisation globale, moins sensible aux phases d'altération en surface des grains que la spectrométrie proche-infrarouge. Au vu des faibles intensités des bandes d'absorption (*Fig.* 5-7B/D), on peut raisonnablement penser que les phases d'altération formées sont en faible quantité et donc potentiellement sous le seuil de détection de la diffraction des rayons X.

C'est justement pour cette raison qu'ont été réalisés les dépôts orientés de la fraction fine (<2 µm). En effet, cette procédure facilite grandement la détection des minéraux argileux, d'une part en les triant partiellement du reste de l'échantillon (leur taille de grain étant très petite) et d'autre part en les amenant à se déposer à plat pour accentuer la diffraction provoquée par leur structure en feuillets (*cf.* § I.1.2.3.1.). Malgré cette préparation spécifique, pourtant, les données obtenues ne mettent en évidence des minéraux argileux dans aucun échantillon : aucun pic n'est visible dans la gamme d'angle où ils sont attendus (*Fig.* 5-11).

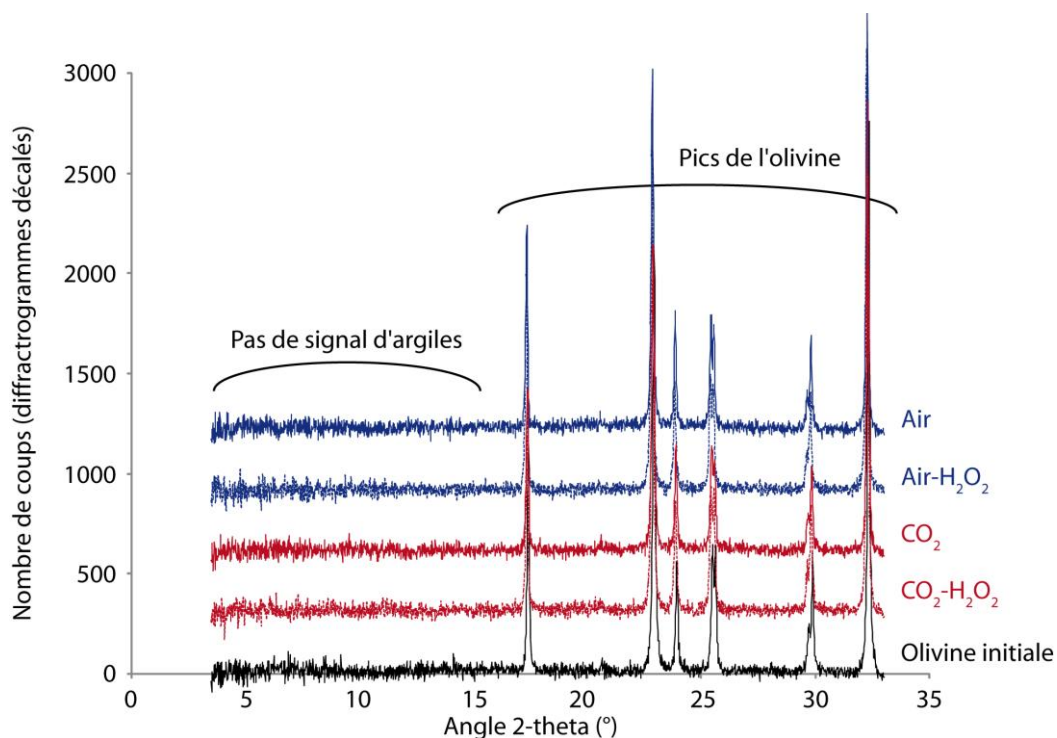


Figure 5-11 – Diffractogrammes des préparations orientées de la fraction fine (<2 µm) de l'olivine initiale et des échantillons altérés. Le fond continu a été retiré pour faciliter la comparaison. Malgré les bandes d'absorption observées en spectrométrie VNIR potentiellement liées à la formation de smectite (en particulier dans « Air-H₂O₂ » et « Air »), aucun signal correspondant n'est détecté ici.

Dès lors, deux explications sont possibles. La première est que les minéraux argileux formés sont toujours sous le seuil de détection de la diffraction des rayons X. Toutefois, cela semble moins probable que précédemment compte tenu du mode de préparation et des signatures très nettes obtenues en spectrométrie proche-infrarouge pour la fraction fine (Fig. 5-10), en particulier celle des échantillons « Air-H₂O₂ » et « Air ». La seconde explication est que les phases formées sont mal cristallisées, voire amorphes, avec des feuilletés peu ou pas développés n'engendrant pas efficacement de phénomène de diffraction. Ces deux facteurs – faible quantité et faible cristallinité – ne s'excluent pas mutuellement.

V.3.2.3. Microscopie électronique en transmission

V.3.2.3.1. Morphologies des grains altérés

Comme attendu, les grains de l'olivine initiale observés en microscopie électronique en transmission présentent des surfaces nettes et lisses, résultant du broyage (Fig. 5-12A). En revanche, dans les échantillons altérés, bien que subsistent des surfaces sans modifications apparentes, la formation de deux nouvelles phases directement sur les grains d'olivine est clairement observée : la première est identifiable à sa texture « cotonneuse » (Fig. 5-12B) et la seconde à sa texture filamenteuse (Fig. 5-12C).

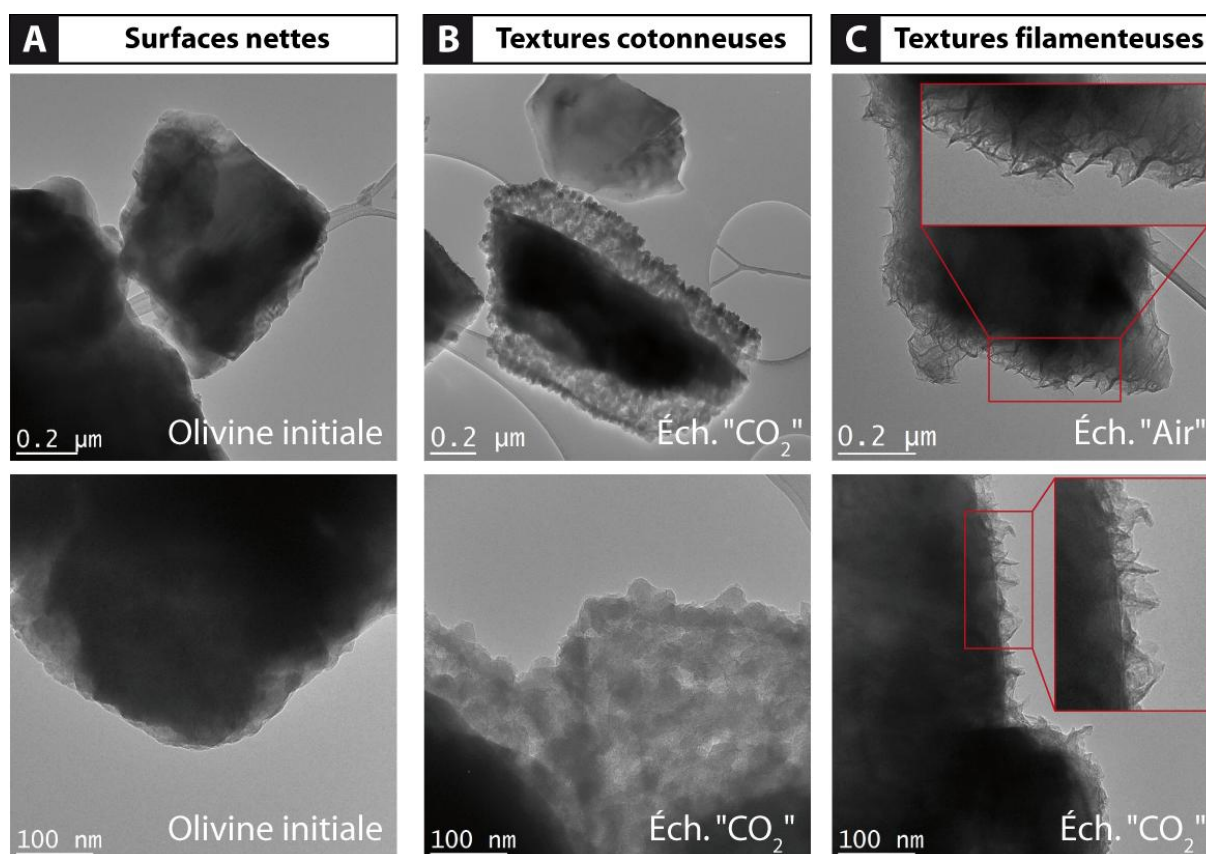


Figure 5-12 – Micrographies électroniques en transmission montrant les différentes textures observées en surface des grains d'olivine (parties sombres) avant et après altération. **A** : surfaces nettes caractéristiques de l'olivine initiale. **B** : textures « cotonneuses » observées uniquement après altération sous atmosphère de dioxyde de carbone. On remarque en haut un grain voisin à la surface nette. **C** : textures filamenteuses observées abondamment dans les échantillons altérés sous atmosphère terrestre et plus ponctuellement dans l'échantillon « CO₂ ».

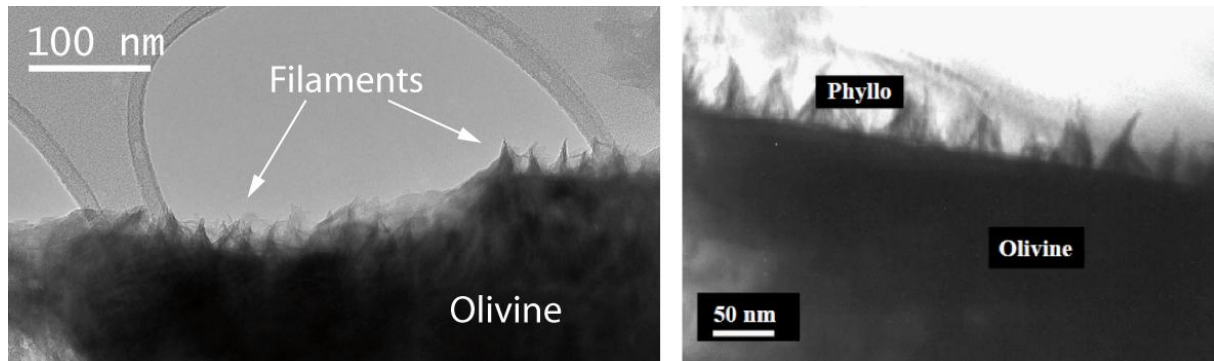


Figure 5-13 – Comparaison des filaments produits dans cette étude (à gauche, échantillon « Air-H₂O₂ ») avec les phyllosilicates (serpentine et saponite) produits par altération expérimentale d’olivine à 200°C [Jones et Brearley, 2006]. Les deux micrographies sont présentées à la même échelle.

La phase néoformée à texture cotonneuse est observée uniquement dans les deux échantillons altérés sous dioxyde de carbone. À faible grossissement, elle apparaît sous la forme d’une couche semi-transparente englobant totalement le grain d’olivine, voire plusieurs grains accolés. Son épaisseur est le plus souvent comprise entre 50 et 100 nm, mais peut atteindre 400 nm par endroits. La bordure est généralement plus sombre (donc plus opaque). À plus fort grossissement, on distingue les formes arrondies qui donne la texture dite cotonneuse, sans qu’il soit possible de clairement les séparer les unes des autres.

La phase néoformée à texture filamenteuse est abondante dans les deux échantillons altérés sous atmosphère terrestre, où elle apparaît sur la majeure partie des grains d’olivine. Elle a également été mise en évidence dans l’échantillon « CO₂ », quoique de manière moins fréquente (moins de 10% des grains). Enfin, elle n’a été observée à aucun moment dans l’échantillon « CO₂-H₂O₂ ». À faible grossissement, cette phase donne un aspect « chevelu » aux grains d’olivine. Son épaisseur ne dépasse jamais quelques dizaines de nanomètres. À fort grossissement, on distingue des filaments mêlés les uns aux autres, pointant plus ou moins vers l’extérieur, selon les cas. Il est à noter que les filaments se sont révélés assez instables sous le faisceau d’électrons, se rétractant légèrement lorsque celui-ci était trop focalisé.

Comme le montre la figure 5-13, la texture filamenteuse est très similaire à celles de phyllosilicates décrits dans la littérature [e.g., Smith *et al.*, 1987 ; Giorgetti *et al.*, 2001 ; Jones et Brearley, 2006 ; Bishop *et al.*, 2007 ; Lantenois *et al.*, 2008], ce qui suggère que c’est cette phase qui serait à l’origine des bandes d’absorption correspondantes observées en spectro-métrie proche-infrarouge.

V.3.2.3.2. Analyses chimiques EDX

Dans le but de compléter la caractérisation des phases néoformées, des analyses chimiques par EDX (*Energy Dispersive X-ray spectrometry*, cf. § II.3.2.3.) ont été menées sur les échantillons « CO₂ » et « Air ». L’olivine initiale a également été analysée, afin d’obtenir une composition de référence. Les données ont ensuite été reportées sur un diagramme ternaire Si-Mg-Fe (Fig. 5-14). Le tableau 5-3 regroupe les compositions chimiques moyennes calculées à partir de ces mêmes données.

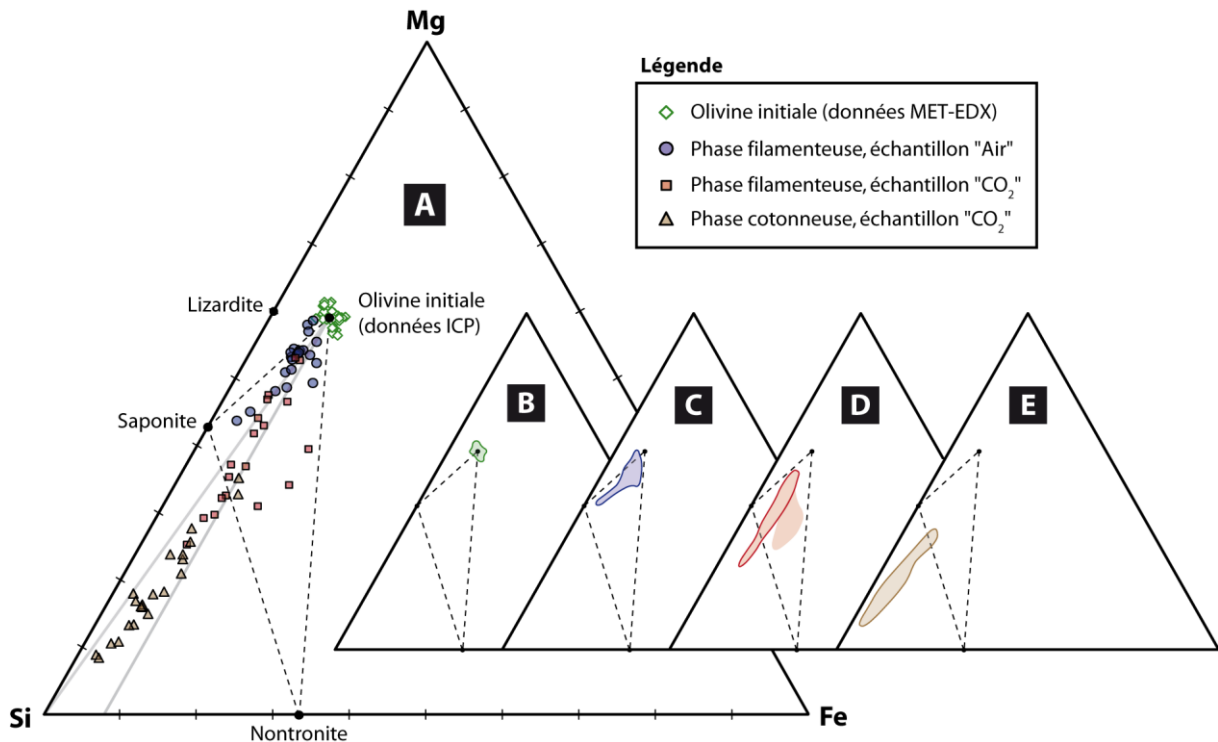


Figure 5-14 – Analyses chimiques des échantillons d’olivine altérés. **A** : diagramme ternaire Si-Mg-Fe présentant les compositions déterminées par EDX sur les grains d’olivine initiale et sur les phases néoformées. À noter le bon accord entre la composition globale de la poudre initiale déterminée par ICP-OES et les points EDX correspondant à des grains individuels. **B à E** : mêmes données qu’en A, reprises séparément et sous forme de plages englobant les points de mesure.

On note tout d’abord un bon accord entre les compositions mesurées par EDX sur les grains d’olivine initiale et celle obtenue par ICP-OES (Tab. 5-1) : les premières s’organisent de manière homogène autour de la seconde (Fig. 5-14A/B).

Pour les phases néoformées, au contraire, les points de mesure ne sont pas regroupés autour d’une position précise, mais apparaissent plutôt alignés le long de droites de mélange dont l’une des extrémités est occupée par l’olivine initiale, et l’autre par la phase secondaire qui tend à se former. En ce qui concerne la phase filamenteuse, ces mélanges s’expliquent par la très faible épaisseur de la couche altérée et sa proximité immédiate avec le cœur du grain d’olivine : le faisceau d’électrons, qui doit rester suffisamment large pour assurer un signal de qualité, couvre les deux à la fois. Pour la phase cotonneuse, qui est plus aisée à analyser grâce son épaisseur plus importante, les mélanges s’expliquent soit par un stade d’altération plus ou moins poussé, soit par la présence de fragments d’olivine non décelés lors des acquisitions.

La phase filamenteuse s’avère plus proche de l’olivine initiale que la phase cotonneuse. En effet, si les deux se caractérisent par un appauvrissement en magnésium relativement au silicium, celui-ci est bien plus prononcé dans le cas de la phase cotonneuse.

Les compositions déterminées pour la phase filamenteuse sont compatibles avec la formation d’une smectite ferromagnésienne, intermédiaire entre le pôle saponite et le pôle nontronite. On note toutefois des différences entre la phase filamenteuse de l’échantillon « Air » et son équivalent dans l’échantillon « CO₂ ». Dans le premier cas, l’appauvrissement

en fer est assez important et les points tendent ainsi vers une smectite de composition très magnésienne, assez proche de la saponite (Fig. 5-14A/C). Dans le second cas, en revanche, l'appauvrissement en fer est nettement moins marqué et certains points indiquent même un enrichissement (Fig. 5-14A/D). La smectite correspondante serait ainsi davantage ferrifère, bien que restant plus proche du pôle saponite. Ces constatations se retrouvent dans les compositions moyennes, qui indiquent des appauvrissements en magnésium et en fer respectivement de 21 et 24% pour la phase filamenteuse de l'échantillon « Air », mais de 42 et 7% pour son équivalent dans l'échantillon « CO₂ » (Tab. 5-3).

Les points de mesure sur la phase cotonneuse tendent nettement vers le pôle silicium du diagramme ternaire (Fig. 5-14A/E). Ceci traduit une perte à la fois du magnésium et du fer (respectivement de 76 et 60% ; Tab. 5-3). Les seules phases compatibles avec cette évolution sont l'opale et la silice amorphe (SiO₂·nH₂O)¹⁵. La morphologie de la phase cotonneuse n'est d'ailleurs pas sans rappeler les billes que tendent à former les opales naturelles [e.g., Jones et Segnit, 1969 ; Rondeau *et al.*, 2004].

Élément	Olivine initiale		Phase filamenteuse Éch. « CO ₂ »			Phase cotonneuse Éch. « CO ₂ »			Phase filamenteuse Éch. « Air »		
	N = 33		N = 19			N = 22			N = 21		
O	53,16	3,35	58,85	8,47	+11%	64,19	1,74	+21%	58,48	6,82	+10%
Na	1,08	0,65	0,72	0,32	-33%	0,76	0,43	-30%	0,89	0,34	-17%
Mg	25,98	2,20	15,10	4,04	-42%	6,34	2,51	-76%	20,59	3,95	-21%
Al	0,10	0,05	0,28	0,15	+188%	0,46	0,19	+376%	0,45	0,24	+360%
Si	14,29	1,21	20,40	3,92	+43%	25,40	3,43	+78%	15,90	2,58	+11%
P	0,01	0,02	0,05	0,07	+426%	0,06	0,08	+514%	0,24	0,12	+2361%
S	0,04	0,09	0,11	0,14	+185%	0,10	0,07	+151%	0,14	0,09	+243%
Cl	0,99	1,17	0,28	0,75	-71%	0,27	0,28	-73%	0,14	0,15	-85%
K	0,56	1,34	0,24	0,76	-56%	0,13	0,14	-77%	0,16	0,15	-72%
Ca	0,09	0,08	0,27	0,69	+207%	0,12	0,08	+37%	0,11	0,08	+31%
Ti	0,01	0,01	0,02	0,07	+121%	0,01	0,02	+49%	0,01	0,02	+51%
Cr	0,17	0,26	0,26	0,36	+51%	0,28	0,29	+60%	0,15	0,09	-11%
Mn	0,03	0,02	0,03	0,08	-2%	0,02	0,04	-27%	0,05	0,07	43%
Fe	3,32	0,76	3,08	1,69	-7%	1,67	0,58	-50%	2,54	1,16	-24%
Ni	0,18	0,05	0,29	0,47	+62%	0,18	0,10	±0%	0,14	0,12	-20%
Total	100	-	100	-	-	100	-	-	100	-	-

Tableau 5-3 – Compositions chimiques moyennes des grains d'olivine initiale et des phases néoformées, mesurées par EDX. La première sous-colonne donne la proportion atomique de chaque élément, la deuxième l'écart-type et la troisième (pour les phases néoformées uniquement) l'évolution par rapport à l'olivine initiale. *N* indique le nombre d'analyses.

¹⁵ Jones et Segnit [1971] ont défini trois classes d'opale : C (cristobalite ordonnée), CT (cristobalite et tridymite désordonnées) et A (hautement désordonnée). Ici, les deux premières – qui produisent des pics marqués en DRX – sont regroupées sous le terme d'« opale », tandis que « silice amorphe » est utilisé pour désigner l'opale A.

Le tableau 5-3 permet aussi d'étudier le comportement des éléments mineurs. Par exemple, le sodium, le chlore et le potassium sont systématiquement moins abondants dans les phases néoformées par rapport à l'olivine initiale, ce qui est cohérent avec leur grande solubilité. Au contraire, la proportion d'aluminium est systématiquement plus élevée dans les phases néoformées, ce qui reflète sa faible solubilité. Le calcium, le phosphore et le soufre semblent aussi incorporer facilement les phases néoformées, bien que les valeurs mesurées deviennent plus dispersées pour ces éléments peu abondants.

V.3.2.4. Spectrométrie Mössbauer

Les quatre environnements d'altération testés dans l'expérience couvrent une large gamme d'états redox, allant de conditions réductrices (atmosphère de dioxyde de carbone) à modérément oxydantes (atmosphère terrestre), voire très oxydantes (peroxyde d'hydrogène). Les analyses de solution ont montré que, comme attendu, seules les conditions réductrices permettaient de garder le fer ferreux en solution (*cf.* § V.3.1.2.). Il en a été déduit que, dans les autres environnements, le fer ferreux était converti en fer ferrique et précipité sous forme d'(oxy)hydroxydes. Toutefois, sans mesure directe, il est impossible d'identifier et de quantifier ces phases ferrifères. La spectrométrie Mössbauer est particulièrement adaptée à ce type d'investigations, car elle permet de déterminer la valence et l'environnement du fer dans les échantillons solides (*cf.* § II.4.1.).

Les spectres Mössbauer de l'olivine initiale ainsi que des quatre échantillons altérés ont donc été acquis dans des conditions similaires. Les résultats sont présentés dans la figure 5-15. Si la signature du fer ferreux contenu dans l'olivine est clairement mise en évidence dans tous les spectres, celle du fer ferrique, en revanche, n'est jamais détectée, et ce quelles que soient les conditions (réductrices, modérément oxydantes ou très oxydantes). Cette absence de détection place une limite supérieure à l'oxydation du fer, de l'ordre de quelques pourcents¹⁶. Elle montre que l'ajout de peroxyde d'hydrogène n'a pas accentué le processus de manière mesurable par rapport aux autres environnements. Enfin, elle explique aussi la non-observation d'(oxy)hydroxydes de fer par microscopie électronique en transmission.

V.3.2.5. Analyse thermogravimétrique et CIT

L'analyse thermogravimétrique est une technique consistant à chauffer régulièrement un échantillon jusqu'à plusieurs centaines de degrés Celsius dans le but de provoquer la libération des volatiles qu'il renferme. Chaque dégazage est mis en évidence par une diminution de la masse, celle-ci étant mesurée en continu durant la montée en température.

Un minéral primaire tel que l'olivine ne contient pas de volatile dans sa formule structurale : aucune perte de masse n'est donc attendue lors d'une analyse thermogravimétrique. Ceci est vérifié dans la courbe de la figure 5-16.

Au cours de l'altération, les nouvelles phases formées incorporent des volatiles, principalement de l'eau, sous forme de molécules H₂O ou de groupes hydroxyles OH, mais aussi du

¹⁶ La limite de détection étant dépendante du matériau analysé, il faudrait, pour la fixer précisément, pouvoir disposer d'échantillons d'olivines à différents stades d'oxydation.

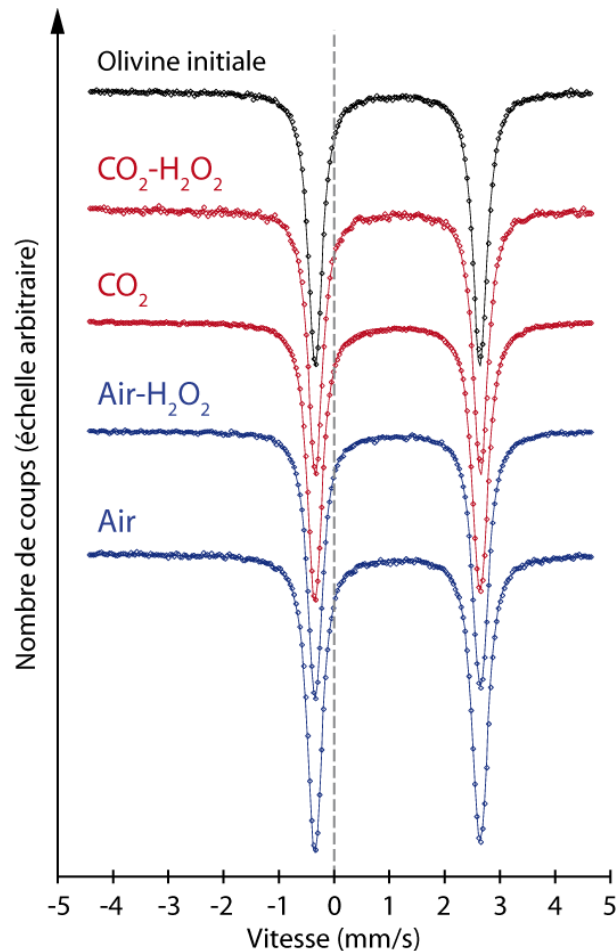


Figure 5-15 – Spectres Mössbauer de l'olivine initiale et des échantillons altérés. Dans tous les cas, seule la signature du fer ferreux est mise en évidence.

dioxyde de carbone dans le cas des carbonates¹⁷. Ces volatiles incorporés à la structure des phases secondaires sont à nouveau libérés lors du chauffage de l'échantillon. La figure 5-16 présente les résultats pour les échantillons « CO₂-H₂O₂ », « CO₂ » et « Air »¹⁸. Les deux premiers montrent des courbes semblables, avec deux principales pertes de masse centrées à 100°C et à 410°C. L'échantillon « CO₂ » présente en plus deux autres pertes de masse plus faibles à 550°C et 630°C (ainsi qu'une dernière plus discutable à 760°C). En comparaison, la courbe de l'échantillon « Air » est plus proche de celle de l'olivine initiale, avec une unique perte de masse relativement faible centrée à 75°C.

Les pertes de masse constatées à 100°C et moins sont attribuables à la libération d'eau faiblement liée [e.g., Ek *et al.*, 2001]. Par comparaison avec les résultats précédents, cette eau provient vraisemblablement de la silice hydratée pour les échantillons altérés sous dioxyde de carbone et de la phase filamenteuse pour celui altéré sous air ambiant (une faible contribution de la phase filamenteuse est également attendue pour « CO₂ »).

¹⁷ L'incorporation d'autres volatils, comme par exemple le dioxyde de soufre, est aussi possible, mais seule l'eau et le dioxyde de carbone étaient ici disponibles dans le système.

¹⁸ L'échantillon « Air-H₂O₂ » n'a pas été analysé ici, compte tenu de sa très grande similarité avec l'échantillon « Air » constatée avec les résultats précédents.

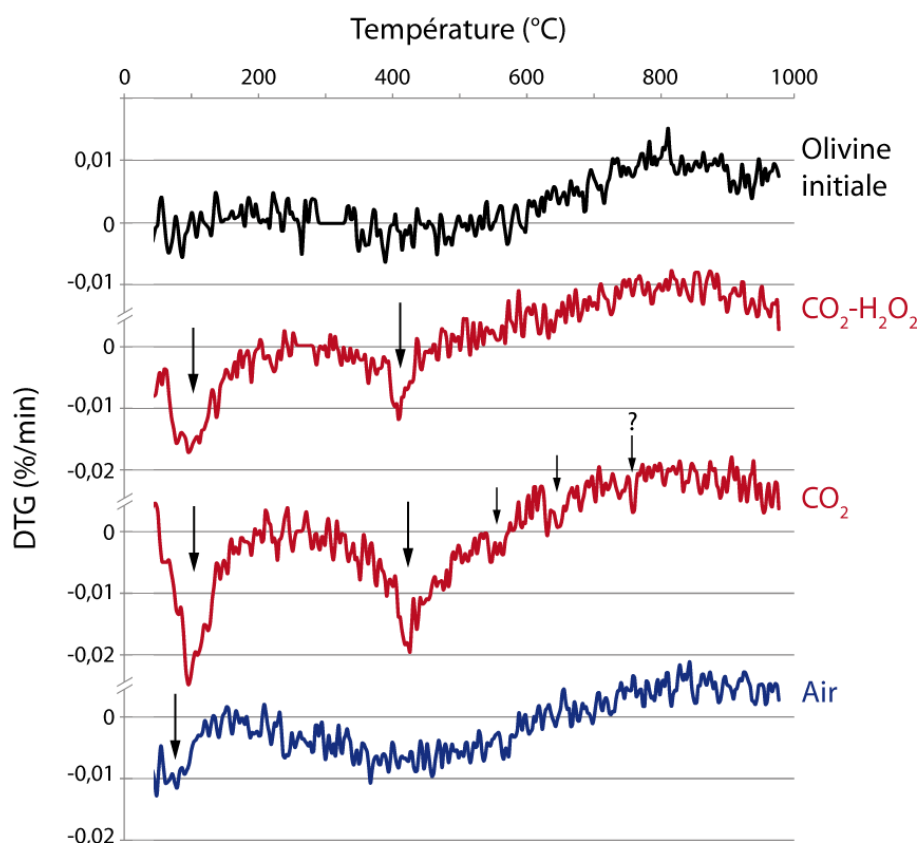


Figure 5-16 – Analyses thermogravimétriques différentielles (DTG) de l’olivine initiale et des échantillons altérés, réalisées avec une augmentation de la température de 10°C par minute (gaz ambiant : azote). L’évolution de la masse est exprimée en pourcentage par minute. Les flèches indiquent les principales pertes de masse observées dans les échantillons altérés.

Les pertes de masse survenues autour de 410°C pour « CO₂-H₂O₂ » et « CO₂ » sont attribuables à la libération de groupes hydroxyles. Plusieurs phases d’altération peuvent en être à l’origine. La brucite Mg(OH)₂, par exemple, se déshydroxyle à cette température [Kotra *et al.*, 1982], mais cette hypothèse peut être écartée car elle n’est pas cohérente avec les spectres VNIR (la brucite produit une très forte absorption à 1,4 μm). La décomposition d’(oxy)hydroxydes de fer est en revanche plus plausible. En effet, bien que la goéthite ou la lépidocrocite se déshydroxylent à moins de 300°C, il a été montré que cette température était supérieure à 400°C pour des formes hydratées proches de la ferrihydrite [Prasad et Sitakara Rao, 1984 ; Mitov *et al.*, 2002]. Une troisième possibilité est la déshydroxylation de la silice hydratée, qui se produit à plus haute température que sa déshydratation [Ek *et al.*, 2001], ce qui serait cohérent avec le fait que l’importance des deux pertes de masse semble corrélée (Fig. 5-16). Une contribution d’(oxy)hydroxydes de fer reste néanmoins à envisager.

Enfin, les pertes de masse mineures à 550 et 630°C observées uniquement dans l’échantillon « CO₂ » sont attribuables à la libération de dioxyde de carbone, ce qui implique la présence de carbonates en faibles quantités [*e.g.*, Kotra *et al.*, 1982]. Puisque deux pertes de masse distinctes sont constatées, elles doivent correspondre à deux phases minérales : celle à 550°C pourrait être liée à la sidérite et celle à 630°C à la magnésite [Kotra *et al.*, 1982].

En complément des analyses thermogravimétriques, ont été réalisées des mesures du carbone inorganique total (CIT), au moyen d'un COT-mètre Vario TOC Cube (Elementar). Les valeurs obtenues sont nulles¹⁹ pour l'olivine initiale et les échantillons « CO₂-H₂O₂ » et « Air ». Seul l'échantillon « CO₂ » comporte une quantité mesurable de carbone (~0,09 mg/g), ce qui est en bon accord avec les résultats de la figure 5-16.

V.4. Discussion

V.4.1. Nature et abondance des phases secondaires

V.4.1.1. Smectite

La présence de bandes d'absorptions à 1,91 et 2,31 μm dans les spectres FTIR des échantillons « Air-H₂O₂ », « Air » et, dans une moindre mesure, « CO₂ », y suggéraient la formation d'un minéral argileux proche de la saponite. En parallèle, les observations et analyses menées en microscopie électronique en transmission ont révélé l'existence d'une phase – dite filamenteuse – morphologiquement et chimiquement compatible avec cette interprétation. Mieux, la quantité observée, bien que difficilement chiffrable, est corrélée avec l'intensité des bandes d'absorption citées précédemment (Tab. 5-4). Ce résultat semble donc robuste. Néanmoins, la diffraction des rayons X n'a pas apporté la confirmation de la présence d'argiles dans les poudres concernées, et ce malgré la préparation de dépôts orientés à partir de la fraction fine. Dans la section V.3.2.2., deux explications à cette absence de détection ont été avancées : une trop faible quantité et/ou une trop faible cristallinité de la phase formée. À la lumière des résultats MET, il semble effectivement que la quantité soit un facteur déterminant, puisque l'épaisseur de la couche d'altération ne dépasse pas quelques dizaines de nanomètres. En outre, les filaments n'ont pas été observés isolés, mais encore rattachés aux grains d'olivine, ce qui a pu empêcher leur dépôt à plat (dans le sens des feuillets) pour la DRX. Enfin, l'hypothèse d'une trop faible cristallinité reste probable, d'autant que les quelques figures de diffraction qu'il a été possible d'acquérir au MET sont diffuses (pas d'anneaux ni de taches ponctuelles). En conséquence, il apparaît prudent de désigner la phase filamenteuse comme un *précurseur* de smectite ferromagnésienne.

Il a été relevé que la bande d'absorption à 2,31 μm était plus profonde dans les échantillons non exposés au peroxyde d'hydrogène (Fig. 5-8 et 5-10). Mais cette influence pourrait n'être qu'apparente. En effet, le spectre de l'olivine initiale présente une très faible bande à 2,31 μm attribuable à l'apatite (Fig. 5-3), qui a par ailleurs été mise en évidence par son doublet à 3,42-3,50 μm ainsi que par MEB (Fig. 5-2). Ainsi, la dissolution de l'apatite n'est pas sans incidence sur la profondeur de bande à 2,31 μm . Or, l'évolution du doublet à 3,42-3,50 μm indique une dissolution quasi-complète en présence de peroxyde d'hydrogène, mais seulement partielle en son absence. Il en résulte que la contribution de l'apatite à la bande à 2,31 μm a *davantage diminué* dans les échantillons « CO₂-H₂O₂ » et « Air-H₂O₂ » que dans les deux autres, produisant la différence de profondeur constatée.

¹⁹ Le seuil de détection est de l'ordre du ppb (partie par milliard ; donnée fabricant).

On notera cependant que la non-observation de la phase filamenteuse sur les grains de l'échantillon « CO₂-H₂O₂ » continue de suggérer que l'ajout de peroxyde d'hydrogène a eu un effet défavorable à la formation du précurseur de smectite qui s'est développé dans les autres réacteurs, y compris « CO₂ ». L'unique différence avec ce dernier étant l'état redox du système, une hypothèse à considérer est que cet effet défavorable est dû à l'oxydation rapide du fer issu de la dissolution de l'olivine, qui aurait empêché son incorporation dans le précurseur de smectite. Ceci serait cohérent avec les analyses chimiques EDX, qui montrent que la phase filamenteuse de l'échantillon « CO₂ » est plus riche en fer que son équivalent dans les échantillons « Air-H₂O₂ » et « Air » (Fig. 5-14C/D). Ces observations suggèrent donc que l'incorporation de fer est nécessaire pour assurer la stabilité du précurseur de smectite sous dioxyde de carbone. Comme cela n'est pas le cas sous air ambiant, le peroxyde d'hydrogène n'y a pas le même effet inhibiteur.

V.4.1.2. Silice amorphe

Les observations MET des échantillons « CO₂-H₂O₂ » et « CO₂ » ont mis en évidence une phase à la morphologie dite cotonneuse, absente des échantillons altérés sous atmosphère terrestre. Les analyses EDX montrent que la chimie de cette phase tend nettement vers le pôle silicium du diagramme ternaire Si-Fe-Mg (Fig. 5-14E), ce qui permet de l'identifier comme de l'opale ou de la silice amorphe (SiO₂·nH₂O). Cette dernière est privilégiée compte tenu de l'absence de pic caractéristique de l'opale dans les deux diffractogrammes correspondants.

On peut noter que la formation d'une phase siliceuse est cohérente avec l'évolution observée des concentrations en silicium dans les solutions. En effet, sous dioxyde de carbone, les valeurs se stabilisent – voire diminuent – après 14 ou 31 jours, ce qui peut traduire un équilibre avec une phase solide (Tab. 5-2). Au contraire, sous atmosphère terrestre, les valeurs augmentent régulièrement du début à la fin de l'expérience (Tab. 5-2).

La faible abondance de précurseur de smectite dans l'échantillon « CO₂ » et son absence dans l'échantillon « CO₂-H₂O₂ » ne permettant pas d'expliquer l'intensité de la bande d'absorption à 1,9 µm visible dans leur spectre (Fig. 5-7B), il est probable que celle-ci reflète le caractère hydraté de la phase cotonneuse, ce qui est cohérent avec la formule SiO₂·nH₂O de la silice amorphe, ainsi qu'avec les pertes de masse observées dans les analyses thermogravimétriques des deux échantillons concernés (Fig. 5-16). En revanche, l'absence de bande d'absorption vers 2,21-2,26 µm – attribuable aux liaisons Si-OH [Goryniuk *et al.*, 2004 ; et références incluses] – est troublante. Peut-elle s'expliquer par les conditions particulières de l'expérience, ou bien au fait que la phase cotonneuse représente un stade très précoce d'altération de l'olivine, alors que les spectres de référence sont réalisés sur des échantillons d'opale plus purs ? Nous reviendrons sur ce point au chapitre VI.

Au regard diagramme ternaire Si-Fe-Mg (Fig. 5-14), il semble que la phase filamenteuse (smectite) et la phase cotonneuse (silice amorphe) de l'échantillon « CO₂ » suivent une même tendance depuis l'olivine initiale en direction du pôle silicium. Ceci pourrait suggérer qu'elles représentent chacune un stade plus ou moins avancé d'un processus continu d'altération de l'olivine. Dans ce cas, la coexistence des deux phases dans l'échantillon résulterait de l'altération plus ou moins poussée, ou décalée dans le temps, des différents

grains de la poudre. Il serait ainsi possible d'expliquer la plus faible abondance du précurseur de smectite dans le réacteur « CO₂ » (par rapport aux réacteurs « Air-H₂O₂ » et « Air ») de la façon suivante : tout en se formant continuellement à partir de grains encore intacts, il serait progressivement converti en silice amorphe sur le pourtour des autres grains parvenus à un stade d'altération plus poussé. De cette manière, à un instant t quel qu'il soit, la coexistence des deux phases sera toujours constatée, mais le précurseur de smectite ne pourra pas se développer autant que sous atmosphère terrestre (Fig. 5-17). Il faut toutefois remarquer qu'aucune observation MET d'une possible morphologie intermédiaire ou de filaments en cours de transformation ne permet d'appuyer cette hypothèse. Alternativement, le précurseur de smectite et la silice amorphe pourraient donc représenter deux chemins réactionnels distincts à partir de l'olivine initiale (Fig. 5-17).

Dans un cas comme dans l'autre, il apparaît que tous les grains de la poudre n'ont pas subi les mêmes processus, ou du moins pas avec la même intensité, ce que confirme l'observation au MET de grains aux surfaces nettes, vraisemblablement intacts (Fig. 5-12). Cette « altération différentielle » des grains de la poudre suggère une influence fondamentale des processus de très petite échelle (de l'ordre du micromètre, voire du nanomètre) avec comme conséquence que, localement, les conditions physico-chimiques – en particulier le pH et les

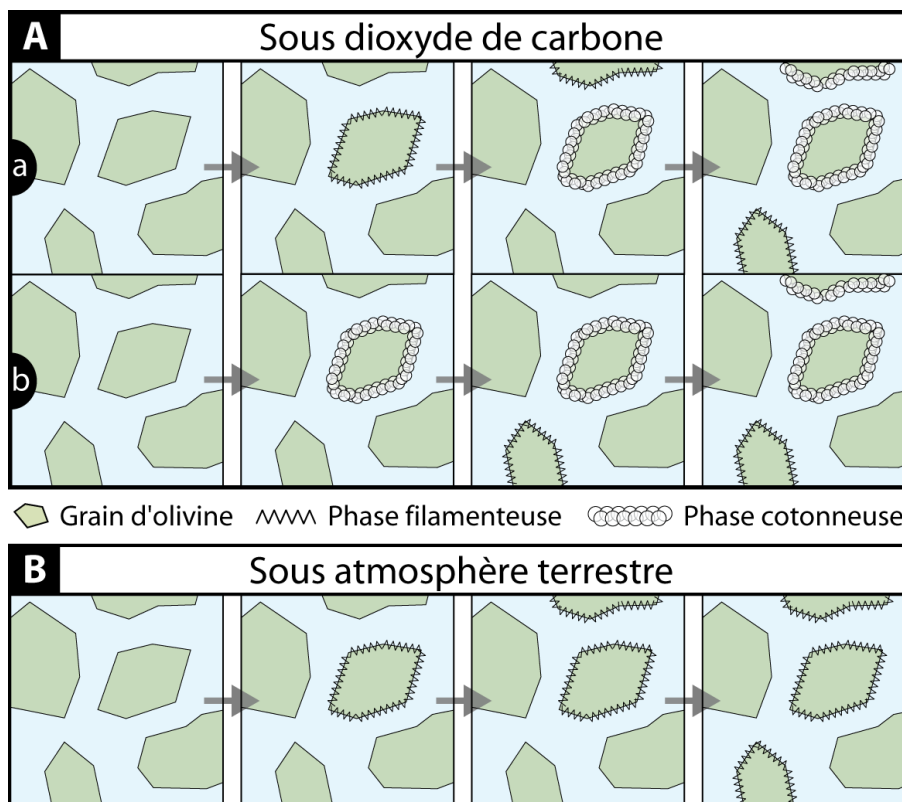


Figure 5-17 – Schéma illustrant l'évolution possible des deux phases secondaires observées. **A.a** : sous dioxyde de carbone, la phase filamenteuse se forme continuellement mais est convertie au fur et à mesure en phase cotonneuse, ce qui limite son abondance. **A.b** : seconde possibilité sous dioxyde de carbone, la phase cotonneuse et la phase filamenteuse se forment en parallèle, selon deux chemins réactionnels différents. **B** : sous atmosphère terrestre, la phase filamenteuse se forme continuellement sans être convertie en phase cotonneuse et son abondance augmente donc progressivement. À noter dans les deux situations la persistance de grains intacts, conformément aux observations MET.

concentrations en éléments dissous, voire le rapport fluide/roche – ne sont pas nécessairement représentatives de la solution dans son ensemble [e.g., Tosca *et al.*, 2008].

V.4.1.3. (Oxy)hydroxydes de fer

Les analyses chimiques des phases d'altération par EDX fournissent des informations sur le devenir du fer au cours de l'altération (Tab. 5-3). Ainsi, pour l'échantillon « Air », le déficit en fer de la phase filamenteuse par rapport à l'olivine initiale est limité : il semble donc que la majeure partie du fer (ferreux) de l'olivine ait été incorporée dans le précurseur de smectite et que très peu d'(oxy)hydroxydes de fer aient été formés. En revanche, pour les échantillons altérés sous dioxyde de carbone, le déficit en fer des phases néoformées – en particulier la phase cotonneuse – est significatif. Cela implique que la quantité manquante a été mise en solution ou incorporée à une phase solide riche en fer. Dans le réacteur « CO₂-H₂O₂ », c'est la deuxième possibilité qui est privilégiée, car compte tenu de l'état redox du système, le fer ne peut rester en solution (ce que confirme la figure 5-6) : il est immédiatement oxydé et donc converti en (oxy)hydroxydes de fer. Cependant, les quantités restent minimales puisque le spectre Mössbauer apparaît inchangé (Fig. 5-15).

Dans le réacteur « CO₂ », en raison de l'absence de dioxygène, le fer peut rester à l'état ferreux et en solution (Fig. 5-6). Toutefois, la diminution progressive de la concentration en solution après le quatorzième jour ainsi que la détection de dihydrogène dans le gaz interne du réacteur (*cf.* § V.2.4.7.2.) suggèrent qu'une oxydation partielle s'est produite. En effet, l'oxydation du fer en l'absence d'oxygène libre implique la dissociation de la molécule d'eau et la libération de dihydrogène, comme le montre cette équation simplifiée (formation de goethite à partir de la fayalite)²⁰ :



L'oxydation du fer ferreux a pu se prolonger de manière rapide par ce même processus durant le séchage sous vide en fin d'expérience, puis de manière lente au contact de l'humidité et du dioxygène de l'air ambiant. En conséquence, la formation d'(oxy)hydroxydes de fer est attendue dans les deux réacteurs sous dioxyde de carbone, avec ou sans peroxyde d'hydrogène. La possibilité d'une contribution de ce type de phase aux caractéristiques spectrales des poudres dans le domaine visible (Fig. 5-9), mais aussi à la seconde perte de masse observée dans les analyses thermogravimétriques semble donc fondée (*cf.* § V.3.2.5.).

V.4.1.4. Carbonates

Aucun carbonate n'a pu être formellement mis en évidence dans les échantillons altérés par spectrométrie VNIR, et ce malgré la sensibilité de la technique à ces minéraux, en particulier dans la gamme allant de 3 à 4 μm (*cf.* § A.6.). Seul un léger élargissement à 3,98 μm pour l'échantillon « CO₂ » laissait entrevoir la possibilité qu'un carbonate y soit apparu en quantité minimale (Fig. 5-7). Les analyses thermogravimétriques ont ensuite montré pour ce même échantillon deux faibles pertes de masse compatibles avec des carbonates, et la mesure du carbone inorganique total s'est révélée nulle pour toutes les poudres sauf celle-ci (*cf.*

²⁰ Voir aussi les réactions analogues pour le soufre en section III.5.1.2.

§ V.3.2.5.). La formation de sidérite n'est pas exclue, compte tenu des données disponibles et de l'absence de dioxygène dans ce réacteur.

V.4.1.5. Bilan semi-quantitatif

Le tableau 5-4 récapitule les observations et mesures présentées précédemment, à partir desquelles les différentes phases d'altération ont pu être identifiées. En raison de la variété des techniques employées, qui n'ont pas toutes la même sensibilité vis-à-vis de telle ou telle phase, il est délicat d'établir des quantifications précises. Toutefois, il est possible de placer des limites supérieures ou inférieures en faisant des recoupements.

Les observations MET indiquent pour l'échantillon « CO₂ » que la silice amorphe est plus abondante que le précurseur de smectite. Par ailleurs, les (oxy)hydroxydes de fer et les carbonates, non reconnus en MET et peu exprimés dans les spectres VNIR, sont probablement présents en quantité moindre que le précurseur de smectite. En comparaison, l'observation des échantillons altérés sous atmosphère ambiante montre que le précurseur de smectite y est relativement abondant, mais tout de même moins que la silice amorphe des échantillons altérés sous dioxyde de carbone, puisque son épaisseur est plus faible (Fig. 5-12).

Une estimation de la quantité d'(oxy)hydroxydes de fer formée peut être réalisée en se basant sur la teneur en fer dissous mesurée dans la solution « CO₂ », qui atteint 24 mg/L après quinze jours d'altération de l'olivine. En admettant que la totalité soit convertie en fer ferrique (y compris sans oxygène, comme discuté plus haut), ceci correspond à une masse de 0,011 g de goethite (0,038% de la masse de la poudre), 0,010 g d'hématite (0,034%) ou 0,025 g de ferrihydrite (0,083%), cette dernière étant favorisée compte tenu des résultats des analyses thermogravimétriques. Cet ordre de grandeur est compatible avec les spectres Mössbauer et leur seuil de détection de quelques pourcents (*cf.* § V.3.2.4.).

La quantité de carbonates dans l'échantillon « CO₂ » peut quant à elle être estimée à partir des pertes de masse centrées autour de 550 et de 630°C dans les analyses thermogravimétriques, qui sont respectivement de 0,011% et de 0,006%. En attribuant la première à la sidérite et la seconde à la magnésite (*cf.* § V.3.2.5.), cela donne des proportions massiques de 0,03% et de 0,02%. L'absence de signature bien marquée de carbonate dans cet échantillon par spectrométrie VNIR est ainsi aisément expliquée.

Enfin, de la même manière, une estimation de la quantité de silice amorphe peut être réalisée en se basant sur la perte d'eau mesurée dans les analyses thermogravimétriques des échantillons « CO₂-H₂O₂ » et « CO₂ » – respectivement de 0,14 et 0,24% à 500°C (on admet ici que toute l'eau est associée à cette phase, ce qui est raisonnable compte tenu de l'estimation précédente de la quantité d'(oxy)hydroxydes de fer) – et sur le contenu en eau généralement constaté dans l'opale ou la silice amorphe – de 6 et 13% en poids [Knauth et Epstein, 1982 ; Paris *et al.*, 2007]. On obtient de cette manière entre 1,1 et 2,3% en poids de silice amorphe dans l'échantillon « CO₂-H₂O₂ » et entre 1,8 et 3,9% en poids dans l'échantillon « CO₂ ».

Le bilan semi-quantitatif de l'altération de l'olivine peut donc être dressé pour les différentes conditions. Il donne les ordres de grandeur (massiques) suivants :

- échantillon « CO₂-H₂O₂ » : formation de quelques pourcents de silice amorphe et de quelques centièmes de pourcent d'(oxy)hydroxydes de fer ;
- échantillon « CO₂ » : formation de quelques pourcents de silice amorphe, de quelques centièmes de pourcent d'(oxy)hydroxydes de fer et de carbonates, et d'une quantité intermédiaire de précurseur de smectite (~0,1% ?) ;
- échantillons « Air-H₂O₂ » et « Air » : formation de quelques dixièmes de pourcent de précurseur de smectite (~0,5 à 1% ?).

Échantillon	Production H ₂	Absorptions VNIR				MET		Pertes de masse DTG			Mesure CIT
		< 0,6 μm	1,91 μm	2,31 μm	3,98 μm	« Cotons »	Filaments	~100°C	~410°C	>550°C	
CO ₂ -H ₂ O ₂	+	+	++			+		++	++		
CO ₂	++	+	++	+	?	++	+	++	++	+	+
Air-H ₂ O ₂	N.A.		++	++			++	N.A.			N.A.
Air	N.A.		++	++			++	+			

Tableau 5-4 – Comparaison des résultats acquis par différentes techniques d'analyse sur les échantillons altérés. Une case vide indique une absence de détection, le nombre de signes « + » la fréquence ou l'intensité relative de la détection. N.A. : non analysé.

V.4.2. Comparaison avec un modèle thermodynamique

V.4.2.1. Le code CHESS et la base de données THERMODDEM

CHESS (acronyme de *Chemical Equilibrium with Species and Surfaces*) est un outil de modélisation géochimique développé pour la simulation de l'état d'équilibre de systèmes aqueux complexes [van der Lee, 1998 ; van der Lee et De Windt, 2002]. Il est couramment utilisé pour l'interprétation de résultats expérimentaux ou de terrain, dans des domaines variés tels que la géochimie des eaux, les sciences de l'environnement, le stockage des déchets industriels ou nucléaires, etc. L'un de ces principaux avantages est qu'il dispose d'une interface graphique, appelée JCHESS, qui permet une prise en main plus aisée par rapport à l'interface en ligne de commande d'autres modèles existants. La version utilisée dans ce travail est JCHESS 2.0, qui repose sur la version 3.0 de CHESS [van der Lee et De Windt, 2002].

Le code CHESS en lui-même est un outil de calcul, dont le rôle est de résoudre les équations qui régissent les interactions entre les espèces chimiques. Les propriétés de ces dernières ne sont pas contenues dans le modèle lui-même, mais lues dans une base de données thermodynamiques [van der Lee et De Windt, 2002]. Plusieurs bases sont ainsi disponibles pour CHESS : celle utilisée ici est la base THERMODDEM (Thermodynamique et Modélisation de la Dégradation de Déchets Minéraux, version 1.07), développée par le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières).

V.4.2.2. Espèces minérales retenues

Une base de données thermodynamiques comme THERMODDEM contient classiquement plusieurs centaines de minéraux dont certains ne sont pas (ou peu) représentés dans la nature. Il est donc indispensable avant de démarrer les modélisations proprement dites de passer en revue les espèces plausibles compte tenu du système considéré et de les sélectionner. Les autres espèces ne seront pas prises en compte pour les calculs (elles ne pourront précipiter).

Nom	Réaction de dissolution/précipitation	log(K)*	
		25°C	60°C
<i>Olivine initiale</i>			
Forstérite	$2\text{Mg}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+$	-28,604	-24,586
Fayalite	$2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 4\text{H}^+$	-19,024	-16,097
<i>Smectites</i>			
Montmorillonite-MgMg	$1,66\text{Al}^{3+} + 0,51\text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{Mg}_{0,17}(\text{Al}_{1,66}\text{Mg}_{0,34})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	-4,513	-1,589
Nontronite-Mg	$0,67\text{Al}^{3+} + 1,67\text{Fe}^{3+} + 0,17\text{Mg}^{2+} + 3,66\text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{Mg}_{0,17}(\text{Fe}_{1,67}\text{Al}_{0,33})(\text{Si}_{3,66}\text{Al}_{0,34})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 7,36\text{H}^+ + 2,64\text{H}_2\text{O}$	4,416	6,986
Saponite-FeMg	$0,34\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 2,17\text{Mg}^{2+} + 3,66\text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{Mg}_{0,17}(\text{Mg}_2\text{Fe})(\text{Si}_{3,66}\text{Al}_{0,34})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 7,36\text{H}^+ + 2,64\text{H}_2\text{O}$	-26,732	-21,975
Saponite-Mg	$0,34\text{Al}^{3+} + 3,17\text{Mg}^{2+} + 3,66\text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{Mg}_{0,17}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3,66}\text{Al}_{0,34})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 7,36\text{H}^+ + 2,64\text{H}_2\text{O}$	-28,273	-23,398
<i>Silice amorphe</i>			
Silice amorphe	$\text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,702	2,452
<i>(Oxy)hydroxydes de fer</i>			
Ferrihydrite (2L)	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-3,403	-1,961
Ferrihydrite (6L)	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-3,003	-1,620
Goethite	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeO}(\text{OH}) + 3\text{H}^+$	-0,362	0,751
Hématite	$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	0,044	2,425
Maghémite	$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	-2,840	-0,125
Magnétite	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+$	-10,362	-6,393
<i>Carbonates</i>			
Hydromagnésite	$4\text{HCO}_3^- + 5\text{Mg}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+$	-31,000	-25,509
Lansfordite	$\text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-5,293	-5,182
Magnésite	$\text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{MgCO}_3 + \text{H}^+$	-1,415	-0,662
Nesquéhonite	$\text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-5,234	-5,654
Sidérite	$\text{HCO}_3^- + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}^+$	0,273	0,827

Tableau 5-5 – Minéraux de la base de données thermodynamiques THERMODDEM retenus pour modéliser le système chimique de l'expérience. *Les constantes de dissociation/formation sont reportées pour 25°C et 60°C : la valeur prise en compte par le modèle pour une température intermédiaire correspondra à l'interpolation linéaire entre ces deux valeurs.

Les espèces minérales retenues pour les modélisations présentées dans la section suivante sont listées dans le [tableau 5-5](#). Un premier constat important est qu'une olivine naturelle telle que celle utilisée dans l'expérience n'est pas directement représentée dans la base de données. Pour résoudre ce problème, il a donc été nécessaire d'inclure en proportions adéquates de la forstérite d'une part et de la fayalite d'autre part. En outre, on remarque dans le [tableau 5-5](#) que, en plus des cations contenus dans l'olivine (silicium, magnésium et fer), l'aluminium joue également un rôle primordial. En effet, sans cet élément, aucune des quatre variétés de smectite ne pourra être autorisée à précipiter par le modèle. Pour tenir compte de ce facteur, il a fallu ajouter dans le système de faibles quantités d'aluminium, en accord avec les analyses en ICP-OES ([Tab. 5-1](#)).

V.4.2.3. Modélisations

V.4.2.3.1. Influence du type d'atmosphère

Des premières modélisations ont été effectuées en considérant un système de départ aussi proche que possible que celui de l'expérience : température de 50°C, présence de forstérite (0,612 mol/L), de fayalite (0,068 mol/L), de cations Al^{3+} (0,001 mol/L) et d'anions OH^- (0,003 mol/L)²¹. Les deux grands types d'atmosphère ont été reproduits en fixant la pression partielle de dioxyde de carbone à 1 puis à $3,9 \cdot 10^{-4}$ (la valeur ambiante). Les résultats sont donnés dans le [tableau 5-6](#).

Comme attendu, le pH d'équilibre est plus bas sous dioxyde de carbone que sous atmosphère terrestre. On note d'ailleurs un assez bon accord entre les valeurs modélisées et celles obtenues expérimentalement (*cf.* § V.3.1.1.). En revanche, les minéraux secondaires prédits par le modèle sont très différents de ceux observés dans la réalité. La magnésite, en particulier, est le minéral le plus abondant dans les modélisations – et ce dans les deux types d'atmosphère – alors qu'elle n'a pas été mise en évidence dans les échantillons (ou en quantité très faible dans l'échantillon « CO_2 »). Par ailleurs, la silice amorphe apparaît sous dioxyde de carbone, ce qui est en accord avec les données expérimentales, mais aussi et en quantité équivalente sous atmosphère terrestre, ce qui n'est par contre pas observé. Aucun (oxy)hydroxyde de fer n'est précipité par le modèle. Enfin, si la précipitation de smectites est correctement prédite dans les deux types de conditions (en quantité plus importante sous atmosphère terrestre), la variété en question sous dioxyde de carbone ne correspond pas à celle trouvée dans l'expérience (montmorillonite au lieu d'une smectite de fer et magnésium).

Il est aussi possible de comparer les concentrations des principaux éléments dissous données par les modélisations avec celles obtenues dans l'expérience ([Tab. 5-7](#)). On constate que les rapports Mg/Si sont nettement plus élevés (et donc que les solutions sont plus riches en magnésium) dans les expériences que dans les modélisations. Ceci est directement lié au contraste mentionné plus haut entre les quantités de magnésite prédites et celles effectivement formées. En revanche, les rapports Fe/Si sont en bon accord.

²¹ L'ajout d'anions OH^- en plus des cations Al^{3+} est nécessaire pour assurer l'équilibre électrique de la solution.

Atmosphère de dioxyde de carbone		Atmosphère terrestre	
pH	5,8	pH	8,0
<i>Minéraux</i>		<i>Minéraux</i>	
Magnésite	1,221	Magnésite	1,214
Silice amorphe	0,675	Silice amorphe	0,598
Sidérite	0,136	Fayalite	0,068
Montmorillonite-MgMg	$6,02 \cdot 10^{-4}$	Saponite-Mg	$2,94 \cdot 10^{-3}$

Tableau 5-6 – Résultats de la modélisation par le code CHESS d'un système proche de celui de l'expérience, sous atmosphère de dioxyde de carbone (à gauche) et sous atmosphère terrestre (à droite). Les valeurs sont données en mol/L, excepté pour le pH.

		Expérience	Modélisation
Atmosphère de dioxyde de carbone	Mg	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$3,07 \cdot 10^{-3}$
	Si	$3,51 \cdot 10^{-3}$	$2,97 \cdot 10^{-3}$
	Fe	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$8,84 \cdot 10^{-5}$
	Mg/Si	4,74	1,03
	Fe/Si	0,03	0,03
Atmosphère terrestre	Mg	$5,59 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$
	Si	$2,53 \cdot 10^{-4}$	$2,97 \cdot 10^{-3}$
	Fe	0,00	$6,35 \cdot 10^{-7}$
	Mg/Si	2,21	0,08
	Fe/Si	0,00	0,00

Tableau 5-7 – Comparaison entre les concentrations molaires en magnésium, silicium et fer mesurées dans les solutions des réacteurs « CO₂ » et « Air » (Tab. 5-2) et celles prédites par le code CHESS pour des conditions similaires. Les rapports Mg/Si obtenus dans l'expérience sont très supérieures à ceux des modélisations, alors que les rapports Fe/Si sont en bon accord.

V.4.2.3.2. Influence des carbonates et de l'avancée de la dissolution

L'une des différences majeures relevées entre les modélisations ci-dessus et les résultats expérimentaux concerne la formation de carbonates. Afin d'évaluer l'influence de ces derniers, une série de modélisations a été effectuée en retirant de la base de données, à chaque étape, le carbonate de magnésium formé à la précédente. Bien qu'arbitraire, le retrait d'un minéral permet en effet d'évaluer son impact sur le pH et donc sur la stabilité des autres phases. Les résultats sont présentés dans le tableau 5-8.

Sous dioxyde de carbone, le retrait de la magnésite entraîne à l'étape suivante la précipitation d'hydromagnésite ainsi que le remplacement de la montmorillonite par de la saponite. Puis, le retrait de l'hydromagnésite entraîne l'apparition de la lansfordite, dont le retrait entraîne à son tour l'apparition de la nesquéhonite. On observe donc que si un carbonate de magnésium est indisponible, le modèle en propose une autre variété, jusqu'à ce que

les quatre aient été retirées. On note par ailleurs que chaque étape s'accompagne d'une hausse significative du pH d'équilibre, qui passe 5,8 à 7,7.

Les constatations sont assez proches lorsque la même démarche est appliquée sous atmosphère terrestre. Ainsi, le retrait de la magnésite entraîne la précipitation d'hydromagnésite. Et le retrait de cette dernière mène à l'apparition de la sidérite. À nouveau, le passage d'une étape à une autre s'accompagne d'une hausse du pH d'équilibre, de 8,0 à 9,0, voire à 9,4 lorsque l'on retire également la sidérite de la base de données.

Ces résultats apportent deux enseignements importants. Le premier est que la formation d'un carbonate de magnésium lors de l'altération de l'olivine – quelque soit le type d'atmosphère considéré – semble robuste du point de vue de la modélisation, car elle ne dépend pas d'une variété particulière mais de plusieurs. Deuxièmement, la formation d'un tel minéral semble indispensable pour expliquer les pH mesurés dans l'expérience, notamment sous dioxyde de carbone. Pourtant, ils ne sont pas observés dans les échantillons finaux.

La figure 5-18 montre l'évolution du pH et des minéraux secondaires formés en fonction de la quantité d'olivine dissoute, exprimée en pourcentage de la quantité utilisée dans l'expérience. Si, comme nous l'avons vu plus haut, les carbonates ont effectivement une forte influence sur le pH, celle-ci ne dépend pas de la quantité formée, mais uniquement des espèces présentes. En effet, la figure 5-18 montre que le pH se stabilise dans les deux types d'atmosphère dès que le pourcentage d'olivine dissoute atteint 1%, tandis que la quantité de carbonates formés continue d'augmenter fortement par la suite : *plus de carbonates ne signifie pas plus grande influence sur le pH*. Ainsi, les quantités très faibles de carbonates détectées dans l'échantillon « CO₂ » pourraient suffire à expliquer les valeurs de pH obtenues pour la solution. Mais il n'en reste pas moins que les quantités prédites par le modèle sont très largement supérieures à celles formées dans l'expérience en comparaison d'autres phases telles que la silice amorphe ou le précurseur de smectite.

Atmosphère de dioxyde de carbone			Atmosphère terrestre		
Étape	pH	Minéraux	Étape	pH	Minéraux
0	5,8	Mgs, silice, Sd, Mnt-MgMg	0	8,0	Mgs, silice, Fa, Sap-Mg
1	6,8	Silice, <i>hydrom.</i> , Sd, <i>Sap-Mg</i>	1	8,8	Fo, Fa, Sap-Mg, <i>hydrom.</i>
2	7,4	<i>Lansf.</i> , silice, Sd, Sap-Mg	2	9,0	Fo, Fa, <i>Sd</i> , Sap-Mg
3	7,4	<i>Nesq.</i> , silice, Sd, Sap-Mg	2bis	9,4	Fo, Fa, Sap-Mg
4	7,7	Silice, <i>Fo</i> , Sd, Sap-Mg			
4bis	7,7	Silice, <i>Fo</i> , <i>Fa</i> , Sap-Mg			

Tableau 5-8 – Résultats de la modélisation par le code CHESS d'un système proche de celui de l'expérience, sous atmosphère de dioxyde de carbone (à gauche) et sous atmosphère terrestre (à droite), en retirant progressivement les carbonates de magnésium de la base de données. L'étape 0 correspond aux résultats du tableau 5-6. L'étape 4bis à gauche et l'étape 2bis correspondent au retrait de la sidérite. Abréviations employées : Fa : fayalite ; Fo : forstérite ; hydrom. : hydromagnésite ; lansf. : lansfordite ; Mgs : magnésite ; Mnt : montmorillonite ; nesq. : nesquéhonite ; Sap : saponite ; Sd : sidérite ; silice : silice amorphe.

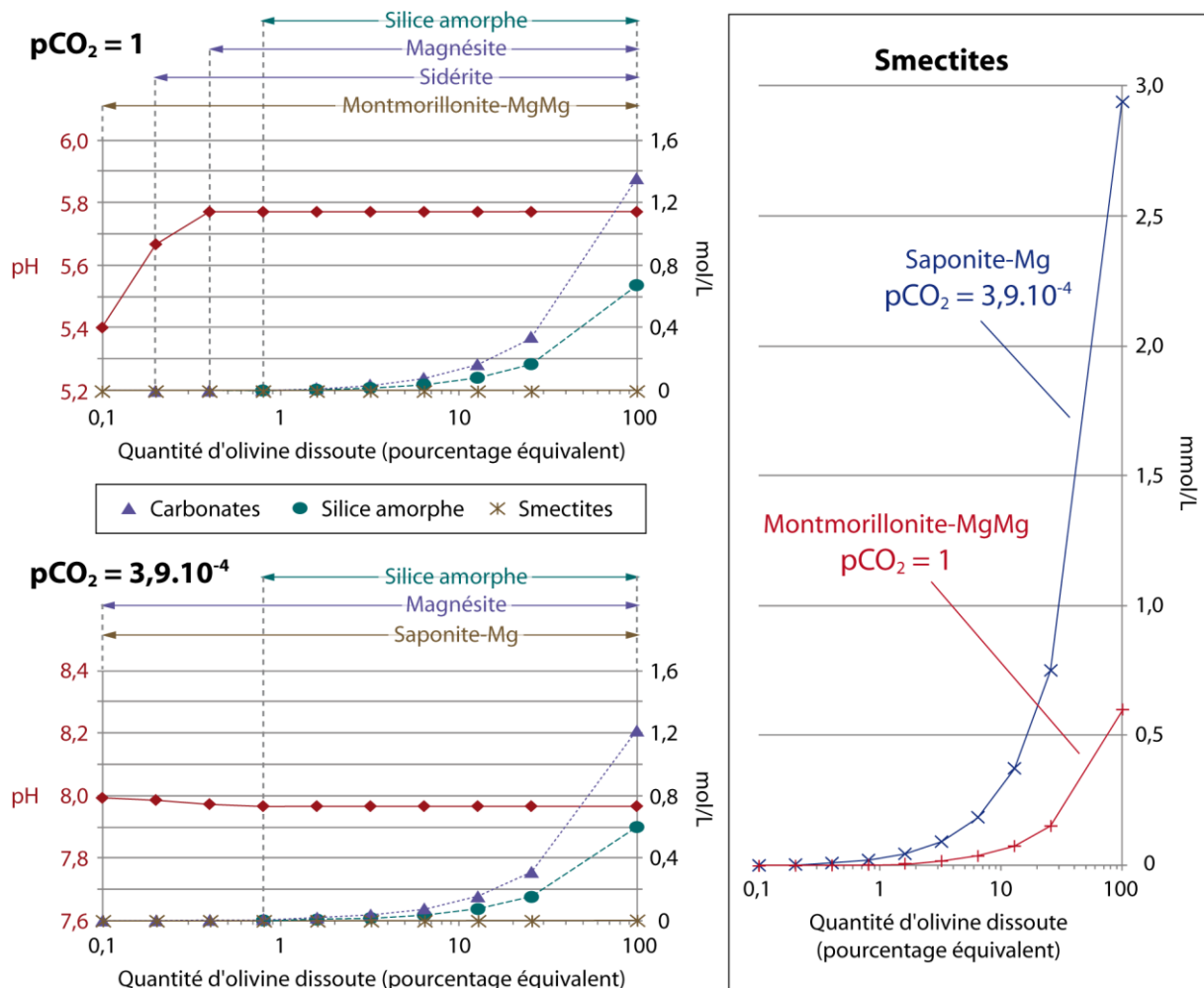


Figure 5-18 – Modélisation par le code CHESH de l'évolution du pH et des minéraux secondaires précipités en fonction de la quantité d'olivine dissoute (exprimée en pourcentage de la quantité utilisée dans l'expérience) et en fonction de la pression partielle de dioxyde de carbone. Par souci de clarté, la magnésite et la sidérite sont regroupées au sein de la même courbe. L'axe des abscisses est en échelle logarithmique pour les trois diagrammes.

V.4.2.4. Synthèse

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les modélisations réalisées avec le code CHESH montre des différences marquées. S'il n'est pas possible de mettre directement en parallèle les quantités absolues des phases néoformées (car le modèle dissout la totalité de la forstérite, ce qui est loin d'être le cas dans l'expérience), il est intéressant de comparer leurs abondances relatives. Par exemple, le modèle prédit dans les deux types d'atmosphère plus de carbonates que de silice amorphe, et plus de silice amorphe que de smectite. Or, les résultats expérimentaux indiquent que la phase néoformée la plus abondante est la silice amorphe sous dioxyde de carbone et le précurseur de smectite sous air ambiant. On note en outre l'absence de tout (oxy)hydroxyde de fer dans les modélisations. Malgré ces différences, quelques points de concordance sont tout de même constatés, comme les valeurs de pH ou les quantités relatives de smectite sous dioxyde de carbone et sous air ambiant.

Si la variété de smectite proposée par CHESS sous air ambiant – une saponite ferrique – correspond assez bien à ce qui est observé dans les échantillons, cela n'est pas le cas sous dioxyde de carbone, où CHESS prédit l'apparition d'une montmorillonite magnésienne, qui est remplacée par une saponite lorsque l'on interdit la formation de magnésite (Tab. 5-8). Ainsi, le rôle important du fer mis en évidence par les analyses EDX (*cf.* § V.4.1.1.) n'est pas reproduit. Ceci reflète la difficulté à modéliser une famille de minéraux aussi complexe que les smectites [*e.g.*, Grauby *et al.*, 1993 ; 1994 ; Meunier, 2003 ; Gaudin *et al.*, 2004a ; 2004b] avec seulement un petit nombre d'entrées dans une base de données thermodynamiques.

Comment expliquer les autres désaccords entre les deux types de données ? Les quelques ajustements dans les conditions initiales imposées au modèle, telles que l'aluminium ajouté directement en solution ou l'olivine représentée par 90% de forstérite et 10% de fayalite, ne semblent pas suffisamment importants pour engendrer de tels écarts. En revanche, il a été suggéré dans la section V.4.1.2. que les processus de très petite échelle pouvaient avoir une grande influence sur le déroulement de l'altération. Or, un modèle tel que CHESS n'est pas conçu pour prendre en compte ce type de processus, mais pour calculer l'équilibre thermodynamique dans une solution homogène et à l'équilibre. En conséquence, il est possible qu'au cours de l'altération réelle soient créés à l'interface entre l'eau et les grains des micro-environnements non représentatifs de la solution dans son ensemble et donnant ainsi des phases secondaires dont les abondances relatives ne sont pas conformes à celles prédites.

D'autres auteurs ont précédemment constaté des différences entre leurs résultats expérimentaux et ceux issus de modélisations. Par exemple, dans leur étude sur l'altération acide de phyllosilicates, Altheide *et al.* [2010] ont souligné la difficulté à comparer les prédictions de modèles purement thermodynamiques avec des minéraux formés par des processus cinétiques hors-équilibre. D'autres exemples, plus proches de l'étude présentée ici, existent également : des expériences sur l'altération de l'olivine, menées par Giammar *et al.* [2005] et Daval *et al.* [2011] (respectivement à 90 et 95°C et sous 100 et 250 bar de dioxyde de carbone), n'ont abouti à la précipitation d'aucun carbonate. Pour expliquer ce résultat surprenant, Daval *et al.* [2011] ont mis en avant la formation d'une couche de silice amorphe « passivante » à la surface des grains, non prise en compte par les modèles géochimiques. Ces auteurs soulignent également que la solution était sous-saturée tout au long de l'expérience vis-à-vis de la silice amorphe, et que son apparition résulte donc vraisemblablement d'un mécanisme de dissolution-précipitation dans un film de solution en contact avec la surface de l'olivine, dont les propriétés (pH, constante diélectrique, taux de diffusion) étaient différentes de la celle de la solution dans son ensemble. Un mécanisme semblable est donc plausible pour expliquer la formation en abondance de silice amorphe et de précurseur de smectite et l'absence (ou quasi-absence) de carbonates dans l'expérience décrite ici. Ce point sera discuté plus largement au chapitre VI.

V.4.3. Comparaison avec les données martiennes

Nous l'avons vu précédemment, des unités riches en olivine ont été détectées par spectrométrie VNIR orbitale dans plusieurs régions de la planète Mars, et notamment dans Nili Fossae (Fig. 5-1). Afin d'établir des comparaisons avec les résultats expérimentaux, ainsi

qu'avec ceux du modèle thermodynamique CHESS, plusieurs cubes OMEGA et CRISM couvrant cette région – ainsi qu'un autre couvrant la région de Lybia Montes, sur la bordure sud du bassin d'Isidis – sont réexaminés dans cette section (Fig. 5-19).

Deux principaux cas sont observés : (1) des signatures d'olivine « fraîche » (non altérée ; Fig. 5-19A) détectées à proximité d'unités riches en minéraux secondaires, mais dans des pixels séparés ; (2) des signatures d'olivine comportant des bandes caractéristiques d'une altération au sein des mêmes pixels (Fig. 5-19B) [Mangold *et al.*, 2007].

Dans le premier cas, la proximité spatiale d'une unité riche en olivine avec une autre riche en minéraux secondaires ne signifie pas nécessairement que ces derniers proviennent de l'altération de l'olivine. Pour établir les liens éventuels entre les deux, des études détaillées telles que celle présentée au chapitre IV sont nécessaires [voir aussi Mangold *et al.*, 2007 ; Ehlmann *et al.*, 2008 ; 2009]. Toutefois, on peut noter que les principaux minéraux d'altération détectés dans Nili Fossae sont des smectites de fer et magnésium, que l'on retrouve sous forme de précurseurs dans trois des quatre échantillons expérimentaux, y compris sous dioxyde de carbone. En outre, des carbonates ont aussi été découverts depuis l'orbite dans Nili Fossae, mais de manière localisée [Ehlmann *et al.*, 2008] : alors que le modèle thermodynamique prédisait leur apparition en abondance, ils n'ont été mis en évidence qu'en faible quantité et dans un seul échantillon de l'expérience. Enfin, la détection de signatures d'olivine non altérée dans Nili Fossae, qui peut paraître étonnante compte tenu de la faible résistance du minéral à l'altération (dans l'expérience, tous les échantillons finaux présentent au moins une bande marquée à 1,9 μm , quelles que soient les conditions), peut s'expliquer par l'action de l'érosion. En effet, l'altération météorique est un mécanisme affectant en premier lieu la surface et se propageant ensuite vers la profondeur (*cf.* § I.1.3.1.). En conséquence, si la partie supérieure de l'unité est érodée après la cessation de l'altération, des roches peu ou pas affectées par celle-ci se retrouvent localement à l'affleurement. On peut d'ailleurs constater sur l'un des spectres de la figure 5-19A que de très faibles bandes à 1,9 et 2,3 μm sont visibles en étirant en réflectance la portion correspondante, alors que l'aspect général est celui d'une olivine « fraîche ».

Le deuxième cas produit des spectres proches de ceux obtenus expérimentalement, en particulier sous atmosphère terrestre : la bande de l'olivine reste proéminente, mais une bande à 1,9 μm et une seconde à 2,31 μm indiquent la présence de phases secondaires. Mangold *et al.* [2007] ont envisagé trois explications à ces signatures : (1) une unité riche en olivine recouverte d'une fine couche de poussière riche en phyllosilicates, (2) un mélange *spatial* à une échelle inférieure à la résolution d'OMEGA ou (3) un mélange *intime* dû à l'altération partielle de l'unité riche en olivine (*cf.* § II.1.3.3.1.). La première hypothèse a été écartée en raison de l'inertie thermique observée par l'instrument THEMIS, qui ne correspond à celle de zones poussiéreuses. La deuxième hypothèse a aussi été écartée en raison de la constance de la texture des terrains et des profondeurs relatives des bandes d'absorption²². Un mélange intime a donc été favorisé, sans qu'il soit possible d'établir définitivement si l'altération avait affecté les grains d'olivine eux-mêmes ou une matrice riche en verre. Les spectres des échan-

²² Le fait que le même type de spectres soient observés à la résolution spatiale de CRISM (18 m/px pour les cubes FRT) réduit aussi la possibilité d'un mélange spatial.

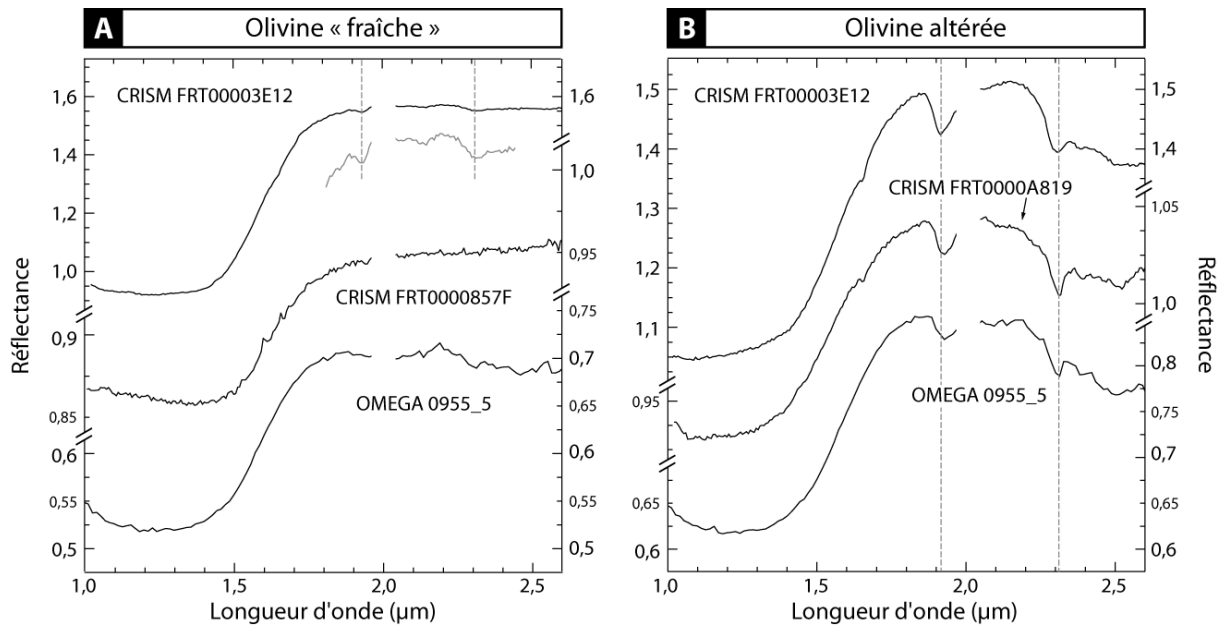


Figure 5-19 – Spectres OMEGA et CRISM de terrains riches en olivine sur Mars. **A** : signatures d’olivine « fraîche ». Un zoom sur une portion du premier spectre montre que de faibles bandes d’altération peuvent tout de même être mises en évidence dans certains cas. **B** : signatures d’olivine altérée. Tous les cubes couvrent la région de Nili Fossae, hormis le cube CRISM FRT0000A819, qui couvre Lybia Montes.

tillons expérimentaux présentés plus haut montrent que ces signatures peuvent tout à fait correspondre à celle de grains d’olivine partiellement altérés et que l’existence d’une matrice riche en verre – difficile à attester sans analyse *in situ* – n’est pas requise. La position de la bande à 2,31 µm, indicatrice d’une smectite riche en magnésium alors que l’olivine de Nili Fossae serait plutôt riche en fer [Mustard *et al.*, 2007], peut s’expliquer par le fait que le fer issu de l’olivine est préférentiellement incorporé à des (oxy)hydroxydes de fer (dont le signal est cependant masqué par la bande à 1 µm du fer ferreux, comme c’est le cas dans les spectres expérimentaux), tandis que le magnésium est exclusivement incorporé à la smectite.

V.5. Conclusion

L’expérience présentée dans ce chapitre a permis de comparer l’altération de l’olivine en conditions martiennes simulées et en conditions terrestres, tout en testant l’influence du peroxyde d’hydrogène sur ce processus. Différentes méthodes analytiques ont été employées pour mettre en évidence et estimer la quantité de phases secondaires, et ces résultats ont été confrontés à ceux d’un modèle thermodynamique ainsi qu’aux observations de spectrométrie VNIR des terrains riches en olivine sur Mars.

Le type d’atmosphère dans lequel se déroule l’altération a clairement une influence sur celle-ci. La principale – et la seule – phase secondaire formée sous air ambiant est un précurseur de smectite riche en magnésium. Sous dioxyde de carbone, un précurseur de smectite est également apparu, mais uniquement en l’absence de peroxyde d’hydrogène. De plus, sa composition est plus riche en fer et son abondance est moindre, ces deux faits étant probablement liés, compte tenu de la composition de l’olivine initiale (riche en magnésium) et

de la « compétition » avec les (oxy)hydroxydes de fer. Ces derniers apparaissent en effet dans les échantillons altérés – y compris en l'absence de peroxyde d'hydrogène et donc d'oxygène libre – et captent une partie du fer libéré par la dissolution de l'olivine. Mais la phase la plus abondante sous dioxyde de carbone est la silice amorphe, sans toutefois que la bande d'absorption correspondante à 2,2 μm ne soit détectée par spectrométrie VNIR.

Une autre observation marquante de cette expérience est l'absence ou la quasi-absence de carbonates dans les échantillons finaux, alors qu'ils sont la principale phase prédite par les modélisations thermodynamiques. Ce désaccord majeur, constaté dans d'autres études du même type, est probablement à mettre en relation avec le développement, lors de l'altération, de micro-environnements à la surface des grains d'olivine, dont les propriétés physico-chimiques ne sont pas représentatives de celles de la solution dans son ensemble. Les conséquences pour la compréhension des processus d'altération sur Mars, où les carbonates n'ont été détectés que localement alors qu'ils étaient attendus en abondance, sont potentiellement importantes. Néanmoins, des expériences supplémentaires, utilisant d'autres conditions expérimentales ou un matériel initial de nature différente, seront nécessaires pour confirmer ce résultat.

La comparaison des spectres VNIR des échantillons expérimentaux avec ceux de la région martienne de Nili Fossae apporte également plusieurs enseignements. En particulier, elle montre que les signatures d'olivine associées à celles de phases d'altération sur Mars peuvent tout à fait correspondre à celle de grains d'olivine partiellement altérés et que l'existence envisagée d'une matrice riche en verre plus facilement altérable n'est pas requise. Par ailleurs, la détection de smectites riches en magnésium alors que les olivines de Nili Fossae ont probablement une composition plus riche en fer que celle utilisée dans l'expérience pourrait révéler une « compétition » pour le fer entre les smectites et les (oxy)hydroxydes de fer telle qu'évoquée plus haut. Enfin, les spectres martiens ne montrent pas de bande à 2,2 μm qui attesterait de la présence d'opale ou de silice amorphe au sein des affleurements altérés.

Pour conclure, les résultats présentés dans ce chapitre indiquent qu'une atmosphère dense de dioxyde de carbone est compatible avec la minéralogie d'altération telle qu'observée dans les terrains riches en olivine sur Mars. Des expérimentations supplémentaires – telle que celle utilisant le basalte islandais (*cf.* § V.2.3.3.) – ainsi que des investigations plus poussées des roches martiennes altérées – *in situ* ou par retour d'échantillons sur Terre – seront néanmoins nécessaires pour élargir cette conclusion à d'autres roches-mères. À terme, ce type d'études pourrait permettre de placer une limite supérieure à la pression partielle de dioxyde de carbone dans l'atmosphère primitive de Mars, et ce de manière indépendante des modèles climatiques ou d'échappement atmosphérique, puisque la variation d'abondance du précurseur de smectite constatée entre les deux grands types de conditions de l'expérience suggère qu'au-delà de plusieurs bars de dioxyde de carbone, sa formation n'est plus possible.

Quatrième partie

Chapitre VI

Discussion

Ce dernier chapitre a pour objectif de mettre en parallèle et en perspective les principaux résultats présentés dans ce manuscrit. Dans un premier temps, nous nous pencherons sur la question de la détectabilité, aussi bien des phases primaires que des phases secondaires. Puis, dans un second temps, nous dresserons un bilan des enseignements et des éclairages nouveaux apportés sur les processus d'altération à la surface de Mars primitive.

VI.1. Altération et détectabilité

VI.1.1. Détectabilité des phases primaires

VI.1.1.1. La composante basaltique de la formation Burns

Les terrains riches en hématite grise de la région de Meridiani Planum ont initialement été détectés depuis l'orbite à partir des données de l'instrument TES (*Thermal Emission Spectrometer*) de la sonde Mars Global Surveyor [Christensen *et al.*, 2001]. L'abondance de l'hématite, identifiée sur la base d'absorptions spécifiques situées dans la gamme 15 à 50 μm , est alors estimée à 10 à 15%, et les autres caractéristiques du spectre indiquent que la surface est principalement composée de matériaux basaltiques, avec une abondance dépassant 80% [Christensen *et al.*, 2001]. En outre, l'hématite est aussi détectée dans des dépôts sédimentaires au sein du cratère d'Aram Chaos et en plusieurs points de Valles Marineris. Les propriétés spectrales de ces zones s'avèrent très similaires à celles de Meridiani Planum, ce qui suggère une même composition et une même origine [Christensen *et al.*, 2001].

En 2004, l'atterrissage du rover Opportunity dans Meridiani Planum permet d'apporter un nouvel éclairage sur la géologie de la région. Ainsi, l'hématite grise et les matériaux basaltiques détectés depuis l'orbite se révèlent associés respectivement à des petites concrétions sphériques (*cf.* § I.2.1.3.4.) et à une couche superficielle de sable basaltique à olivine [Christensen *et al.*, 2004 ; McLennan *et al.*, 2005]. Les affleurements rocheux, en revanche, montrent une composition insoupçonnée : ils sont constitués de grès riches en hématite mais aussi en sulfates, parmi lesquels la jarosite (*cf.* § I.2.1.3.4.). Outre ces minéraux secondaires, ils sont aussi constitués de grains silicoclastiques de nature basaltique. En recoupant les résultats d'analyses de roches par les différents instruments de bord¹ – compositions chimiques (APXS), spectres Mössbauer, spectres infrarouges (Mini-TES) et imagerie –, McLennan *et al.* [2005] ont établi que cette composante basaltique représentait environ 40% en poids (Tab. 6-1). Du point de vue minéralogique, l'olivine semble absente, les faibles quantités détectées étant vraisemblablement associées à la couche de sable superficielle. L'interprétation des spectres Mössbauer indique la présence de pyroxènes ou d'autres minéraux renfermant du fer ferreux [Klingelhöfer *et al.*, 2004]. L'interprétation des spectres Mini-TES indique quant à elle la présence de verre siliceux, de feldspaths, ainsi que de phyllosilicates (micas) mineurs [Christensen *et al.*, 2004]. Enfin, aucun minéral parmi ceux détectés ou soupçonnés n'apparaît incompatible avec une source purement basaltique pour cette composante.

VI.1.1.2. Apports des échantillons expérimentaux et des mélanges de minéraux

Les spectres VNIR des mélanges silicate/pyrrhotite altérés (*cf.* chapitre III) ont montré que, malgré une quantité élevée de silicate restant à la fin de l'expérience (plus de 30% en volume d'après l'analyse des diffractogrammes), la signature spectrale de celui-ci était masquée par les phases secondaires, sulfates et goethite principalement. Plusieurs séries de mélanges

¹ Hormis le spectromètre Mössbauer, qui est limité aux espèces ferrifères, le rover ne possède pas d'instrument permettant une détermination directe de la minéralogie.

de minéraux ont ensuite été préparées afin de vérifier et d'affiner cette observation, les échantillons expérimentaux ne fournissant que quelques compositions données et ne permettant pas de contrôler la taille de grain (les phases secondaires ayant cristallisé librement).

Les mélanges de minéraux, réalisés avec de l'olivine, ont confirmé que la signature spectrale de cette dernière pouvait être aisément masquée par une combinaison de phases secondaires. Ainsi, la *figure 3-9D* montre que dans un mélange contenant 70% d'olivine, 15% de gypse et 15% d'(oxy)hydroxydes de fer, les signatures de ces deux derniers composants expliquent à elles seules l'ensemble des caractéristiques du spectre entre 1,0 et 2,6 μm et donc à rendre indétectable celle de l'olivine.

La *figure 6-1* présente les spectres de deux mélanges de minéraux supplémentaires réalisés de manière à reproduire au plus près la minéralogie des affleurements de Meridiani Planum (Tab. 6-1). À nouveau, on constate que la signature de la composante basaltique est aisément masquée par les phases secondaires. De plus, bien que la jarosite, le gypse et la silice causent tous trois des absorptions dans la gamme 2,2 à 2,3 μm , celles-ci sont pratiquement inexistantes dans le spectre final. Ainsi, sans autre information disponible, ce dernier ne révèle que la présence d'(oxy)hydroxydes de fer et de sulfates polyhydratés indifférenciés.

Minéral	Pourcentage en poids		
	McLennan <i>et al.</i> [2005]	Degré d'hydratation peu élevé*	Degré d'hydratation élevé**
Hématite	6	5,5	4,9
Jarosite	10	11,4	10,2
Sulfate de magnésium	18 \pm 5	18,8	26,9
Autres sulfates	10 \pm 5	11,5	10,2
Chlorures	\leq 2	1,8	1,6
Silice secondaire	15 \pm 10	14,5	13,9
Total constituants chimiques	60 \pm 10	~64	~68
Olivine	traces	-	-
« Pyroxène »	5-10	4,6	4,0
Autres	35 \pm 5	31,9	28,3
Total constituants silicoclastiques	40 \pm 10	~36	~32

Tableau 6-1 – Composition minéralogique de la formation Burns, établie à partir des analyses du rover Opportunity par McLennan *et al.* [2005]. Ces contraintes étant fournies sur une base sans volatiles, les espèces hydratées ou hydroxylées sont sous-estimées. *Composition recalculée en prenant pour sulfate de magnésium la kiesérite (monohydratée) et pour « autres sulfates » le gypse, et en considérant un contenu en eau de 6% en poids pour la silice secondaire [Paris *et al.*, 2007]. **Composition recalculée en prenant pour sulfate de magnésium l'hexahydrate et pour « autres sulfates » le gypse, et en considérant un contenu en eau de 13% en poids pour la silice secondaire. Ces valeurs (à l'exception de celle des chlorures, ramenée à 0) ont servi de base à la préparation du mélange de minéraux « Meridiani 1 » présenté en *figure 6-1*.

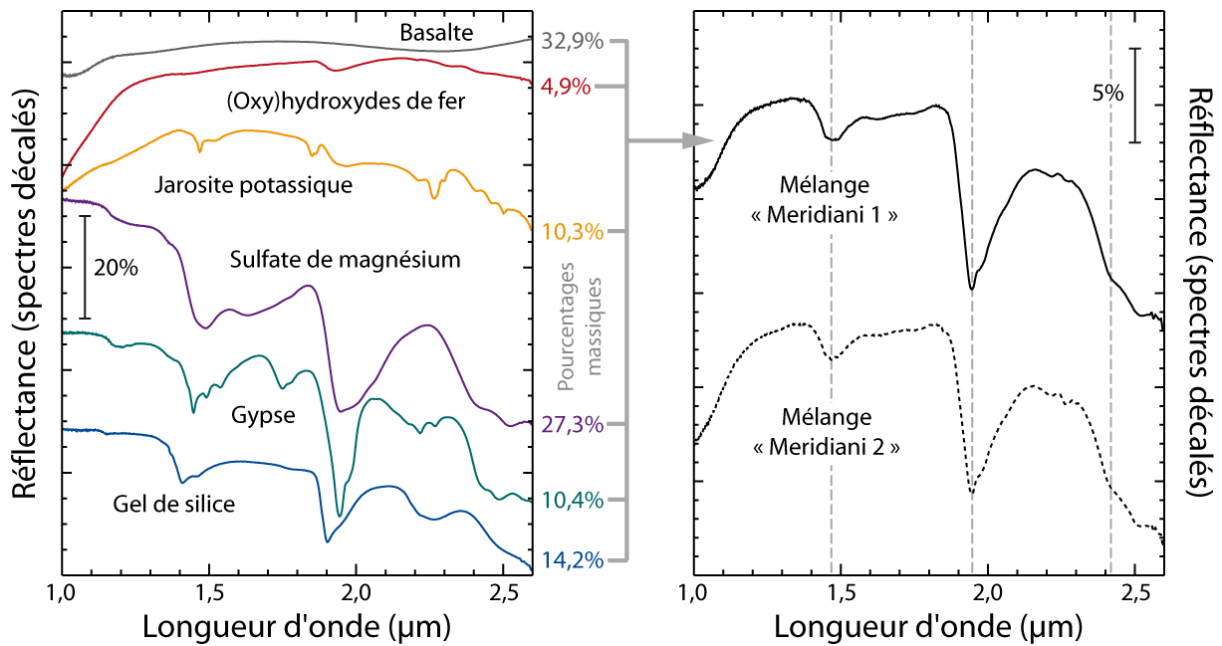


Figure 6-1 – Spectres FTIR d'un mélange de minéraux (à droite, « Meridiani 1 ») reproduisant la minéralogie des affleurements de Meridiani Planum telle que donnée par McLennan *et al.* [2005], en tenant compte de l'hydratation (Tab. 6-1, dernière colonne). Dans le mélange « Meridiani 2 », la quantité d'(oxy)hydroxydes de fer est doublée pour tenir compte de l'accumulation en surface des sphérules d'hématite [*e.g.*, Bell *et al.*, 2004]. Les spectres des composants individuels sont donnés à gauche. Leur taille de grain est inférieure à 63 μm . Les (oxy)hydroxydes de fer, le sulfate de magnésium et le gypse sont les mêmes que ceux utilisés pour les mélanges en section III.5.2.2. Le basalte est celui décrit en section V.2.3.3. La jarosite a été synthétisée par Patrick Thollot et sa composition a été vérifiée par diffraction des rayons X. Enfin, un gel de silice industriel a été utilisé pour reproduire la signature de l'opale (silice secondaire dans le tableau 6-1). Seuls les chlorures n'ont pas été pris en compte.

VI.1.1.3. Implications pour Mars

L'observation par les imageurs hyperspectraux OMEGA et CRISM des terrains riches en hématite découverts grâce à l'instrument TES dans Meridiani Planum, Valles Marineris et les chaos situés entre les deux a montré qu'ils renfermaient également des sulfates, mono- ou polyhydratés [Gendrin *et al.*, 2005 ; Bibring *et al.*, 2007 ; Glotch et Rogers, 2007 ; Mangold *et al.*, 2008 ; Massé *et al.*, 2008 ; Noe Dobrea *et al.*, 2008 ; Roach *et al.*, 2010a ; 2010b ; Wiseman *et al.*, 2010]. Les spectres de ces zones se caractérisent en effet par des bandes d'absorption à 0,9, 1,9 et 2,4 μm , indicatrices d'un assemblage d'(oxy)hydroxydes de fer et de sulfates (Fig. 6-2).

La comparaison des données martiennes avec les spectres des échantillons expérimentaux et des mélanges du chapitre III (Fig. 3-8, 3-9 et 3-10) ainsi qu'avec ceux des mélanges « Meridiani » (Fig. 6-1) suggère que la présence d'une composante basaltique en proportion similaire à celle trouvée par le rover Opportunity sur son site d'atterrissage (30 à 40% en poids ; Tab. 6-1), est tout à fait envisageable dans l'ensemble de ces terrains². Ceci renforce

² Bien que la kiesérite (sulfate monohydraté) n'ait pas été testée dans les mélanges de minéraux, son effet « masquant » est vraisemblablement aussi important que celui des variétés polyhydratées, voire même davantage compte tenu de la largeur des bandes d'absorption de son spectre VNIR (*cf.* § A.4.2.3.)

l'idée qu'ils ont été formés par un processus commun [e.g., Christensen *et al.*, 2001 ; Massé *et al.*, 2008] – tel que l'altération de silicates et de sulfures, comme proposé au chapitre III –, même si les modifications plus tardives liées à la diagenèse [McLennan *et al.*, 2005] ou à l'érosion [Massé *et al.*, 2008] ont pu varier d'un site à l'autre.

Enfin, contrairement aux dépôts équatoriaux, le champ de dunes riches en sulfates qui entoure la calotte polaire nord de Mars montre des signatures nettes de gypse, avec en particulier des bandes diagnostiques à 1,75, 2,21 et 2,27 μm [Langevin *et al.*, 2005 ; Fishbaugh *et al.*, 2007 ; Massé *et al.*, 2010 ; 2012]. À la lumière des mélanges de minéraux présentés dans ce manuscrit (Fig. 3-10 et 6-1), il apparaît que pour expliquer l'observation de ces bandes, la quantité d'(oxy)hydroxydes de fer et celle de sulfates de magnésium dans le champ de dune doivent obligatoirement être inférieures à celle du gypse lui-même. En conséquence, les processus ou les matériaux parents impliqués dans la formation des sulfates circumpolaires et équatoriaux sont probablement distincts.

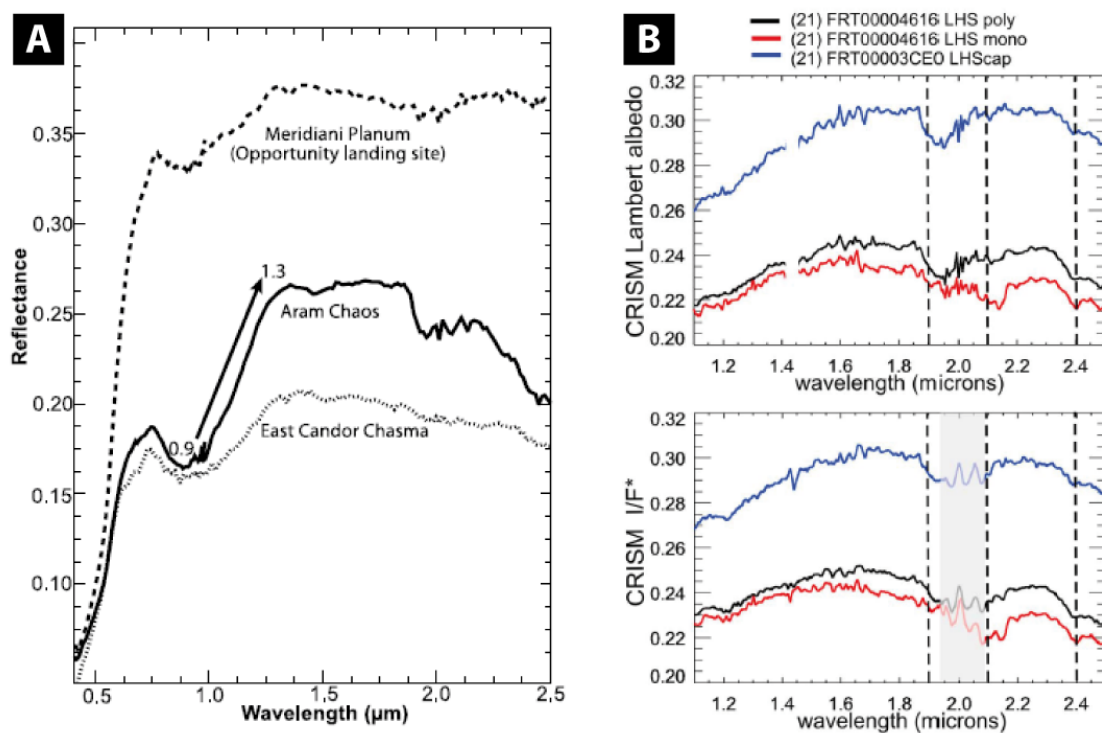


Figure 6-2 – Spectres VNIR orbitaux de terrains martiens riches en (oxy)hydroxydes de fer et en sulfates. **A** : comparaison de spectres OMEGA obtenus au-dessus de Meridiani Planum, Aram Chaos et Candor Chasma Est [Massé *et al.*, 2008]. **B** : spectres CRISM acquis dans Meridiani Planum, au nord-est du site d'atterrissage du rover Opportunity [Wiseman *et al.*, 2010].

VI.1.2. Détectabilité des phases secondaires

VI.1.2.1. Enseignements tirés des expériences en laboratoire

Ce travail de thèse a mis en œuvre un éventail de techniques d'analyses pour caractériser l'altération, à la fois dans des échantillons expérimentaux et sur deux sites sélectionnés à la surface de Mars (Tab. 6-2). Pour ces derniers, c'est la spectrométrie VNIR qui a été utilisée. Cette technique présente en effet le grand avantage d'être applicable à la fois en

laboratoire, sur le terrain et en télédétection (*cf.* § II.1.). Bien qu'il faille garder à l'esprit les différences induites par les changements d'échelle, les exemples de comparaison directe entre le laboratoire et la télédétection donnés dans les chapitres III et V montrent tout l'intérêt qu'il peut y avoir à appliquer une même technique sur Terre et autour de Mars.

D'autres techniques, en revanche, sont – de par leur principe-même – impossibles à transposer à la télédétection. C'est le cas de la diffraction des rayons X (*cf.* § II.2.), de la microscopie électronique (*cf.* § II.3.), de la spectrométrie Mössbauer (*cf.* § II.4.1.) et de l'analyse thermogravimétrique (*cf.* § V.3.2.5.). Néanmoins, elles peuvent être mises en œuvre sur Mars à bord d'atterrisseurs ou de *rovers*, en particulier si ceux-ci sont capables de collecter des échantillons. Ainsi, les *rovers* Spirit et Opportunity ont tous deux été dotés d'un spectromètre Mössbauer (*cf.* § I.2.1.3.4.), tandis que, plus récemment, la mission Mars Science Laboratory (MSL) a permis l'arrivée du premier diffractomètre sur Mars³. L'expérience acquise durant ce travail de thèse peut donc être utile pour évaluer et comparer la capacité de différentes techniques à détecter l'altération de minéraux ou roches primaires sur Mars, que ces techniques soient effectivement déployées sur des missions actuelles ou pas encore.

La diffraction des rayons X est un outil puissant pour la caractérisation de l'altération. Dans l'expérience présentée au chapitre III, elle a permis la détection de faibles quantités de nesquehonite dans les échantillons d'olivine altérés seuls et, dans les mélanges silicate/sulfure, elle a permis d'identifier les différents sulfates néoformés. En comparaison, la spectrométrie VNIR seule n'aurait pas permis d'aboutir à ces résultats car (1) le spectre de la nesquehonite n'était pas disponible dans les bibliothèques spectrales – il a fallu faire appel à un spécimen de la collection du Muséum National d'Histoire Naturel (Fig. 3-5C), *après* que l'identification ait été faite en DRX – et (2) la coexistence de plusieurs sulfates dans un échantillon rend leur reconnaissance individuelle très difficile, comme l'ont confirmé les mélanges de minéraux préparés ensuite (*cf.* section précédente et § III.5.2.2.).

Technique d'analyse	Avantages	Inconvénients
Spectrométrie VNIR	Grande sensibilité, applicable en télédétection	Identification minéralogique indirecte (liaisons chimiques)
Diffraction des rayons X	Identification minéralogique directe, semi-quantitatif	Faible sensibilité aux phases amorphes
Microscopie électronique	Échelle d'investigation, imagerie des phases d'altération	Identification minéralogique indirecte (chimie, morphologie), difficilement applicable <i>in situ</i>
Spectrométrie Mössbauer	Accès au degré d'oxydation et à la minéralogie du fer	Limitée aux phases ferrières
Analyse thermogravimétrique	Grande sensibilité	Identification minéralogique indirecte (espèces volatiles)

Tableau 6-2 – Comparaison des techniques d'analyses mises en œuvre dans ce travail de thèse, avec leurs avantages et inconvénients vis-à-vis de la détection des phases d'altération.

³ Il s'agit de l'instrument CheMin (*Chemistry and Mineralogy*), qui peut aussi effectuer des mesures de fluorescence X pour déterminer la composition chimique de l'échantillon.

À l'inverse, le chapitre V a mis en évidence que la diffraction des rayons X pouvait montrer ses limites dans le cas d'une altération peu prononcée. Ainsi, malgré la présence de bandes d'absorption à 1,9 et 2,3 μm dans les spectres VNIR et l'observation de silice amorphe et d'un précurseur de smectite au microscope électronique, les diffractogrammes des échantillons n'ont révélé aucune phase minérale autre que l'olivine initiale, y compris avec la fraction fine orientée. La DRX est, comme la plupart des techniques, limitée par la quantité des phases secondaires, mais aussi, de par son principe, par leur cristallinité. Ainsi, les phases d'altération les plus précoces ne lui sont pas accessibles.

VI.1.2.2. Un exemple sur le terrain

On pourrait toutefois penser que cette situation ne se présente que pour des expériences en laboratoire, limitées dans leur durée à quelques mois. Pourtant, sur le terrain également, l'altération peut ne pas être suffisamment avancée et rester indétectable en diffraction des rayons X. C'est ce qu'illustre la figure 6-3 par la comparaison de trois échantillons récoltés en Islande durant le déroulement de cette thèse. Dans les trois cas, les caractéristiques de l'affleurement laissent présager d'une altération au moins partielle des roches primaires basaltiques en minéraux argileux : couche de matériaux fins et cohésifs dans un empilement sédimentaire (échantillon « 27-08-4 » ; Fig. 6-3A), fond de lac avec fentes de dessiccation (« 29-08-5 » ; Fig. 6-3B) et sol végétalisé (« 30-08-2 » ; Fig. 6-3C). De manière concordante, les trois spectres VNIR montrent des bandes d'absorption similaires à 1,4, 1,9 et 2,2-2,3 μm , marqueurs de phases hydratées ou hydroxylées (Fig. 6-3D/E). Pourtant, les diffractogrammes des fractions fines orientées sont totalement différents les uns des autres (Fig. 6-3F) : tandis que celui de l'échantillon « 27-08-4 » comporte un pic très intense à $2\theta = 6^\circ$ (révélant des phyllosilicates avec une distance interfoliaire de 14 Å : smectites, vermiculite ou chlorites), les deux autres sont entièrement plats (aucune détection minéralogique). En conséquence, une étude basée *uniquement* sur l'une *ou* l'autre des deux techniques prises en exemple ici aurait mené à des erreurs d'interprétation : avec la spectrométrie VNIR, le degré d'altération apparaît similaire entre les trois échantillons, ce qui n'est pas le cas ; avec la diffraction des rayons X, l'échantillon « 27-08-4 » semble être le seul à être altéré, ce qui n'est pas vrai non plus.

VI.1.2.3. Implications pour Mars

On le voit, la caractérisation de l'altération par une seule technique peut dans certaines circonstances limiter sa détectabilité ou mener à des conclusions erronées. Sur Mars, les possibilités de recoupement entre différentes techniques existent [*e.g.*, Michalski *et al.*, 2010b], le cas idéal étant la confirmation de détections orbitales par des analyses *in situ*, et *vice versa*. L'un des meilleurs exemples de ce type est la détection des dépôts riches en hématite dans la région de Meridiani Planum par l'instrument TES de Mars Global Surveyor, confirmée par la suite au sol par le rover Opportunity (*cf.* § I.2.1.3.3. et § I.2.1.3.4.). Un exemple inverse est celui de la confirmation par l'imageur hyperspectral orbital CRISM de la présence de carbonates au sein de l'affleurement Comanche, dans le cratère Gusev [Carter et Poulet, 2012], après leur mise en évidence par le rover Spirit (*cf.* § I.2.1.3.4.). Toutefois, ces situations restent exceptionnelles et très localisées : pour l'essentiel, l'altération sur Mars a été caractérisée exclusivement à l'aide de la spectrométrie VNIR. Il en ressort qu'une certaine

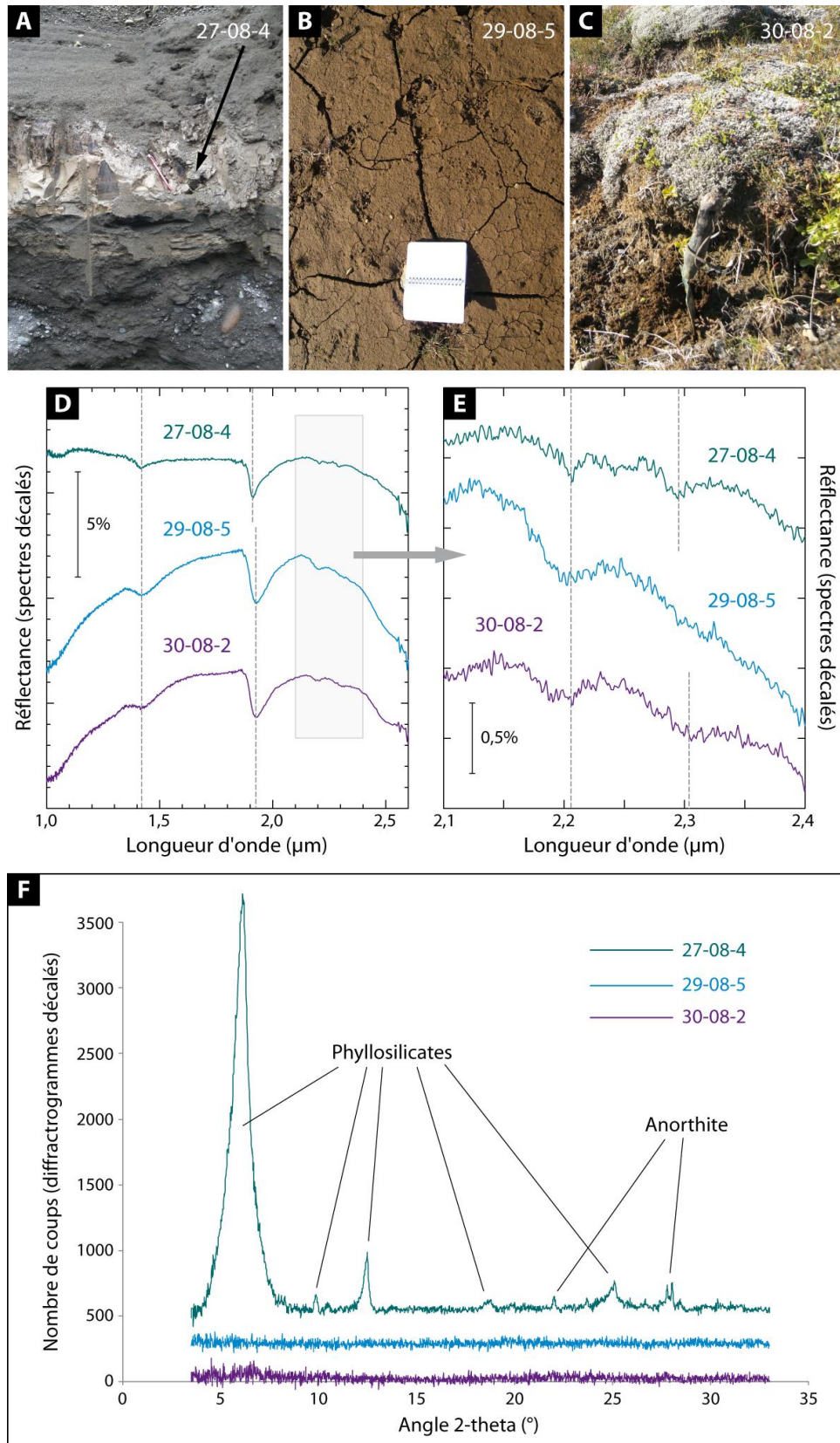


Figure 6-3 – Comparaison de la signature spectrale et du diagramme de diffraction X de trois échantillons récoltés en Islande. **A, B et C** : aspect des lieux de prélèvements sur le terrain. À noter, en B, la présence de fentes de dessiccation. **D et E** : spectres FTIR, avec zoom sur les bandes d'absorption dues aux liaisons métal-OH. **F** : diffractogrammes de préparations orientées (fraction inférieure à 2 μm). Seul l'échantillon « 27-08-4 » montre un signal correspondant à des phyllosilicates.

prudence est indispensable face aux résultats obtenus, compte tenu des exemples donnés précédemment et des limitations ou biais inhérents à la méthode [e.g., Carter *et al.*, 2011 ; soumis]. Le recouvrement de la surface par une fine couche de poussière peut masquer des signatures de minéraux hydratés : c'est le cas dans Meridiani Planum, où les sulfates découverts par le rover Opportunity sont – contrairement à l'hématite – indétectables à cet endroit *via* les imageurs hyperspectraux [e.g., Wiseman *et al.*, 2007]. Ceci suggère que de nombreux autres cas existent, surtout si certaines régions n'ont subi qu'une altération limitée (impliquant donc de faibles bandes d'absorption en spectrométrie VNIR).

Actuellement, le climat de Mars est froid et sec, mais l'altération localement très prononcée suggère que des conditions plus chaudes et plus humides ont pu exister au Noachien (*cf.* § IV.4.). La chronologie de la transition entre ces deux situations est encore mal connue, même si un changement majeur s'est manifestement produit à la limite Noachien-Hespérien, comme en atteste la baisse brutale des taux d'érosion et d'altération [Carr et Head, 2010]. Toutefois, l'eau a continué à être présente à l'état liquide après cette limite, creusant les grands chenaux de débâcle, remobilisant des dépôts antérieurs (*cf.* § IV.3.) et engendrant localement la formation de sulfates hydratés [Carr et Head, 2010]. Le temps nécessaire par la suite pour que le climat devienne continuellement froid et sec et que l'eau liquide devienne définitivement instable en surface n'est pas bien contraint. Ainsi, de vastes régions – telles que les plaines volcaniques hespériennes – ont pu subir une altération météorique peu prononcée (en climat froid et/ou avec l'eau faiblement disponible), sans que celle-ci soit aujourd'hui détectable depuis l'orbite. Pourtant, de la même manière que les dépôts riches en phyllosilicates et en sulfates ont permis d'apporter des éclairages sur le climat de Mars primitive [e.g., Poulet *et al.*, 2005 ; Bibring *et al.*, 2006 ; Chevrier *et al.*, 2007 ; Ehlmann *et al.*, 2011 ; Gaudin *et al.*, 2011], la caractérisation de l'altération à des époques ultérieures (Hespérien supérieur-Amazonien) pourrait permettre de contraindre son évolution plus tardive. Ceci implique de considérer la possibilité, lors de futures missions de retour d'échantillons, de prélever des roches formées à différentes époques (sans se limiter à la limite Noachien-Hespérien) et donc de concevoir le véhicule et de sélectionner le site d'atterrissage en conséquence [McLennan *et al.*, 2012]. Un retour d'échantillons semble en effet quasi-indispensable à ce type d'étude au vu de la variété des techniques d'analyse (et des méthodes de préparation associées) à mettre en œuvre en laboratoire pour caractériser avec précision des phases d'altération précoces (Tab. 6-2 ; *cf.* chapitre V).

VI.2. Processus d'altération à la surface de Mars primitive

VI.2.1. Les sulfates et l'altération acide

L'étude expérimentale détaillée au chapitre III a permis de montrer que l'altération combinée de silicates et de sulfures de fer à faible rapport fluide/roche et sous une atmosphère de dioxyde de carbone constituait un modèle géochimique viable – et compatible à la fois avec les observations orbitales et *in situ* (*cf.* § III.5.2.1. et § VI.1.1.) – pour expliquer la formation des dépôts riches en sulfates et en (oxy)hydroxydes de fer sur Mars. Par rapport à d'autres hypothèses proposées jusqu'ici, ce modèle présente plusieurs avantages :

- l'oxydation des sulfures, efficace même en quasi-absence d'oxygène libre, fournit l'acidité nécessaire à la stabilité de la jarosite [Burns, 1987] ;
- la disponibilité du fer et du soufre à l'échelle du grain facilite la précipitation de la jarosite [McHenry *et al.*, 2011] et explique la coexistence des sulfates et des (oxy)hydroxydes de fer [Zolotov et Shock, 2005] ;
- les autres cations entrant dans la composition des sulfates (calcium, magnésium, etc.) sont aussi directement disponibles, même au sein de films d'eau superficiels.

On peut également remarquer que l'assemblage minéralogique final de l'expérience est davantage conforme aux observations du *rover* Opportunity [McLennan *et al.*, 2005] (*cf.* § I.2.1.3.4. et § VI.1.1.1.) que celui obtenu par Moore *et al.* [2010]. Ces auteurs avaient procédé à l'altération d'un matériau reproduisant la composition des basaltes SNC sous une atmosphère de dioxyde de carbone et de dioxyde de soufre puis évaporé les saumures obtenus (voir le résumé détaillé de cette étude en section I.2.2.1.). Les échantillons solides ainsi formés renfermaient bien des sulfates de calcium ou de magnésium, mais pas de jarosite. À l'inverse, certaines des variétés de sulfates apparues dans leur expérience, telles que l'alunogène, n'ont pas été formellement identifiées par Opportunity.

L'expérience du chapitre III a par ailleurs montré que le peroxyde d'hydrogène favorise l'oxydation des sulfures de fer [Chevrier *et al.*, 2004] et par ce biais l'altération des silicates et la formation de sulfates, notamment la jarosite. Néanmoins, sa présence ne s'est pas révélée requise pour obtenir des assemblages minéralogiques semblables à ceux observés sur Mars, les sulfures pouvant aussi être oxydés (bien que de manière un peu moins intense) en quasi-absence de dioxygène. Dans ce type de conditions, l'écriture des réactions chimiques (*cf.* § III.5.1.2.) indique que l'oxydation requiert la dissociation de molécules d'eau, qui « libèrent » leur atome d'oxygène et donnent ainsi du dihydrogène, ce dernier étant voué au bout du compte à être perdu dans l'espace par échappement atmosphérique en raison de sa faible masse moléculaire [Lammer *et al.*, 2003 ; Hurowitz *et al.*, 2010]. Ces observations confirment donc que l'oxydation peut être relativement efficace même sous une pression partielle de dioxygène similaire à celle de l'atmosphère actuelle de Mars [Burns et Fisher, 1990a] (et qui n'a sans doute que peu varié tout au long de l'histoire géologique de la planète).

À l'échelle planétaire, le modèle proposé n'implique pas d'« événement acide global » (*via* l'injection de grandes quantités de dioxyde de soufre dans l'atmosphère par le volcanisme), ce qui est cohérent avec l'extension spatiale limitée des sulfates détectés par les instruments orbitaux. C'est aussi un élément intéressant pour expliquer l'apparition potentiellement contemporaine de carbonates, ainsi que leur préservation subséquente [Ehlmann *et al.*, 2008]. Enfin, l'absence de conditions acides globales est davantage compatible avec l'existence d'une importante activité fluvio-lacustre à l'Hespérien [*e.g.*, Irwin *et al.*, 2005] associée localement à des dépôts riches en argiles mais dépourvus de sulfates, comme dans Ismenius Cavus (*cf.* § IV.3.) ou d'autres sites tels que le cratère Eberswalde [*e.g.*, Rice *et al.*, 2011] ou le cratère Holden [*e.g.*, Grant *et al.*, 2008]. L'ensemble de ces éléments montre que la transition Phyllosien-Théïkien a probablement été absente dans certaines régions de Mars, qui ont ainsi pu être préservées des processus d'altération acide ayant donné naissance aux sulfates.

VI.2.2. Les argiles et l'altération météorique

VI.2.2.1. Observations orbitales

L'altération sur Mars primitive, telle qu'observée depuis l'orbite par les imageurs hyperspectraux, se caractérise par une prédominance des argiles (et notamment des smectites de fer et magnésium), dont l'origine est débattue. L'une des questions les plus importantes est de savoir si leur détection peut être interprétée comme une indication d'un climat ancien favorable à l'altération météorique, et donc de conditions atmosphériques permettant la stabilité de l'eau liquide à long terme. Car l'altération météorique n'est pas l'unique processus pouvant mener à la formation de ces minéraux. Ehlmann *et al.* [2011] ont ainsi proposé que la majorité des argiles soient issues d'une altération par des fluides hydrothermaux circulant en profondeur, tandis que la surface de la planète serait restée froide et sèche. Récemment, Meunier *et al.* [2012] ont également proposé un autre processus de formation, impliquant des fluides magmatiques résiduels.

L'étude du plateau occidental de Nili Fossae détaillée dans le chapitre IV a mis en évidence une succession minéralogique verticale constituée, du sommet à la base, d'une unité riche en argiles alumineuses, d'une unité riche en smectites de fer et magnésium et enfin d'un *substratum* peu altéré et riche en olivine. Ces caractéristiques, également observées en de nombreux autres points de Mars [Loizeau *et al.*, 2007 ; 2010 ; Bishop *et al.*, 2008a ; Ehlmann *et al.*, 2009 ; Wray *et al.*, 2009b ; Michalski *et al.*, 2010a ; Noe Dobrea *et al.*, 2010 ; Le Deit *et al.*, 2012 ; Carter *et al.*, soumis] sont analogues à celles des profils d'altération terrestres formés sous climat tropical, comme l'a montré la comparaison avec le site de Murrin Murrin à la section IV.4.3. Ces profils indiquent donc qu'au moins une partie des argiles détectées sur Mars est bien issue de processus d'altération météorique. Toutefois, à l'inverse, leur existence n'est pas sans poser quelques questions : en effet, si l'on peut imaginer que Mars primitive ait connu des conditions relativement chaudes et humides, avec des températures au moins épisodiquement au-dessus du point de fusion de l'eau, un climat de type tropical y est difficilement envisageable compte tenu de sa plus grande distance au Soleil.

Plusieurs hypothèses ont été formulées au chapitre IV afin d'expliquer la formation d'épais profils d'altération avec un horizon supérieur riche en aluminium sur Mars primitive. Par exemple, des taux d'érosion plus faibles que sur Terre ont pu permettre une altération localement plus poussée. En outre, l'atmosphère riche en dioxyde de carbone ainsi que la production de composés oxydants par photochimie ont pu contribuer à accentuer le lessivage pour aboutir à des profils semblables à ceux formés sous climat tropical terrestre, sous des conditions pourtant plus tempérées (*cf.* § IV.4.4.). Pour valider ces hypothèses, le recours aux expérimentations en laboratoire s'est avéré primordial.

VI.2.2.2. Apports expérimentaux

VI.2.2.2.1. L'influence du dioxyde de carbone

De nombreuses études expérimentales ont montré que la dissolution des silicates (et en particulier celle de l'olivine) était sensible au pH de la solution : plus celle-ci est acide, plus la

dissolution est rapide [e.g., Olsen et Rimstidt, 2007 ; et références incluses]. Par conséquent, le dioxyde de carbone a pour effet – *via* l'acide carbonique H_2CO_3 – de favoriser l'altération (et le lessivage) des matériaux primaires (Fig. 5-6). Cependant, la précipitation des phases secondaires est elle aussi influencée par le pH, et il est donc nécessaire de montrer que les minéraux détectés sur Mars peuvent effectivement avoir précipité sous une atmosphère constituée essentiellement de dioxyde de carbone.

Les données disponibles sur ce sujet avant cette thèse étaient assez peu nombreuses. Ainsi, les expériences menées dans l'optique du piégeage actif du carbone *via* l'altération de silicates primaires présentent l'inconvénient d'être réalisées à des pressions ou températures qui ne correspondent pas à celles qui pourraient régner à la surface d'une planète (*cf.* § I.2.2.). Dans la plupart des cas, elles conduisent à la formation de minéraux carbonatés (ce qui est leur objectif), mais toutefois pas systématiquement [Giammar *et al.*, 2005 ; Daval *et al.*, 2011]. Deux études décrites à la section I.2.2.4. ont en revanche été menées dans des conditions applicables à la surface de Mars. La première, par Baker *et al.* [2000], a consisté en l'altération d'un basalte de la rivière Columbia (avec un rapport fluide/roche d'environ 200 ; *cf.* § I.2.2.4.) et a conduit à la formation d'opale ou de silice amorphe, de calcite et de magnésite à 23°C, ainsi qu'à celle de sidérite, d'ankérite et d'(oxy)hydroxydes de fer à 75°C. Par contre, aucune argile n'a été trouvée. La seconde, par Girard [2010], a consisté en l'altération d'un verre basaltique synthétique à différentes pressions partielles de dioxyde de carbone dans une atmosphère de diazote, avec ou sans rayonnement ultraviolet (*cf.* § I.2.2.4.). Là aussi, les (oxy)hydroxydes de fer figurent parmi les phases néoformées, de même que les carbonates (néanmoins, les espèces magnésiennes ne sont apparues qu'en présence de rayonnement ultraviolet). Concernant la silice amorphe, l'auteur précise ne pas en avoir observé directement mais que sa formation est probable compte tenu de l'évolution de la teneur en silicium dissous et des calculs d'indice de saturation. Enfin, comme précédemment, aucune argile n'a été mise en évidence.

Les résultats de ces expériences tendent à montrer qu'une atmosphère dense de dioxyde de carbone sur Mars primitive aurait favorisé la formation de carbonates et non celle de phyllosilicates, ce que Chevrier *et al.* [2007] ont aussi proposé sur la base de calculs thermodynamiques. Par ailleurs, la précipitation d'opale (ou de silice amorphe) et d'(oxy)hydroxydes de fer est fréquemment observée.

Les travaux réalisés dans cette thèse ont permis d'apporter de nouvelles données sur l'altération sous dioxyde de carbone, en particulier concernant l'olivine, qui a été utilisée à la fois dans l'expérience du chapitre III et dans celle du chapitre V. Il est donc possible de comparer directement ces deux études⁴, qui diffèrent essentiellement par le rapport fluide/roche, faible dans la première (condensation de films d'eau en surface des grains) mais élevé dans la seconde (poudre minérale plongée directement dans le volume d'eau). Dans l'expérience du chapitre III, les analyses réalisées sur les échantillons finaux d'olivine seule (sans sulfure de fer) indiquent la formation prédominante de nesquehonite, un carbonate de magnésium, même si la présence de quantités plus faibles de phyllosilicates magnésiens n'a pas été totalement

⁴ D'autant plus que la composition de l'olivine est très similaire dans les deux cas : Fo₉₀.

écartée (cf. § III.4.2.3. et section suivante). À l'inverse, dans l'expérience du chapitre V, les phyllosilicates (ainsi que la silice amorphe, cf. § VI.2.3.) prédominent par rapport aux carbonates, qui sont cette fois quasi-absents (cf. § V.4.1.4.). En conséquence, il apparaît que le rapport fluide/roche joue un rôle décisif dans la nature des phases d'altération se formant à partir de l'olivine sous dioxyde de carbone.

Néanmoins, il a aussi été constaté au chapitre III que les bandes d'absorption liées à la nesquéhonite étaient plus marquées dans les spectres des échantillons altérés en présence de peroxyde d'hydrogène (Fig. 3-5C). À l'inverse, au chapitre V, le précurseur de smectite n'a été observé que dans un seul des deux échantillons altérés sous dioxyde de carbone, en l'occurrence celui non exposé au peroxyde d'hydrogène (Tab. 5-4). Il faut donc en déduire que cette molécule a aussi une influence importante sur la formation d'argiles ou de carbonates en conditions martiennes. Ce point est discuté plus en détail ci-après.

VI.2.2.2.2. L'influence du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène a été employé dans les deux expériences de cette thèse afin de représenter les composés fortement oxydants produits par photochimie dans l'atmosphère de Mars et détectés dans le régolithe par les sondes Viking (cf. § I.2.1.3.2.). Son influence a été clairement mise en évidence sur l'oxydation des sulfures de fer dans l'expérience du chapitre III. En revanche, dans celle du chapitre V, sa présence n'a pas accentué l'oxydation de l'olivine de manière mesurable (cf. § V.3.2.4.).

Outre ses effets sur l'oxydation, le peroxyde d'hydrogène s'est aussi révélé capable de favoriser l'apparition de certaines phases secondaires, comme les carbonates. En effet, dans l'expérience du chapitre III, les bandes d'absorption liées à la nesquéhonite sont plus prononcées pour les échantillons d'olivine seule altérés en *présence* de peroxyde d'hydrogène (Fig. 3-5C). À l'inverse, il a été relevé dans ce même chapitre que seuls deux échantillons présentaient des bandes à 2,3 μm , possiblement attribuables à un précurseur de phyllosilicate magnésien, et que ces deux échantillons avaient pour point commun d'avoir été altéré en l'*absence* de peroxyde d'hydrogène (cf. § III.4.2.3.). Une comparaison minutieuse de cette portion des spectres, en procédant au retrait du *continuum*, confirme clairement cette observation (Fig. 6-4).

Dans l'expérience du chapitre V, l'effet du peroxyde d'hydrogène sur les carbonates n'a pas pu être vérifié : les seules traces détectées ne concernent que l'échantillon « CO₂ » et elles n'ont pas pu être confirmées par diffraction des rayons X. En revanche, la non-observation de la phase filamenteuse – interprétée comme un précurseur de smectite – dans l'échantillon « CO₂-H₂O₂ » (Tab. 5-4) tend à confirmer l'effet inhibiteur de la molécule sur les phyllosilicates. L'hypothèse proposée (cf. § V.4.1.1.) est qu'en présence de peroxyde d'hydrogène, le fer issu de l'olivine est préférentiellement incorporé à des (oxy)hydroxydes de fer, et non au précurseur de smectites, réduisant le développement de ce dernier.

Enfin, il est à noter que les teneurs en éléments dissous mesurés dans les solutions des réacteurs « CO₂-H₂O₂ » et « CO₂ » sont très proches (hormis pour le magnésium, moins abondant en fin d'expérience dans le réacteur « CO₂-H₂O₂ » ; cf. § V.3.1.2.). En conséquence,

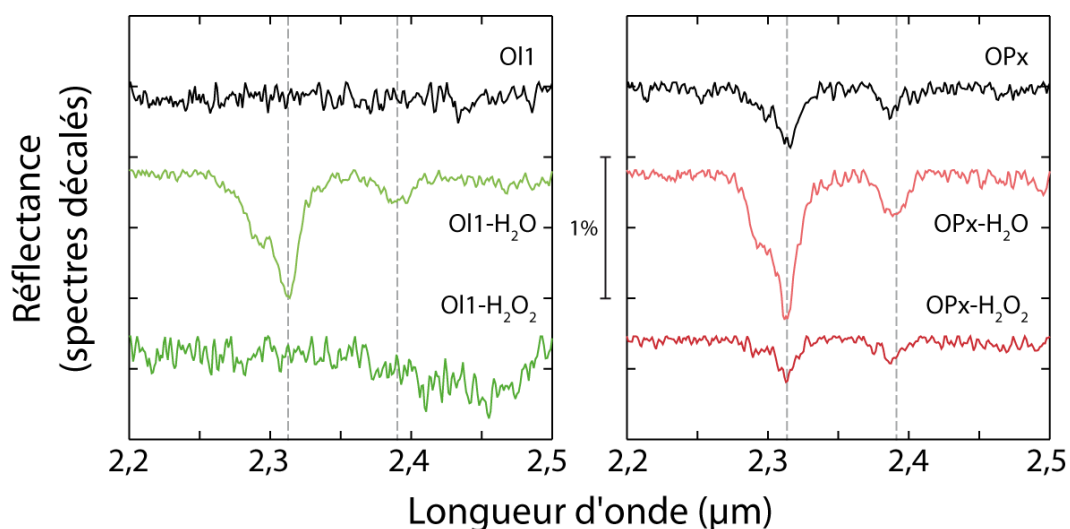


Figure 6-4 – Spectres FTIR, avec retrait du *continuum*, des échantillons Ol1 et OPx (initiaux et altérés, cf. chapitre III), dans la gamme 2,2 à 2,5 µm. Les bandes d’absorption à 2,31 et 2,39 µm sont compatibles avec la présence d’un phyllosilicate riche en magnésium. Dans le cas de l’olivine Ol1, à gauche, elles sont absentes de l’échantillon initial et n’apparaissent en fin d’expérience que dans l’échantillon altéré en l’absence de peroxyde d’hydrogène. Dans le cas de l’orthopyroxène OPx, à droite, les deux bandes sont déjà présentes dans l’échantillon initial (traduisant une légère altération antérieurement à l’expérience) mais ne se creusent à nouveau que dans l’échantillon altéré en l’absence de peroxyde d’hydrogène.

bien qu’il puisse influencer les processus d’oxydation et favoriser ou inhiber la formation de certaines phases secondaires, le peroxyde d’hydrogène ne semble pas en mesure d’accentuer significativement la dissolution des roches primaires en elle-même.

VI.2.2.3. Bilan

L’analyse des échantillons obtenus dans l’expérience du chapitre V montre qu’une atmosphère dense de dioxyde de carbone est compatible avec la minéralogie d’altération telle qu’observée dans les terrains riches en olivine sur Mars, et notamment que les argiles peuvent prédominer sur les carbonates. Néanmoins, par rapport à l’atmosphère terrestre, la formation des argiles à partir d’une olivine magnésienne est moins aisée, car une composition plus riche en fer apparaît nécessaire pour assurer leur stabilité. Ce facteur explique que le peroxyde d’hydrogène ait un effet inhibiteur vis-à-vis des argiles sous dioxyde de carbone, probablement car il favorise plutôt l’incorporation du fer à des (oxy)hydroxydes.

Ces résultats sont en désaccord avec les modélisations du code CHESS, qui prédisaient des quantités plus importantes de carbonates que de phyllosilicates (cf. § V.4.2.3). Ce désaccord – il est important de le souligner – est également constaté pour les échantillons altérés sous atmosphère terrestre, qui n’ont produit aucun carbonate. Des phénomènes non pris en compte par les modèles de spéciation (tels que les variations locales des propriétés de la solution [e.g., Daval *et al.*, 2011] ou la formation de phases secondaires par pseudomorphose) ainsi que la « rigidité » inévitable des bases de données thermodynamiques (dans lesquelles les solutions solides et les gels précurseurs sont mal représentés) expliquent sans doute ces différences (cf. § V.4.2.4.).

La prédominance du carbonate de magnésium dans l'expérience du [chapitre III](#) s'explique par les deux facteurs suivants : d'une part, la différence de rapport fluide/roche, qui favorise la dissolution-précipitation et limite probablement la possibilité de variations locales des propriétés de la solution⁵ ; et d'autre part, l'influence du peroxyde d'hydrogène, qui inhibe la formation des précurseurs de phyllosilicates.

En conclusion, le développement sur Mars d'épais profils d'altération comparables à ceux de la Terre peut s'expliquer par le lessivage plus intense induit par une atmosphère de dioxyde de carbone, car ces conditions n'empêchent pas la formation d'argiles, en particulier dans le cas de rapports fluide/roche élevés (climat humide). En revanche, l'hypothèse selon laquelle le peroxyde d'hydrogène aurait également favorisé le développement de ces profils ne s'est pas vérifiée : au contraire, cette molécule a tendance à inhiber la formation d'argiles sous dioxyde de carbone, et son influence a donc dû être mineure dans les processus d'altération effectivement survenus à la surface de Mars primitive. Enfin, l'altération en conditions martiennes n'est pas sans présenter certaines spécificités, puisqu'elle s'accompagne d'une production importante de silice amorphe. Les implications de cette observation sont discutées dans la section suivante.

Les enseignements acquis pour l'olivine, résumés par la [figure 6-5](#) (qui reprend aussi les résultats obtenus avec le sulfure de fer) pourront être réétudiés dans un contexte plus large après l'analyse des échantillons basaltiques de l'expérience actuellement en cours de réalisation avec le même dispositif (*cf.* § V.2.3.3.). La mise en œuvre de la spectrométrie VNIR et de la microscopie électronique en transmission permettra d'y attester de la formation éventuelle de phases argileuses et d'en comparer l'abondance avec celle des carbonates. En effet, ces deux techniques d'analyse se sont révélées cruciales dans la détection du précurseur de smectites au [chapitre V](#) et n'ont malheureusement pas été employées dans les études de [Baker *et al.* \[2000\]](#) et [Girard \[2010\]](#) citées plus haut.

VI.2.3. La silice amorphe, un résidu à reconsidérer ?

La silice, sous forme solide (opale, silice amorphe) ou en solution (acide orthosilicique ; *cf.* § I.1.2.1.1.) est un résidu systématique de l'altération des silicates. Ceci est directement mis en évidence par l'écriture des réactions de dissolution des minéraux primaires et de précipitation des phases secondaires (*cf.* § III.5.1.). De ce fait, l'apparition d'une phase siliceuse dans les deux expériences d'altération présentées dans ce manuscrit n'est pas surprenante.

Comme nous l'avons vu dans le [chapitre V](#), le pH plus bas induit par une atmosphère de dioxyde de carbone conduit à la production de silice amorphe en plus grande quantité sous conditions martiennes que sous conditions terrestres. De même, l'acidité liée à l'oxydation des sulfures de fer favorise l'altération des silicates et donc la formation de silice amorphe (*cf.* § III.5.1.2.). Pourtant, dans les deux études expérimentales, c'est la microscopie électronique qui a permis la reconnaissance de cette phase dans les échantillons altérés ([Fig. 3-7](#) et [5-12B](#)), et non la spectrométrie VNIR.

⁵ Au sein de films d'eau enrobant les grains, les propriétés locales de la solution diffèrent moins de ses propriétés « globales » qu'à rapport fluide/roche élevé, car les distances de diffusion des éléments sont plus petites.

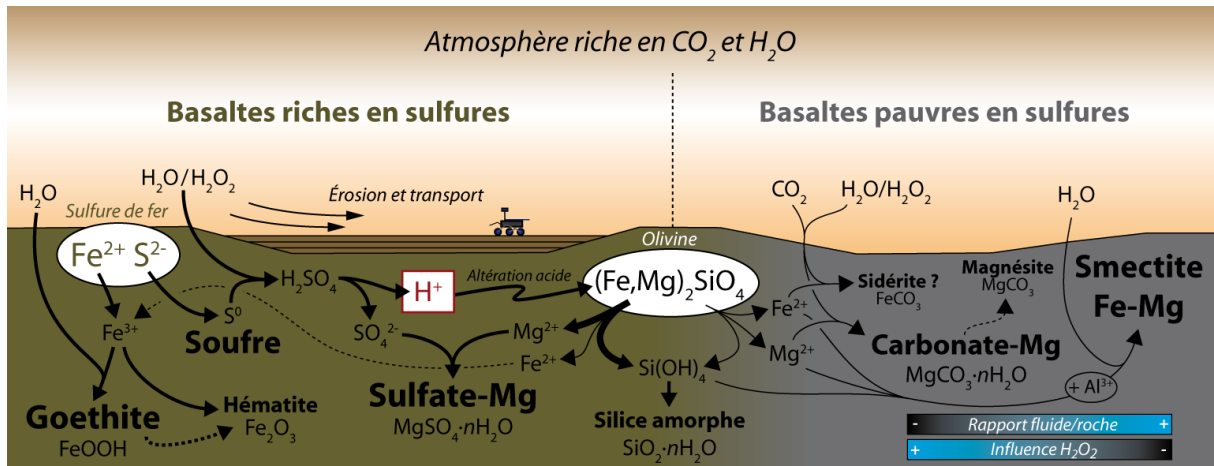


Figure 6-5 – Schéma-bilan des réactions d'altération de l'olivine en présence et en absence de sulfures (modifié à partir de la figure 3-11). Pour la partie droite, un rapport fluide/roche élevé favoriserait la formation des smectites au détriment des carbonates, comme le suggèrent les résultats obtenus dans cette thèse. Au contraire, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) favoriserait la formation de carbonates mais inhiberait celle des smectites. Les réactions sont représentées sous la surface par souci de clarté, mais elles sont valables à la fois en surface et dans le sous-sol peu profond, où la porosité permet à l'eau ou au peroxyde d'hydrogène d'être en contact avec les minéraux.

Dans la gamme de longueur d'onde de 1,0 à 2,5 μm , la silice amorphe (ou opale A) engendre quatre bandes d'absorption : à 1,4, 1,9, 2,21 et 2,26 μm (Fig. 6-6). Seules ces deux dernières – qui forment de fait une unique et large bande dans les spectres (Fig. 6-6) – sont réellement « diagnostiques » de la silice amorphe puisqu'elles correspondent à la combinaison de l'étirement des groupes hydroxyles et du pliage des liaisons Si-OH [Goryniuk *et al.*, 2004 ; et références incluses]. Si on peut admettre dans le cas des mélanges silicate/pyrrhotite altérés que la signature de la silice amorphe ait été masquée par celles d'autres phases secondaires (*cf.* § III.5.2.2. et § VI.1.1.2.), cette explication n'est en revanche pas valable pour les échantillons altérés sous dioxyde de carbone dans l'expérience du chapitre V, où la silice amorphe est dominante et se manifeste par la bande à 1,9 μm (*cf.* § V.4.1.2.). Par comparaison avec les intensités relatives des bandes dans les spectres de Goryniuk *et al.* [2004], la large bande à 2,21-2,26 μm devrait être apparaître sans ambiguïté dans la figure 5-7, ce qui n'est pas le cas. Ces caractéristiques semblent ainsi correspondre à une phase fortement hydratée (bandes à 1,4 et 1,9 μm) mais peu ou pas hydroxylée (absence de bande à 2,21-2,26 μm), mais ceci est en contradiction avec les résultats des analyses thermogravimétriques (*cf.* § V.3.2.5.).

Les spectres de silice amorphe présentés par Goryniuk *et al.* [2004] et, d'une manière générale, ceux disponibles dans la littérature et les bibliothèques spectrales⁶ correspondent à des échantillons très purs, souvent précipités dans des conditions hydrothermales. Dans le cas présent, la silice amorphe représente une couche lessivée, c'est-à-dire un reliquat de l'olivine initiale dont le magnésium et le fer ont quitté la structure cristalline. Ce mécanisme induit probablement des propriétés différentes par rapport à la silice hydrothermale, mais les données disponibles ne permettent pas de déterminer si cela pourrait être suffisant pour induire une modification de la signature spectrale. Il sera en tout cas important d'élucider ce

⁶ Les échantillons d'opale A dont les spectres sont inclus à la bibliothèque RELAB, par exemple, proviennent du même site (la zone volcanique de Taupo, en Nouvelle-Zélande) que ceux de Goryniuk *et al.* [2004].

point à l'avenir (par exemple en essayant d'isoler de la silice amorphe issue de l'altération d'un silicate), compte tenu des implications possibles pour la mise en évidence de ce type de phase secondaire par spectrométrie VNIR.

Sur Mars, la majorité des détections de silice ou d'opale est concentrée autour des canyons de Valles Marineris, souvent à la base de dépôts stratifiés riches en sulfates, qui résulterait d'une altération à basse température et à pH acide [Milliken *et al.*, 2008 ; Bishop *et al.*, 2009 ; Le Deit *et al.*, 2010 ; Roach *et al.*, 2010b]. De manière plus localisée, le rover Spirit a mis en évidence des enrichissements en sulfates de fer hydratés ou en silice dans le régolithe des collines Columbia (cratère Gusev), qui sont interprétés comme le résultat d'un épisode d'altération hydrothermale [Arvidson *et al.*, 2008 ; 2010].

Par ailleurs, il a aussi été proposé par McLennan [2003] que les compositions riches en silicium déterminées par la sonde Mars Pathfinder [*e.g.*, Wänke *et al.*, 2001] et l'instrument TES [Bandfield *et al.*, 2000 ; Wyatt et McSween, 2002] dans les plaines de l'hémisphère nord – pouvant correspondre à des roches situées à la limite des basaltes andésitiques et des andésites (~57% de SiO_2)⁷ – soient liées à la mobilité latérale de la silice durant l'altération météorique et hydrothermale de la croûte basaltique de Mars. Plus récemment, la silice opaline a été détectée par spectrométrie VNIR dans vingt-deux cônes alluviaux ou deltaïques (sur trente étudiés) [Carter *et al.*, 2012], suggérant là aussi une mobilité latérale importante de cette phase. Les résultats présentés au chapitre V, qui montrent une production abondante et rapide de silice amorphe lors de l'altération de l'olivine sous dioxyde de carbone, vont également dans ce sens. Il reste désormais à expliquer l'absence des bandes d'absorption correspondantes dans les spectres des échantillons qui, si elle se révèle due à la structure de la phase formée et non à un problème d'abondance, pourrait avoir des implications concernant la détectabilité de celle-ci sur Mars.

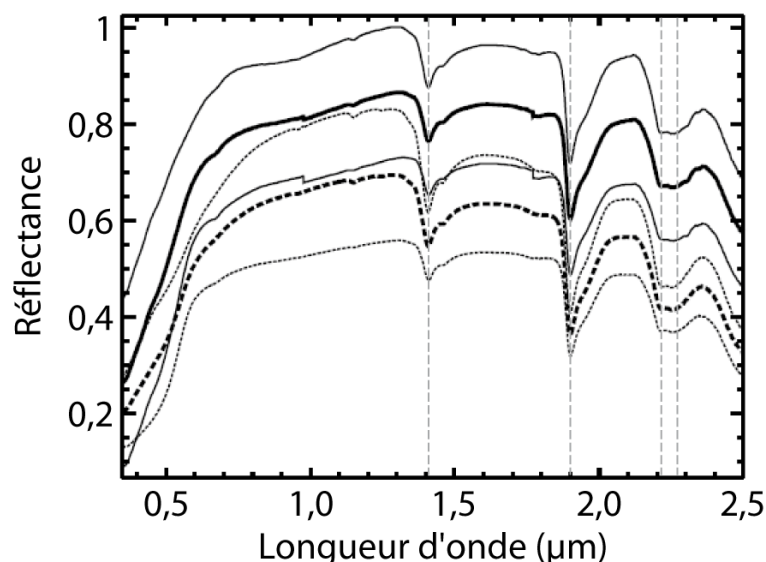


Figure 6-6 – Spectres d'échantillons naturels d'opale A (silice amorphe). Les repères verticaux sont respectivement à 1,41, 1,90, 2,21 et 2,26 μm . Modifié d'après : Goryniuk *et al.* [2004].

⁷ Un basalte (« non andésitique ») contient entre 45 et 52% de SiO_2 .

VI.3. Perspectives de recherche

Les travaux réalisés au cours de cette thèse et discutés tout au long de ce chapitre ouvrent différentes perspectives pour l'avenir.

Sur la question de la détectabilité des phases primaires et secondaires, il serait particulièrement intéressant de confronter les spectres VNIR des mélanges de sulfates et d'autres minéraux (Fig. 3-9, 3-10 et 6-1) à un modèle de quantification tel que celui de Poulet et Énard [2004], qui a été validé au moyen de minéraux primaires et appliqué par la suite aux observations OMEGA de terrains martiens renfermant des phyllosilicates [Poulet *et al.*, 2008]. Par ailleurs, cette même démarche pourrait être étendue à d'autres minéraux et à d'autres techniques d'analyse. Ainsi, dans le cadre de la mission Mars Science Laboratory (MSL) qui vient de débiter, des mélanges de ce type pourraient être analysés en LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, spectroscopie sur plasma induit par laser) afin d'anticiper les données qui seront potentiellement récoltées par l'instrument ChemCam (*Chemistry and Camera*) lorsque le *rover* Curiosity atteindra les affleurements riches en argiles et/ou en sulfates détectés depuis l'orbite. En particulier, la faible sensibilité de la LIBS vis-à-vis du soufre pose la question de l'identification des sulfates si ceux-ci sont en mélange intime avec des silicates comme le suggèrent les résultats du chapitre III. En outre, la mission MSL va également constituer une occasion unique de comparer la minéralogie attendue à partir des observations de spectrométrie VNIR avec celle que déterminera l'instrument CheMin par diffraction des rayons X.

Du point de vue expérimental, l'étude sur l'altération d'un basalte sous dioxyde de carbone actuellement en cours de réalisation avec le dispositif décrit au chapitre V se placera dans le prolongement direct des résultats présentés dans ce manuscrit. Ces travaux pourront en outre être complétés par de nouvelles expériences au sein d'une boîte à gants récemment acquise par le LPGN, qui auront pour avantage de nécessiter des quantités de matière moindres, ouvrant ainsi la voie à l'utilisation de minéraux plus difficiles à trouver en milieu naturel, voire à des échantillons synthétisés. Enfin, la question de la mise en évidence de la silice amorphe produite par l'altération des silicates sous dioxyde de carbone méritera sans doute d'être approfondie.

Conclusion générale

L'enregistrement géologique de la planète Mars a préservé des assemblages minéralogiques indicateurs d'une altération prononcée de sa croûte par l'eau liquide durant plusieurs centaines de millions après son accréation. La reconstitution des processus survenus durant ces périodes anciennes est l'un des enjeux majeurs de la planétologie comparée, l'évolution de la Terre primitive étant quasi-inaccessible aujourd'hui en raison du renouvellement continu de la croûte terrestre opéré par la tectonique des plaques, le volcanisme et l'érosion.

Les observations des missions orbitales et *in situ* au cours de la décennie écoulée ont mis en évidence la présence généralisée de phyllosilicates hydratés – essentiellement dans les terrains datés du Noachien – et celle plus localisée de sulfates hydratés (associés à des (oxy)-hydroxydes de fer), dans des terrains plus récents. Les minéraux carbonatés, pourtant attendus en abondance compte tenu de la composition atmosphérique riche en dioxyde de carbone, n'ont été détectés que tardivement et localement. Au travers d'expérimentations en laboratoire en conditions martiennes simulées, ainsi que par l'analyse de données orbitales de spectrométrie visible et proche-infrarouge, le présent travail de thèse a permis d'apporter des éclairages nouveaux sur les processus de formation de ces différentes familles de minéraux.

L'expérience présentée au [chapitre III](#) a montré que l'altération combinée de silicates et de sulfures de fer sous une atmosphère de dioxyde de carbone pouvait produire des assemblages minéralogiques de sulfates et d'(oxy)hydroxydes de fer très similaires à ceux observés sur Mars, sans pour cela requérir un changement climatique global comme proposé précédemment. De plus, ceci a permis de mettre en évidence que la signature spectrale des silicates primaires était aisément masquée dans ce type d'assemblages, ce qui a été confirmé ensuite par l'analyse de mélanges de minéraux. Cette observation implique une détectabilité orbitale limitée de la fraction basaltique des terrains riches en sulfates et suggère que la composition des affleurements de Meridiani Planum déterminée par le *rover* Opportunity pourrait vraisemblablement être généralisée aux dépôts analogues dans les terrains chaotiques et les canyons de Valles Marineris.

Dans le [chapitre IV](#), ont été étudiés à partir de données orbitales deux contextes géologiques de mise en place des argiles sur Mars. Dans la dépression d'Ismenius Cavus, ces minéraux sont associés à des dépôts sédimentaires issus d'une activité fluvio-lacustre datée à l'Hespérien. L'absence de sulfates hydratés dans ces dépôts montre que l'altération acide survenue à cette époque n'a pas concerné toutes les régions de Mars, ce qui coïncide avec le modèle proposé au [chapitre III](#). Sur le second site, en bordure du plateau occidental de Nili Fossae, la succession minéralogique verticale d'argiles alumineuses et ferromagnésiennes est, par comparaison avec la Terre, un indice fort de l'existence d'une altération météorique – et non pas uniquement hydrothermale – sur Mars primitive.

Dans la continuité de ces observations orbitales, l'expérience du [chapitre V](#) a permis de vérifier plusieurs hypothèses formulées concernant l'altération météorique à la surface de Mars primitive. Ainsi, il a été confirmé que le dioxyde de carbone accentuait la dissolution de l'olivine, ce qui s'est traduit par la formation d'une phase lessivée relativement abondante, correspondant à de la silice amorphe. Néanmoins, ces conditions n'ont pas empêché le développement d'un précurseur argileux, en quantité certes moindre que sous atmosphère terrestre, mais par ailleurs supérieure à celle des minéraux carbonatés. Ces observations impliquent que la minéralogie observée sur Mars est bien compatible avec l'existence d'une atmosphère primitive de dioxyde de carbone plus dense qu'actuellement, nécessaire pour assurer la stabilité de l'eau liquide à la surface de la planète. En complément, cette expérience et celle du [chapitre III](#) ont également mis en évidence un effet inhibiteur du peroxyde d'hydrogène sur la formation des minéraux argileux, indiquant que cette molécule, bien que présente actuellement dans le régolithe, n'a pas dû jouer un rôle conséquent dans les processus d'altération survenus sur Mars primitive.

Enfin, cette thèse ouvre des perspectives de recherche intéressantes. D'une part, les expérimentations en laboratoire vont être poursuivies afin d'enrichir les conclusions établies dans ce manuscrit. D'autre part, l'étude de la détectabilité des phases primaires et secondaires en mélange intime pourra être étendue à d'autres techniques d'analyse, en particulier dans le cadre de la mission du *rover* Curiosity qui, à l'heure où sont rédigées ces lignes, commence tout juste à chercher les vestiges de Mars primitive dans les roches du cratère Gale...

*« C'est la Terre elle-même que nous croyons voir dans l'espace,
avec des variétés et des nouveautés intéressantes »*
Camille Flammarion, *Astronomie Populaire*, 1880



**Les dépôts stratifiés d'Aeolis Mons, vus par le rover Curiosity le 23 août 2012
(NASA – JPL/Caltech – MSSS)**

Annexe A

Aide-mémoire minéralogique

Cet aide-mémoire a pour but de synthétiser les principales informations utiles concernant les grandes familles de minéraux évoqués dans ce mémoire et/ou dans la littérature associée à l'altération sur Mars. Ces informations comprennent les différentes compositions possibles, les conditions de formation¹, les critères d'identification en spectrométrie visible et proche-infrarouge (VNIR), ainsi que quelques exemples observés sur le terrain.

¹ Sauf exceptions, les conditions faisant intervenir des bactéries ou tout autre organisme vivant ne sont pas abordées ici, n'étant pas *a priori* pertinentes pour Mars.

Afin d'éviter les citations multiples, je précise d'emblée que le *Handbook of Mineralogy* en ligne [Anthony *et al.*, 2004-2012] a été une source précieuse pour l'élaboration des parties « Généralités » et « Conditions de formation », de même que le dictionnaire de géologie de Foucault et Raoult [2001]. Pour les paragraphes traitant des spectres VNIR, je me suis appuyé principalement sur les articles de Hunt et Salisbury [1970, 1971], Hunt *et al.* [1971a, 1971b] et Clark *et al.* [1990b].

A.1. Silicates

A.1.1. Olivines

A.1.1.1. Généralités

L'olivine est un néosilicate ferromagnésien (néosilicate : silicate dont les tétraèdres SiO_4^{4-} ne sont pas reliés entre eux par leurs oxygènes). Sa composition précise peut varier entre le pôle pur magnésien, appelé forstérite (Mg_2SiO_4), et le pôle pur ferreux, appelé fayalite ($\text{Fe}^{2+}_2\text{SiO}_4$) ; elle est communément exprimée en pourcentage de forstérite (Fo_x où $x = 0$ pour une fayalite et 100 pour une forstérite).

A.1.1.2. Conditions de formation

L'olivine apparaît à haute température et en l'absence d'eau dans les roches magmatiques sans quartz, à déficit en SiO_2 . Elle est ainsi abondante dans les roches ultrabasiques telles que les péridotites et, dans une moindre mesure, dans les roches basiques (basaltes et gabbros). En conditions de proche-surface, c'est l'un des minéraux primaires les plus facilement altérés.

A.1.1.3. Identification en spectrométrie VNIR

La principale caractéristique spectrale de l'olivine est une profonde bande d'absorption centrée près de $1 \mu\text{m}$. Étant due à la présence de fer ferreux, cette bande s'élargit notablement à mesure que l'on se rapproche du pôle fayalite (Fig. A-1). Toutefois, la forme et la largeur de la bande sont aussi fortement affectées par la taille de grain : lorsque celle-ci augmente, l'épaule droite de la bande est décalée vers les plus grandes longueurs d'onde, de sorte qu'une forstérite à gros grains produit un spectre similaire à celui d'une fayalite à grains fins [*e.g.*, Poulet *et al.*, 2009]. En conséquence, la détermination de la composition précise d'une olivine par spectrométrie VNIR est délicate sans informations sur la taille des grains, ce qui est classiquement le cas pour les études purement orbitales.

A.1.2. Pyroxènes

A.1.2.1. Généralités

Les pyroxènes sont des inosilicates ferromagnésiens (inosilicate : silicate dont les tétraèdres SiO_4^{4-} s'organisent en chaînes droites). Leur classification est plus complexe que celle des olivines et leurs compositions possibles plus variées. On distingue principalement les

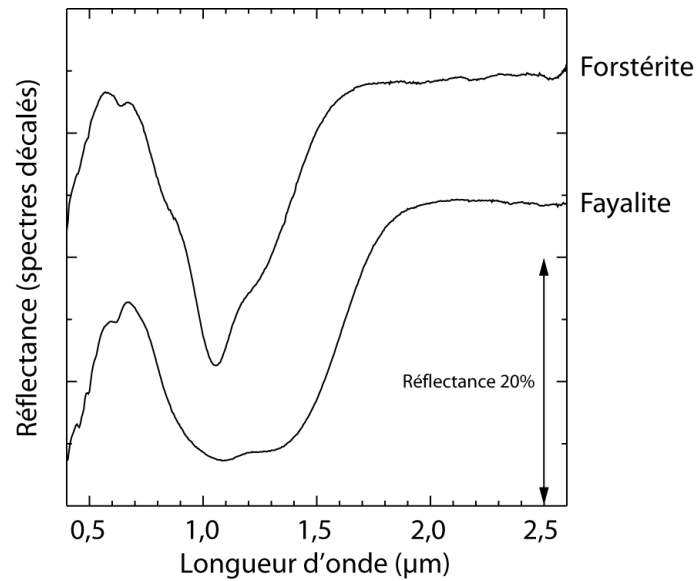


Figure A-1 – Spectres VNIR d’olivines. Source : librairie CRISM³ (forstérite LAP050, fayalite C3P059).

orthopyroxènes, du système orthorhombique, et les clinopyroxènes, du système monoclinique. Cette distinction cristallographique coïncide approximativement avec une différence de composition chimique puisque les orthopyroxènes sont pauvres en calcium, alors que les clinopyroxènes en sont riches² (hormis la pigeonite).

Comme les olivines, les orthopyroxènes ont généralement une composition intermédiaire entre un pôle magnésien (l’*enstatite* $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) et un pôle ferreux (la *ferrosilite* $\text{Fe}^{2+}_2\text{Si}_2\text{O}_6$). Quant aux clinopyroxènes, les principales variétés sont le *diopside* $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, l’*augite* $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$, l’*hédénbergite* $\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$ et la *pigeonite* $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Ca})(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$.

A.1.2.2. Conditions de formation

Les pyroxènes apparaissent juste après les olivines dans la séquence de cristallisation des magmas et sont donc communs dans les roches magmatiques, mais aussi dans certaines roches métamorphiques. Les orthopyroxènes se trouvent surtout dans les gabbros et les roches ultrabasiques. L’*augite* est fréquente dans ces mêmes roches, auxquelles il faut ajouter les *andésites* et les *basaltes*. Le *diopside* est présent notamment dans les roches métamorphiques cornéennes et dans les *micaschistes*.

Il existe deux types de roches très riches en pyroxènes (mais rares) : les *pyroxénolites*, qui sont des roches magmatiques, et les *pyroxénites*, qui sont des roches métamorphiques.

A.1.2.3. Identification en spectrométrie VNIR

Les spectres de pyroxènes sont aisément identifiables par les deux profondes absorptions qu’ils comportent aux environs de 1 et 2 μm , et dont la position exacte renseigne

² Les Anglo-Saxons parlent de Low-Calcium Pyroxenes (LCPs) et de High-Calcium Pyroxenes (HCPs). La correspondance avec les ortho- et clinopyroxènes n’est toutefois pas totale.

³ http://pds-geosciences.wustl.edu/missions/mro/spectral_library.htm

sur la chimie moyenne de l'échantillon. Les variétés pauvres en calcium (comme l'enstatite et la pigeonite ; Fig. A-2) produisent ces bandes à 0,90 et 1,85 μm , alors que les variétés riches en calcium (comme le diopside) le font à des longueurs d'onde un peu plus grandes : 1,05 et 2,30 μm . Ces caractéristiques font que les pyroxènes peuvent masquer d'autres minéraux présents en mélange spatial ou au sein de la roche, en particulier l'olivine (bande à $\sim 1 \mu\text{m}$, voir ci-dessus) et les oxydes de fer (bande à $\sim 0,9 \mu\text{m}$, voir plus bas).

Au sein des clinopyroxènes, on observe que la forme aisément reconnaissable du spectre du diopside tend à disparaître à mesure que le contenu en magnésium diminue et que celui en fer augmente (Fig. A-2). L'hédenbergite présente en effet un spectre beaucoup moins remarquable, avec une remontée régulière de la réflectance entre 1,2 et 2,6 μm .

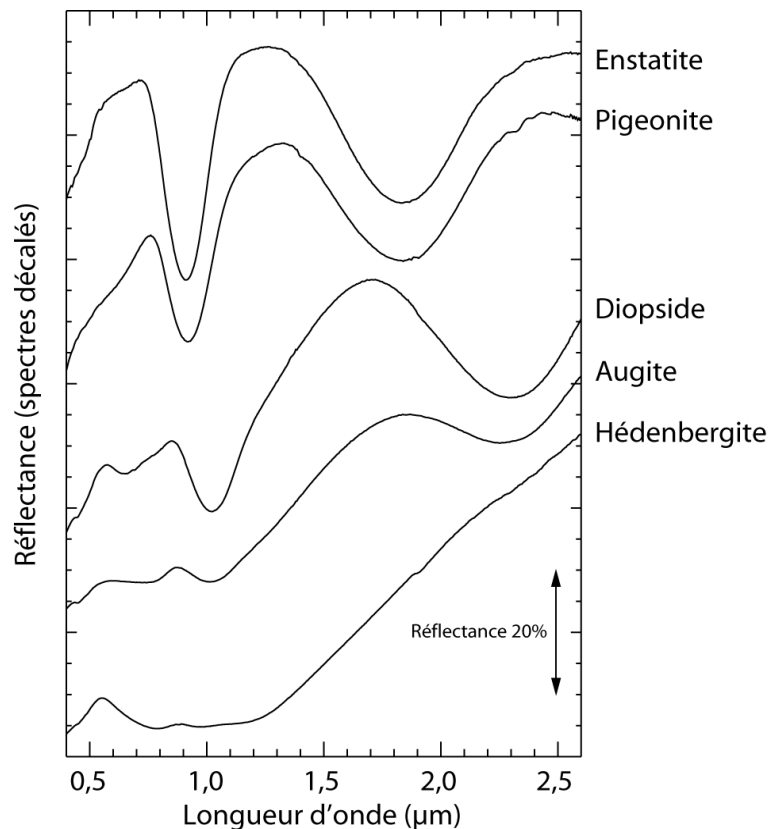


Figure A-2 – Spectres VNIR de pyroxènes. Source : librairie CRISM (enstatite C2P30, pigeonite C1PP42, diopside C1PP09, augite C1PP18, hédenbergite C1PP12).

A.1.3. Feldspaths

A.1.3.1. Généralités

Les feldspaths sont des tectosilicates calciques, sodiques ou potassiques (tectosilicate : silicate dont les tétraèdres SiO_4^{4-} partagent tous leurs sommets). Classiquement, on sépare les variétés calco-sodiques et les variétés potassiques. Les premiers, connus sous le nom de plagioclases, forment une solution solide continue entre un pôle calcique, appelé anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), et un pôle sodique, appelé albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) : on peut exprimer leur composition en fonction de l'un ou de l'autre pôle (par exemple An_{60} ou Ab_{40}). Les seconds prennent trois formes distinctes : le microcline (KAlSi_3O_8 , triclinique), l'orthose (KAlSi_3O_8 ,

monoclinique) et la sanidine ((K,Na)(Al,Si)₄O₈). À noter qu'il existe aussi des variétés sodi-potassiques, intermédiaires entre l'albite et l'orthose.

A.1.3.2. Conditions de formation

Présents dans la plupart des roches magmatiques, dont ils servent d'ailleurs à la classification, les feldspaths sont des minéraux très abondants sur Terre. Les roches basiques et ultrabasiques ne contiennent que des plagioclases (plutôt calciques dans les péridotites, basaltes et gabbros ; plutôt sodiques dans les andésites, dacites et diorites), alors que les roches acides (granites, rhyolites, trachytes...) ne contiennent que des variétés alcalines, sans plagioclases.

Dès la fin de cristallisation du magma, ou exposés à des processus hydrothermaux ou météoriques, les feldspaths s'altèrent facilement, en particulier les plagioclases calciques. En fonction des produits formés, on parle de kaolinisation (formation de kaolinite, voir plus bas), de séricitisation ou de saussuritisation.

A.1.3.3. Identification en spectrométrie VNIR

Les feldspaths, qu'ils soient calco-sodiques ou potassiques, sont décrits comme des composants neutres en spectrométrie proche-infrarouge, car leur spectre ne montre aucune absorption marquée qui pourrait permettre de les identifier de manière fiable (de petites bandes à ~1,4 et ~1,9 μm peuvent parfois être observées, mais elles sont dues à des inclusions fluides ; Fig. A-3). De ce fait, leur présence dans une roche complique les tentatives de quantification des différentes phases minérales par modélisation des spectres [e.g., Poulet *et al.*, 2009].

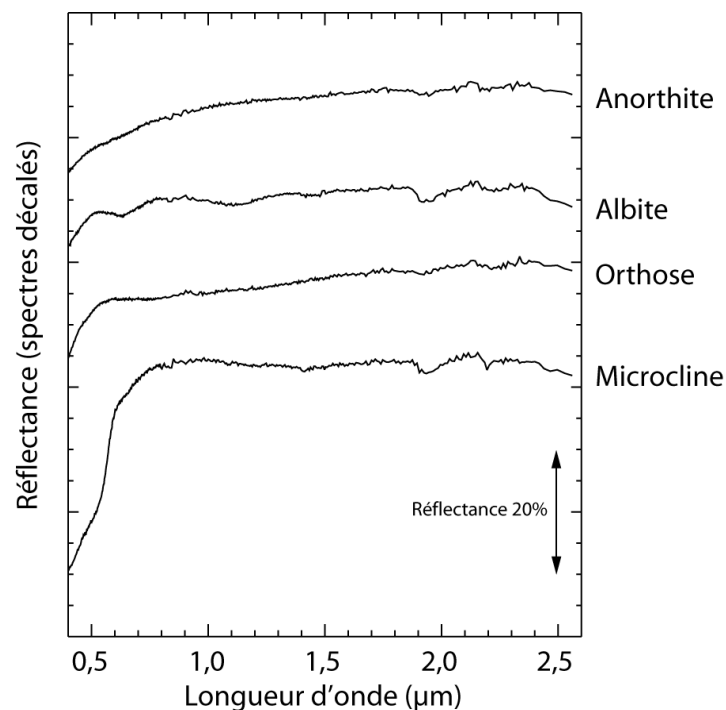


Figure A-3 – Spectres VNIR de feldspaths. Source : librairie USGS⁴ (anorthite GDS28 synth., albite GDS30, orthose NMNH113188, microcline HS82.3B).

⁴ Clark *et al.* [1993 ; 2007].

A.2. Phyllosilicates

A.2.1. Phyllosilicates T-O

A.2.1.1. Généralités

Les phyllosilicates T-O (ou 1/1) sont formés par la superposition de feuillets eux-mêmes constitués d'une couche tétraédrique (tétraèdres SiO_4^{4-} ou AlO_4^{5-}) et d'une couche octaédrique (octaèdres dont le centre est occupé par des cations Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} et les sommets par des anions O^{2-} ou OH^-) [Meunier, 2003]. Dans cette dernière, si les octaèdres sont occupés par des cations divalents, le minéral est dit « trioctaédrique » ; si deux octaèdres sur trois sont occupés par des cations trivalents (le troisième site étant vacant), le minéral est dit « dioctaédrique ».

Les phyllosilicates T-O dioctaédriques entrent dans le groupe de la kaolinite, qui comprend bien sûr la kaolinite *stricto sensu*, mais aussi l'halloysite (espèce hydratée), la dickite, la nacrite. Tous sont des polymorphes de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Les phyllosilicates T-O trioctaédriques appartiennent quant à eux au groupe de la serpentine, qui comprend l'antigorite $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, la lizardite $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, la greenalite, le chrysotile, etc. [Meunier, 2003].

A.2.1.2. Conditions de formation

La kaolinite se forme par altération météorique ou hydrothermale d'aluminosilicates préexistants (feldspaths) ou de roches en renfermant (Fig. A-7). Elle est aussi commune dans les dépôts sédimentaires, où elle peut précipiter *in situ*. L'halloysite apparaît aussi par altération météorique ou hydrothermale, mais dans des conditions favorisant une structure plus désordonnée (alternances dessiccation/humidification, croissance rapide) [e.g., Ehlmann et al., 2009 ; et références incluses]. La dickite et la nacrite sont en règle générale d'origine hydrothermale. Les serpentines se forment classiquement par altération ou métamorphisme de roches ignées ultramafiques.

A.2.1.3. Identification en spectrométrie VNIR

Les minéraux du groupe de la kaolinite se caractérisent en spectrométrie proche-infrarouge par deux doublets très marqués, l'un vers $1,4 \mu\text{m}$ et le second vers $2,2 \mu\text{m}$ (Fig. A-4). Les positions précises et les profondeurs relatives des composantes de ces doublets permettent de différencier kaolinite et halloysite d'une part et dickite et nacrite de l'autre (à condition que l'instrument utilisé ait une résolution spectrale suffisante). Par exemple, sur le doublet à $2,2 \mu\text{m}$, la dickite et la nacrite présentent une absorption proéminente à $2,17\text{-}2,18 \mu\text{m}$, alors que la kaolinite et l'halloysite ont une absorption plus faible (voire un simple épaulement) décalée à $2,16 \mu\text{m}$. Pour finir, l'halloysite se distingue nettement des autres membres du groupe par sa bande à $1,91 \mu\text{m}$, qui traduit sa nature hydratée. Une difficulté possible ici serait un mélange intime ou spatial avec une smectite alumineuse, qui montre des absorptions à des positions similaires (Fig. A-5).

Les serpentines présentent des bandes d'absorption à 1,39, 1,9-2,0, 2,11 et 2,32 μm . Le fer que renferme l'antigorite est en plus à l'origine de deux absorptions vers 0,7 et 0,9 μm . Par rapport à d'autres phyllosilicates, c'est principalement la bande à 2,11 μm qui permet de les identifier de façon fiable. À noter que dans le cas des données martiennes, la large bande à 1,9-2,0 μm des serpentines chevauche celle du dioxyde de carbone atmosphérique, ce qui rend l'interprétation délicate même après correction de cette contribution.

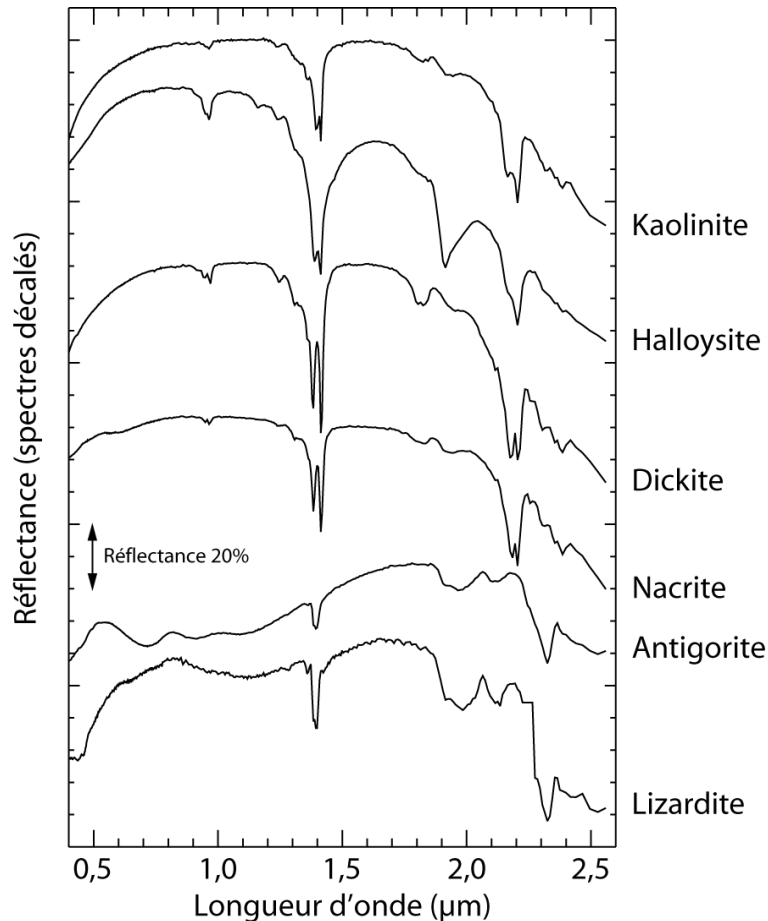


Figure A-4 – Spectres VNIR de phyllosilicates T-O. Source : librairie USGS (kaolinite KGa-1 wxyl, halloysite NMNH106236, dickite NMNH106242, nacrite GDS88, antigorite NMNH17958, lizardite NMNHR4687a 280).

A.2.2. Phyllosilicates T-O-T

A.2.2.1. Généralités

Les phyllosilicates T-O-T (ou 2/1) sont formés par la superposition de feuillets eux-mêmes constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Pour les classer, outre la distinction entre di- et trioctaédriques, on utilise la charge électrique des feuillets [Meunier, 2003]. Ainsi, de la charge la plus faible (nulle) à la plus élevée, on trouve la pyrophyllite et le talc, les smectites, la vermiculite, l'illite et la glauconite, et enfin les micas comme la biotite, la phlogopite ou la muscovite.

Les smectites ont pour formule générale $M^{x+y}(R^{3+}_{2-y}, R^{2+}_y)(Si_{4-x}, Al_x)O_{10}(OH)_2$. Les cations M (le plus souvent Na ou Ca, plus ou moins hydratés) sont interfoliaires, ils assurent la neutralité électrique de l'édifice cristallin [Meunier, 2003]. Les cations R déterminent les pôles purs : Al pour la beidellite et la montmorillonite, Fe^{3+} pour la nontronite et Mg pour la saponite. Il existe cependant des solutions solides plus ou moins complètes entre toutes ces espèces (on peut par exemple rencontrer des montmorillonites ferrières) [Grauby *et al.*, 1993 ; 1994 ; Meunier, 2003].

A.2.2.2. Conditions de formation

Hormis les micas qui sont principalement d'origine magmatique ou métamorphique, les phyllosilicates T-O-T sont le plus souvent des produits d'altération des roches ignées. On les retrouve ainsi couramment dans les sols, les profils d'altération ou, après transport, dans les dépôts détritiques terrigènes (Fig. A-7). La composition des smectites résultantes dépend de la nature de la roche-mère et de l'intensité de l'altération. Enfin, même s'il ne s'agit pas des cas les plus fréquents, ces minéraux peuvent aussi apparaître par néoformation dans les bassins sédimentaires ou lors de la diagénèse.

A.2.2.3. Identification en spectrométrie VNIR

Les spectres de la pyrophyllite et du talc présentent une bande étroite à 1,39 μm , due aux groupes hydroxyles, ainsi que deux bandes proéminentes à 2,16 et 2,31 μm pour la pyrophyllite et à 2,31 et 2,39 μm pour le talc (Fig. A-5). La bande à 1,9 μm , due à l'eau structurale, est normalement quasi-absente.

Les smectites se distinguent par des bandes d'hydratation plus profondes et plus larges (Fig. A-5). Leur composition se reflète dans la position des bandes dans le domaine 2,2-2,3 μm : les liaisons AlAl-OH (montmorillonite) causent une absorption à 2,20 μm , les liaisons FeFe-OH (nontronite) à 2,29 μm et les liaisons MgMgMg-OH (saponite) à 2,31 μm . En raison de la proximité de ces deux derniers cas et de l'existence d'une solution solide continue [Grauby, 1994], il est souvent impossible de les discriminer depuis l'orbite : on utilise alors le terme plus général de smectites de fer et magnésium (ou ferromagnésiennes), par opposition aux smectites alumineuses. Une faible bande à 2,39 μm est souvent associée à celle à 2,29-2,31 μm des smectites de fer et magnésium.

Comparativement aux smectites, la vermiculite, l'illite et la glauconite sont beaucoup plus « discrètes », au sens où elles ne montrent que des absorptions de faible profondeur dans un continuum relativement plat. Leur identification par spectrométrie s'avère donc délicate, d'autant plus qu'elles n'ont pas de bandes réellement diagnostiques, hormis celle à 2,22 μm dans le spectre de l'illite (Fig. A-5).

Les micas, enfin, peuvent présenter des absorptions à des positions proches de celles d'autres phyllosilicates (1,4, 2,2-2,3 μm), mais ont par ailleurs des absorptions caractéristiques (2,35 et 2,44 μm dans le cas de la muscovite) qui permettent de les différencier. N'étant pas hydratés (mais hydroxylés), ils sont aussi dépourvus de bande à 1,9 μm (Fig. A-5).

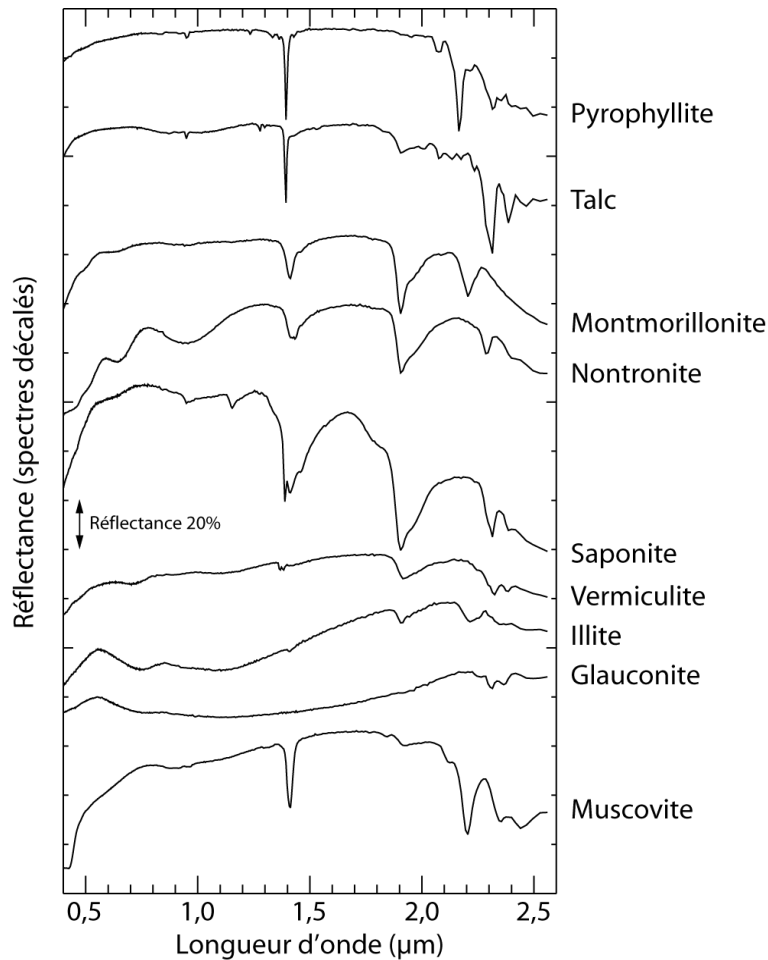


Figure A-5 – Spectres VNIR de phyllosilicates T-O-T. Source : librairie USGS (pyrophyllite PYS1A, talc TL2702, montmorillonite SWy-1, nontronite NG-1a, saponite SapCa-1, vermiculite WS681, illite IMt-1a, glauconite HS313.3B, muscovite GDS107).

A.2.3. Phyllosilicates T-O-T/O

A.2.3.1. Généralités

Les phyllosilicates T-O-T/O (ou 2/1/1) ont une structure comparable à celle des T-O-T, avec des feuillets constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Toutefois, l'espace interfoliaire est ici occupé par une couche octaédrique supplémentaire, sans sommet commun avec les couches tétraédriques des feuillets. Ces minéraux appartiennent au groupe de la chlorite. Selon la nature des couches octaédriques intra- et interfoliaire, on parle de chlorite dioctaédrique (donbassite), « di-trioctaédrique » (cookeite, sudoite) ou trioctaédrique (pennantite, chamosite, clinoclore, etc.).

A.2.3.2. Conditions de formation

Les chlorites sont courantes dans les roches magmatiques, où elles résultent le plus souvent de l'altération de minéraux primaires (biotite, amphibole, pyroxènes). Elles peuvent aussi apparaître par diagenèse ou métamorphisme de faible intensité.



Figure A-6 – Profil d’altération en contexte hydrothermal (sources chaudes de Seltún, près de Krýsuvík, en Islande). Les horizons jaune, orangé et rouge sont riches en kaolinite (identifiée en DRX ; signature spectrale très nette), associée à des oxydes et (oxy)hydroxydes de fer dont l’abondance augmente vers le haut du profil. Le marteau près du centre de l’image donne l’échelle.



Figure A-7 – Niveau riche en phyllosilicates T-O-T (flèche), identifiés par DRX, au sein d’une série de dépôts sédimentaires près de Borgarnes, en Islande. Le feutre au centre de l’image donne l’échelle.

A.2.3.3. Identification en spectrométrie VNIR

Au-delà de 1 μm , les chlorites peuvent montrer un spectre complexe avec de multiples absorptions, en particulier dans le domaine 2,2-2,3 μm où se manifestent les liaisons métal-OH. La cookeite et le clinochlore de la figure A-8 ont de larges absorptions à plusieurs composantes à 1,4-1,6 μm et 1,8-2,0 μm , mais celles-ci ne sont pas systématiques, comme l'indique le spectre de « chlorite » inclus dans la même figure. L'identification repose donc principalement sur les bandes dues aux liaisons métal-OH, située pour le clinochlore à 2,24 et 2,33-2,35 μm . Cette dernière bande se décale vers les grandes longueurs d'onde à mesure que la proportion de fer par rapport au magnésium augmente [Ehlmann *et al.*, 2009 ; et références incluses], ce qui illustre les complications induites par la diversité des compositions possibles dans ce groupe de minéraux.

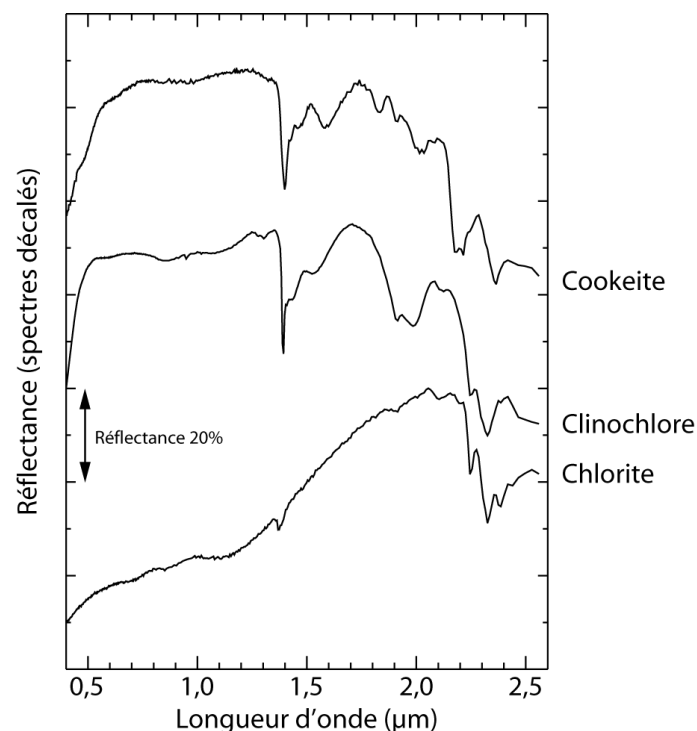


Figure A-8 – Spectres VNIR de phyllosilicates T-O-T/O. La « chlorite » est une variété riche en magnésium et fer, donc proche de la chamosite ou du clinochlore. Source : librairie USGS (cookeite CAr-1a, clinochlore GDS159, chlorite HS179.3B).

A.3. Soufre et sulfures

A.3.1. Soufre natif

A.3.1.1. Généralités

Le soufre dit « natif » est un minéral contenant pour seul élément chimique (en dehors des impuretés, s'entend) le soufre, dont le nombre d'oxydation est en conséquence nul (S^0). La formule structurale est : S_8 .

A.3.1.2. Conditions de formation

Le soufre natif est fréquemment rencontré en contexte volcanique, au niveau de certaines fumerolles (Fig. A-9), où il se forme par réaction du sulfure d'hydrogène (H_2S) avec l'oxygène de l'air. Ces fumerolles sont d'ailleurs appelées *solfatares* et peuvent parfois donner d'importants gisements, les *soufrières*.

Le soufre natif peut aussi se former de manière indirecte, soit par oxydation partielle de sulfures, soit par réduction de sulfates. Cette dernière réaction résulte en général de l'action de bactéries sulfato-réductrices, mais peut aussi avoir lieu de manière abiotique, par exemple au contact entre des sulfates et du carbone réduit (carbone organique).

A.3.1.3. Identification en spectrométrie VNIR

Le spectre du soufre natif est présenté sur la figure A-10. Hormis l'absorption du bleu (qui donne au minéral sa couleur jaune caractéristique), il est pratiquement plat, notamment dans l'infrarouge, ce qui rend très incertaine toute tentative d'identification par ce biais.

A.3.2. Sulfures de fer

A.3.2.1. Généralités

Les sulfures de fer se composent de soufre à l'état réduit et de fer ferreux, auxquels peuvent s'ajouter d'autres éléments (par exemple, le cuivre dans la chalcopyrite). Les deux



Figure A-9 – Un solfatare, près de Krýsuvík, en Islande. Le chemin aménagé donne l'échelle (il mesure environ un mètre de large).

espèces les plus fréquentes sont la pyrite (FeS_2) et la pyrrhotite (Fe_{1-x}S , avec $x = 0$ à $0,17$). Cette dernière peut cristalliser dans le système monoclinique – elle est alors ferrimagnétique et présente donc une aimantation spontanée – ou hexagonal – elle est alors antiferromagnétique [e.g., Rochette *et al.*, 2003].

A.3.2.2. Conditions de formation

Les sulfures de fer peuvent apparaître dans de nombreuses conditions (magmatisme, diagenèse, métamorphisme, etc.) mais sont le plus souvent des minéraux accessoires dans les roches. La formation de grands dépôts riches en sulfures peut se faire par deux processus bien distincts : d'une part la ségrégation d'un liquide riche en soufre (et en fer) au sein d'un magma, et d'autre part la précipitation et l'accumulation autour des événements hydrothermaux qui bordent les dorsales océaniques. Le premier processus n'a plus lieu de nos jours sur Terre, car les magmas sont trop peu riches en soufre et trop oxydants, mais on le retrouve néanmoins dans les coulées anciennes (archéennes surtout) [Leshner *et al.*, 1981 ; Naldrett, 2004]. Le deuxième processus est plus commun et peut même être observé à l'œuvre (les fameux « fumeurs noirs ») au moyen de sous-marins de grande profondeur. Dans les deux cas, les dépôts résultant sont souvent beaucoup étudiés en raison de leur intérêt économique : ils recèlent en effet de fortes teneurs en métaux tels que le cuivre ou le zinc.

A.3.2.3. Identification en spectrométrie VNIR

Les sulfures de fer, tout comme le soufre natif, présentent un spectre plat dans la gamme proche-infrarouge (Fig. A-10), ce qui rend impossible toute identification fiable par cette méthode. En outre, ils sont très sombres (réflectance inférieure à 10%), de sorte qu'en mélange ils atténuent fortement le signal.

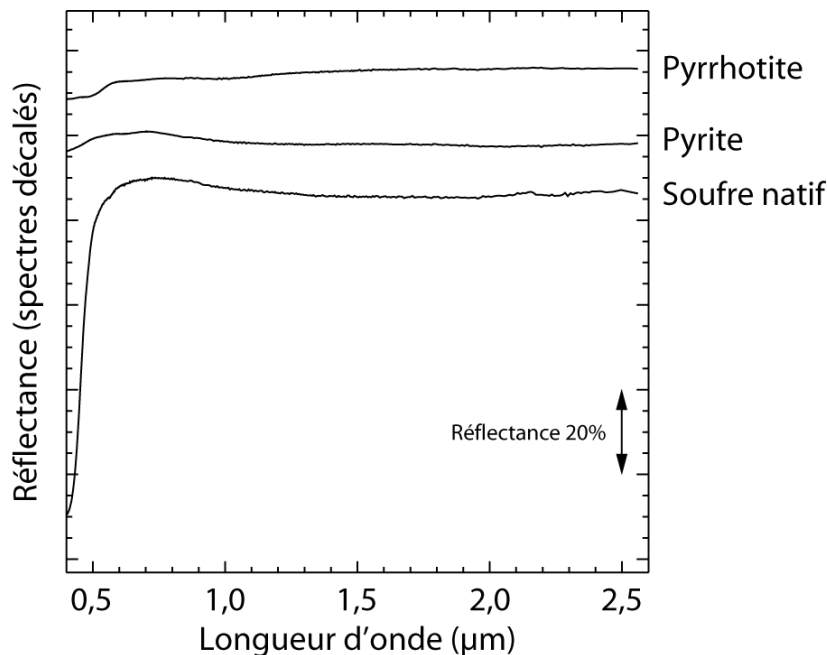


Figure A-10 – Spectres VNIR de soufre natif et de sulfures de fer. Source : librairie USGS (pyrrhotite HS269.3B, pyrite HS35.3, soufre GDS94).

A.4. Sulfates

A.4.1. Sulfates de calcium

A.4.1.1. Généralités

Les sulfates de calcium ont pour formule générale $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Les deux principales variétés naturelles sont l'anhydrite ($n = 0$, comme son nom l'indique) et le gypse ($n = 2$). La forme hémihydratée ($n = 0,5$), obtenue par cuisson du gypse à 150°C , est le composant de base du plâtre. Notons aussi l'existence de la bassanite, de formule $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A.4.1.2. Conditions de formation

L'anhydrite et le gypse apparaissent typiquement dans les dépôts évaporitiques, en association avec d'autres sels (halite) ou avec des carbonates. Ils sont aussi un produit d'altération classique du soufre ou des sulfures. Après formation, l'anhydrite peut se transformer en gypse par hydratation, ou le gypse en anhydrite par déshydratation. Plus rare, la bassanite se forme autour des fumerolles ou dans les grottes, et en atmosphère humide tend à se transformer en gypse.

A.4.1.3. Identification en spectrométrie VNIR

L'anhydrite ne présente pas d'absorptions caractéristiques, exception faite de celle à $\sim 2,4 \mu\text{m}$ commune aux sulfates (groupe SO_4). Le spectre de la librairie USGS inclus dans la figure A-11 montre une bande centrée à $1,94 \mu\text{m}$, indicative de la présence d'eau, mais ceci est contradictoire avec la formule structurale du minéral : il s'agit donc vraisemblablement d'impuretés ou d'un début d'hydratation. De son côté, le gypse a un spectre plus complexe,

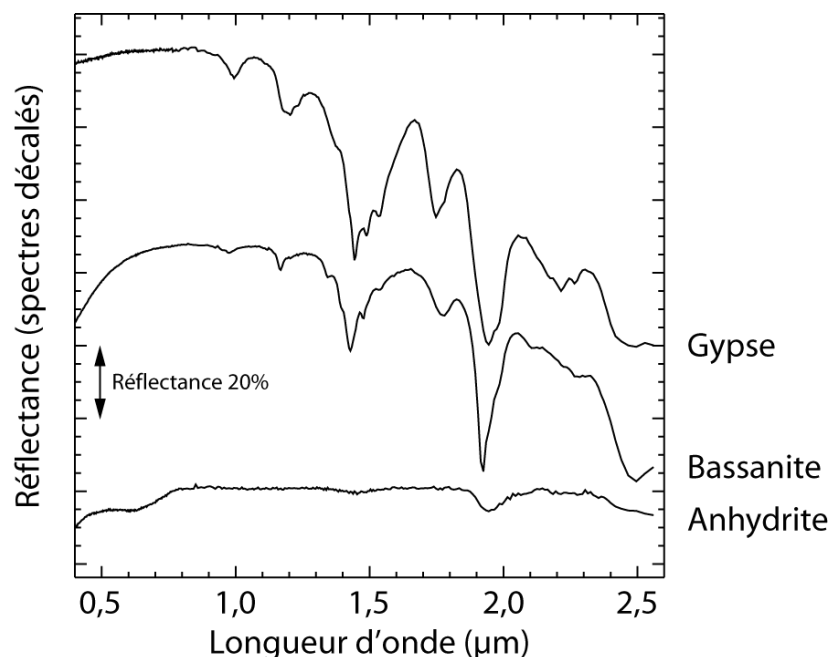


Figure A-11 – Spectres VNIR de sulfates de calcium. Source : librairie USGS (gypse HS333.3B, bassanite GDS145, anhydrite GDS42).

avec des bandes principales à 1,44, 1,94 et 2,45 μm et d'autres un peu moins prononcées à 0,99, 1,20, 1,75 et 2,21 μm . Ces bandes, si elles sont présentes, sont autant de critères permettant d'identifier formellement le gypse, notamment vis-à-vis d'autres espèces de sulfates. Cependant, *Massé et al.* [2010] ont montré que le chevauchement des bandes principales du gypse avec celles de la glace d'eau pouvaient être un obstacle à sa détection dans les images hyperspectrales orbitales. Enfin, le spectre de la bassanite est proche de celui du gypse, mais le décalage en longueurs d'onde de plusieurs bandes, ainsi que l'absence de l'absorption complexe à 2,21 μm permettent de la distinguer sans ambiguïté.

A.4.2. Sulfates de magnésium

A.4.2.1. Généralités

Les sulfates de magnésium ont pour formule générale $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Leur degré d'hydratation est plus variable que les sulfates de calcium, la valeur de n pouvant aller de 1 (kiesérite) à 11 (méridianiite). Cette dernière espèce tire son nom de la région martienne de Meridiani Planum, site d'atterrissage du rover Opportunity, mais a été mise en évidence dans les régions polaires et circumpolaires terrestres [*Peterson et al.*, 2007]. Stable uniquement en-dessous de 2°C, elle serait la forme prédominante du sulfate de magnésium dans les glaces martiennes actuelles ou dans d'hypothétiques saumures. Dans Meridiani Planum, où il n'y a plus de glace aujourd'hui, le minéral doit s'être déshydraté au fil du temps pour donner de l'epsomite, de l'hexahydrate et finalement de la kiesérite [*Arvidson et al.*, 2005].

La forme anhydre du sulfate de magnésium (MgSO_4) est très rare à l'état naturel en raison de sa forte affinité avec l'eau et n'est généralement pas traitée comme un minéral à part entière. Elle est en revanche utilisée industriellement pour ses propriétés asséchantes.

A.4.2.2. Conditions de formation

Les sulfates de magnésium peuvent précipiter par évaporation de solutions salines : eaux de mer, lacs salés, sources... Ils apparaissent aussi dans les mines ou les grottes où ils résultent entre autres de l'altération de roches magnésiennes contenant des sulfures. Après leur formation, des processus d'hydratation/déshydratation peuvent provoquer le passage d'une forme à une autre (de la kiesérite à l'epsomite par exemple). La méridianiite n'est stable qu'à basse température (< 2°C).

A.4.2.3. Identification en spectrométrie VNIR

Comme les autres minéraux hydratés, les sulfates de magnésium montrent des bandes d'absorption liées au groupe hydroxyle OH et à la molécule H_2O , à ~1,4 et ~1,9 μm (Fig. A-12). Ils peuvent ensuite être identifiés en tant que sulfates par la présence d'une bande à ~2,4 μm due aux liaisons S-O du groupe SO_4 [*Cloutis et al.*, 2006]. La kiesérite se démarque par des bandes d'hydratation larges et décalées vers les plus grandes longueurs d'onde (centrées à ~1,6 et ~2,1 μm). L'epsomite produit également des bandes larges mais positionnées à 1,46 et 1,94 μm , auxquelles s'ajoutent deux absorptions moins importantes à 0,98 et 1,20 μm . L'hexahydrate présente des bandes plus étroites à 1,44 et 1,94 μm . L'hexahydrate

et dans une moindre mesure l'epsomite sont donc difficiles à identifier de manière définitive lorsqu'il s'agit d'observations orbitales où les mélanges à l'échelle sous-pixel avec d'autres types de sulfates sont probables.

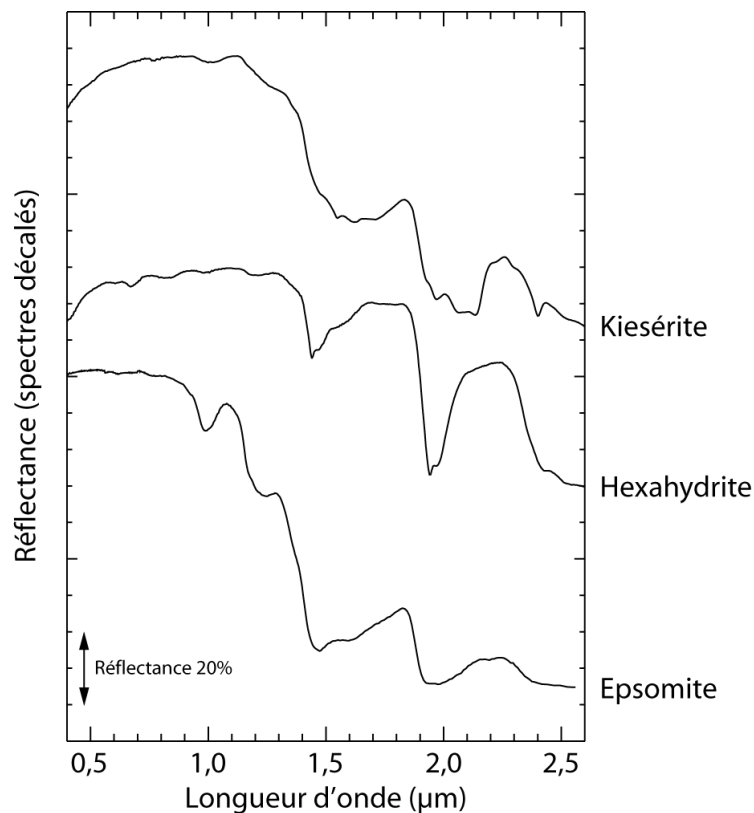


Figure A-12 – Spectres VNIR de sulfates de magnésium. Sources : bibliothèques CRISM (kiesérite F1CC15, hexahydrate LASF57A) et USGS (epsomite GDS149).

A.4.3. Sulfates de fer

A.4.3.1. Généralités

Les sulfates de fer sont basés sur le groupe SO_4 associé à du fer, mais leurs compositions sont beaucoup plus diverses que celles des sulfates de calcium ou de magnésium. Ici, ce n'est pas seulement le degré d'hydratation qui varie, mais aussi l'état d'oxydation du fer. Les formules structurales vont ainsi du très simple (la szomolnokite : $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) au très complexe (la copiapite : $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot 20\text{H}_2\text{O}$). Un autre cas particulier est celui de la jarosite, qui se distingue des autres sulfates de fer par l'incorporation d'un cation potassium, sodium, ou plus exceptionnellement hydronium. Sa formule structurale s'écrit donc $(\text{K},\text{Na},\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

A.4.3.2. Conditions de formation

Le contexte le plus fréquent dans lequel se forment les sulfates de fer est celui de dépôts riches en sulfures de fer (pyrite, pyrrhotite ; cf. § A.3.2.) exposés aux conditions de surface ou de proche-surface. Cette exposition est dans bien des cas facilitée ou accélérée par l'activité minière, qui s'explique par la richesse en métaux de ces dépôts. La mise en solution

et l'oxydation des sulfures produisent de l'acide sulfurique et donc des eaux au pH très bas (on parle de drainage minier acide, ou DMA ; Fig. A-14). Des précipitations ont ensuite lieu, dans lesquelles le fer et le soufre se réassocient en sulfates.

Comme l'eau est un élément prépondérant dans ces processus, les espèces peu hydratées telles que la szomolnokite ou la rozénite sont rares (elles peuvent toutefois apparaître tardivement par déshydratation). La schwertmannite, en revanche, se forme couramment dans les eaux de drainage acides (Fig. A-15), à un pH compris entre 3 et 4,5. La copiapite et la coquimbite coprécipitent au sein de fins dépôts évaporitiques blanchâtres. Quant à la jarosite, elle précipite à partir de solutions dont le pH est compris entre 1 et 4 [Bigham *et al.*, 1996]. On la trouve ainsi fréquemment dans ou autour des mines, mais aussi dans divers autres environnements de proche-surface et de basse température : sols acides, cavernes, etc. [Brophy et Sheridan, 1965]. Il existe par ailleurs des jarosites dites hydrothermales se formant dans des milieux de haute température [Desborough *et al.*, 2010]. L'hydronium-jarosite se retrouve dans les mêmes environnements que la jarosite alcaline, mais elle est beaucoup moins répandue dans la nature [Brophy et Sheridan, 1965 ; Ripmeester *et al.*, 1986]. Cette rareté est vraisemblablement due à l'omniprésence des ions alcalins dans les eaux de surface et de proche-surface, qui favorise l'apparition des variétés potassique et sodique, ainsi qu'à la plus grande stabilité thermodynamique de ces dernières. La formation de l'hydronium-jarosite semble donc requérir une oxydation rapide de sulfures suivie d'une neutralisation rapide des eaux résultantes (par exemple par des roches carbonatées), de manière à ce que la jarosite précipite avant que les alcalins des roches environnantes n'aient été mis en solution [Brophy et Sheridan, 1965].

A.4.3.3. Identification en spectrométrie VNIR

Les sulfates de fer peuvent être distingués spectralement des autres espèces de sulfates par l'existence d'une bande d'absorption liée au fer, plus ou moins prononcée, et dont la position exacte varie entre 0,78 μm (coquimbite) et 1,0 μm (rozénite). Prudence toutefois, cette bande n'est pas absolument « diagnostique » des sulfates de fer : on la retrouve en effet dans les spectres des oxydes de fer comme la goethite ou l'hématite (voir section suivante).

Les bandes d'hydratation à $\sim 1,45$ et $\sim 1,94$ μm sont présentes la plupart du temps (sauf pour la jarosite), mais leur profondeur et leur position exacte varie d'une espèce à l'autre (Fig. A-13). C'est aussi le cas de la bande à $\sim 2,4$ μm (liaisons S-O), quasi-absente dans le spectre de la schwertmannite mais très marquée dans celui de la rozénite. La coquimbite et la copiapite peuvent être identifiées par la forme particulière de leur spectre entre 1,4 et 1,9 μm . La szomolnokite présente une bande caractéristique à 2,09 μm . La jarosite, enfin, se distingue par une absorption à 1,85 μm et un doublet à 2,21-2,27 μm (qui se modifie légèrement selon qu'il s'agisse d'une jarosite potassique, sodique ou hydronium). Ses bandes d'absorption sont aussi plus étroites que pour les autres sulfates de fer.

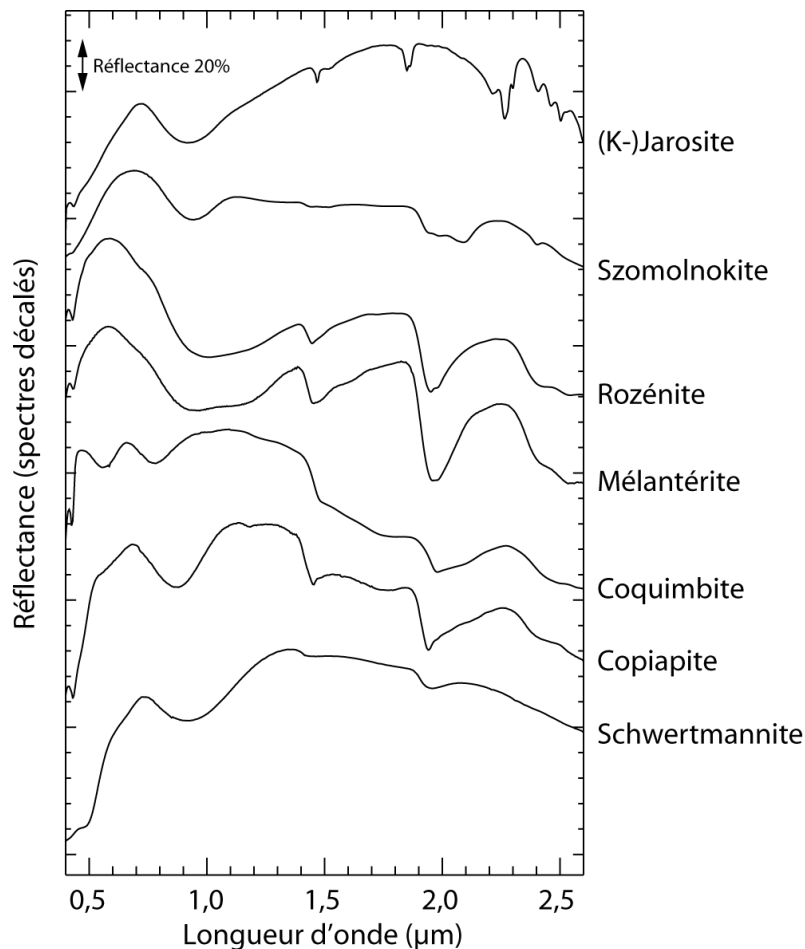


Figure A-13 – Spectres VNIR de sulfates de fer. Source : librairie CRISM (jarosite potassique BKR1JB406A, szomolnokite BKR1JB622A, rozénite BKR1JB626B, mélantérite LASF44A, coquimbite BKR1JB621A, schwertmannite BKR1JB130A, copiapite F1CC13A).

A.5. Oxydes et (oxy)hydroxydes

A.5.1. Oxydes et (oxy)hydroxydes de fer

A.5.1.1. Généralités

Comme leur nom l'indique, les oxydes et (oxy)hydroxydes de fer sont constitués de fer oxydé, hydroxylé, voire hydraté. Dans la plupart des cas, il s'agit de fer ferrique (Fe^{3+}), bien que la wüstite et la magnétite contiennent du fer ferreux (Fe^{2+}). Pour une composition donnée, il peut exister plusieurs variétés polymorphes, par exemple : la goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$, la lépidocrocite $\gamma\text{-FeO(OH)}$ et la feroxyhyte $\delta\text{-FeO(OH)}$. La ferrihydrite est l'espèce hydratée, sa formule s'écrit : $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. À noter que la limonite, souvent citée, n'est pas un minéral à part entière, mais un mélange majoritairement composé de goethite et de lépidocrocite.



Figure A-14 – La rivière Río Tinto, en Espagne, en aval de la mine qui extrayait des sulfures pour en exploiter les métaux. La coloration rougeâtre de l'eau est due au fer transporté. Le pH est très bas (~3). Pour l'échelle, la rivière mesure une quinzaine de mètre de large à cet endroit.



Figure A-15 – Boue riche en schwertmannite, à proximité immédiate du Río Tinto. Le cache d'appareil photo donne l'échelle (au centre).

A.5.1.2. Conditions de formation

Les oxydes et (oxy)hydroxydes de fer se forment dans des environnements oxydants, en contact direct avec l'atmosphère ou avec dans des eaux en équilibre avec elle. Ils sont abondants dans les horizons supérieurs des profils d'altération (Fig. A-6) en raison de la faible mobilité du fer lors du lessivage. Ils sont également très communs dans les portions exposées des gisements métallifères (où ils forment ce que l'on appelle le « chapeau de fer ») ainsi que dans les dépôts hydrothermaux. Enfin, on les trouve aussi en grandes quantités dans les gisements de fer rubané, où leur présence est mise en relation avec l'oxydation de l'atmosphère terrestre au début du Protérozoïque [Klein, 2005].

A.5.1.3. Identification en spectrométrie VNIR

Les spectres des oxydes et (oxy)hydroxydes de fer se caractérisent principalement par une bande d'absorption liée au fer ferrique, centrée entre 0,88 μm (hématite) et 0,92 μm (goethite), voire 0,95 μm dans le cas de la lépidocrocite. L'autre signature de ces minéraux est la chute de réflectance dans le domaine visible (vers 0,55-0,70 μm), due au passage du transparent à l'opaque.

On peut remarquer que les variétés hydroxylées (goethite, akaganéite, lépidocrocite, feroxyhyte) ne produisent pas de bandes liées au groupe hydroxyle. Seule la ferrihydrite présente des bandes à 1,4 et 1,9 μm , dues à son état hydraté. Enfin, la magnétite produit un spectre quasi-plat, bien qu'en l'étirant suffisamment en réflectance une large mais faible bande liée au fer ferreux apparaisse autour de 1,1 μm .

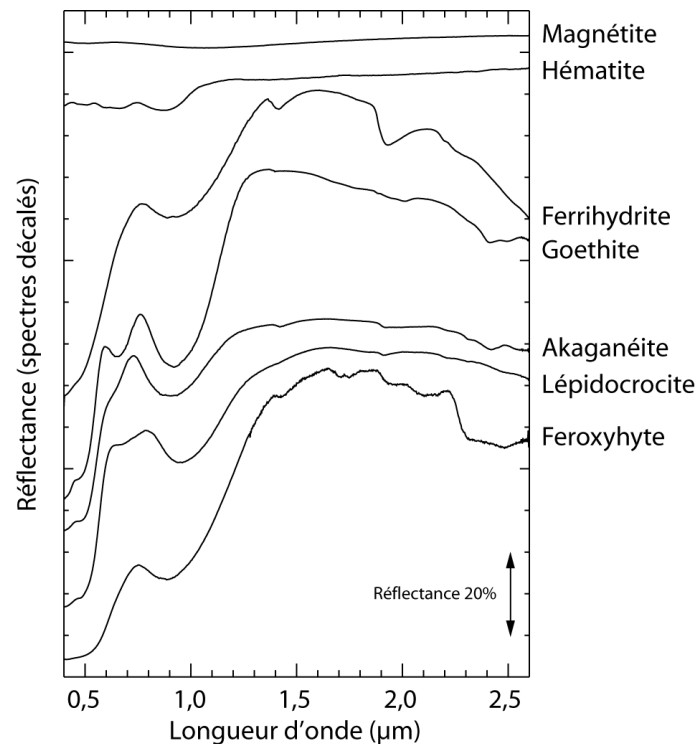


Figure A-16 – Spectres VNIR d'oxydes et (oxy)hydroxydes de fer. Source : librairie CRISM (magnétite LAMG21, hématite CAGR04, ferrihydrite BKR1JB499A, goethite C1092F54, akaganéite C1092F48, lépidocrocite 892F50, feroxyhyte C1092F52).

A.6. Carbonates

A.6.1. Carbonates de calcium

A.6.1.1. Généralités

Les carbonates de calcium sont formés par un anion CO_3^{2-} associé à un cation Ca^{2+} , ce qui donne comme formule structurale CaCO_3 . Deux minéraux ont cette composition : la calcite, qui cristallise dans le système rhomboédrique, et l'aragonite, du système orthorhombique. Il n'existe pas de carbonate de calcium hydraté ou hydroxylé.

A.6.1.2. Conditions de formation

La calcite est un minéral très commun sur Terre : on la retrouve dans pratiquement toutes les roches sédimentaires calcaires et dans les roches métamorphiques qui en dérivent (marbres), dans les filons hydrothermaux, dans les spéléothèmes et même dans certaines roches magmatiques comme les carbonatites. Elle est stable dans les conditions de proche-surface mais est vulnérable à la dissolution (Fig. A-17).

L'aragonite est produite en abondance par certains organismes invertébrés dont elle constitue la coquille. Métastable dans les conditions de proche-surface, elle tend à se transformer en calcite lors de la diagenèse. En revanche, elle est stable à haute pression et on la retrouve donc fréquemment dans les roches métamorphiques.

A.6.1.3. Identification en spectrométrie VNIR

Les deux bandes d'absorption principales des carbonates de calcium se situent à $\sim 3,4$ et $\sim 3,9$ μm (Fig. A-18). Or, dans cette gamme de longueurs d'onde, les spectromètres orbitaux ont un rapport signal sur bruit moins bon qu'en dessous de 3 μm [Jouglet *et al.*, 2007a] et la contribution thermique de la surface, qui cause une remontée progressive de la réflectance au-delà de 3 μm , complique encore la détection de ces deux bandes. De plus, Jouglet *et al.* [2007a] ont montré que la glace d'eau, qui présente une large bande d'absorption entre 3,0 et 3,4 μm , pouvait provoquer des faux positifs dans les recherches automatiques de carbonates basées sur la bande à 3,4 μm . Il est donc souvent plus aisé de se baser sur les bandes moins intenses situées dans la gamme 1-2,6 μm (à 2,34 et 2,53 μm pour la calcite), même si d'autres superpositions sont alors possibles, par exemple avec les bandes d'argiles.

A.6.2. Carbonates de magnésium

A.6.2.1. Généralités

Les carbonates de magnésium sont formés par un anion CO_3^{2-} associé à un cation Mg^{2+} , ce qui donne la formule structurale MgCO_3 , correspondant à la magnésite. Cependant, contrairement aux carbonates de calcium, de nombreuses variétés hydratées et/ou hydroxylées existent (et souvent coexistent au sein d'un même échantillon) : l'hydromagnésite $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, l'artinite $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la barringtonite $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la nesquéhonite $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la lansfordite $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, etc.



Figure A-17 – Les travertins de Pammukale, en Turquie, sont principalement constitués de carbonates de calcium, qui précipitent à partir d’eaux hydrothermales chargées en calcium et en dioxyde de carbone dissous [e.g., Dilsiz *et al.*, 2004]. Le cheminement en bois au premier plan (qui mesure environ un mètre de large) et les personnes visibles en contrebas donnent l’échelle.

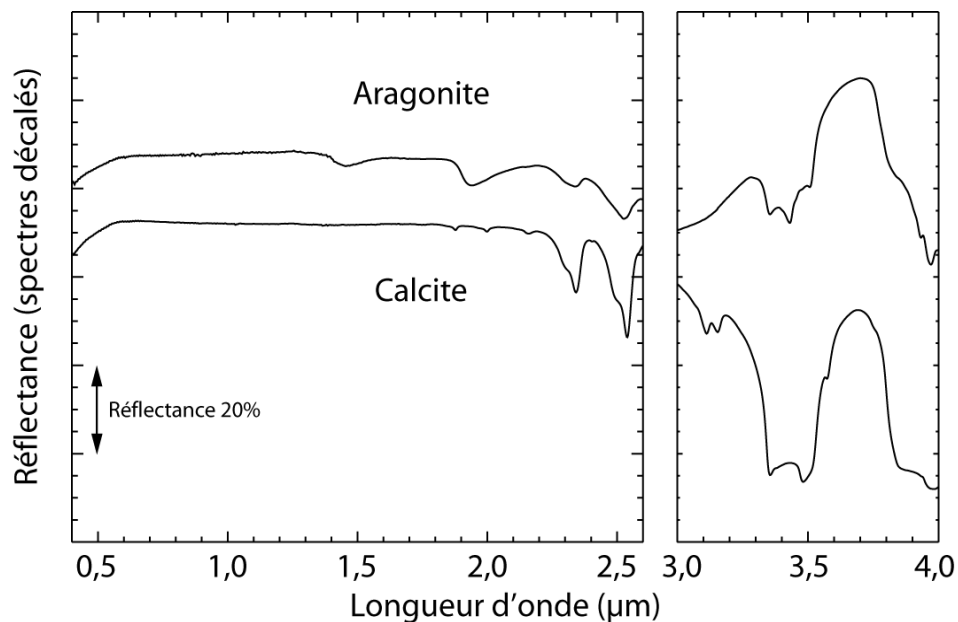


Figure A-18 – Spectres VNIR de carbonates de calcium. Source : librairie CRISM (aragonite LACB02B, calcite LACB12B).

A.6.2.2. Conditions de formation

En conditions naturelles, les carbonates de magnésium précipitent à partir de solutions au rapport Mg/Ca élevé. Ces solutions peuvent être issues du lessivage de roches riches en magnésium (roches mafiques ou ultramafiques, par exemple) [Giester *et al.*, 2000] ou par la précipitation préalable de carbonates de calcium, qui a pour effet de réduire la concentration de calcium dissous [Fischbeck et Muller, 1971].

Quelles que soient les conditions de température et de pression partielle de CO₂, la magnésite est le minéral le plus stable dans le système MgO-CO₂-H₂O [Zhang *et al.*, 2000]. Toutefois, à température ambiante et à pression partielle de CO₂ modérée (inférieure ou égale à 1 bar), c'est le plus souvent la nesquéhonite qui précipite, et non la magnésite, et ce pour des raisons de cinétique [Hänchen *et al.*, 2008]. De même, à température un peu plus élevée (supérieure à 40°C), c'est l'hydromagnésite qui apparaît préférentiellement. Ce n'est qu'à haute température (supérieure à 60-100°C, selon les auteurs) et à pression partielle de CO₂ élevée que la magnésite peut précipiter directement.

Ce phénomène – l'apparition initiale de phases thermodynamiquement instables – est assez commun : on le désigne sous le nom de règle d'Ostwald. Dans le cas des carbonates de magnésium, la précipitation préférentielle de composés hydratés peut être expliquée par le fait que les molécules d'eau, étant des dipôles, forment une barrière autour des cations Mg²⁺ et sont ainsi aisément incorporées dans la structure du carbonate [Hänchen *et al.*, 2008].

Bien que les conditions naturelles favorisent la formation de nesquéhonite, celle-ci est moins courante dans l'environnement que l'hydromagnésite. Ceci est dû au fait que la nesquéhonite est peu stable et qu'elle se transforme en hydromagnésite (*via* des phases intermédiaires) [Davies et Bubela, 1973]. Cette transformation, qui s'accompagne d'une perte d'eau, a été observée expérimentalement à des températures comprises entre 50 et 100°C, aussi bien pour des particules en suspension que pour des matériaux secs [Hänchen *et al.*, 2008 ; Davies et Bubela, 1973]. L'hydromagnésite peut ensuite se déstabiliser à son tour pour former de la magnésite et il n'y a alors plus du tout d'eau dans la structure du minéral. Les études de terrain et de laboratoire indiquent que la transformation de l'hydromagnésite en magnésite peut nécessiter plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines d'années [Zhang *et al.*, 2000].

A.6.2.3. Identification en spectrométrie VNIR

Comme dans le cas des carbonates de calcium, les bandes d'absorption principales de la magnésite se situent au-delà de 3 µm (à 3,32-3,46 et 3,81-3,96 µm). Cependant, dans les formes hydratées, ces bandes tendent à se réduire fortement. Déjà, l'hydromagnésite présente une bande à 3,28-3,42 µm bien moins profonde que son équivalent dans le spectre de la magnésite. Mais cette réduction est plus encore plus marquée dans le spectre de la nesquéhonite (Fig. A-19), dans lequel ne subsistent que deux faibles bandes à 3,80 et 3,94 µm. Les difficultés évoquées précédemment pour exploiter cette gamme de longueurs d'onde dans les données des spectromètres orbitaux sont donc encore accentuées ici.

Une autre difficulté dans l'identification des carbonates de magnésium par spectrométrie infrarouge tient au grand nombre de variétés hydratées sous lesquelles ils peuvent se présenter. Or, toutes les variétés ne sont pas incluses dans les bibliothèques spectrales, notamment car il est difficile d'obtenir des échantillons naturels purs (par exemple, l'échantillon de nesquéhonite utilisé pour acquérir le spectre de la [figure A-19](#) contient aussi de la giorgiosite, de la magnésite et de l'hydromagnésite). Ces mélanges peuvent causer de légers décalages dans les positions des absorptions, compliquant ainsi la comparaison des spectres.

Dans le domaine en-deçà de 2,6 μm , la magnésite se distingue aisément de la calcite par la présence d'une large bande autour de 1,1 μm . Cependant, cette bande – qui doit son existence aux petites quantités de $\text{Fe}^{2+}\text{CO}_3$ que contiennent très souvent les magnésites naturelles – ne doit pas être confondue avec celle que l'on trouve à la même position dans le spectre de l'olivine, dont la magnésite peut dériver par altération. Elle disparaît dans les spectres des formes hydratées. Enfin, on peut remarquer que l'identification formelle de la nesquéhonite dans cette gamme de longueurs d'onde est impossible sans l'appui d'autres données, car les seules absorptions observables sont dues au groupe hydroxyle et à la molécule d'eau (à $\sim 1,4$ et $\sim 1,9$ μm) et ne sont donc pas diagnostiques.

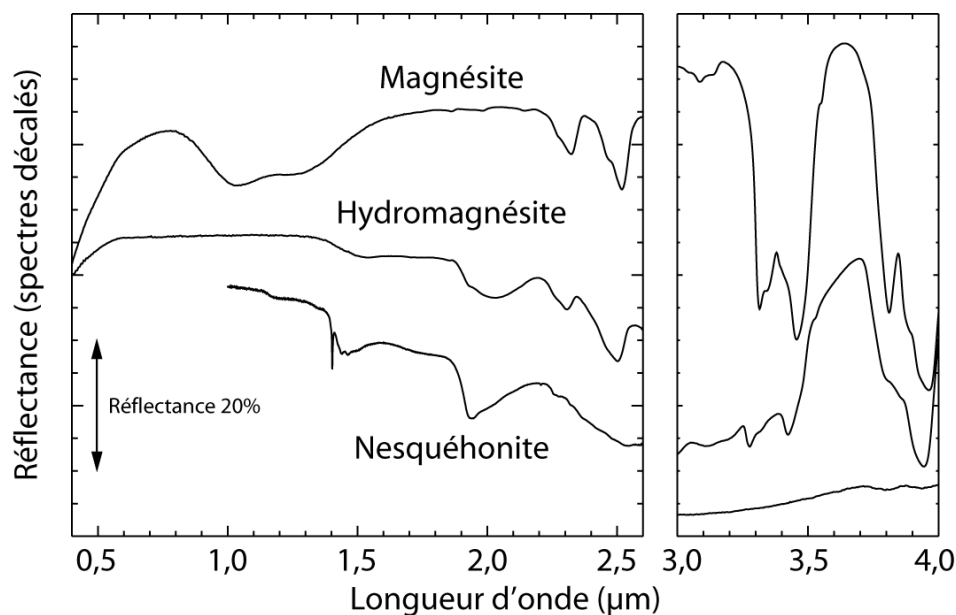


Figure A-19 – Spectres VNIR de carbonates de magnésium. Sources : bibliothèque CRISM (magnésite LACB03A, hydromagnésite LACB28A) ; échantillon naturel de carbonates de magnésium (nesquéhonite majoritaire, giorgiosite, magnésite, hydromagnésite), fourni par le Muséum National d'Histoire Naturelle [Dehouck *et al.*, 2012].

A.6.3. Carbonates de fer

A.6.3.1. Généralités

Il n'existe qu'une seule variété de carbonate de fer : la sidérite, aussi connue sous le nom de sidérose. Elle est formée par un anion CO_3^{2-} associé à un cation Fe^{2+} (fer ferreux), ce qui donne comme formule structurale FeCO_3 .

A.6.3.2. Conditions de formation

En comparaison avec les carbonates de calcium et de magnésium, la sidérite n'est pas très abondante sur Terre. On la trouve toutefois communément dans les minerais de fer sédimentaires – dont les fameux gisements de fer rubané précambriens [Klein, 2005] –, ainsi que dans certaines roches métamorphiques riches en fer, dans des veines hydrothermales et dans les carbonatites. Puisqu'elle renferme du fer ferreux, la sidérite requiert un environnement de formation réduit et, une fois apparue, elle est sensible à l'oxydation : en conditions de proche-surface actuelles, elle se transforme rapidement en limonite, un mélange d'oxyhydroxydes de fer (goethite et lépidocrocite).

A.6.3.3. Identification en spectrométrie VNIR

Le spectre de la sidérite montre une large et profonde absorption autour de 1,1 μm , caractéristique de l'ion Fe^{2+} (Fig. A-20). Les autres bandes notables sont situées à 2,32, 2,54, 3,36-3,50 et 4,00 μm , soit à des positions très proches de celles de la magnésite. Ainsi, pour différencier la sidérite de la magnésite par spectrométrie, seules l'intensité de la bande liée au Fe^{2+} et la pente du spectre dans cette même gamme de longueurs d'onde sont déterminantes (la sidérite produit une bande plus profonde et dont l'épaule gauche a une réflectance plus basse que celle de droite).

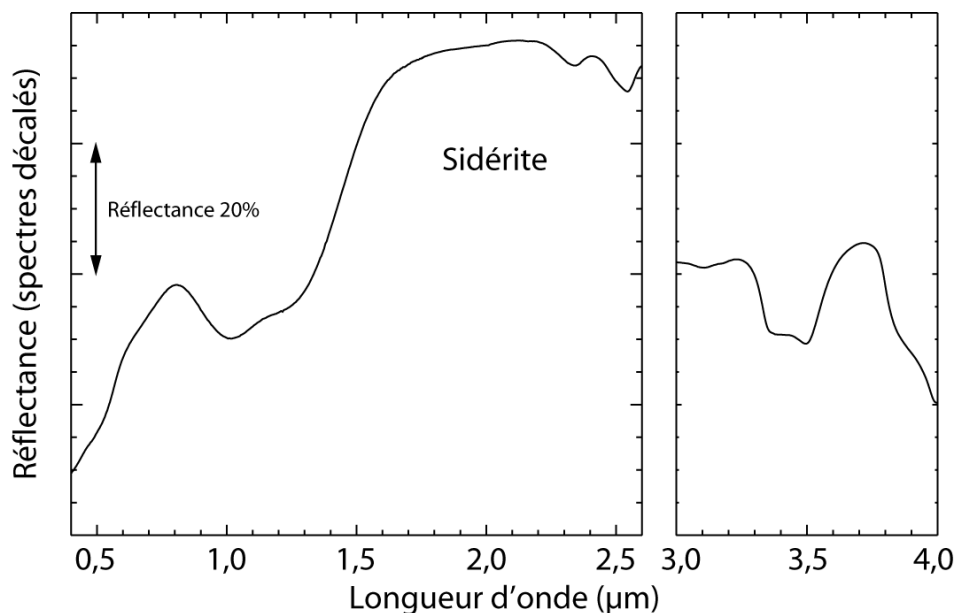


Figure A-20 – Spectre VNIR du carbonate de fer. Source : librairie CRISM (sidérite LACB08A).

A.6.4. Carbonates de composition intermédiaire

Comme évoqué précédemment, la magnésite et la sidérite forment une solution solide, ce qui signifie que la magnésite peut contenir du FeCO_3 et, inversement, que la sidérite peut contenir du MgCO_3 . Selon l'importance de cette substitution $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$, le spectre obtenu s'approchera plutôt de celui de l'un ou de l'autre pôle.

Il existe d'autres carbonates dont la composition est intermédiaire, comme la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ et l'ankérite $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$, qui forment également une solution solide. La dolomite est abondante sur Terre (elle vient juste après la calcite et l'aragonite) : elle est fréquente dans les roches sédimentaires – en particulier les dolomies, d'où leur nom – et les roches métamorphiques qui en dérivent, ainsi que dans les filons hydrothermaux.

En spectrométrie VNIR, la signature de la dolomite est très ressemblante à celle de la calcite : elle ne s'en distingue que par deux bandes un peu plus profondes à 1,86 et 1,98 μm . Quant à l'ankérite, elle produit la même bande à $\sim 1,1 \mu\text{m}$ (due au Fe^{2+}) que la sidérite et la magnésite mais se différencie par un spectre plat entre 1,8 et 2,6 μm .

A.7. Tableau des formules structurales

Ce tableau rassemble les formules structurales des minéraux cités précédemment, auxquelles s'ajoutent d'autres moins fréquents dans la littérature martienne mais qui peuvent tout de même être rencontrés. Le classement des minéraux ne suit pas l'ordre alphabétique, mais a été construit en fonction de la chimie (d'abord selon le cation principal, puis selon le degré d'hydratation).

Nom [abréviation ⁵]	Formule	
<i>Silicates</i>		
Olivines [Ol]	Forstérite [Fo]	Mg_2SiO_4
	Fayalite [Fa]	$\text{Fe}^{2+}_2\text{SiO}_4$
Orthopyroxènes [OPx]	Enstatite [En]	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$
	Ferrosilite [Fs]	$\text{Fe}^{2+}_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Clinopyroxènes [CPx]	Pigeonite [Pgt]	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$
	Diopside [Di]	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
	Augite [Aug]	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$
	Hédenbergite [Hd]	$\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$
Feldspaths plagioclases [Pl]	Anorthite [An]	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
	Albite [Ab]	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
	Labrador	$\text{Na}_{0,5-x}\text{Ca}_{0,5+x}\text{Al}_{1,5+x}\text{Si}_{2,5-x}\text{O}_8$ ($x = 0$ à $0,2$)
	Andésine	$\text{Na}_{0,7-x}\text{Ca}_{0,3+x}\text{Al}_{1,3+x}\text{Si}_{2,7-x}\text{O}_8$ ($x = 0$ à $0,2$)
Feldspaths potassiques [Kfs]	Microcline [Mc]	KAlSi_3O_8 (triclinique)
	Orthose [Or]	KAlSi_3O_8 (monoclinique)
	Sanidine [Sa]	$(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8$

⁵ D'après celles proposées par Kretz [1983] et étendues par Whitney et Evans [2010].

Nom [abréviation ⁵]		Formule
Amphiboles [Amp]	Cummingtonite [Cum]	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Actinolite [Act]	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Glaucophane [Gln]	$\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
<i>Phyllosilicates</i>		
Kaolinites	Kaolinite [Kln]	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Dickite [Dck]	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Nacrite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Hisingérite		$\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Serpentines [Srp]	Antigorite [Atg]	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Lizardite [Lz]	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Pyrophyllite [Prl]		$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Talc [Tlc]		$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Smectites [Sme]	Beidellite [Bei]	$(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na})_{0,3}\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Montmorillonite [Mnt]	$(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Nontronite	$(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na})_{0,3}\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Saponite [Sap]	$(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na})_{0,3}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Vermiculite [Vrm]	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Illite [Ilt]		$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Glauconite [Glt]		$(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Micas	Biotite [Bt]	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Si}_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$
	Phlogopite [Phl]	$\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$
	Muscovite [Ms]	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$
Chlorites [Chl]	Donbassite	$\text{Al}_{4,33}\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_8$
	Cookeite	$\text{LiAl}_4\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_8$
	Sudoite [Sud]	$\text{Mg}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_8$
	Pennantite	$\text{Mn}^{2+}_5\text{AlSi}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_8$
	Chamosite [Chm]	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_5\text{AlSi}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$
	Clinoclore [Clc]	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{AlSi}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_8$

Nom [abréviation ⁵]	Formule
<i>Soufre et sulfures</i>	
Soufre natif	S ₈
Pyrite [Py]	Fe ²⁺ S ₂
Chalcopyrite [Ccp]	CuFe ²⁺ S ₂
Pyrrhotite [Po]	Fe ²⁺ _{1-x} S (x = 0 à 0,17)
<i>Sulfates</i>	
Anhydrite [Anh]	CaSO ₄
Bassanite	2CaSO ₄ ·H ₂ O
Gypse [Gp]	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Kiesérite	MgSO ₄ ·H ₂ O
Starkeyite	MgSO ₄ ·4H ₂ O
Hexahydrate	MgSO ₄ ·6H ₂ O
Epsomite (ou epsomite)	MgSO ₄ ·7H ₂ O
Meridianiite	MgSO ₄ ·11H ₂ O
Szomolnokite	Fe ²⁺ SO ₄ ·H ₂ O
Rozénite	Fe ²⁺ SO ₄ ·4H ₂ O
Mélanterite	Fe ²⁺ SO ₄ ·7H ₂ O
Romérite	Fe ²⁺ Fe ³⁺ (SO ₄) ₄ ·14H ₂ O
Copiapite	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O
Ferricopiapite	Fe ³⁺ _{2/3} Fe ³⁺ ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O
Coquimbite	Fe ³⁺ ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O
Fibroferrite	Fe ³⁺ (SO ₄)(OH)·5H ₂ O
Schwertmannite	Fe ³⁺ ₁₆ O ₁₆ (SO ₄) ₂ (OH) ₁₂ ·nH ₂ O (n ~10-12)
Jarosite [Jrs]	(K,Na,H ₃ O)Fe ³⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Rhomboclase	H ₅ Fe ³⁺ O ₂ (SO ₄) ₂ ·2H ₂ O
Alunite [Alu]	(K,Na)Al ³⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
<i>Oxydes et (oxy)hydroxydes</i>	
Brucite [Brc]	Mg(OH) ₂
Wüstite [Wus]	Fe ²⁺ O

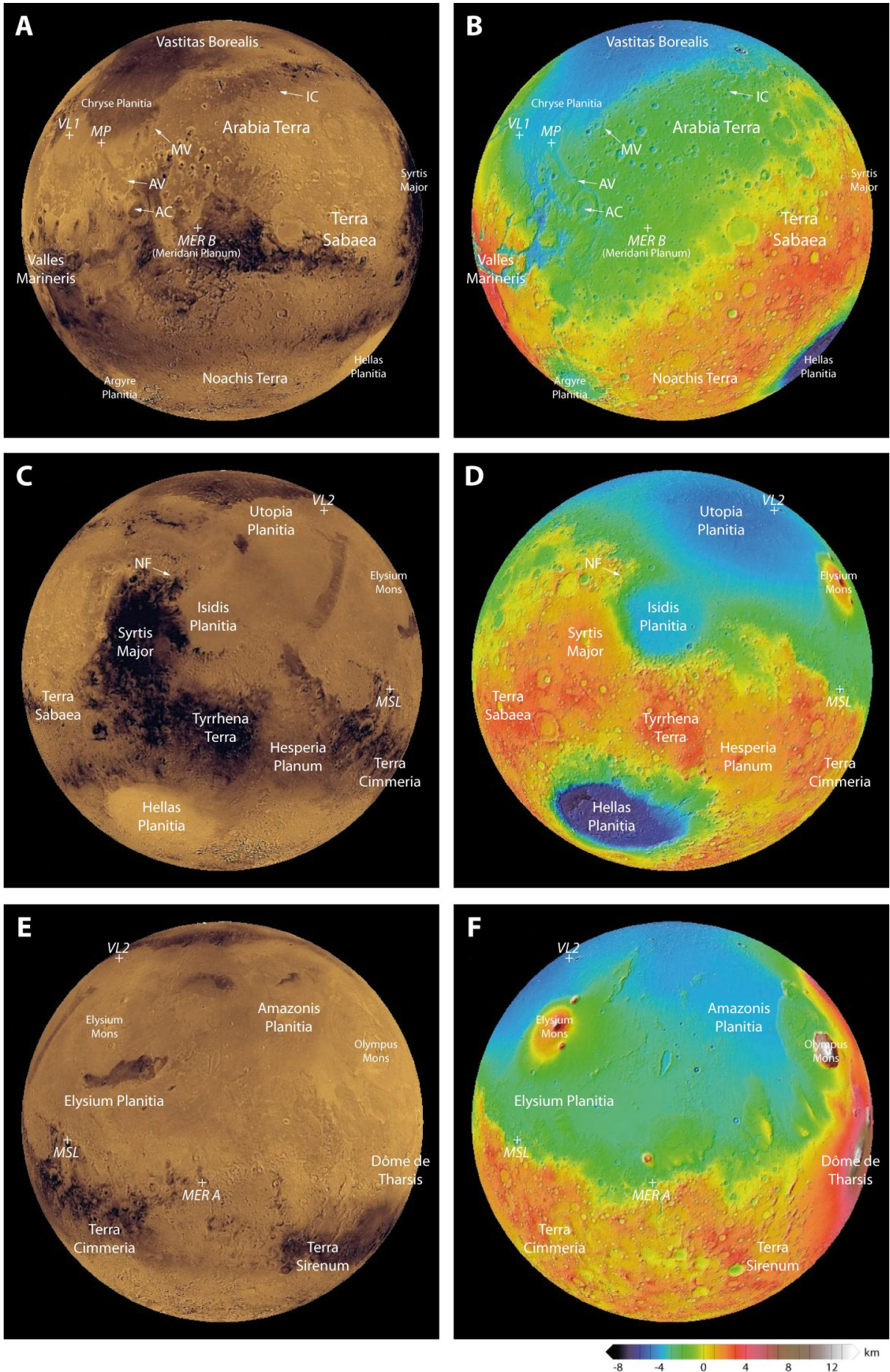
Nom [abréviation ⁵]	Formule
Magnétite [Mag]	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$
Ilménite [Ilm]	$\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$
Hématite [Hem]	$\alpha\text{-Fe}^{3+}_2\text{O}_3$
Maghémite [Mgh]	$\gamma\text{-Fe}^{3+}_2\text{O}_3$
Ferrihydrite	$5\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Goethite [Gth]	$\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$
Akaganéite	$\beta\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH},\text{Cl})$
Lépidocrocite	$\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$
Feroxyhyte	$\delta\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$
Gibbsite [Gbs]	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Diaspore [Dsp]	$\text{AlO}(\text{OH})$
Boémite [Bhm]	$\text{AlO}(\text{OH})$
<i>Carbonates</i>	
Calcite [Cal]	CaCO_3 (hexagonal)
Aragonite [Arg]	CaCO_3 (orthorhombique)
Magnésite [Mgs]	MgCO_3
Hydromagnésite	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Dypingite	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Giorgiosite	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{-}6\text{H}_2\text{O}$ (?)
Artinite	$\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Barringtonite	$\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Nesquehonite	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Lansfordite	$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Sidérite (ou sidérose) [Sd]	$\text{Fe}^{2+}\text{CO}_3$
Dolomite [Dol]	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Ankérite [Ank]	$\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn}^{2+})(\text{CO}_3)_2$
Huntite	$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$
Brugnatellite	$\text{Mg}_6\text{Fe}^{3+}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Shortite	$\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$

Nom [abréviation ⁵]		Formule
<i>Autres minéraux</i>		
Opale [Opl]		$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Prehnite [Prh]		$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Zéolites	Analcime [Anl]	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Natrolite [Ntr]	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Apatite [Ap]		$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$
Chlorures	Halite [Hl]	NaCl
	Sylvite [Syl]	KCl

Annexe B

Mars : repères spatiaux et temporels

Les pages suivantes ont pour objectif de fournir au lecteur des repères de géographie, de géologie et de chronologie martiennes. Les principales régions citées tout au long du manuscrit sont situées sur une série de cartes de la surface et leur âge indiqué sur une carte géologique simplifiée.



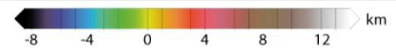
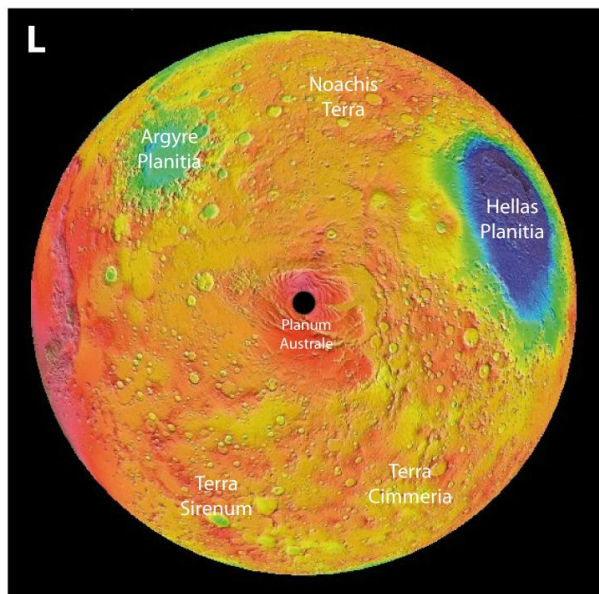
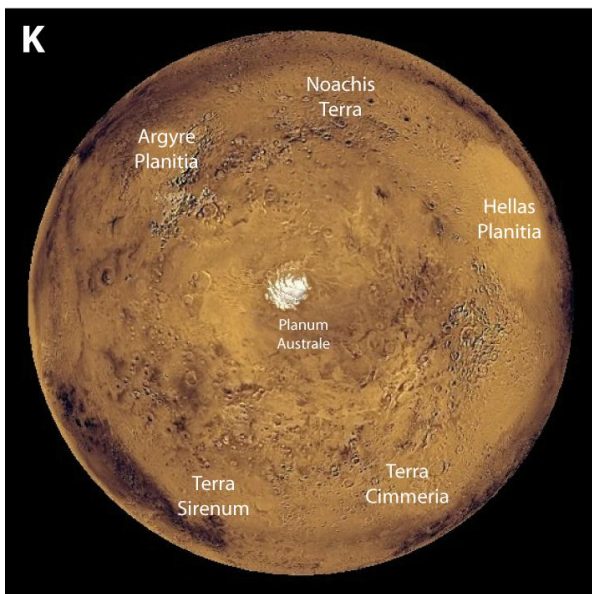
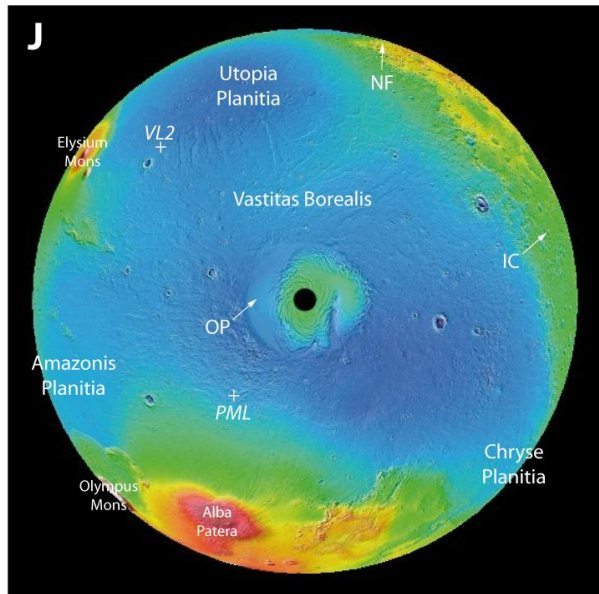
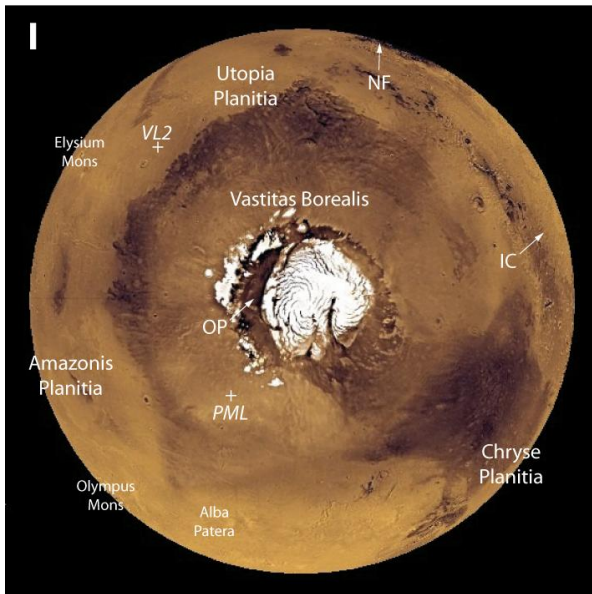
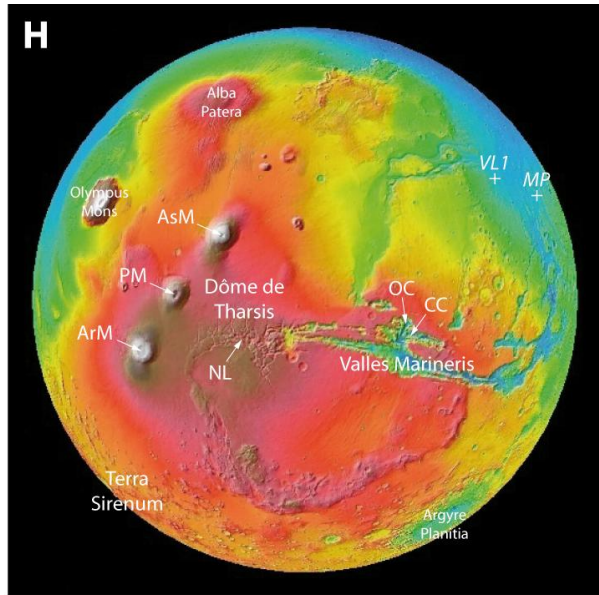
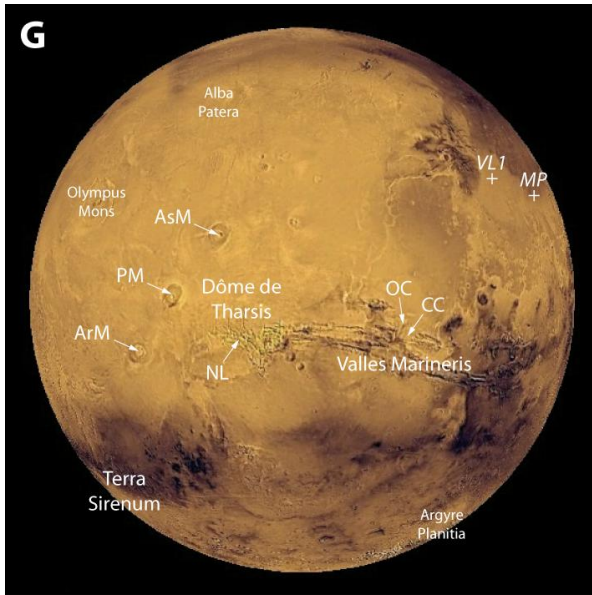


Figure B-1 (pages précédentes) – Repères de géographie martienne. À gauche : images couleur provenant de la mission Viking. À droite : cartes topographiques établies par l'instrument Mola de la mission Mars Global Surveyor (l'échelle d'altitude est indiquée en bas à droite). **A et B** : vue équatoriale centrée sur le méridien d'origine. **C et D** : vue centrée à 90°E. **E et F** : vue centrée à 180°E. **G et H** : vue centrée à 270°E. **I et J** : vue centrée sur le pôle nord. **K et L** : vue centrée sur le pôle sud. Les cartes topographiques, et en particulier les deux vues polaires, mettent en évidence la dichotomie martienne, c'est-à-dire la différence d'altitude très marquée entre l'hémisphère nord et l'hémisphère sud. AC : Aram Chaos ; ArM : Arsia Mons ; AsM : Ascraeus Mons ; AV : Ares Vallis ; CC : Candor Chasma ; MV : Mawrth Vallis ; NF : Nili Fossae ; NL : Noctis Labyrinthus ; OC : Ophir Chasma ; OP : Olympia Planum ; PM : Pavonis Mons. Les sites d'atterrissage sont indiqués par les croix. MER A : Mars Exploration Rover A (Spirit) ; MER B : Mars Exploration Rover B (Opportunity) ; MP : Mars Pathfinder ; MSL : Mars Science Laboratory (rover Curiosity) ; PML : Phoenix Mars Lander ; VL1 : Viking Lander 1 ; VL2 : Viking Lander 2.

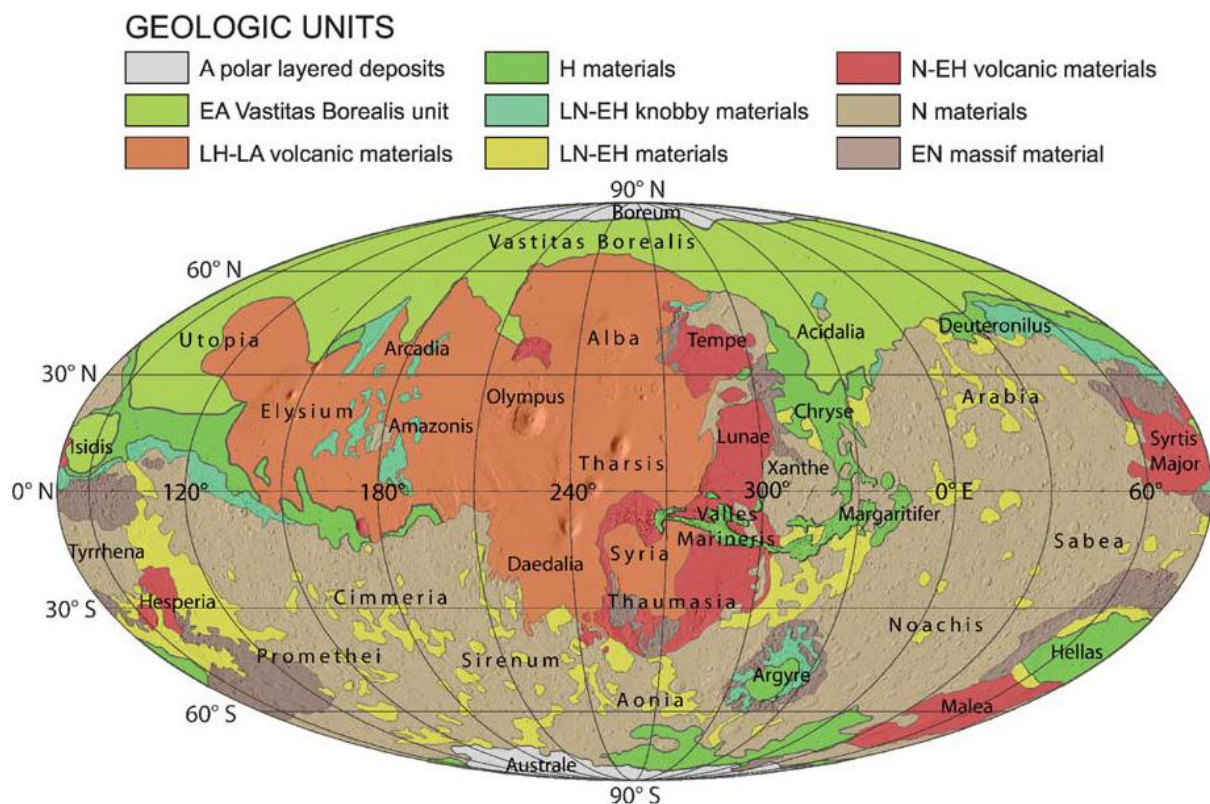


Figure B-2 – Carte géologique simplifiée de Mars. N : Noachien ; H : Hespérien ; A : Amazonien ; E : Early (inférieur) ; L : Late (supérieur). Projection de Mollweide, centrée à 260°E. Sur Mars, 1° de latitude correspond à 59 km. Source : Nimmo et Tanaka [2005].

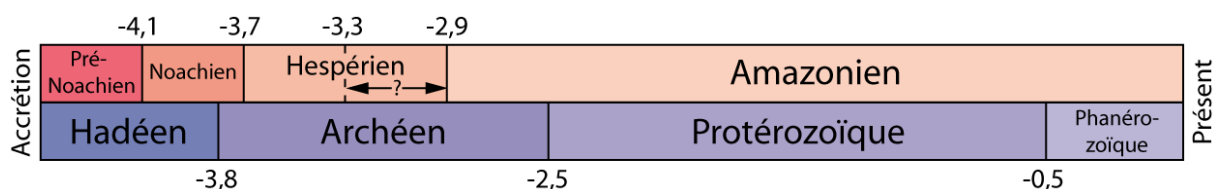


Figure B-3 – Échelle des temps géologiques de Mars (en haut), comparée à celle de la Terre (en bas). Les âges sont donnés en milliards d'années. La double flèche indique l'incertitude concernant la position exacte de la limite Hespérien-Amazonien. Divisions et âges d'après Hartmann et Neukum [2001] et Carr et Head [2010].

Annexe C

Publications

Sont reportées dans les pages suivantes quatre publications (dont deux en tant que premier auteur) associées aux travaux présentés dans ce manuscrit :

- DEHOUCK, E., V. CHEVRIER, A. GAUDIN, N. MANGOLD, P. E. MATHE et P. ROCHETTE, **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., N. MANGOLD, S. LE MOUELIC, V. ANSAN et F. POULET, **2010**. Ismenius Cavus, Mars: A deep paleolake with phyllosilicate deposits. *Planetary and Space Science*, 58, 941-946.
- GAUDIN, A., E. DEHOUCK et N. MANGOLD, **2011**. Evidence for weathering on early Mars from a comparison with terrestrial weathering profiles. *Icarus*, 216, 257-268.
- MANGOLD, N., J. CARTER, F. POULET, E. DEHOUCK, V. ANSAN et D. LOIZEAU, **2012**. Late Hesperian aqueous alteration at Majuro crater, Mars. *Planetary and Space Science*, 72, 18-30.

Evaluating the role of sulfide-weathering in the formation of sulfates or carbonates on Mars

E. Dehouck^{a,*}, V. Chevrier^b, A. Gaudin^a, N. Mangold^a, P.-E. Mathé^c, P. Rochette^c

^a Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes, CNRS/Université de Nantes, UMR 6112, 44322 Nantes, France

^b Arkansas Center for Space and Planetary Sciences, MUSE 202, University of Arkansas, Fayetteville, AR 72701, USA

^c Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'Environnement, Europôle de l'Arbois, 13545 Aix-en-Provence, France

Received 28 June 2011; accepted in revised form 27 April 2012

Abstract

Orbital and landed missions to Mars have revealed complex sulfate- and Fe-oxide-bearing mineralogical assemblages, which have been interpreted as the result of a late planet-wide acidic period due to large SO₂ emissions. However, this global scenario does not explain the recent discovery of Hesperian and Noachian-aged carbonates in several regions, because they should have been dissolved by the acidic conditions, nor the restriction of sulfate occurrences in preferential regions. Here we present the results of a 4-year-long experimental study designed to test the impact of Fe-sulfides (pyrrhotite Fe_{0.9}S) on the weathering of basaltic silicates (olivine, clino- and orthopyroxene) under an early-Martian-like, CO₂-rich atmosphere. Our weathered silicate/sulfide mixtures showed complex parageneses containing elemental sulfur, hydrated sulfates (gypsum, hexahydrite, jarosite) and Fe-(oxy)hydroxides. Olivine-only samples produced nesquehonite, an Mg-carbonate precursor of hydromagnesite and magnesite. These secondary phases are similar to those observed in the Martian sulfate- and carbonate-bearing deposits. Therefore, we propose a geochemical model in which, on the one hand, Martian sulfates mainly formed from weathering of sulfide-enriched basalts producing locally acidic environments and, on the other hand, carbonates were preserved and could even have formed in regions initially devoid of sulfides, thereby resolving the apparent paradox arising from the possible coeval formation of the two types of minerals. These results raise doubts on the need for a global acidic event to produce the sulfate-bearing assemblages, suggest that regional sequestration of sulfate deposits is due to regional differences in sulfide content of the bedrock, and pave the way for reevaluating the likelihood that early sediments preserved biosignatures from the earliest times.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. INTRODUCTION

During the last eight years, spaceborne imaging spectrometers have permitted the discovery of hydrated sulfates in different regions of Mars, including Valles Marineris and Terra Meridiani (Bibring et al., 2005; Gendrin et al., 2005; Langevin et al., 2005; Mangold et al., 2008; Massé et al., 2008; Murchie et al., 2009; Roach et al., 2010). In this last region, the Opportunity rover has carried out a detailed

field study with direct rock analyses (Christensen et al., 2004; Clark et al., 2005; Grotzinger et al., 2005). Due to the observed enrichment in sulfate minerals – including Ca-, Mg-sulfates and jarosite (Christensen et al., 2004; Klingelhöfer et al., 2004; McLennan et al., 2005) – the superficial rock units were informally named “Burns formation” to honor Roger Burns, who predicted that ferric sulfates should occur on Mars (Burns, 1987). However, the model suggested by Burns, which involved the weathering of Fe-sulfides (Burns, 1987; Burns and Fisher, 1990a,b), has subsequently been very little explored as a formation process for the Meridiani paragenesis (Zolotov and Shock, 2005). Instead, interpretations have included: precipitation of dissolved salts in evaporating water (Squyres et al.,

* Corresponding author. Tel.: +33 2 51 12 53 36; fax: +33 2 51 12 52 68.

E-mail address: erwin.dehouck@univ-nantes.fr (E. Dehouck).

2004), acid-fog alteration (Tosca et al., 2004; Berger et al., 2009), impact surge (Knauth et al., 2005), volcanism (McCollom and Hynek, 2005), or ice sheet sublimation residue (Niles and Michalski, 2009). However, although these models can explain some characteristics of the sediments, they lack experimental verifications and/or do not explain how to maintain the low pH required for the precipitation of jarosite.

Imaging spectrometers have also been used to look for carbonate rocks, which would be expected if an interaction between a CO₂-rich atmosphere and surface water reservoirs had occurred during the early history of Mars. Although orbital data have not shown any evidence of large-scale carbonate-rich units (Bibring et al., 2005), several Mg-carbonate-bearing outcrops have been discovered in the Nili Fossae region (Ehlmann et al., 2008). More recently, other occurrences of carbonates have been reported in several places, including the landing sites of the Spirit rover (Morris et al., 2010) and the Phoenix lander (Boynton et al., 2009) and central peaks of several craters (Michalski and Niles, 2010; Wray et al., 2011).

The chemical contexts required for the formation of Fe-sulfates and carbonates are clearly incompatible, because acidic conditions in which Fe-sulfates are formed preclude the formation or the preservation of carbonates. Yet, carbonates in Nili Fossae probably formed during Late Noachian or Early Hesperian (Ehlmann et al., 2008; Bishop et al., 2011), a period proposed to be dominated by volcanic-driven, acidic climate conditions (Bibring et al., 2006), which should have inhibited such formation of carbonates (Fairen et al., 2004; Halevy et al., 2007). Some studies suggest that these carbonates could be the result of hydrothermal processes unrepresentative of global conditions (e.g., Brown et al., 2010); in this case, however, their preservation after emplacement in multiple locations still indicates that acidic weathering has not affected the whole planet (Ehlmann et al., 2008). In this study, we explore the hypothesis that the distribution of sulfates and carbonates has been driven by local and/or regional processes rather than global ones, as suggested by the original model of Burns. To this purpose, we have developed an experimental study designed to test the role of Fe-sulfides in the formation of sulfates or carbonates through weathering of basaltic bedrock on Mars.

2. BACKGROUND: SULFUR ON MARS AND ON EARTH

Nearly all Martian data sets – including analyses of SNC (shergottites–nakhlites–chassignites) meteorites, orbital and in situ analyses of soils and rocks, and geochemical models – indicate that the bulk composition of Mars is enriched in sulfur compared to Earth (see the review of King and McLennan (2010)). Thus, the sulfur cycle is a key to understand the past environmental conditions of the surface of Mars. In particular, the sulfate-rich deposits first discovered through orbital data represent a unique opportunity to study the consequences of the enrichment in sulfur of the Martian crust.

Extraction of significant amounts of sulfur from the mantle by hot, Fe-rich, komatiite-like magmas is expected on ancient Mars, based on experimental data and thermochemical calculations (Burns and Fisher, 1990b; Gaillard and Scaillet, 2009; Righter et al., 2009). This led several authors to propose that the Martian sulfate-bearing deposits have been formed by acidic, SO₂-driven weathering of basaltic primary rocks (Tosca et al., 2004; Golden et al., 2005; McCollom and Hynek, 2005; Bibring et al., 2006). This process would have been triggered by large volcanic emissions and would have been the dominant alteration process during a whole era, named “Theikian” by Bibring et al. (2006).

However, the balance between the oxidized (SO₂) and reduced (H₂S/sulfides) forms of magmatic S is still not clearly established for Martian magmas due to uncertainties about some key parameters like composition, pressure, temperature, oxygen fugacity and water content (Carroll and Rutherford, 1985; Gaillard and Scaillet, 2009). Some clues are given by the study of the SNC meteorites, which have up to ~0.2 wt.% of S (Meyer, 2008). In particular, the sulfide-bearing mineralogical assemblages (Rochette et al., 2001; Weiss et al., 2002; Lorand et al., 2005) and the low values of oxygen fugacity (Herd et al., 2002; Peslier et al., 2010) found in these rocks suggest that SO₂-dominated magmas must have been rare on Mars (de Moor et al., 2011). It has also been proposed that monoclinic pyrrhotite (Fe_{1-x}S; x = 0–0.2) could be an important magnetic mineral of the Martian crust and could explain the magnetic features observed in the Martian southern hemisphere (Rochette et al., 2001, 2003). Therefore, it seems plausible that sulfides (along with H₂S) could be in fact the dominant form in which sulfur have reached the surface or near-surface of Mars.

On Earth, due to the lower sulfur content of the mantle and to the different conditions in which magmas form and evolve, sulfur-rich igneous rocks are not common. Hence, it is difficult to make direct analogies with Mars. However, some Fe-sulfide-rich deposits of hydrothermal origin do exist. These deposits are well studied because they contain economically interesting metals (Ni, Cu, Zn, etc.). They are known to be easily oxidized and to generate acidity as soon as they are exposed to near-surface conditions during mining or excavation (e.g., Nordstrom and Alpers, 1999; Moncur et al., 2009). The secondary minerals produced by sulfide-derived, acidic waters are also well studied and mainly consist of various sulfates and Fe-(oxy)hydroxides (e.g., Bladh, 1982; Nordstrom and Alpers, 1999). Some examples of these deposits, like the Río Tinto basin in southwestern Spain, have been already proposed as terrestrial analogs for the Burns formation of Meridiani Planum (Fernandez-Remolar et al., 2005). Therefore, sulfide-weathering could be a relevant process to explain the “theikian” mineralogy of Mars, but it should be demonstrated first that similar reactions can happen under Martian conditions, i.e. with nearly no atmospheric O₂.

3. MATERIAL AND METHODS

3.1. Initial material

3.1.1. Description

We used as initial material several primary basaltic minerals previously observed on Mars (Chevrier and Mathé, 2007) and in SNC meteorites (Papike et al., 2009): olivine (two different ones, O11 and O12), clinopyroxene (CPx) and orthopyroxene (OPx). Both O11 and O12 were Mg-rich, with a composition of forsterite ~ 90 ($Fo_{\sim 90}$) verified by scanning electron microscopy (SEM). O11 was extracted from a dunite coming from Massif Central, France and contained $\sim 8\%$ of orthopyroxene, whereas O12 consisted of monocrystals coming from Pakistan and was nearly pure. CPx was diopside from Vesuvium, Italy, with a formula of $Ca_{0.9}Mg_{1.0}Fe_{0.1}(Si_{1.9}Al_{0.1})O_6$ determined by SEM. OPx was enstatite from Ronda, Spain, with a formula of $Ca_{0.1}Mg_{1.8}Fe_{0.3}Si_{1.9}O_6$, associated with minor amphibole ($\sim 5\%$). The precise chemical compositions are presented in Table 1.

For the Fe-sulfide, we chose natural hexagonal pyrrhotite (HPo) $Fe_{0.9}S$ from Ducktown Mine, Tennessee (Carpenter, 1974), which was already used for similar studies (Chevrier et al., 2004, 2006). Pyrrhotite is known to be abundant in some SNC meteorites (Rochette et al., 2001; Lorand et al., 2005) and is thought to exist in near-surface deposits on Mars (Burns and Fisher, 1990b; Rochette et al., 2003). It is also the most easily-oxidized sulfide in terrestrial conditions (Moncur et al., 2009), which could be an advantage to highlight slow weathering processes. Associated impurities with our pyrrhotite were: chalcopyrite ($\sim 2\%$), amphibole ($\sim 2\text{--}5\%$), mica ($\sim 2\%$) and talc ($\sim 1\%$). These impurities explain the presence of minor Si, Ca and Mg in the chemical analyses (Table 1).

Table 1
Chemistry of the natural mineral samples used as initial materials of the experiment. LOD, limit of detection; LOI, loss on ignition.

(wt.%)	O11	O12	CPx	OPx	HPo
SiO ₂	42.81	40.58	52.08	55.52	3.63
Al ₂ O ₃	0.41	<LOD	2.98	1.09	0.24
FeO	8.75	9.22	3.69	9.99	–
MnO	0.12	0.15	0.09	0.18	0.17
MgO	47.46	49.80	16.06	31.97	1.33
CaO	0.42	0.06	23.99	0.85	1.28
Na ₂ O	<LOD	<LOD	0.51	<LOD	0.01
K ₂ O	<LOD	<LOD	0.43	<LOD	0.06
TiO ₂	0.01	0.00	0.36	0.09	<LOD
P ₂ O ₅	<LOD	<LOD	<LOD	0.05	0.01
LOI	0.00	0.05	0.58	0.10	–
CO ₂	–	–	–	–	0.72
S	–	–	–	–	35.56
Fe	–	–	–	–	54.07
Ni	–	–	–	–	<LOD
Cu	–	–	–	–	0.83
Zn	–	–	–	–	0.16
Total	99.98	99.86	100.77	99.84	98.07

3.1.2. Preparation

All the minerals were manually ground in an agate mortar and sieved to a grain size below 63 μm . The powders were then washed using a dilute HCl solution. The silicate powders were also cleaned using the CBD (citrate–bicarbonate–dithionite) method, which ensures the removal of any Fe-(oxy)hydroxide possibly present in the initial material (Mehra and Jackson, 1960). The CBD method was not applied to the pyrrhotite powder, because it naturally contains some Fe^{3+} . The powders were finally rinsed with deionized water, centrifuged and dried at 50 °C.

Three grams samples were prepared as follows: two of each silicate alone (O11, O12, CPx and OPx) and two mixtures of each silicate – besides O12, due to limited quantity available – equally mixed with pyrrhotite (O11–HPo, CPx–HPo and OPx–HPo). This high proportion of sulfide (50 wt.%) was not intended to be realistic, but to enhance weathering processes and hence to facilitate the analysis of the secondary minerals, given the uncertainties about reaction rates in our CO₂-dominated atmospheres. The samples were finally laid out in small glass cups awaiting the start of the experiment.

3.2. Experimental procedures

Our experimental apparatus was similar to the one already used by Chevrier et al. (2004, 2006) and is described in Fig. 1. It consisted of two vacuum desiccators with gas entries/outlets, allowing pumping and exchange of the internal atmosphere. We used this to create in each desiccator a CO₂-dominated, humid atmosphere in which solid samples can be weathered without direct contact with the liquid body. Weathering thus needed the condensation of thin liquid films, resulting in low liquid-to-rock ratios. The different steps of the protocol are detailed in the following paragraph.

First, the bottom of the desiccators was filled with 1 L of deionized water for the first one and with 1 L of a solution containing $\sim 33\%$ of H₂O₂ for the second one. Then, the samples (silicates alone and silicate/sulfide mixtures) were placed above the liquid: a duplicate was put inside the H₂O₂-free desiccator and the other duplicate in the H₂O₂-bearing one (the suffix “H₂O” or “H₂O₂” was added to the name of each sample to distinguish the two duplicates). Finally, the desiccators were closed and their internal atmosphere was purged and replaced by gaseous CO₂. This step was done twice to obtain an initial atmosphere composed of $>99\%$ CO₂. The internal pressure was set slightly under the atmospheric pressure (0.8 bar) to ensure an efficient tightening of the desiccators’ seals and to prevent by this way any accidental opening. After these initial operations, the experimental apparatus was left at ambient temperature ($\sim 15\text{--}20$ °C), allowing evaporation of the liquid phase to reach H₂O or H₂O + H₂O₂ vapor saturation. The experiment lasted 4 years, from September 2005 to September 2009.

As the composition of the atmosphere is a key parameter controlling the reaction pathways, it was important to maintain it throughout the experiment. Two potential sources of contamination existed: (1) room air outside the apparatus and (2) gases dissolved in the water put at the

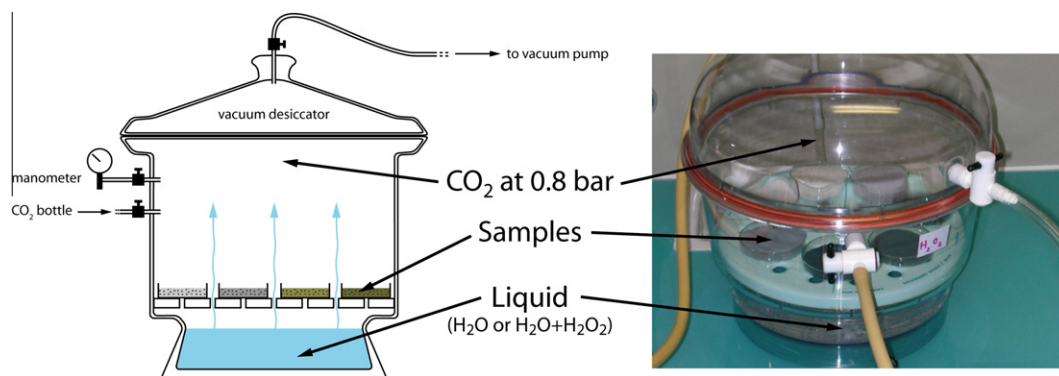


Fig. 1. Schematic diagram and photograph of one vacuum desiccator used in the experiment (for clarity, the arrangement of the access ports is slightly different in the diagram). The solid samples were placed in small glass cups on the white support in the middle and the liquid phase (H_2O alone or $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$) was put below. The access ports remained closed when not used. The desiccator is about 30 cm high and 25 cm in diameter; the internal volume is 15 L. The complete apparatus consisted of two desiccators (see text).

bottom of the desiccators. Concerning (1), although our equipment did not allow direct sampling of the atmosphere inside the desiccators, previous experiments using the same apparatus (Chevrier et al., 2004, 2006) have shown that vacuum desiccators were effectively airtight at a year scale. This was verified again here by checking at regular intervals the internal pressure of the desiccators using a manometer. Given the longer duration of this experiment, we also decided to exchange the internal atmosphere approximately every six months in order to anticipate any contamination. Concerning (2), Chevrier et al. (2004, 2006) have shown that O_2 initially dissolved in water was in almost negligible amount compared to the total mass of samples, particularly since initial pumping partially removes dissolved gases. Here, we did not open the desiccators during the whole experiment – no sampling was done – in order to prevent reequilibration of water with room air and any other perturbation.

At the end of the experiment, the desiccators were opened and all the samples were oven-dried during a whole night in order to completely stop the weathering reactions before the start of the analyses.

3.3. Experimental rationale

The observation of geomorphic features associated with flowing water (valley networks, outflow channels, deltas, terraces; e.g., Ori et al., 2000; Carr and Head, 2010) and the widespread detection of hydrated minerals (Bibring et al., 2006; Murchie et al., 2009) on Mars suggest the presence of a warmer and more humid atmosphere during the Noachian and Hesperian periods. If this early atmosphere was dominated by CO_2 as it is today, then the atmospheric pressure must have been higher to sustain liquid water (Pollack et al., 1987; Phillips et al., 2001). How high exactly the pressure was remains a subject of debate, as well as the need for other gases (SO_2 , CH_4 ; Halevy et al., 2007; Johnson et al., 2009) or other factors (impacts, volcanism; Carr and Head, 2010; and references therein). Here, we choose not to use SO_2 to avoid confusion in our results between sulfur coming from SO_2 and sulfur coming from sulfides.

The effect of this gas on weathering will be explored in another study currently in preparation. We did not use CH_4 for safety reasons. Near-ambient pressures are common in experimental simulations of Martian weathering processes (e.g., Bullock et al., 2004; Schröder et al., 2004). In our case, the use of vacuum desiccators has the advantage to allow a slightly lower, probably more realistic value for the atmospheric pressure.

The use of H_2O_2 is justified by its recent detection in the Martian atmosphere (Clancy et al., 2004), where it is produced by the photochemistry of H_2O (the reactions involved are detailed by Bates and Nicolet, 1950). This molecule is also thought to be responsible for the oxidizing properties of the regolith analyzed by the Viking landers (Bullock et al., 1994; Zent, 1998; Yen et al., 2000; Hurowitz et al., 2007; Navarro-Gonzalez et al., 2010). Due to the absence of an ozone layer on Mars, it could have been produced by the same reactions and in greater quantities in the past, if the early Martian atmosphere was indeed enriched in H_2O . Hence, H_2O_2 could have played a non-negligible role in the weathering processes. Even in favorable conditions, however, a volume mixing ratio of 33% H_2O_2 remains unrealistic (Liang et al., 2006): the goal here was mainly to highlight its effects. H_2O_2 is known to spontaneously disproportionate to H_2O and O_2 , but this process was limited in our experiment because it was conducted at low temperature and in the dark. Although some free O_2 probably formed by this way, we have considered that it was not an issue for the interpretation of our results given that the coexistence of the two species is inevitable in natural systems and that it does not affect the global redox state of the system. The initial amount of liquid H_2O_2 put in the desiccators ensured that H_2O_2 vapor remains available until the end of the experiment. The use of poorly- and highly-oxidizing atmospheres will allow to compare the efficiency of sulfide weathering in different possible past Martian conditions.

Though modeling a possible ancient Martian atmosphere enriched in CO_2 and H_2O , our experimental conditions (including temperature) were not chosen to exactly mimic the weathering on early Mars, what would be challenging given the lack of knowledge and consensus about

the environmental setting at this time. Instead, the aim was to highlight the role of several parameters (CO_2 -rich atmosphere, oxidant species, sulfide content) in the weathering reactions. These conditions also permit to increase reaction rates and hence to keep the timeframe of the experiment reasonable.

3.4. Analytical methods

Since all the minerals used in the experiment were of natural origin, ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) chemical analyses were ordered from the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux of the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (SARM-CRPG), Vandœuvre-lès-Nancy, France (Table 1).

The mineralogy of the samples was characterized before and after the experiment by X-ray diffraction (XRD) using a Panalytical[®] X'Pert Pro MPD diffractometer equipped with a cobalt source. Measurements were done at an intensity of 40 mA and a voltage of 40 kV between $2\theta = 4^\circ$ and 78° , with steps of 0.033° . The counting time per step was set at 3 s (total acquisition time: ~ 2 h), except for the three silicate/sulfide mixtures weathered in the H_2O_2 -free atmosphere, for which the counting time per step was set at 22 s (total acquisition time: ~ 14 h). Mineral phases were then identified using the EVA[®] software and the PDF 2 database provided by the International Centre for Diffraction Data (ICDD; <http://www.icdd.com/>). When needed, the weathered samples were gently re-ground in an agate mortar before being analyzed in order to suppress the fine crust formed by secondary phases and hence ensure homogenization (both in composition and grain size) and limit preferred orientations (Cullity, 1956).

XRD semi-quantitative analyses were achieved by the Reference Intensity Ratio (RIR) method (Hillier, 2000; and references therein) using the EVA software. This method is based on the measurement of intensities of the diffraction peaks above background combined with the use of ICDD quantitative coefficients taking into account the diffraction abilities of each mineral. The main limitations of this method come from preferred orientations of elongated crystals, presence of poorly-crystallized or amorphous phases and extinction effects (Cullity, 1956). Poorly-crystallized phases show patterns with broader peaks than well-crystallized ones and, as a consequence, they tend to be underestimated using the RIR method (because it is based on the intensity of the peaks and not their area). Despite the limitations mentioned, Hillier (2000) demonstrated that the RIR method can give accurate results. In favorable conditions, the errors are $\sim 10\%$ relative or better (Hillier, 2000; and references therein). However, given the complexity of our samples due to numerous phases (peaks overlapping) and to olivine and pyroxene minerals having solid solutions, precise RIR quantification presented here was achieved only on well-crystallized secondary minerals (namely, elemental sulfur and sulfates) and a higher relative error of 20% was used. Reference patterns are of importance to avoid further uncertainties, so we used only patterns labeled as calculated (from structure parameters) or as high/good quality in the database.

Near-infrared spectra of the samples were acquired using a Nicolet[®] 5700 Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) equipped with a white light source, a CaF_2 beam splitter and a DTGS detector. For each sample, a part of the powder was prepared to obtain a flat surface and placed inside the FTIR chamber which was then purged during two minutes with dry and CO_2 -free air. Spectra presented in this paper are the average of 200 measurements in the wavelength range of 1–5 μm with a resolution of 4 cm^{-1} . Background spectra were acquired using a Labsphere[®] Infragold reference. Spectra acquisition and background correction were done using the OMNIC[®] software and spectra analyses and comparisons were done using the ENVI[®] software.

Lastly, scanning electron microscopy (SEM) observations were performed at the Institut des Matériaux Jean Rouxel (Nantes, France) using a JEOL[®] 5800LV microscope coupled with an EDS analytical system. For each sample, a part of the powder was placed on a carbon tape and was carbon-coated before its introduction inside the instrument. Observations were made at a voltage of 15 or 20 kV.

4. RESULTS

4.1. Mineralogy of the weathered samples

Table 2 and Fig. 2 summarize initial and secondary phases detected by XRD in the silicate-only and silicate/sulfide samples at the end of the experiment. Table 2 introduces a distinction between minor, intermediate and major phases. Examples of diffraction patterns are shown in Fig. 3 and the complete series can be found in the electronic annex (Fig. S1).

4.1.1. Silicate-only samples

Olivine: The X-ray diffraction patterns of O11– H_2O , O11– H_2O_2 , O12– H_2O and O12– H_2O_2 (weathered) samples are very similar to those of unweathered O11 and O12 (Fig. 3 and S1), indicating very limited alteration both in the H_2O -bearing atmosphere and in the $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ -bearing one. The main peaks are attributed to initial minerals, forsterite and orthopyroxene. In addition to these ones, two small peaks are found at $2\theta = 15.8^\circ$ and 39.9° in O11– H_2O_2 , O12– H_2O and O12– H_2O_2 samples, revealing the presence of a newly formed Mg-bearing carbonate, nesquehonite $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The estimated quantity of nesquehonite in the three samples is low ($< 5\%$). Due to this limited quantity, nesquehonite was not found using SEM.

Clinopyroxene: All the diffraction peaks observed in the CPx– H_2O and CPx– H_2O_2 samples are attributed to initial diopside. No secondary phase was found either by SEM.

Orthopyroxene: All the diffraction peaks observed in the OPx– H_2O and OPx– H_2O_2 samples are attributed to initial enstatite and amphibole. No secondary phase was found either by SEM.

4.1.2. Silicate/sulfide mixtures

Olivine + pyrrhotite: XRD data of the O11–HPo– H_2O and O11–HPo– H_2O_2 (weathered) samples show an

Table 2

Summary of initial and secondary phases observed after 4 years of weathering, based on semi-quantitative XRD analyses (see Section 3.4). A distinction is made between minor (<5 vol %; “+”), intermediate (“++”) and major phases (>30 vol %; “+++”). Newly formed phases are indicated by an asterisk. Ol, olivine; CPx, diopside; OPx, enstatite; HPO, pyrrhotite; H₂O, atmosphere containing water vapor; H₂O₂, atmosphere containing water and hydrogen peroxide vapor.

Without sulfide	O11		O12		CPx		OPx	
	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂
Olivine	+++	+++	+++	+++				
Clinopyroxene					+++	+++		
Orthopyroxene	++	++					+++	+++
Amphibole							+	+
*Nesquehonite		+	+	+				
With sulfide	O11–HPO		O12–HPO ^a		CPx–HPO		OPx–HPO	
	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂
Olivine	+++	+++						
Clinopyroxene					+++	+++		
Orthopyroxene	+	+					+++	+++
Amphibole	+	+			++	++	+	+
Talc + mica	+				+		+	+
Pyrrhotite	+	+			+	+	++	+
*Elemental sulfur	++	++			++	++	++	++
*Gypsum	++	++			++	++	++	++
*Hexahydrate	++	++			+	+	+	+
*Jarosite					+	++		++
*Goethite	++	++			++	++	++	++
*Hematite		++						

^a It was not possible to prepare O12–HPO mixtures, as only a limited quantity of this olivine was available.

important mineralogical diversity. Initial forsterite and orthopyroxene are detected. Pyrrhotite is identified as well, but the estimated quantity is very low (<5 vol %) compared to its initial proportion (50 wt.%). A peak located at $2\theta = 11.0^\circ$ indicates the presence of minor talc in O11–HPO–H₂O sample, but this peak is absent in the O11–HPO–H₂O₂ sample. Two other peaks at $2\theta = 11.4^\circ$ and 12.2° indicate that amphibole survives in the two types of atmosphere. Chalcopyrite and mica, the two other impurities associated with initial pyrrhotite, are not detected anymore.

The secondary phases identified are elemental sulfur S⁰, hexahydrate MgSO₄·6H₂O, gypsum CaSO₄·2H₂O, and goethite Fe³⁺O(OH). Hematite Fe³⁺₂O₃ is also identified in the O11–HPO–H₂O₂ sample, on the basis of the peak at $2\theta = 28.1^\circ$.

SEM observations revealed the presence of partially dissolved olivine crystals (Fig. S2A), as well as remaining pyrrhotite. Hexahydrate was found as poorly-crystallized crystals forming columnar or “cauliflower-like” aggregates (Fig. S2B) and sometimes showed desiccation cracks probably due to the vacuum environment of the instrument. Gypsum crystals varied in size from several micrometers to several tens of micrometers.

Clinopyroxene + pyrrhotite: As the olivine/pyrrhotite mixtures, CPx–HPO–H₂O and CPx–HPO–H₂O₂ show diffraction peaks of various minerals, including the initial silicate (here diopside). Pyrrhotite and associated amphibole are detected in small quantities (<5 vol %). Talc is

again present in the H₂O-bearing atmosphere and absent in the H₂O + H₂O₂-bearing one. Mica is identified by a peak at $2\theta = 7.2^\circ$ in both atmospheres.

In addition to elemental sulfur, gypsum, hexahydrate and goethite, neoformed jarosite is identified in the two samples by the peaks at $2\theta = 17.4^\circ$, 20.2° , 28.3° , 30.2° and 30.7° . No hematite is identified here. Note that, contrary to olivine/pyrrhotite mixtures, hexahydrate is only minor here (Table 2).

SEM observations revealed the presence of automorph crystals of gypsum measuring several tens of micrometers in CPx–HPO–H₂O (Fig. 4A) but only several micrometers in CPx–HPO–H₂O₂. Jarosite was found in the form of hexagonal crystals measuring several micrometers, isolated or aggregated (Figs. 4B and S2C). Goethite appeared in small crystals (<0.5 μm) covering other minerals or aggregated into “balls” of several micrometers (Fig. 4C).

Orthopyroxene + pyrrhotite: The diffraction patterns of weathered orthopyroxene/pyrrhotite mixtures show peaks attributed to initial enstatite and amphibole. Pyrrhotite is detected in both atmospheres, but in greater quantity in the H₂O-bearing one (“intermediate” in Table 2) compared to the other silicate/sulfide mixtures. The peak attributed to talc at $2\theta = 11.0^\circ$ is identified in both atmospheres. The one attributed to mica at $2\theta = 7.2^\circ$ is present only in the OPx–HPO–H₂O sample.

Elemental sulfur, gypsum, hexahydrate and goethite are found in the two samples. In addition, OPx–HPO–H₂O₂ also contains a significant amount of jarosite (Table 2).

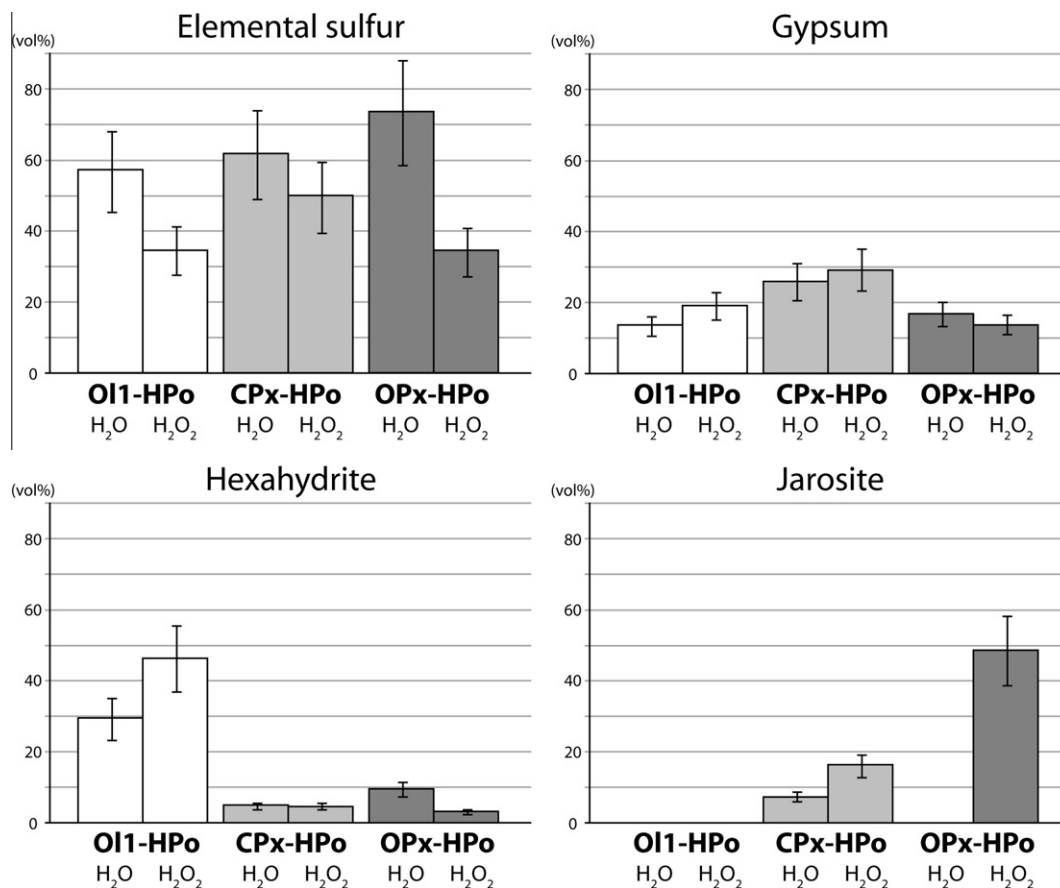


Fig. 2. Relative abundances of the sulfur-bearing secondary phases in weathered silicate/sulfide mixtures, derived from XRD data (see Section 3.4). Values are normalized to 100% for each sample. Error bars are 20% relative. Clear tendencies can be observed: relative to sulfates, elemental sulfur is always lower in samples weathered in the H₂O + H₂O₂-bearing atmosphere; hexahydrite is predominant in olivine/pyrrhotite mixtures but minor in pyroxene/pyrrhotite mixtures; gypsum does not present such discrepancy, but is slightly higher in the clinopyroxene/pyrrhotite mixtures; jarosite is only present in pyroxene/pyrrhotite mixtures. Goethite and hematite are not included because the RIR method tends to underestimate their abundances due to their broad diffraction peaks.

Again, contrary to olivine/pyrrhotite mixtures, hexahydrite is only minor here.

SEM observations revealed the presence of automorph crystals of gypsum measuring several tens of micrometers (Fig. S2D). Unaltered enstatite, amphibole and pyrrhotite were also found, especially in the OPx-HPo-H₂O sample.

4.1.3. Synthesis

Despite the 4-year duration of the experiment, the samples without sulfide underwent only minor alteration. Both pyroxenes, in particular, appear unaffected in the XRD data. The only secondary phase found is the Mg-carbonate nesquehonite $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, detected in small quantities (<5 vol %) in three olivine samples.

In contrast, mixtures with pyrrhotite show extensive weathering: all samples produced several secondary phases, including elemental sulfur, hydrated sulfates and Fe-(oxy)hydroxides. No carbonate was formed here. Elemental sulfur S⁰ appeared in all samples, as did gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and hexahydrite $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The quantity of this last mineral is strongly correlated with the chemistry of the initial silicate: it is only minor in the pyroxene sam-

ples, but is observed in larger quantities in the olivine samples (Table 2 and Fig. 2), which have the higher Mg content (Table 1). Although less obvious, gypsum is slightly more abundant in the clinopyroxene samples (Fig. 2), which have the higher Ca content (Table 1). Jarosite $(\text{K}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O})^+ \text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ is observed in three samples of pyroxene but not in any samples of olivine. Goethite $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ is present in all samples and hematite $\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$ in only one (OI1-HPo-H₂O₂).

A plot of the relative abundances of the sulfur-bearing secondary phases (Fig. 2) shows that for each type of silicate/sulfide mixture, elemental sulfur is always lower relative to sulfates in the H₂O + H₂O₂-bearing atmosphere than in the H₂O-bearing one. The H₂O + H₂O₂-bearing atmosphere favors the formation of sulfates at the expense of elemental sulfur.

Pyrrhotite is identified in all the weathered mixtures, but the final amounts are very low (typically <5 vol %) compared to the initial ones. The only exception is the OPx-HPo-H₂O sample, where ~20 vol % of pyrrhotite was remaining at the end of the experiment. The reason for this difference is not fully understood, but it could

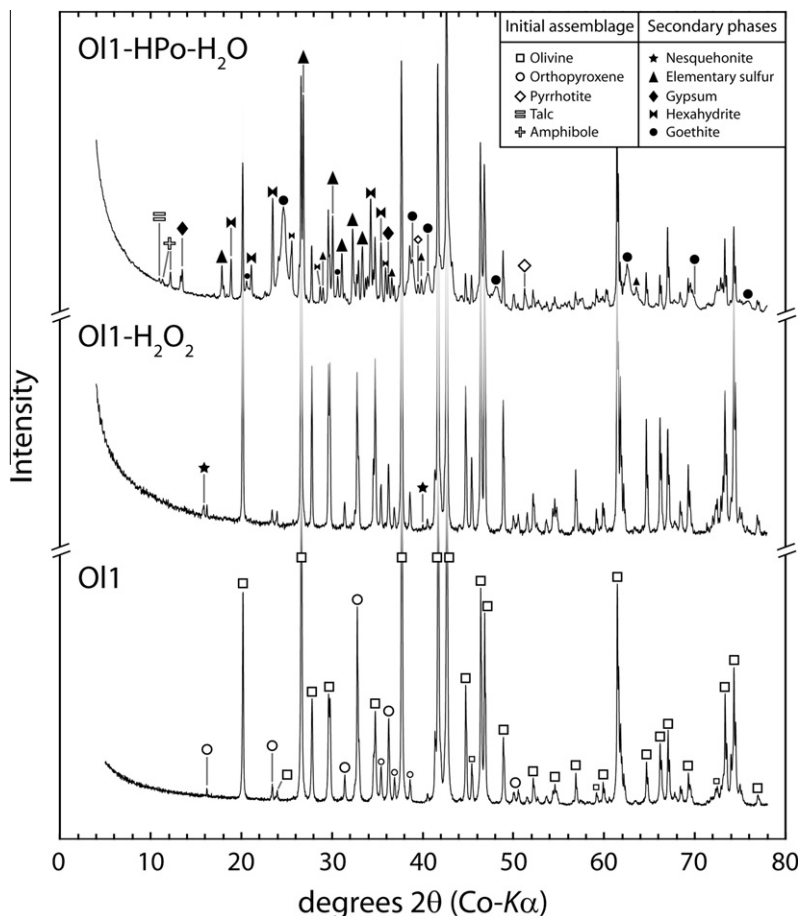


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of OI1–HPo–H₂O (top) and OI1–H₂O₂ (middle) samples. OI1 before weathering is shown for comparison (bottom). Empty and filled symbols indicate initial and secondary minerals, respectively.

be explained by a difference in grain size due to manual grinding.

Finally, it's worth reminding that XRD is mainly focused on the detection of crystallized phases. Amorphous phases like silica or glass produce a very broad “hump” instead of multiple, well-defined peaks (Cullity, 1956) and thus are more difficult to detect, especially in complex assemblages like those studied here. As a result, small abundances of amorphous phases cannot be entirely ruled out by this method, as discussed below. However, in most cases, the secondary phases were sufficiently abundant and well-crystallized to be easily recognized by scanning electron microscopy (SEM; Figs. 4 and S2).

4.2. Near-infrared spectroscopy

In order to make comparisons with the observations made on Mars, we acquired infrared reflectance spectra of both our initial and final samples (Fig. 5).

4.2.1. Silicate-only samples

Olivine: The spectrum of unweathered OI1 sample (Fig. 5A) shows the typical absorption band of Mg-rich olivine centered at 1.04 μm . A broad, shallow band cen-

tered near 1.9 μm also appears and is attributed to orthopyroxene. Spectra of OI1–H₂O and OI1–H₂O₂ (weathered) samples show the same spectral features (Fig. 5B). The only differences observed are a small absorption at 1.91 μm (more pronounced in OI1–H₂O₂) and another one at 2.31 μm (only in OI1–H₂O).

In the range 3.7–4.1 μm , where no absorption feature is observed for OI1 and OI1–H₂O, two bands located at 3.82 and 3.99 μm appear in the spectrum of OI1–H₂O₂ (Fig. 5C). These bands are due to the presence of bicarbonate groups in the mineral structure (Calvin et al., 1994) and can thus be attributed to the neoformed nesquehonite. This is confirmed by the comparison with a natural, nesquehonite-rich sample of Mg-carbonate (Fig. 5C). The two bands are also identified in OI2–H₂O and OI2–H₂O₂ samples.

Clinopyroxene: The spectrum of unweathered CPx sample shows the typical absorption bands of clinopyroxene at 1.04 and 2.3 μm (Fig. 5A). A very subtle hydration band is also observed at 1.91 μm . Spectra of CPx–H₂O and CPx–H₂O₂ samples are nearly identical to the one of the unweathered sample, except that the 1.91- μm band is slightly more pronounced (Fig. 5B).

Orthopyroxene: The spectrum of unweathered OPx sample shows the typical absorption bands of orthopyroxene at

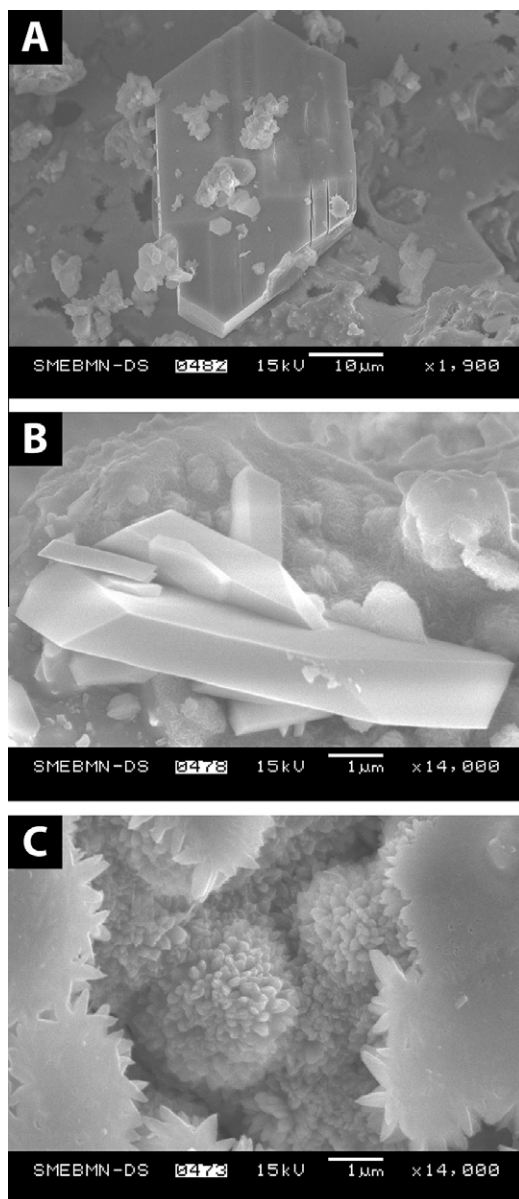


Fig. 4. Scanning electron microscope (SEM) images of secondary gypsum (A), jarosite (B) and goethite (C) produced during weathering in the CPx-HPo-H₂O sample.

0.9 and 1.85 μm (Fig. 5A). The spectrum of OPx-H₂O₂ shows no difference compared to the unweathered OPx, whereas a small absorption band at 2.31 μm is observed in the spectrum of OPx-H₂O (Fig. 5B).

4.2.2. Silicates/sulfide mixtures

Olivine + pyrrhotite: Pyrrhotite shows no absorption band in the range 1.0–2.5 μm (Fig. 5D) but its reflectance is low. As a result, the spectral signature of olivine is strongly attenuated in the unweathered O11-HPo sample. However, the 1.04- μm band of olivine remains clearly visible.

The spectra of O11-HPo-H₂O and O11-HPo-H₂O₂ (weathered) samples are very different from the unweath-

ered one (Fig. 5E). The 1.04- μm band of olivine has shifted to shorter wavelengths, matching the signature of goethite (Fig. 5F). Moreover, several new bands appear at 1.45, 1.94 and 2.4 μm . Both the 1.45- and 1.94- μm bands are due to H₂O molecules, whereas the 2.4- μm band is due to S–O chemical bonds, i.e. to SO₄ groups (Cloutis et al., 2006). The new bands can thus be attributed to the hydrated sulfates detected by XRD (Fig. 5F). The greater band depths for the sample weathered in the H₂O + H₂O₂-bearing atmosphere are consistent with the higher quantities of sulfates determined by XRD.

Clinopyroxene + pyrrhotite: As for olivine, the spectral signature of diopside is attenuated by the mixture with pyrrhotite in the unweathered sample (Fig. 5D). The 1.04- μm band is still clearly visible, while the 2.3- μm one has become subtle.

In the spectra of weathered samples, the 1.04- μm band has shifted to shorter wavelengths, again matching the signature of goethite (Fig. 5F). New bands appear at the same position than previously (1.45, 1.94 and 2.4 μm), again indicating the presence of hydrated sulfates. In addition, the spectrum of CPx-HPo-H₂O₂ sample shows a small absorption located at 2.27 μm , which can be attributed to jarosite (Fig. 5F; Cloutis et al., 2006).

Orthopyroxene + pyrrhotite: Despite the attenuation caused by pyrrhotite, the two typical bands of enstatite at 0.9 and 1.85 μm are still clearly visible in the unweathered OPx-HPo sample (Fig. 5D).

For the weathered samples, it is difficult to know if the center of the 0.9 μm band has shifted or not, since it is located outside the wavelength range of the FTIR both in initial orthopyroxene and in neoformed goethite. However, the band appears to be broader in the weathered samples compared with the unweathered one and is thus more compatible with goethite (Fig. 5F).

The spectrum of the OPx-HPo-H₂O sample presents no detectable 1.45- μm band and the bands at 1.94 and 2.4 μm are quite subtle (Fig. 5E). This is consistent with the limited alteration of this sample noticed in the XRD data. In contrast, the spectrum of the OPx-HPo-H₂O₂ sample shows clear absorption bands at 1.45, 1.94 and 2.4 μm . Finally, the broad 1.85- μm band of enstatite has become very shallow in both weathered samples.

4.2.3. Synthesis

As expected, spectra of the samples without sulfide are very similar before and after weathering (Fig. 5A and B). However, for the three samples where nesquehonite is detected by XRD, small absorption bands appear in the corresponding spectra at \sim 1.9 and \sim 3.8–3.9 μm (Fig. 5B), consistent with H₂O molecules and bicarbonate groups (Calvin et al., 1994) in the mineral structure, respectively. Comparison with a nesquehonite-rich natural sample also gives a good agreement (Fig. 5C). Mg-carbonates spectra usually display narrow bands at \sim 2.3 and \sim 2.5 μm , but these bands are smaller than those beyond 3 μm , thus making them invisible given the proportion considered here. Nevertheless, a very subtle absorption band appeared at 2.3 μm on the spectra of O11-H₂O and OPx-H₂O samples that could be explained by carbonates. Alternatively, given

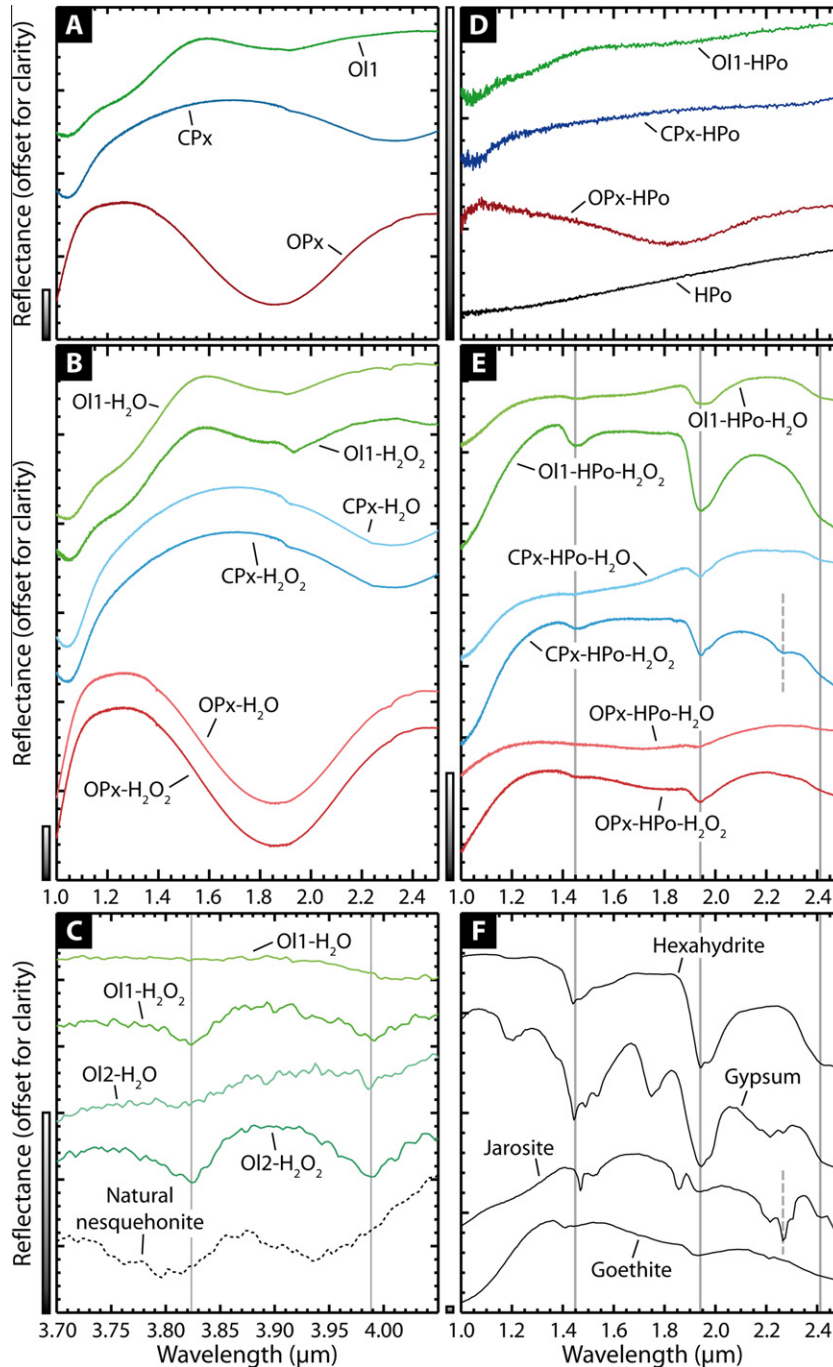


Fig. 5. Infrared spectra of initial and final samples of the experiment. Vertical bars are 3% reflectance. (A) Silicate-only samples before weathering. (B) Silicate-only samples after weathering. (C) Spectra of olivine samples in the 4- μm region, displaying Mg-carbonate-related absorption bands (not detected in OI1-H₂O). A natural sample of nesquehonite shows a similar pattern with a slight shift in wavelength likely due to the presence of other species of Mg-carbonate (detected by XRD). (D) Silicate/sulfide mixtures before weathering and of pyrrhotite alone for comparison. (E) Silicate/sulfide mixtures after weathering. (F) Laboratory spectra of hexahydrite^a, jarosite^b, gypsum^b and goethite^b. ^aRELAB library #LASF57A; data and sample description available at http://psf.uwinnipeg.ca/Sample_Database.html. ^bUSGS library #GDS99, #HS333.3B and #WS219 (Clark et al., 2007).

the lack of associated 2.5- μm band, this signature may correspond to another Mg-OH-bearing secondary phase, such as a precursor of Mg-phylosilicates. However, the very small amount involved prevents any definitive identification with the analytical techniques available to us.

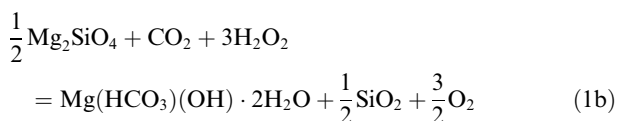
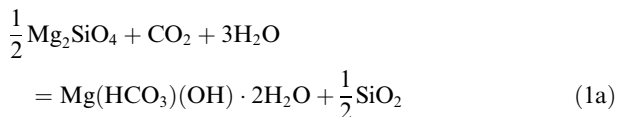
Spectra of silicate/sulfide mixtures show more extensive modifications (Fig. 5D and E). The spectral signature of silicates, that is still detectable in the unaltered 50 wt.% mixtures with pyrrhotite, had nearly completely disappeared after weathering despite the high quantity of

remaining silicates (>30 vol %, Table 2). Instead, absorption features of goethite (at 0.93 μm) and hydrated sulfates (at 1.45, 1.94 and 2.4 μm) became dominant. Another absorption feature located at 2.27 μm is observed in the spectrum of CPx-HPo-H₂O₂ sample and can be attributed to jarosite (Fig. 5F), consistent with the XRD results. However, apart from this last case, the near-infrared spectra alone are not sufficient to identify the exact sulfate species which formed. For example, the typical absorption features of gypsum at 1.20, 1.75 and 2.21–2.28 μm are never observed (Fig. 5F), despite the amount of gypsum being ~ 10 vol % in some samples. This is probably an effect of grain size, because crystals of gypsum are large but scattered, whereas those of goethite are small but widespread, as shown by SEM observations (Fig. 4). As a result, the goethite must cover a greater portion of the surface of the powder and hence its spectral signature must prevail over the gypsum one.

5. DISCUSSION

5.1. Weathering processes without sulfide

In the absence of sulfide, the weathering of silicates is not efficient. This was expected, as several previous experimental studies have shown that the direct effect of CO₂ on weathering rates of mafic minerals is very weak (the main controlling parameters are temperature and pH; Golubev et al., 2005). Only olivine, which is less resistant to alteration than pyroxenes (e.g., Brady and Walther, 1989; Franke and Teschner-Steinhardt, 1994), developed a secondary phase, namely the Mg-carbonate nesquehonite:

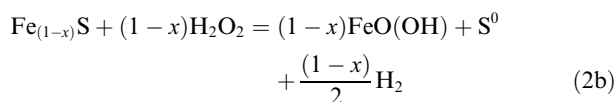
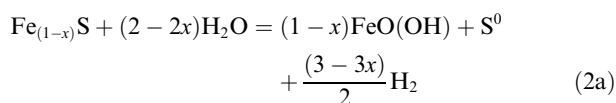


In natural environments on Earth, nesquehonite tends to transform into more stable magnesite MgCO₃ (Fallick et al., 1991) via progressive dehydration and resulting intermediate phases, which include hydromagnesite (MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·4H₂O (Davies and Bubela, 1973; Hännchen et al., 2008). On Mars, the few carbonate-bearing outcrops discovered so far are uniquely associated with olivine-bearing units and are composed of mainly magnesite and hydromagnesite (Ehlmann et al., 2008; Morris et al., 2010). Our results show that these outcrops could derive from weathering of olivine-bearing rocks under a CO₂-dominated atmosphere with both total pressure and partial pressure of H₂O high enough to allow liquid water to condensate at the surface of the grains. Such weathering could have led to the release of H₂ and CH₄ in the atmosphere, even at low temperature (Neubeck et al., 2011), but this process was not observable in our data. In contrast, the formation of Ca-carbonates from Ca-bearing silicates (e.g.,

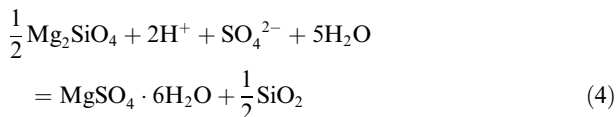
diopside) could have been partially precluded by slower reaction rates on Mars, as it may have been in our experiment (Franke and Teschner-Steinhardt, 1994). Lastly, our experimental conditions could have favored the formation of phyllosilicates, but this was likely precluded by slow reaction rates, too.

5.2. Weathering processes with sulfide

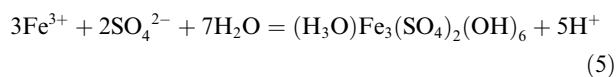
The weathering of silicate/sulfide mixtures produced complex parageneses, composed of unaltered silicates, traces of remaining pyrrhotite, elemental sulfur, hydrated sulfates and Fe-(oxy)hydroxides (Table 2). Elemental sulfur and Fe-(oxy)hydroxides are direct products of pyrrhotite, as previously observed by Chevrier et al. (2004):



In contrast, the production of sulfates is a two-step process involving both the production of sulfuric acid by further oxidation of sulfur and the dissolution of the silicate. Here is an example for hexahydrate production from olivine/pyrrhotite mixtures:



Excess of Fe and S released by pyrrhotite can also combine to form jarosite through the following reaction (given here for hydronium-jarosite, but K- or Na-jarosite can also appear since K and Na are present in the system; see Table 1):



The presence of jarosite in three pyroxene/pyrrhotite mixtures shows that the weathering of pyrrhotite caused severe acidification, since jarosite is only stable at pH < 4 (Biggam et al., 1996; Elwood Madden et al., 2004). A possible explanation for its absence in the olivine/pyrrhotite mixtures is that the release of basic Mg²⁺ cations by olivine caused a buffering effect in these samples, resulting in a higher pH than in the pyroxene/pyrrhotite mixtures. The formation of Ca- and Mg-sulfates demonstrates that silicates were altered along with pyrrhotite, because silicates were the only source of these cations in our closed chemical system (Eq. (4)). Therefore, the acidification induced by the weathering of pyrrhotite appears to promote the weathering of silicates (Sherlock et al., 1995). This process is expected to generate a Si-rich residue (Eq. (4); Tosca et al., 2004; Golden et al., 2005) and, indeed, some areas enriched

in Si whereas impoverished in other cations were found by SEM (Fig. 6). Since no Si-bearing phases other than the initial silicates were detected by XRD, this residue must be poorly crystallized or amorphous (Golden et al., 2005). Thus, we interpret the Si-rich phase observed by SEM to be amorphous silica. XRD also indicates that this phase must be quite minor in the bulk sample, unless it would have been visible in the diffraction patterns as a broad hump at $2\theta \approx 20\text{--}40^\circ$.

Hydrated sulfates and Fe-(oxy)hydroxides closely match some mineralogical assemblages observed in Meridiani Planum (Christensen et al., 2004; Klingelhöfer et al., 2004) and Valles Marineris (Mangold et al., 2008; Wendt et al., 2010), especially since goethite is known to evolve to hematite under heating or decreasing water vapor activity (Gooding, 1978). Furthermore, the near-infrared spectra obtained from our samples show a very good agreement with some data acquired in these regions by spaceborne imaging spectrometers: the absorption features at 1.0–1.3 μm , ~ 1.9 and ~ 2.4 μm are correctly reproduced (Fig. 7). Comparison with our results suggests that Martian formations that are found to be rich in sulfates and/or Fe-(oxy)hydroxides could also contain a significant unaltered basaltic component, which is not seen in the spectra. The detection of such component in the Burns formation by both thermal infrared remote-sensing (Christensen et al., 2001) and in situ observations (Clark et al., 2005; Morris et al., 2006) supports this interpretation.

Since our results have been obtained with a high proportion of sulfides in the initial samples (see Section 3.1.2),

it is necessary to consider the possible differences that could have been observed with a more common sulfide content (<1%; Lorand et al., 2005; King and McLennan, 2010). First, the coexistence in our final samples of sulfates and non-oxidized pyrrhotite is probably the consequence of the high proportion of pyrrhotite in the initial samples (and also of the inevitably-limited duration of the experiment). With less pyrrhotite at the start (or more time), pyrrhotite and then elemental sulfur would have been expected to disappear completely by progressive oxidation (Eqs. (2) and (3); see also Section 5.3). Second, the sulfates formed would have been mechanically less abundant with lower sulfide content, due to the lower availability of SO_4^{2-} (Eqs. (2) and (3)). However, given the low water-to-rock ratio and the absence of any stirring or mixing system in our experimental apparatus, the same chemical and mineralogical processes would have been expected to happen at the grain scale (McHenry et al., 2011), and so the same secondary phases would have been expected to form. The possible ways to concentrate sulfates at the same levels than those observed in Meridiani Planum or elsewhere on Mars will be discussed in Section 6.

5.3. Source of oxidation and role of H_2O_2

The precipitation of sulfates and Fe-(oxy)hydroxides requires an oxidizing environment. Thermodynamic calculations have shown that Fe-sulfides could be oxidized by water equilibrated with atmospheric oxygen even

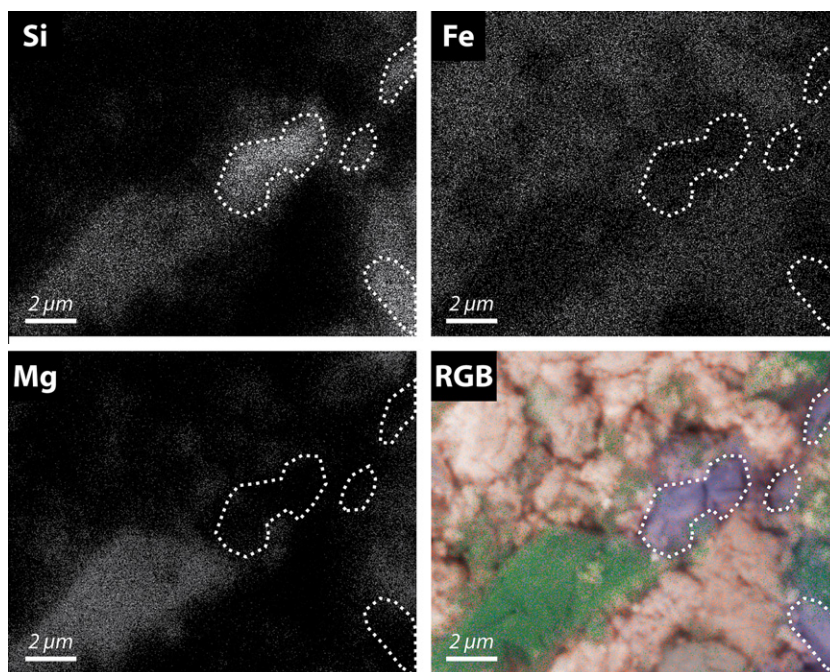


Fig. 6. SEM mapping of Si, Mg and Fe in a portion of the O11-HPo- H_2O_2 sample. Dotted lines indicate areas enriched in Si and impoverished in Mg and Fe (other mapped elements for which data are not shown were also absent). The color image is a SEM photograph with the three elemental maps overlain on it (red: Fe; green: Mg; blue: Si). We interpret red areas to be iron (oxy)hydroxides, green areas to be olivine and blue areas to be amorphous silica. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

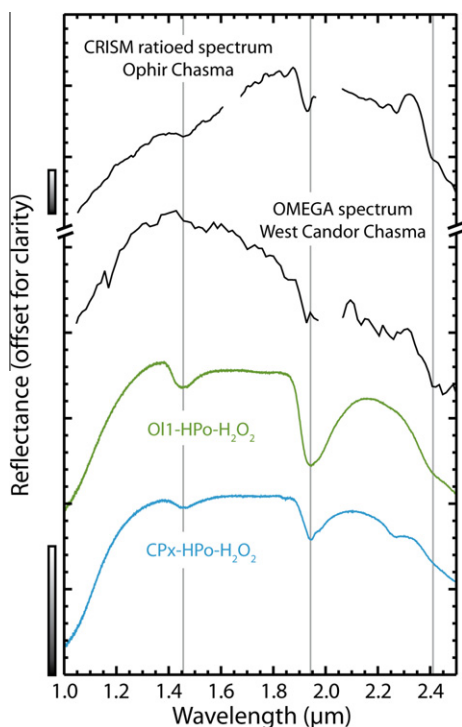


Fig. 7. Comparison between infrared spectra of sulfate- and Fe-oxide-bearing deposits on Mars and our experimentally weathered samples. From top to bottom: CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) ratioed spectrum in Ophir Chasma (Wendt et al., 2010); OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité) spectrum in West Candor Chasma (Mangold et al., 2008); O11-HPo-H₂O₂ sample; CPx-HPo-H₂O₂ sample. Vertical bars are 3% reflectance.

under the very low oxygen partial pressure of the present-day Martian atmosphere (Burns and Fisher, 1990a; Zolotov and Shock, 2005). The amount of oxygen available for weathering could also be slightly increased through photochemical decomposition of H₂O molecules followed by the escape of H₂ into space (Lammer et al., 2003). However, our results clearly demonstrate that the formation of sulfates on Mars could have occurred under a CO₂-rich atmosphere similar to today's, but with a higher H₂O content. High partial pressures of O₂ or SO₂ (i.e., higher than today) are not required. The presence of H₂O₂ is not required either, since mineralogical assemblages are similar in our two types of atmosphere. However, the higher oxidizing power of H₂O₂ allows higher production of H₂SO₄, resulting in higher release of protons and SO₄²⁻ anions in the medium (Fig. 8). Such conditions favor the precipitation of sulfates – and particularly jarosite – at the expense of elemental sulfur (which is always less abundant under H₂O₂-bearing atmosphere, as shown by Fig. 2). With lower H₂O₂-to-H₂O ratios in natural systems (Liang et al., 2006), this effect is expected to be weaker than in our experiment, unless H₂O₂ is available continuously on very long timescales, which seems to have been the case for Mars (Bullock et al., 1994; Zent, 1998).

6. IMPLICATIONS FOR SULFATES AND CARBONATES ON MARS

Our results demonstrate that the combined alteration of silicates and sulfides under a CO₂ atmosphere provides a viable geochemical model to explain the mineralogical complexity of the sulfate-bearing deposits observed on Mars. They are in good agreement with those of Zolotov and Shock (2005), obtained by a numerical approach. The progressive oxidation of sulfides allows the pH to be maintained in the small interval where jarosite and goethite are stable together (Zolotov and Shock, 2005) and promotes the alteration of silicates, allowing release of Ca and Mg cations which can be subsequently incorporated into Ca- and Mg-sulfates. Moreover, the coexistence of Fe and S inside Fe-sulfides makes the precipitation of jarosite easier than in a model involving only Fe²⁺ oxidation (Hurowitz et al., 2010), because Fe is immediately available at the grain scale after oxidation of S²⁻ into SO₄²⁻ (McHenry et al., 2011). However, the two models could point toward similar implications, since the S content in magmas is correlated with their Fe content (Carroll and Rutherford, 1985; Gaillard and Scaillet, 2009). The weathering processes involving both silicates and sulfides are well known on Earth (Bladh, 1982; Sherlock et al., 1995; Moncur et al., 2009) and now appear to be relevant to Martian-like conditions, too.

Our results also show that carbonates could have appeared from a bedrock devoid of sulfides under the same atmosphere than sulfates (Fig. 8). Indeed, in our experiment, the presence of sulfuric acid in some sample-bearing cups did not prevent the precipitation of carbonates in some other cups. This could resolve the apparent paradox arising from the possible coeval formation of the two types of minerals (Ehlmann et al., 2008).

A potential issue of the “sulfide model” is how to explain the high sulfate content of the Burns formation, estimated to be ~35–40 wt.% (McLennan et al., 2005). Simple mass balance calculations indicate that such abundance would require that the parent basaltic rock contains about ~15 wt.% pyrrhotite (or ~12.5% pyrrhotite + pyrite), a value which is not realistic when compared to sulfide content of shergottites (~0.5 wt.%; Lorand et al., 2005). However, SNC meteorites were probably ejected from Mars by only one or a few impacts (Vickery and Melosh, 1987; McSween, 1994), therefore not being necessarily representative of the widespread volcanic episodes of the Hesperian period. Indeed, segregation of S-rich liquid inside magma chambers can lead to the formation of massive sulfide deposits (with sulfide content from 20% to 90%; Naldrett, 2004), a process observed on Earth in komatiitic context (Leshner et al., 1981). Sulfide-rich deposits can also be formed by precipitation from H₂S-bearing waters in hydrothermal contexts (e.g., Robigou et al., 1993). The fact that Martian sulfates are strongly distributed in an equatorial band in the Tharsis bulge and west of it is in agreement with a high sulfur content of Tharsis magmas (up to 3500 ppm of S in the case of a water-poor melt; Gaillard and Scaillet, 2009). Given the neutral signature of sulfides in infrared data (Fig. 5D) and the strongly oxidizing conditions of the Martian

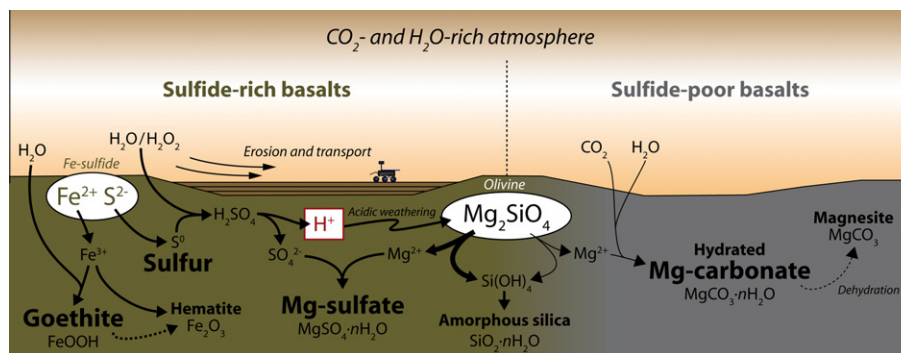


Fig. 8. Production of either sulfates or carbonates depending of the sulfide-content of the bedrock: example for Mg-olivine. Reactions are drawn in the ground for clarity; however they are valid both at the surface and in the shallow subsurface, where the porosity allows water and/or hydrogen peroxide to be in contact with the minerals.

surface (Bullock et al., 1994; Zent, 1998), it is likely that potential sulfide-rich deposits could not be detected on Mars using orbital data.

Alternatively, sulfides or sulfates could have been accumulated by post-magmatic processes, such as aeolian segregation. Indeed, the discovery by the Opportunity rover of sedimentary lithologies, including layered and cross-bedded structures (Grotzinger et al., 2005), consistently implies that the weathering of the sulfide-bearing parent rocks occurred between or during episodes of erosion and transport. Observation of gypsum-rich (~35 wt.%; Fishbaugh et al., 2007) sand dunes near the Martian polar cap (which have been proposed to derive from sulfide weathering; Fishbaugh et al., 2007; Szykiewicz et al., 2010) suggests that sulfates may be little mobile during aeolian transport (gypsum concentration rapidly decreases in the direction of main winds), i.e., less mobile than other components. Thus, the long-term action of aeolian transport may increase the relative abundance of sulfates in sedimentary deposits compared to their parent rocks. Finally, the strong spectral signature of sulfates observed in some thick layered deposits within the Valles Marineris chasmata (>4 km in West Candor Chasma; Mangold et al., 2008) may also be better explained if aeolian segregation was involved rather than in-place weathering only.

7. CONCLUSIONS

The present study provides the first experimental data about the impact of Fe-sulfides on the weathering of basaltic silicates under simulated early-Martian conditions. We have shown that even in the nearly-absence of O_2 the weathering of sulfides causes severe acidification of the surrounding medium and by this way promotes the weathering of silicates and the precipitation of secondary phases dominated by hydrated sulfates and Fe-(oxy)hydroxides (elemental sulfur is also produced but tends to decrease with time; Fig. 8). Both final mineralogy and near-infrared spectra give a good agreement with spaceborne and in situ observations of the Martian sulfate- and Fe-oxide-bearing terrains. Therefore, our experimental results strongly support the idea that sulfides have played a major role in the formation of sulfates on Mars (Burns, 1987). They show

that regional bedrock enrichment in sulfides is sufficient to explain the formation of sulfates locally and that no global acidic event is required. This explains the preservation of carbonates and phyllosilicates that otherwise would have been destroyed by such a late global acidic environment (Fairen et al., 2004; Altheide et al., 2010). This result is positive concerning the search of ancient life on Mars (Navarro-Gonzalez et al., 2010; Bishop et al., 2011), because it suggests that early sediments could have been preserved from acidic weathering in regions with initial low sulfide content.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank three anonymous reviewers and the associate editor Roy Wogelius for their revisions which greatly improved the quality of the manuscript. The authors thank the Muséum National d'Histoire Naturelle of Paris (especially Dr. Cristiano Ferraris and Pr. François Farges) which provided the O11, CPx and OPx samples, as well as the nesquehonite-bearing sample. The authors also thank Daniel Borschneck (CEREGE, Aix-en-Provence), Pierre-Emmanuel Petit, Nicolas Stéphant and Stéphane Grolleau (IMN, Nantes) for their technical assistance. This work was supported by the French Programme National de Planétologie (PNP) of the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) and by the Centre National d'Études Spatiales (CNES).

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY DATA

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.057>.

REFERENCES

- Altheide T. S., Chevrier V. and Noe Dobrea E. (2010) Mineralogical characterization of acid weathered phyllosilicates with implications for secondary martian deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 6232–6248.
- Bates D. R. and Nicolet M. (1950) The photochemistry of atmospheric water vapor. *J. Geophys. Res.* **55**, 301–327.
- Berger G., Toplis M. J., Treguier E., d'Uston C. and Pinet P. (2009) Evidence in favor of small amounts of ephemeral and transient

- water during alteration at Meridiani Planum, Mars. *Am. Mineral.* **94**, 1279–1282.
- Bibring J. P., Langevin Y., Gendrin A., Gondet B., Poulet F., Berthe M., Soufflot A., Arvidson R., Mangold N., Mustard J. and Drossart P. (2005) Mars surface diversity as revealed by the OMEGA/Mars Express observations. *Science* **307**, 1576–1581.
- Bibring J. P., Langevin Y., Mustard J. F., Poulet F., Arvidson R., Gendrin A., Gondet B., Mangold N., Pinet P. and Forget F. (2006) Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars express data. *Science* **312**, 400–404.
- Bigham J. M., Schwertmann U., Traina S. J., Winland R. L. and Wolf M. (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2111–2121.
- Bishop J. L., Schelble R. T., McKay C. P., Brown A. J. and Perry K. A. (2011) Carbonate rocks in the Mojave Desert as an analogue for Martian carbonates. *Int. J. Astrobiol.* **10**, 349–358.
- Bladh K. W. (1982) The formation of goethite, jarosite, and alunite during the weathering of sulfide-bearing felsic rocks. *Econ. Geol.* **77**, 176–184.
- Boynton W. V., Ming D. W., Kounaves S. P., Young S. M. M., Arvidson R. E., Hecht M. H., Hoffman J., Niles P. B., Hamara D. K., Quinn R. C., Smith P. H., Sutter B., Catling D. C. and Morris R. V. (2009) Evidence for calcium carbonate at the Mars Phoenix landing site. *Science* **325**, 61–64.
- Brady P. V. and Walther J. V. (1989) Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 2823–2830.
- Brown A. J., Hook S. J., Baldridge A. M., Crowley J. K., Bridges N. T., Thomson B. J., Marion G. M., de Souza C. R. and Bishop J. L. (2010) Hydrothermal formation of clay-carbonate alteration assemblages in the Nil Fossae region of Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **297**, 174–182.
- Bullock M. A., Stoker C. R., McKay C. P. and Zent A. P. (1994) A coupled soil-atmosphere model of H₂O₂ on Mars. *Icarus* **107**, 142–154.
- Bullock M. A., Moore J. M. and Mellon M. T. (2004) Laboratory simulations of Mars aqueous geochemistry. *Icarus* **170**, 404–423.
- Burns R. G. (1987) Ferric sulfates on Mars. *J. Geophys. Res.* **92**, E570–E574.
- Burns R. G. and Fisher D. S. (1990a) Evolution of sulfide mineralization on Mars. *J. Geophys. Res.* **95**, 14169–14173.
- Burns R. G. and Fisher D. S. (1990b) Iron–sulfur mineralogy of Mars: magmatic evolution and chemical weathering products. *J. Geophys. Res.* **95**, 14415–14421.
- Calvin W. M., King T. V. V. and Clark R. N. (1994) Hydrous carbonates on Mars? Evidence from Mariner 6/7 infrared spectrometer and ground-based telescopic spectra. *J. Geophys. Res.* **99**, 14659–14675.
- Carpenter R. H. (1974) Pyrrhotite isograd in southeastern Tennessee and southwestern North Carolina. *Geol. Soc. Am. Bull.* **85**, 451–456.
- Carr M. H. and Head J. W. (2010) Geologic history of Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **294**, 185–203.
- Carroll M. R. and Rutherford M. J. (1985) Sulfide and sulfate saturation in hydrous silicate melts. *J. Geophys. Res.* **90**(Suppl.), C601–C612.
- Chevrier V. and Mathé P. E. (2007) Mineralogy and evolution of the surface of Mars: a review. *Planet. Space Sci.* **55**, 289–314.
- Chevrier V., Rochette P., Mathe P. E. and Grauby O. (2004) Weathering of iron-rich phases in simulated Martian atmospheres. *Geology* **32**, 1033–1036.
- Chevrier V., Mathé P. E., Rochette P., Grauby O., Bourrie G. and Trolard F. (2006) Iron weathering products in a CO₂ + (H₂O or H₂O₂) atmosphere: implications for weathering processes on the surface of Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4295–4317.
- Christensen P. R., Morris R. V., Lane M. D., Bandfield J. L. and Malin M. C. (2001) Global mapping of Martian hematite mineral deposits: remnants of water-driven processes on early Mars. *J. Geophys. Res. Planets* **106**, 23873–23885.
- Christensen P. R., Wyatt M. B., Glotch T. D., Rogers A. D., Anwar S., Arvidson R. E., Bandfield J. L., Blaney D. L., Budney C., Calvin W. M., Faracaro A., Ferguson R. L., Gorelick N., Graff T. G., Hamilton V. E., Hayes A. G., Johnson J. R., Knudson A. T., McSween H. Y., Mehall G. L., Mehall L. K., Moersch J. E., Morris R. V., Smith M. D., Squyres S. W., Ruff S. W. and Wolff M. J. (2004) Mineralogy at Meridiani Planum from the Mini-TES experiment on the Opportunity Rover. *Science* **306**, 1733–1739.
- Clancy R. T., Sandor B. J. and Moriarty-Schieven G. H. (2004) A measurement of the 362 GHz absorption line of Mars atmospheric H₂O₂. *Icarus* **168**, 116–121.
- Clark B. C., Morris R. V., McLennan S. M., Gellert R., Jolliff B., Knoll A. H., Squyres S. W., Lowenstein T. K., Ming D. W., Tosca N. J., Yen A., Christensen P. R., Gorevan S., Bruckner J., Calvin W., Dreibus G., Farrand W., Klingelhofer G., Waenke H., Zipfel J., Bell J. F., Grotzinger J., McSween H. Y. and Rieder R. (2005) Chemistry and mineralogy of outcrops at Meridiani Planum. *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 73–94.
- Clark R. N., Swayze G. A., Wise R., Livo E., Hoefen T., Kokaly R. and Sutley S. J. (2007) USGS digital spectral library splib06a, U.S. Geological Survey Digital Data Series 231. Available from: <<http://speclab.cr.usgs.gov/spectral.lib06>>.
- Cloutis E. A., Hawthorne F. C., Mertzman S. A., Krenn K., Craig M. A., Marcino D., Methot M., Strong J., Mustard J. F., Blaney D. L., Bell J. F. and Vilas F. (2006) Detection and discrimination of sulfate minerals using reflectance spectroscopy. *Icarus* **184**, 121–157.
- Cullity B. D. (1956) *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, Massachusetts.
- Davies P. J. and Bubela B. (1973) Transformation of nesquehonite into hydromagnesite. *Chem. Geol.* **12**, 289–300.
- de Moor J. M., King P. L., Sharp Z. D. and Fischer T. P. (2011) A model for sulfur speciation and sulfur isotope fractionation during magmatic degassing on Earth and Mars. *Lunar Planet. Sci. Conf. XLII*, #1238 (abstr.).
- 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., Roach L. H., Roush T. L., Swayze G. A. and Wray J. J. (2008) Orbital identification of carbonate-bearing rocks on Mars. *Science* **322**, 1828–1832.
- Elwood Madden M. E., Bodnar R. J. and Rimstidt J. D. (2004) Jarosite as an indicator of water-limited chemical weathering on Mars. *Nature* **431**, 821–823.
- Fairen A. G., Fernandez-Remolar D., Dohm J. M., Baker V. R. and Amils R. (2004) Inhibition of carbonate synthesis in acidic oceans on early Mars. *Nature* **431**, 423–426.
- Fallick A. E., Ilich M. and Russell M. J. (1991) A stable isotope study of the magnesite deposits associated with the Alpine-type ultramafic rocks of Yugoslavia. *Econ. Geol.* **86**, 847–861.
- Fernandez-Remolar D. C., Morris R. V., Gruener J. E., Amils R. and Knoll A. H. (2005) The Rio Tinto basin, Spain: mineralogy, sedimentary geobiology, and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 149–167.
- Fishbaugh K. E., Poulet F., Chevrier V., Langevin Y. and Bibring J. P. (2007) On the origin of gypsum in the Mars north polar region. *J. Geophys. Res.* **112**, E07002. <http://dx.doi.org/10.1029/2006JE002862>.

- Franke W. A. and Teschner-Steinhardt R. (1994) An experimental approach to the sequence of the stability of rock-forming minerals towards chemical weathering. *Catena* **21**, 279–290.
- Gaillard F. and Scailliet B. (2009) The sulfur content of volcanic gases on Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **279**, 34–43.
- Gendrin A., Mangold N., Bibring J. P., Langevin Y., Gondet B., Poulet F., Bonello G., Quantin C., Mustard J., Arvidson R. and LeMouelic S. (2005) Sulfates in martian layered terrains: the OMEGA/Mars Express view. *Science* **307**, 1587–1591.
- Golden D. C., Ming D. W., Morris R. V. and Mertzman S. A. (2005) Laboratory-simulated acid-sulfate weathering of basaltic materials: implications for formation of sulfates at Meridiani Planum and Gusev crater, Mars. *J. Geophys. Res.* **110**, E12S07. <http://dx.doi.org/10.1029/2005JE002451>.
- Golubev S. V., Pokrovsky O. S. and Schott J. (2005) Experimental determination of the effect of dissolved CO₂ on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25 °C. *Chem. Geol.* **217**, 227–238.
- Gooding J. L. (1978) Chemical weathering on Mars: thermodynamic stabilities of primary minerals (and their alteration products) from mafic igneous rocks. *Icarus* **33**, 483–513.
- Grotzinger J. P., Arvidson R. E., Bell J. F., Calvin W., Clark B. C., Fike D. A., Golombek M., Greeley R., Haldemann A., Herkenhoff K. E., Jolliff B. L., Knoll A. H., Malin M., McLennan S. M., Parker T., Soderblom L., Sohl-Dickstein J. N., Squyres S. W., Tosca N. J. and Watters W. A. (2005) Stratigraphy and sedimentology of a dry to wet eolian depositional system, Burns formation, Meridiani Planum, Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 11–72.
- Hänchen M., Prigiobbe V., Baciocchi R. and Mazzotti M. (2008) Precipitation in the Mg-carbonate system – effects of temperature and CO₂ pressure. *Chem. Eng. Sci.* **63**, 1012–1028.
- Halevy I., Zuber M. T. and Schrag D. P. (2007) A sulfur dioxide climate feedback on early Mars. *Science* **318**, 1903–1907.
- Herd C. D. K., Borg L. E., Jones J. H. and Papike J. J. (2002) Oxygen fugacity and geochemical variations in the martian basalts: implications for martian basalt petrogenesis and the oxidation state of the upper mantle of Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 2025–2036.
- Hillier S. (2000) Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. *Clays Clay Miner.* **35**, 291–302.
- Hurowitz J. A., Tosca N. J., McLennan S. M. and Schoonen M. A. A. (2007) Production of hydrogen peroxide in Martian and lunar soils. *Earth Planet. Sci. Lett.* **255**, 41–52.
- Hurowitz J. A., Fischer W., Tosca N. J. and Milliken R. E. (2010) Origin of acidic surface waters and the evolution of atmospheric chemistry on early Mars. *Nat. Geosci.* **3**, 323–326.
- Johnson S. S., Pavlov A. A. and Mischna M. A. (2009) Fate of SO₂ in the ancient Martian atmosphere: implications for transient greenhouse warming. *J. Geophys. Res. Planets* **114**, E11011.
- King P. L. and McLennan S. M. (2010) Sulfur on Mars. *Elements* **6**, 107–112.
- Klingelhöfer G., Morris R. V., Bernhardt B., Schroder C., Rodionov D. S., de Souza P. A., Yen A., Gellert R., Evlanov E. N., Zubkov B., Foh J., Bonnes U., Kankleit E., Gutlich P., Ming D. W., Renz F., Wdowiak T., Squyres S. W. and Arvidson R. E. (2004) Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mossbauer spectrometer. *Science* **306**, 1740–1745.
- Knauth L. P., Burt D. M. and Wohletz K. H. (2005) Impact origin of sediments at the opportunity landing site on Mars. *Nature* **438**, 1123–1128.
- Lammer H., Lichtenegger H. I. M., Kolb C., Ribas I., Guinan E. F., Abart R. and Bauer S. J. (2003) Loss of water from Mars: implications for the oxidation of the soil. *Icarus* **165**, 9–25.
- 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**, 1584–1586.
- Leshner C. M., Lee R. F., Groves D. I., Bickle M. J. and Donaldson M. J. (1981) Geochemistry of komatiites from Kambalda, Western Australia: I. Chalcophile element depletion, a consequence of sulfide liquid separation from komatiitic magmas. *Econ. Geol.* **76**, 1714–1728.
- Liang M.-C., Hartman H., Kopp R. E., Kirschvink J. L. and Yung Y. L. (2006) Production of hydrogen peroxide in the atmosphere of a Snowball Earth and the origin of oxygenic photosynthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 18896–18899.
- Lorand J. P., Chevrier V. and Sautter V. (2005) Sulfide mineralogy and redox conditions in some shergottites. *Meteorit. Planet. Sci.* **40**, 1257–1272.
- Mangold N., Gendrin A., Gondet B., LeMouelic S., Quantin C., Ansau V., Bibring J. P., Langevin Y., Masson P. and Neukum G. (2008) Spectral and geological study of the sulfate-rich region of West Candor Chasma, Mars. *Icarus* **194**, 519–543.
- Massé M., Le Mouelic S., Bourgeois O., Combe J. P., Le Deit L., Sotin C., Bibring J. P., Gondet B. and Langevin Y. (2008) Mineralogical composition, structure, morphology, and geological history of Aram Chaos crater fill on Mars derived from OMEGA Mars Express data. *J. Geophys. Res.* **113**, E12006. <http://dx.doi.org/10.1029/2008JE003131>.
- McCullom T. M. and Hynke B. M. (2005) A volcanic environment for bedrock diagenesis at Meridiani Planum on Mars. *Nature* **438**, 1129–1131.
- McHenry L. J., Chevrier V. and Schroder C. (2011) Jarosite in a Pleistocene East African saline-alkaline paleolacustrine deposit: implications for Mars aqueous geochemistry. *J. Geophys. Res. Planets* **116**, E04002.
- McLennan S. M., Bell J. F., Calvin W. M., Christensen P. R., Clark B. C., de Souza P. A., Farmer J., Farrand W. H., Fike D. A., Gellert R., Ghosh A., Glotch T. D., Grotzinger J. P., Hahn B., Herkenhoff K. E., Hurowitz J. A., Johnson J. R., Johnson S. S., Jolliff B., Klingelhöfer G., Knoll A. H., Learner Z., Malin M. C., McSween, Jr., H. Y., Pooock J., Ruff S. W., Soderblom L. A., Squyres S. W., Tosca N. J., Watters W. A., Wyatt M. B. and Yen A. (2005) Provenance and diagenesis of the evaporite-bearing Burns formation, Meridiani Planum, Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 95–121.
- McSween H. Y. (1994) What we have learned about Mars from SNC meteorites. *Meteoritics* **29**, 757–779.
- Mehra O. P. and Jackson M. L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* **7**, 317–327.
- Meyer C. (2008) *The Mars meteorite compendium*. Available from: <<http://curator.jsc.nasa.gov/antmet/mmc/>>.
- Michalski J. R. and Niles P. B. (2010) Deep crustal carbonate rocks exposed by meteor impact on Mars. *Nat. Geosci.* **3**, 751–755.
- Moncur M. C., Jambor J. L., Ptacek C. J. and Blowes D. W. (2009) Mine drainage from the weathering of sulfide minerals and magnetite. *Appl. Geochem.* **24**, 2362–2373.
- Morris R. V., Klingelhöfer G., Schroder C., Rodionov D. S., Yen A., Ming D. W., de Souza P. A., Wdowiak T., Fleischer I., Gellert R., Bernhardt B., Bonnes U., Cohen B. A., Evlanov E. N., Foh J., Gutlich P., Kankleit E., McCoy T., Mittlefehldt D. W., Renz F., Schmidt M. E., Zubkov B., Squyres S. W. and Arvidson R. E. (2006) Mossbauer 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. *J. Geophys. Res.* **111**, E12S15. <http://dx.doi.org/10.1029/2006JE002791>.
- Morris R. V., Ruff S. W., Gellert R., Ming D. W., Arvidson R. E., Clark B. C., Golden D. C., Siebach K., Klingelhofer G., Schroder C., Fleischer I., Yen A. S. and Squyres S. W. (2010) Identification of carbonate-rich outcrops on Mars by the spirit rover. *Science* **329**, 421–424.
- Murchie S. L., Mustard J. F., Ehlmann B. L., Milliken R. E., Bishop J. L., McKeown N. K., Noe Dobrea E. Z., Seelos F. P., Buczkowski D. L., Wiseman S. M., Arvidson R. E., Wray J. J., Swayze G., Clark R. N., Des Marais D. J., McEwen A. S. and Bibring J.-P. (2009) A synthesis of Martian aqueous mineralogy after 1 Mars year of observations from the Mars Reconnaissance Orbiter. *J. Geophys. Res.* **114**, E00D06.
- Naldrett A. J. (2004) *Magmatic Sulfide Deposits: Geology, Geochemistry and Exploration*. Springer.
- Navarro-Gonzalez R., Vargas E., de la Rosa J., Raga A. C. and McKay C. P. (2010) Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars. *J. Geophys. Res. Planets* **115**, E12010.
- Neubeck A., Duc N. T., Bastviken D., Crill P. and Holm N. G. (2011) Formation of H₂ and CH₄ by weathering of olivine at temperatures between 30 and 70 °C. *Geochem. Trans.* **12**, 6.
- Niles P. B. and Michalski J. (2009) Meridiani Planum sediments on Mars formed through weathering in massive ice deposits. *Nat. Geosci.* **2**, 215–220.
- Nordstrom D. K. and Alpers C. N. (1999) Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96**, 3455–3462.
- Ori G. G., Marinangeli L. and Baliva A. (2000) Terraces and Gilbert-type deltas in crater lakes in Ismenius Lacus and Memnonia (Mars). *J. Geophys. Res. Planets* **105**, 17629–17641.
- Papike J. J., Karner J. M., Shearer C. K. and Burger P. V. (2009) Silicate mineralogy of martian meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 7443–7485.
- Peslier A. H., Hnatyshin D., Herd C. D. K., Walton E. L., Brandon A. D., Lapen T. J. and Shafer J. T. (2010) Crystallization, melt inclusion, and redox history of a Martian meteorite: olivine-phyric shergottite Larkman Nunatak 06319. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4543–4576.
- 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. and Hauck S. A. (2001) Ancient geodynamics and global-scale hydrology on Mars. *Science* **291**, 2587–2591.
- Pollack J. B., Kasting J. F., Richardson S. M. and Poliakov K. (1987) The case for a wet, warm climate on Early Mars. *Icarus* **71**, 203–224.
- Righter K., Pando K. and Danielson L. R. (2009) Experimental evidence for sulfur-rich martian magmas: implications for volcanism and surficial sulfur sources. *Earth Planet. Sci. Lett.* **288**, 235–243.
- Roach L. H., Mustard J. F., Swayze G., Milliken R. E., Bishop J. L., Murchie S. L. and Lichtenberg K. (2010) Hydrated mineral stratigraphy of Ius Chasma, Valles Marineris. *Icarus* **206**, 253–268.
- Robigou V., Delaney J. R. and 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. *Geophys. Res. Lett.* **20**, 1887–1890.
- Rochette P., Lorand J.-P., Fillion G. and Sautter V. (2001) Pyrrhotite and the remanent magnetization of SNC meteorites: a changing perspective on Martian magnetism. *Earth Planet. Sci. Lett.* **190**, 1–12.
- Rochette P., Fillion G., Ballou R., Brunet F., Ouladdiaf B. and Hood L. (2003) High pressure magnetic transition in pyrrhotite and impact demagnetization on Mars. *Geophys. Res. Lett.* **30**(13), 1683. <http://dx.doi.org/10.1029/2003GL017359>.
- Schröder C., Klingelhofer G. and Tremel M. (2004) Weathering of Fe-bearing minerals under Martian conditions, investigated by Mossbauer spectroscopy. *Planet. Space Sci.* **52**, 997–1010.
- Sherlock E. J., Lawrence R. W. and Poulin R. (1995) On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environ. Geol.* **25**, 43–54.
- Squyres S. W., Grotzinger J. P., Arvidson R. E., Bell J. F., Calvin W., Christensen P. R., Clark B. C., Crisp J. A., Farrand W. H., Herkenhoff K. E., Johnson J. R., Klingelhofer G., Knoll A. H., McLennan S. M., McSween H. Y., Morris R. V., Rice J. W., Rieder R. and Soderblom L. A. (2004) In situ evidence for an ancient aqueous environment at Meridiani Planum, Mars. *Science* **306**, 1709–1714.
- Szynkiewicz A., Modelska M., Buczynski S., Borrok D. and Pratt L. (2010) Sulfide weathering in the Werenskioldbreen, Spitsbergen – a polar terrestrial analogue for gypsum deposition in the North Polar Region of Mars. *AGU Fall Meeting*, #P13B-1382 (abstr.).
- Tosca N. J., McLennan S. M., Lindsley D. H. and Schoonen M. A. A. (2004) Acid-sulfate weathering of synthetic Martian basalt: the acid fog model revisited. *J. Geophys. Res. Planets* **109**, E05003. <http://dx.doi.org/10.1029/2003JE002218>.
- Vickery A. M. and Melosh H. J. (1987) The large crater origin of SNC meteorites. *Science* **237**, 738–743.
- Weiss B. P., Vali H., Baudenbacher F. J., Kirschvink J. L., Stewart S. T. and Shuster D. L. (2002) Records of an ancient Martian magnetic field in ALH84001. *Earth Planet. Sci. Lett.* **201**, 449–463.
- Wendt L., Gross C., Kneissl T., Sowe M., Combe J. P., Le Deit L., McGuire P. C. and Neukum, G. (2010) Sulfates and iron oxides in Ophir Chasma, Mars. *Lunar Planet. Sci. Conf. XLI*, #1699 (abstr.).
- Wray J. J., Murchie S. L., Ehlmann B. L., Milliken R. E., Seelos K. D., Noe Dobrea E. Z., Mustard J. F. and Squyres S. W. (2011) Evidence for regional deeply buried carbonate-bearing rocks on Mars. *Lunar Planet. Sci. Conf. XLII*, #2635 (abstr.).
- Yen A. S., Kim S. S., Hecht M. H., Frant M. S. and Murray B. (2000) Evidence that the reactivity of the martian soil is due to superoxide ions. *Science* **289**, 1909–1912.
- Zent A. P. (1998) On the thickness of the oxidized layer of the Martian regolith. *J. Geophys. Res. Planets* **103**, 31491–31498.
- Zolotov M. Y. and Shock E. L. (2005) Formation of jarosite-bearing deposits through aqueous oxidation of pyrite at Meridiani Planum, Mars. *Geophys. Res. Lett.* **32**, L21203. <http://dx.doi.org/10.1029/2005GL024253>.

Associate editor: Roy A. Wogelius



Rapid Communication

Ismenius Cavus, Mars: A deep paleolake with phyllosilicate deposits

E. Dehouck^a, N. Mangold^{a,*}, S. Le Mouélic^a, V. Ansan^a, F. Poulet^b^a LPGN, CNRS/Université de Nantes, 44322 Nantes, France^b IAS, CNRS/Université Paris Sud, 91405 Orsay, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 January 2010

Received in revised form

5 February 2010

Accepted 8 February 2010

Available online 16 February 2010

Keywords:

Mars

Alteration

Phyllosian

Fluvial

ABSTRACT

Ismenius Cavus is a basin where several fluvial valleys converge. Three depositional fan deltas are observed at the valleys outlets at similar elevations. These fans suggest long-term fluvial activity accompanied by a lake inside the basin. The elevational difference between the delta plains and the deepest part of the basin floor implies that this lake was 600 m deep. Iron–magnesium phyllosilicates, which are mapped from near-infrared spectral data, are associated with layered sediments > 300 m thick at the base of one of the fans. Stratigraphic relationships with the surrounding plateau show that the valleys are hesperian in age (3.0–3.7 ga), thus dating the lake activity to this period. The coexistence of a deep lake and phyllosilicates demonstrates that persistent bodies of liquid water were present during the hesperian period.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrated minerals, such as phyllosilicates (Poulet et al., 2005; Loizeau et al., 2007; Mangold et al., 2007), hydrated sulfates (Gendrin et al., 2005; Le Deit et al., 2008; Mangold et al., 2008), and hydrated silica (Milliken et al., 2008), have been detected on the Martian surface over the past several years using data acquired by the visible–near infrared OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité; Bibring et al., 2004) and CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars; Murchie et al., 2007) instruments. The spatial and temporal distribution of phyllosilicates and sulfates have been interpreted to represent a global chemical shift from a wet to a dry environment corresponding roughly to the transition from the Noachian and Hesperian periods 3.7 Ga — before Mars became totally dry, after the Hesperian (Bibring et al., 2006).

Phyllosilicates were interpreted as being due either to hydrothermal alteration or weathering, depending on the location (Poulet et al., 2005; Mangold et al., 2007; Loizeau et al., 2007; Ehlmann et al., 2008). To date only a few phyllosilicate-bearing units have been found in association with putative lacustrine landforms, specifically in Jezero and Holden craters, which were formed during the Noachian period (Ehlmann et al., 2008; Grant et al. 2008). Phyllosilicate-bearing units have not been found in younger terrain. The importance of the putative lacustrine deposits presented here is that they show a combination of Fe/Mg phyllosilicates in sediment outcrops, and the lacustrine

activity is dated to the Hesperian period, which is generally later than the processes responsible for forming phyllosilicates is thought to have been active.

2. Data

Geomorphologic analyses were supported by a HRSC (High Resolution Stereo Camera) panchromatic image with a spatial resolution of 20 m pixel⁻¹ and two HRSC stereoscopic images used to derive a DEM (Digital Elevation Model) with a spatial grid of 40 m from photogrammetric software developed for the HRSC experiment (Neukum and Jaumann, 2004; Scholten et al., 2005). Two HiRISE images (High Resolution Imaging Science Experiment, McEwen et al., 2007) and a series of CTX images (Context camera, Malin et al., 2007) were also used to determine the detailed morphology of features within the study area.

Phyllosilicates were originally identified in this region by OMEGA (Poulet et al., 2005). In this study, the mineralogy was determined from spectral data acquired by the CRISM instrument, which is a visible and near-infrared hyperspectral imager that measures reflected sunlight from 0.4 to 4.0 μm in 544 channels (Murchie et al., 2007) at a spatial scale of ~40 m pixel⁻¹ for the dataset selected. All data were combined into a geographic information system (GIS) and summarized as a geologic map (Fig. 1).

3. Main geologic units and landforms

Ismenius Lacus is a region located at the Martian dichotomy, north of the Arabia region, where well-developed fretted channels

* Corresponding author. Tel.: +33 251125340.

E-mail address: nicolas.mangold@univ-nantes.fr (N. Mangold).

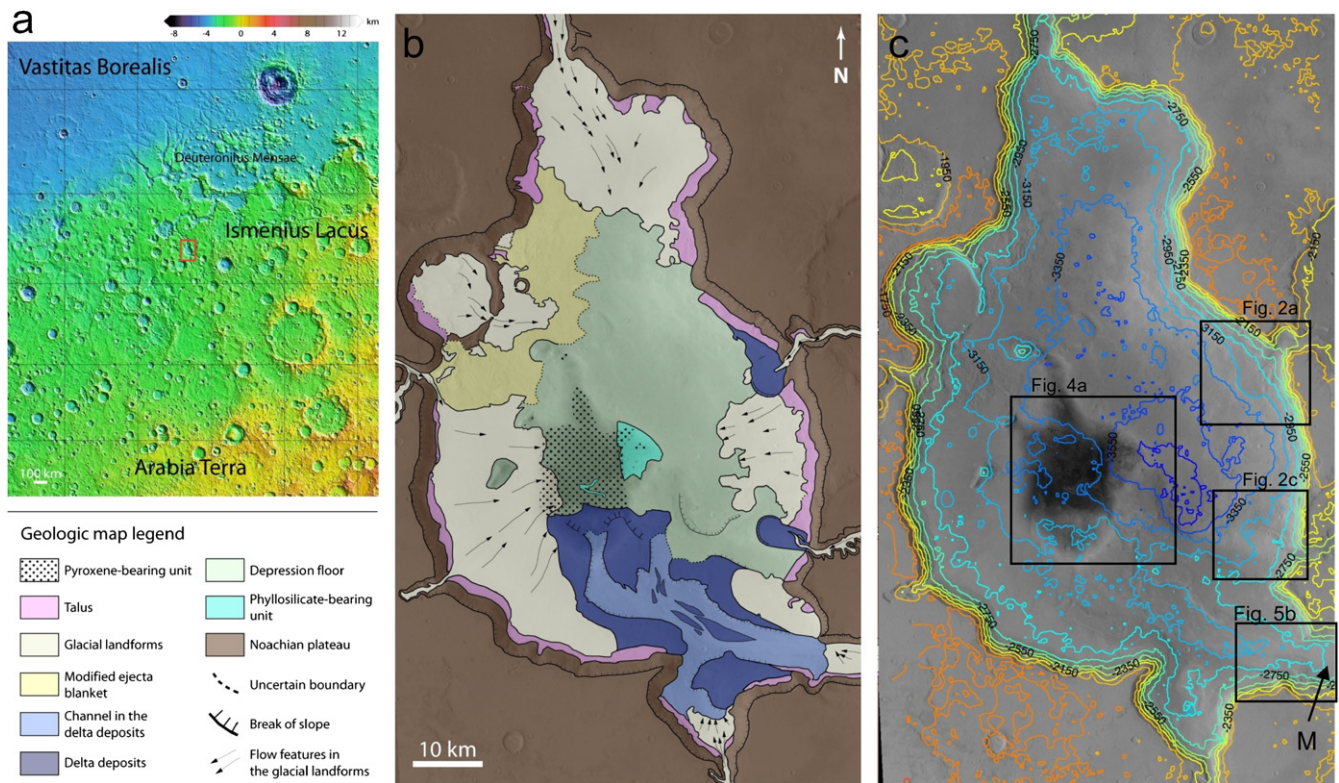


Fig. 1. Geologic context of the study area with the location shown on a MOLA reference map (a), a geologic map of Ismenius Cavus (b) and the corresponding HRSC topography overlain on HRSC image orbit #5267 (c) with elevation contours 200 m spaced. M indicates the location of Mamers Vallis.

are common (Fig. 1). Fretted channels and troughs are wide, steep-sided, flat-floored canyons within the highlands located close to the dichotomy boundary (Sharp and Malin, 1975). Mamers Vallis is the longest fretted valley segment in this region (1200 km long). It displays a meandering course and tributaries typical of fluvial activity. Mamers Vallis crosses a series of troughs that are often circular or partly circular in shape, and may consist of ancient craters re-incised by fluvial activity (Fig. 1). Our main interest corresponds to a 60 km × 90 km crater-like depression (located 33.5°N, 17°E) named Ismenius Cavus.

3.1. Crater floor

With the exception of the southern, darker part of the basin floor (Fig. 1), the floor of Ismenius Cavus is often smooth and blanketed by bright dust as often the case for many regions of Mars. This does not allow us a detailed analysis. Nevertheless, a layered unit is visible in the southern part of the Cavus that will be detailed in the mineralogy section. The darkest material present in the southern part of Ismenius Cavus consists of dark eolian dunes and a dark mantle that blankets parts of the lower areas of Ismenius Cavus.

3.2. Fluvial landforms

Ismenius Cavus is a basin where six valley networks converge, including two from the east, two from the west, and two from the south, which also includes Mamers Vallis. Overflow from the basin resulted in one valley to the north that joins other troughs. Mamers Vallis may have been connected to the larger drainage basin associated with the Naktong–Scamander valleys to the south (Irwin et al., 2005).

Three of the six valleys entering Ismenius Cavus have depositional fans, which are mapped as blue on the geological map (Fig. 1). The northeastern fan is ~10 km in width (Fig. 2). It contains a plateau with slopes <1° between –3150 and –3100 m elevations, and terminates at a fan front with a slope of 10–12°. A second fan, 20 km to the south is less obvious both in terms of its morphology and topographic expression (Fig. 2). A third fan 40 km × 20 km in size is observed at the mouth of Mamers Vallis to the southeast. Similarly, this fan also consists of a plateau surface between –3150 and –3100 m elevation, and has been incised locally by fluvial channels. The front of this fan is characterized by 10–15° slopes (see contour lines in Fig. 1c). High-resolution imagery shows that the surface of these fans has been blanketed by dust and modified by eolian/glacial processes.

Using Viking data, Cabrol and Grin (1999) and Ori et al. (2000) suggested that one of these fans resulted from fluvial processes, and a topographic cross-section supports this interpretation (Fig. 2). Topographic profiles with slope breaks between a flat plain and a 10–15° front slope are typical of some deltaic deposits such as Gilbert deltas, whereas alluvial fans do not show such breaks in slope (e.g. Leeder, 1999). The second fan has a less obvious topography suggesting that it is either a shallow fan delta or an alluvial fan. The third fan is also interpreted as deltaic deposits due to the flat plain crossed by channels and the frontal slope of 10–15°. The large volume of material and more complex shape of this fan may be due to the fact that Mamers Vallis is simply larger than the other surrounding valley networks, and so it would have transported a high volume of sediment. All three fans have a plateau surface at the same elevation (approximately –3100 m), which is consistent with a lake surface level at this elevation, suggesting a coeval formation of these fans by fluvial deposition into a lake. The elevation difference between the delta plains and the deepest basin floor section implies that this lake was 600 m deep, providing a theoretical volume of liquid water of ~550 km³.

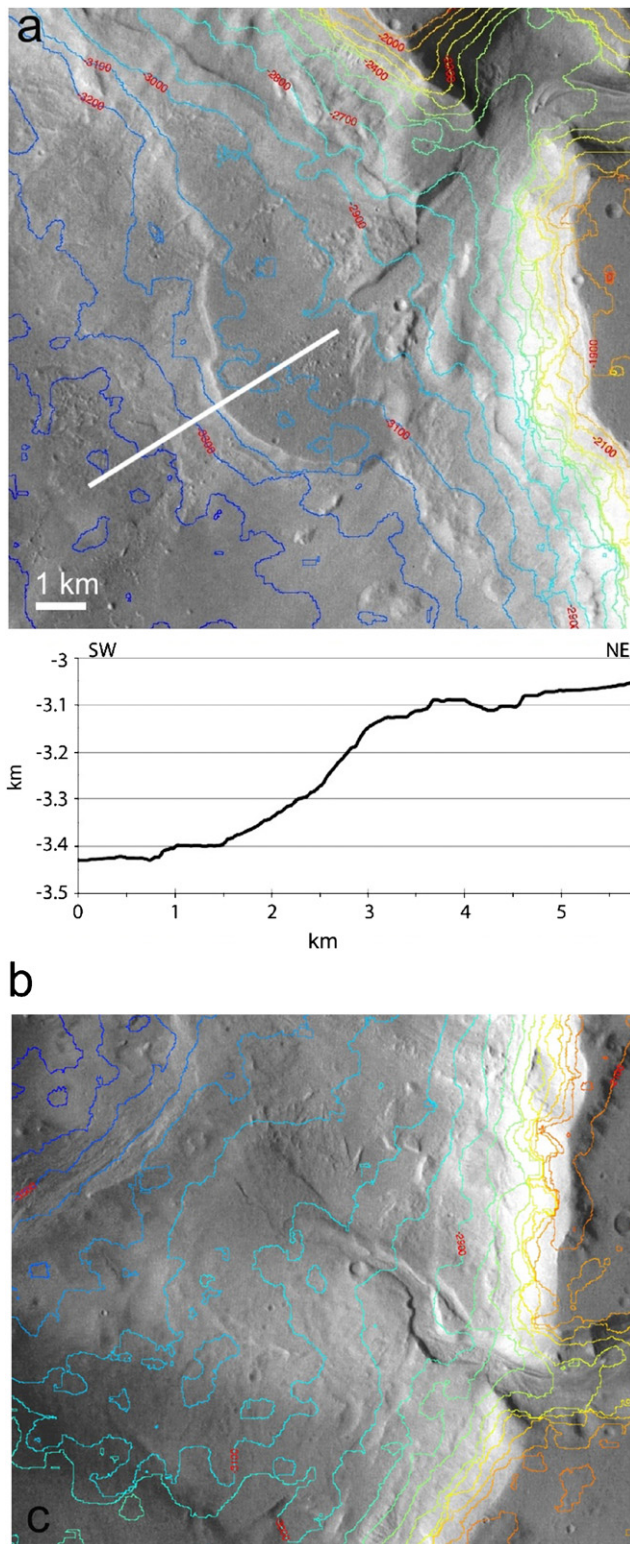


Fig. 2. (a) Close-up of an HRSC image with 100 m spaced contour lines showing a fan located on the eastern rim of the depression. The solid line indicates the footprint of the HRSC topographic profile shown in (b). (c) Close-up of HRSC image showing a fan located on the southeastern rim of the depression.

3.3. Glacial landforms

Most valley floors, as well as part of the interior rims of Ismenius Cavus, are overlaid by lineated valley fills and lobate

debris aprons (e.g. Squyres, 1978) identified by their lobate shapes, lineations and pitted texture. These lobate landforms are usually thought to result from the viscous flow of ice-bearing material (e.g. Squyres, 1978; Mangold, 2003). Recent orbital radar data have confirmed the presence of a high proportion of ice (up to 80%) north of the study region (Plaut et al., 2009). Glacial landforms are mapped in light orange color in the geological map (Fig. 1), and they cover more than one half of the Cavus hillslope as well as most valley floors.

At HiRISE image scale, a pitted texture is also locally visible outside glacial landforms. This texture is characteristic of the latitude-dependent mantle that has been observed globally at mid- and high-latitudes on Mars Observer Camera images, and interpreted to have formed in the last million years (e.g. Mustard et al., 2001). This terrain type is interpreted as a thin veneer (< 10 m) of a dust–ice mixture, which becomes pitted as a result of ice sublimation (Mustard et al., 2001). This terrain was identified at the highest resolution only, and does not correspond to a major geologic unit; therefore it has not been mapped in the geologic map (as a mantling by eolian dust would not be mapped too). This terrain does not influence interpretations made at lower resolution image, but it potentially hides rock outcrops from mineral detection using orbital data.

The presence of glacial features in the floors of the valley networks could suggest that the fans have a glacial origin. However, usual lobate debris aprons have much gentler slopes (< 5°) than we measured here for the fans (e.g. Mangold, 2003). Indeed, steep frontal slopes are not commonly preserved in ice-rich rheology as viscous creep often softens features with slopes of ~15° (e.g. Mangold et al., 2002). The steep slope observed for the fans (Fig. 2) is not consistent with all glacial landforms observed in the surrounding region of Deuteronilus Mensae. In addition, at the valley–trough connection of the western side of Ismenius Cavus, the glacial landforms do not display fan shapes as

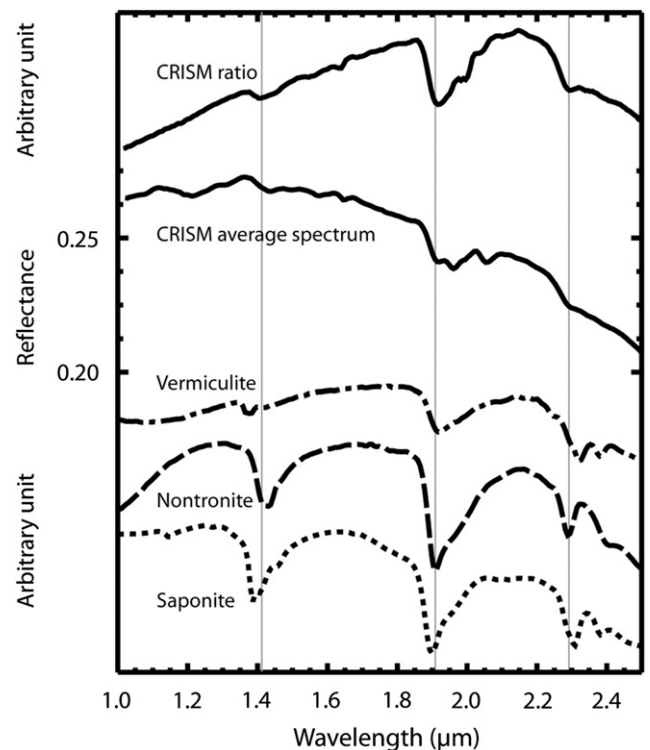


Fig. 3. The average of 28 CRISM spectra sampled in the phyllosilicate-bearing unit with corresponding spectral ratio (CRISM data HRL0000853D). USGS laboratory spectra of vermiculite, nontronite and saponite are shown for comparison with a shift in reflectance for clarity (Clark et al., 1993).

for the three fans to the east, and, they likely mask possible earlier fans there.

4. Mineralogy and geology of the layered deposits

Iron-rich smectites were detected in the layered unit by OMEGA (Fig. 3 of Poulet et al., 2005). This detection was considered as representative of most of the observed dark clay-rich occurrences found on Mars, the formation of which was not well understood due to the lack of high spatial resolution data. CRISM data display spectra with 1.4, 1.9, and 2.3 μm absorption bands (Fig. 3). The 1.4 and 1.9 μm bands are due to water molecules associated with hydrated minerals. Absorptions in the 2.2–2.4 μm wavelength region correspond to metal-OH

vibrations, where the precise position of this band is a function of the cation species; Al-OH, Fe-OH and Mg-OH features are centered at 2.20, 2.29, and 2.32 μm , respectively (e.g. Clark et al., 1993). Possible minerals with 1.4, 1.9 and 2.3 μm bands include Fe/Mg phyllosilicates, such as nontronite, saponite or vermiculite. A RGB map (Fig. 4) shows that the 2.3 μm band (in red) and the 1.9 μm band (in blue) correlate exactly with each other (most pixels appear magenta), thus confirming the presence of Fe/Mg-phyllosilicates.

The dark material on the Ismenius Cavus floor contains pyroxene which was originally seen in OMEGA data (Poulet et al., 2005) and confirmed here using CRISM data (Fig. 4a). This geologic setting and context are similar to the pyroxene-bearing eolian blanket also seen in the Mawrth Vallis region (Loizeau et al., 2007). Pyroxenes are not detected together with hydrated

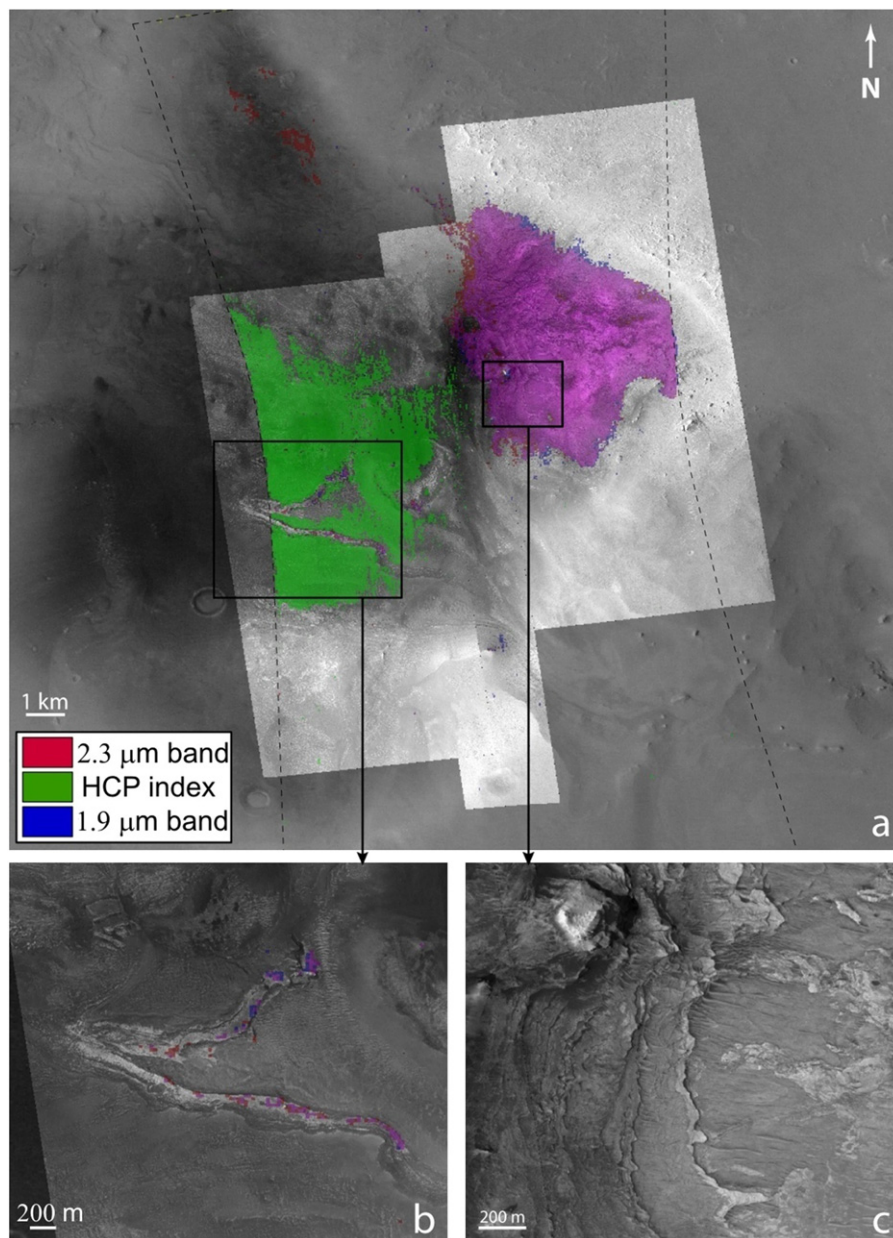


Fig. 4. (a) RGB map of the crater floor with 2.3- μm band (red), HCP-band (green), and 1.9- μm band (blue), displayed over one HRSC (#5267) and three HiRISE images (#10274_2140, #5778_2140, #10419_2140). The mapping of the 1.9 μm band was completed using an index calculated from spectral channels at 1.93 μm for the band center, and those at 1.88 and 2.08 μm for the continuum. The mapping of the 2.3 μm band was completed using an index calculated 2.30 μm for the band center, and those at 2.26, 2.27 and 2.34 μm for the continuum. The magenta color indicates a one to one correlation between the two bands. (b) HiRISE close-up on a bright scarp with layering showing 1.9 and 2.3 μm bands. (c) HiRISE close-up on sub-horizontal layered rocks.

minerals, precluding a mixing of these two phases in a single rock. No other absorption band was detected.

Phyllosilicates were initially detected by OMEGA data over two types of terrains: dark exposures and eroded outcrops (Poulet et al., 2005). Nevertheless, the apparently dark material in Ismenius Cavus has a reflectance of 0.26 at $1\ \mu\text{m}$, which is comparable to that of Mawrth Vallis region phyllosilicate-bearing unit (Loizeau et al., 2007). Spectral data probe only the first $\sim 100\ \text{s}$ of μm , thus it is often difficult to determine whether hydrated minerals are a bulk component of the rocks or only represent a thin coating. Here, the unique association of phyllosilicates with a layered unit, which has been recently exhumed (no impact craters), shows that phyllosilicates are present inside these rocks, therefore showing that the presumed dark exposures are indeed eroded outcrops.

Phyllosilicates are found in meters-scale thick layers present at elevations between -3400 and $-3600\ \text{m}$ (Fig. 4). Layer dips extracted from topography are sub-horizontal suggesting that this unit is $\sim 200\ \text{m}$ thick. Phyllosilicates are also observed on a series of layers with a V-shape in plain view (Fig. 4b). These layers have a sub-horizontal dip and correspond to an elevation of $-3300\ \text{m}$. The whole layered unit forms a single unit $\sim 300\ \text{m}$ thick, and layering is only visible here because this area is currently under erosion.

CRISM data indicate that the base of the southern fan contains Fe/Mg phyllosilicate-bearing sedimentary deposits. On Earth, depositional fans consist of an assemblage of clastic sediments that are carried by rivers and, depending on grain-size, are deposited at the lake surface level for sand-size grains or deeper in the lake for finer particles (e.g. Leeder, 1999). The presence of phyllosilicates, which often consist of clay-sized material in distal sediments at the foot of the deltaic structure, is common in such settings on Earth (e.g. Leeder, 1999). Alternatively, it would be possible that these layers are part of the impact crater central peak, but central peaks always display a strongly tilted layering (e.g. Melosh, 1989), which is absent here. It is therefore unlikely that the phyllosilicate-rich layered unit corresponds to a bedrock exposure other than those associated with the depositional fans.

5. Chronology

Superposition relationships between valley networks and surrounding terrains suggest valleys are Hesperian (3.0–3.7 Ga). Indeed, the valleys incise an Early Hesperian ridged plains unit, but portions of valleys are buried by Late Hesperian plains of the Vastitas Borealis Formation to the north (Greeley and Guest, 1987; Tanaka et al., 2005). Recent erosion and eolian mantling prevents an age estimate using crater counting techniques on the mantled crater floor, the exhumed layered unit and the two small fans. Crater counts were nevertheless achieved for the southern fan (Fig. 5) (see Hartmann and Neukum, 2001 for details concerning crater count techniques). Only craters larger than $500\ \text{m}$ were taken into account because of the mantling that resets small craters distribution. The plot follows isochrones in between 3.0 and 3.5 Ga, after the Noachian–Hesperian boundary. Thus, an Hesperian age is retrieved from this crater count, but no precision can be given due to the large uncertainty (Fig. 5a). Nevertheless, this crater count may confirm the Hesperian age of the fluvial and lacustrine activity as expected from stratigraphic relationships with the plateau.

Superposition relationships show that glacial landforms are superimposed on the valley and fans. This is visible at the outlet of Mamers Vallis where glacial landforms (here linedated valley fills) stop to the east while the fluvial terraces and channels are still observed to the west (Fig. 5b). The age of the glacial landforms in

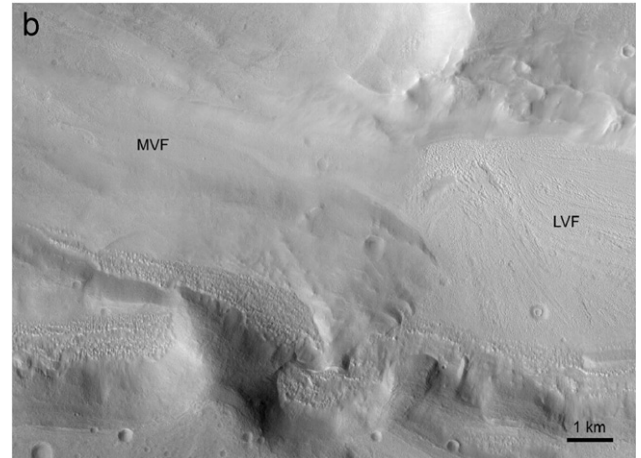
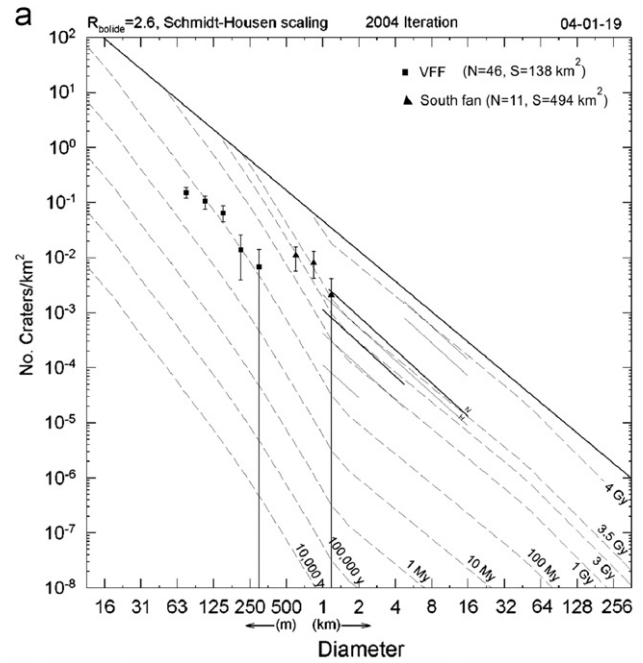


Fig. 5. (a) Crater counts done using Hartmann chronological method (Hartmann and Neukum, 2001). (b) Close-up on a CTX image (P16_007202_2146) showing Mamers Vallis entering into the Cavus. LVF indicates “linedated valley fills”, i.e. valley floor filled by glacial deposits. MVF indicates “mantled valley floor” without glacial flows, but with a shallow mantling.

Ismenius Cavus was also constrained by crater counts on the western lobate debris aprons to 50–300 My (Late Amazonian) using an incremental count. This age agrees with previous ages determined for lobate debris aprons (e.g. Mangold, 2003). It also confirms that the glacial activity occurred well after the fluvial and lacustrine activity, and without any genetic link.

6. Concluding remarks

Our study shows that Ismenius Cavus contains three depositional fans that were probably formed in a $600\ \text{m}$ deep lake during the Hesperian period. Outcrops of sediments at the base of one fan contain Fe/Mg phyllosilicates. Phyllosilicates may have formed inside Ismenius Cavus by two processes: (1) *in situ* formation during the period of lake activity, or (2) by clastic deposition inside the lake. The second hypothesis, proposed for a similar fan in Nili Fossae (Mangold et al., 2007), cannot be tested here because the bedrock upstream of Mamers Vallis is covered by a

dust mantle. Both processes are therefore possible, even if the stratigraphic position might favor the latter.

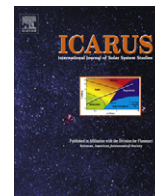
The Hesperian age found for the studied fluvial and lacustrine activity and their related deposits is consistent with other evidence for Hesperian fluvial and lacustrine activity on Mars (Cabrol and Grin, 1999; Irwin et al., 2005; Quantin et al., 2005; Mangold and Ansan, 2006; Di Achille et al., 2009). Ismenius Cavus is one of the deepest paleolake among those previously identified from that period, and the only one currently known to display such a thick phyllosilicate-bearing unit. The presence of phyllosilicates associated with the lack of hydrated sulfates in an Hesperian paleolake is important for constraining the environment of the Hesperian, which is thought to have been dominated by sulfates and an acidic environment, leading to the alternate name, “theikian”, for this period in Martian history (Bibring et al., 2006). Our results indicate that during this period Mars may have maintained regions where liquid water existed long enough to build fans, preserve a deep lake, and support the presence of hydrated minerals without sulfates.

Acknowledgments

We wish to thank helpful reviews by B. Craddock, M. Pondrelli, and comments by A. Howard. We acknowledge the HRSC, OMEGA and CRISM team members who have contributed to this investigation in the preparatory phase. Authors are granted by the Programme National de Planetologie (PNP) of Institut National des Sciences de l'Univers (INSU), the Center National d'Etude Spatiale (CNES), and the ANR-MADMACS.

References

- Bibring, J.P., et al., 2004. OMEGA: Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité. In: Wilson, A., Chicarro, A. (Eds.), Mars Express: The Scientific Payload. ESA Publications Division, ESA SP-1240, Noordwijk, Netherlands, ISBN: 92-9092-556-6, pp. 37–49.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J.F., Poulet, F., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P., Forget, F., 2006. Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data. *Science* 312, 400–404.
- Cabrol, N., Grin, E., 1999. Distribution, classification and ages of Martian impact crater lakes. *Icarus* 142, 160–172.
- Clark, R.N., Swayze, G.A., Gallagher, A., King, T.V.V., Calvin, W.M., 1993. The USGS digital spectral library. *US Geol. Surv. Open File Rep.*, 93–592.
- Di Achille, G., Hynke, B.M., Searls, M.L., 2009. Positive identification of lake strandlines in Shalbatana Vallis, Mars. *Geophys. Res. Lett.* 36, L14201, doi:10.1029/2009GL038854.
- Ehlmann, B.L., Mustard, J.F., Fassett, C.I., Schon, S.C., Head, J.W., Des Marais, D.J., Grant, J.A., Murchie, S.L., 2008. Clay mineralogy and organic preservation potential of lacustrine sediments from a Martian delta environment, Jezero Crater, Nili Fossae, Mars. *Nat. Geosci.*
- Gendrin, A., et al., 2005. Sulfates in Martian layered terrains: the OMEGA/Mars Express view. *Science* 307 (5715), 1587–1591.
- Grant, J.A., et al., 2008. HiRISE imaging of impact megabreccia and sub-meter aqueous strata in Holden Crater, Mars. *Geology* 36 (3), 195–198.
- Greeley, R., Guest, J.J., 1987. Geologic map of the eastern equatorial region of Mars. Maps 1:15,000,000. USGS Maps, I-1802-B.
- Hartmann, W.K., Neukum, G., 2001. Cratering chronology and evolution of Mars. *Space Sci. Rev.* 96 (1–4), 165–194.
- Irwin III, R.P., Howard, A.D., Craddock, R.A., Moore, J.M., 2005. An intense terminal epoch of widespread fluvial activity on Early Mars: 2. Increased runoff and paleolake development. *J. Geophys. Res.* 110, E12.
- Leeder, M., 1999. *Sedimentology and sedimentary basins*. Blackwell Science, Oxford, 592 pp.
- Le Deit, L., Le Mouélic, S., Mège, D., Bourgeois, O., Combe, J.P., Sotin, C., Gendrin, A., Hauber, E., Mangold, N., Bibring, J.P., 2008. Ferric oxides in East Candor Chasma, Valles Marineris (Mars) inferred from analysis of OMEGA/Mars Express data: identification and geological interpretation. *J. Geophys. Res.* 113, E07001, doi:10.1029/2007JE002950.
- Loizeau, D., et al., 2007. Phyllosilicates in the Mawrth Vallis region of Mars. *J. Geophys. Res.* 112 (E8), E08S08.
- Malin, M.C., et al., 2007. Context camera investigation on board the Mars reconnaissance orbiter. *J. Geophys. Res.* 112, E05S04, doi:10.1029/2006JE0028084.
- Mangold, N., 2003. Geomorphic analysis of lobate debris aprons on Mars at MOC scale: evidence for ice sublimation initiated by fractures. *J. Geophys. Res.* 108, E4, doi:10.1029/2002001885.
- Mangold, N., Allemand, P., Thomas, P., Duval, P., Géraud, Y., 2002. Experimental and theoretical deformation of ice–rock mixtures: implications on rheology and ice content of Martian permafrost. *Planet. Space Sci.* 50, 385–401.
- Mangold, N., Ansan, V., 2006. Detailed study of an hydrological system of valleys, a delta and lakes in Thaumasia region, Mars. *Icarus* 180, 75–87.
- Mangold, N., et al., 2007. Mineralogy of the Nili Fossae region with OMEGA/MEX data: 2. Aqueous alteration of the crust. *J. Geophys. Res.* 112, E08S04.
- Mangold, N., Gendrin, A., Gondet, B., Le Mouélic, S., Quantin, C., Ansan, V., Bibring, J.-P., Langevin, Y., Masson, P., Neukum, G., 2008. Spectral and geological study of the sulfate rich region of West Candor Chasma, Mars. *Icarus* 194 (2), 519–543.
- McEwen, A.S., et al., 2007. Mars reconnaissance orbiter's high resolution imaging science experiment. *J. Geophys. Res.* 112, E5, doi:10.1029/2006JE002802.
- Melosh, H.J., 1989. *Impact Cratering: A Geologic Process*. Oxford University Press, New York, 248 pp.
- Milliken, R.E., et al., 2008. Opaline silica in young deposits on Mars. *Geology* 36 (11), 847–850.
- Murchie, S.M., et al., 2007. Compact reconnaissance imaging spectrometer for Mars (CRISM) on Mars reconnaissance orbiter (MRO). *J. Geophys. Res.* 112, E05S03.
- Mustard, J.F., Cooper, C.D., Rifkin, M.K., 2001. Evidence for recent climate change on Mars from the identification of youthful near-surface ground ice. *Nature* 412, 411–413.
- Neukum, G., Jaumann, R., 2004. HRSC: the high resolution stereo camera of Mars Express. *Eur. Space Agency Spec. Publ.* ESA SP-1240, 17–36.
- Ori, G.G., Marinangeli, L., Baliva, A., 2000. Terraces and Gilbert-type deltas in crater lakes in Ismenius Lacus and Memnonia (Mars). *J. Geophys. Res.* 105 (E7), 17,629–17,641.
- Plaut, J.J., Safaeinili, A., Holt, J.W., Phillips, R.J., Head III, J.W., Seu, R., Putzig, N.E., Frigeri, A., 2009. Radar evidence for ice in lobate debris aprons in the mid-northern latitudes of Mars. *Geophys. Res. Lett.* 36, L02203.
- Poulet, F., Bibring, J.-P., Mustard, J.F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y., Arvidson, R.E., Gondet, B., Gomez, C., 2005. Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature* 438 (7068), 623–627.
- Quantin, C., Allemand, P., Mangold, N., Dromart, G., Delacourt, C., 2005. Fluvial and lacustrine activity on layered deposits in Melas Chasma, Valles Marineris, Mars. *J. Geophys. Res.* 110 (E12), E12S19.
- Scholten, F., Gwinner, K., Roasch, T., Matz, K.-D., Wählisch, M., Giese, B., Oberst, J., Jaumann, R., Neukum, G., 2005. Mars express HRSC data processing. *Photogramm. Eng. Remote Sensing* 71 (10), 1143–1152.
- Sharp, R.P., Malin, M.C., 1975. Channels on Mars. *Geol. Soc. Am. Bull.* 86, 593–609.
- Squyres, S.W., 1978. Martian fretted terrain: flow of erosional debris. *Icarus* 34, 600–613.
- Tanaka, K.L., Skinner Jr., J.A., Hare, T.M., 2005. US Geologic Map of the Northern Plains of Mars Geological Survey Scientific Investigations Map, 2888.



Evidence for weathering on early Mars from a comparison with terrestrial weathering profiles

A. Gaudin^{*}, E. Dehouck, N. Mangold

Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes (LPGN), CNRS/Université de Nantes, 44322 Nantes, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 November 2010

Revised 2 September 2011

Accepted 4 September 2011

Available online 12 September 2011

Keywords:

Mars, Surface

Mars, Climate

Mineralogy

ABSTRACT

Phyllosilicates on Mars are widespread in the ancient crust suggesting the presence of liquid water at the martian surface and therefore warmer conditions during its early history. However, the role of the ancient climate in the alteration process, which produced these phyllosilicates, remains under debate, because similar mineral assemblages can be produced by hydrothermal alteration at depth. This paper focuses on the origin of coincident outcrops of Fe/Mg bearing phyllosilicates and Al-bearing phyllosilicates, which are observed in several regions of Mars. We performed a detailed mineralogical comparison between a section in Nili Fossae, Mars, and a weathering profile located at Murrin Murrin, Western Australia. The Murrin Murrin profile is developed in Archaean serpentinized peridotite massifs over a ~40 m thick sequence. It has three alteration zones: the serpentine mineral saponite is found at the bottom, immediately overlain by Fe/Mg-bearing smectites and then Al-bearing phyllosilicates (kaolinite) mixed with iron hydroxides. This example illustrates how Al-dominated minerals can derive from the alteration of initially Al-poor ultramafic rocks by the intense leaching of Mg²⁺. This mineralogical sequence is very similar to that detected locally in Nili Fossae by orbital spectroscopy. By analogy, we propose that the mineral assemblage detected on Mars is the result of long-term weathering, and thus could be the best evidence of past weathering as a direct result of a climate significantly warmer than at present.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The surface of Mars displays widespread spectral signatures of alteration by liquid water in the ancient crust (Bibring et al., 2006; Poulet et al., 2005; Mustard et al., 2007). Alteration minerals detected in the crust using Near Infrared (NIR) spectrometers include Fe/Mg smectites (such as nontronite and saponite), Al-bearing phyllosilicates (such as montmorillonite and kaolinite), and chlorites, with local detections of serpentine, zeolites and prehnite (e.g., Ehlmann et al., 2009; Poulet et al., 2005). Whether this alteration derives from surface or subsurface processes is still under debate. These mineral assemblages could have been formed by diagenesis, hydrothermal alteration at depth, or impact-related hydrothermalism, rather than climate-induced alteration (e.g. Schwenzer and Kring, 2009). Understanding whether or not the observed alteration is directly related to past climate is crucial for understanding the atmospheric conditions and thus the habitability of early Mars (e.g. Michalski et al., 2010a).

Al-bearing phyllosilicates on Mars are often detected in the vicinity of Fe/Mg smectites in regions such as Nili Fossae and Mawrth Vallis (Loizeau et al., 2007; Ehlmann et al., 2009). This relation-

ship has been interpreted as being due to either (1) sedimentary deposition of materials of different provenance, (2) *in situ* alteration of materials with different initial composition (such as ash deposits and aqueous sediments), or (3) pedogenic weathering of the bedrock (Ehlmann et al., 2009; Loizeau et al., 2007; Le Deit et al., 2010; Michalski and Dobrea, 2007; Noe Dobrea et al., 2010; Michalski et al., 2010a). In this study, we show that the association between these minerals is similar to the alteration profiles of ultramafic terrestrial rocks, by using the example of weathering profiles at Murrin Murrin (MM) in Australia. The mineralogy and the petrology of the MM profile have been previously described by Gaudin et al. (2005) and possess, as for Nili Fossae, a mineralogical transition between a Fe-rich smectite zone and an Al-bearing phyllosilicate zone. Previous studies of the MM site were focused on the specific crystal chemistry of smectites from the smectite zone of the profile (Gaudin et al., 2004a,b). In the first part of this paper we present a synthesis of the main results from these previous studies (Gaudin et al., 2004a,b, 2005), with additional photographs of the MM site to aid comparison with Nili Fossae. Previously unpublished chemical data of smectite minerals from the Al-rich zone have been added to this synthesis. Based on our detailed petrological description of the MM site and an in-depth consideration of the weathering process involved in developing such profiles, we show that the mineral associations observed on Mars could be

^{*} Corresponding author. Fax: +33 (0)2 51 12 52 68.

E-mail address: anne.gaudin@univ-nantes.fr (A. Gaudin).

considered as a classic example of an evolutionary sequence developed by *in situ* weathering. We give examples in different locations on Mars, which demonstrate that the origin of at least some of the martian hydrous minerals could be due to climatic conditions rather than hydrothermal processes.

2. Weathering profiles at Murrin Murrin

2.1. Materials and methods

We performed a preliminary petrological analysis of weathering profiles at the MM mine, which is currently mined for nickel and

cobalt. Samples were collected from the CBDD5 core (121°53'41"E, 28°44'51"S) and from the MM9 pit, in the Murrin Murrin North area (Fig. 1). A Phillips PW 1729 diffractometer, equipped with Co-tube (40 kV, 40 mA) and a graphite monochromator, was used for X-ray Diffraction (XRD) analyses. For each sample, XRD patterns were obtained from one random powder (XRPD) and three individual oriented clay preparations, which had been air-dried, ethylene glycol-saturated and heated to 390 °C for 4 h, respectively. These three treatments are used to distinguish between different clay minerals in XRD, which exhibit different stabilities and collapse or swelling behaviors.

To study the crystal chemistry of smectites, pure smectite samples were needed. Thus, the <2 μm clay fractions were extracted

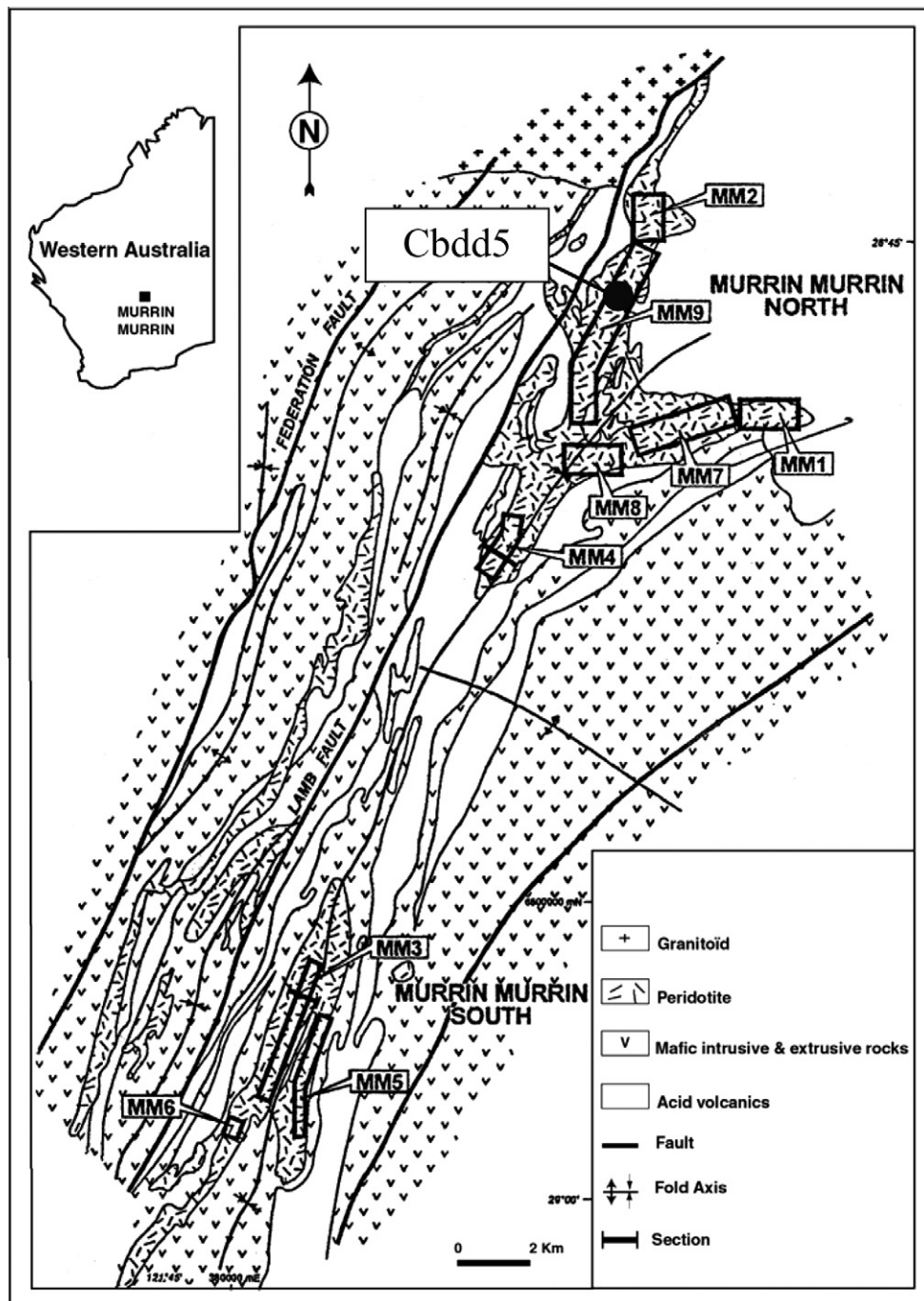


Fig. 1. Geological map of the Murrin Murrin site (modified from Hallberg, 1985) and location of the CBDD5 core. The Murrin Murrin mine has been worked for nickel and cobalt since 1999. The worked areas are represented by rectangles within the masses of serpentinized peridotites.

from the bulk samples by centrifugation (Jouan© GR 422) and sedimentation procedures. A saturation pretreatment of these clay fractions was performed with a total exchange of the interlayer cations by Ca^{2+} cations. Chemical analyses were obtained on individual dispersed Ca^{2+} -saturated smectitic particles sedimented on collodion-carbon-coated copper grids using an energy dispersive X-ray system coupled with a transmission electron microscopy (TEM Jeol© 2000FX, CRMCN, Marseille). Multiple analyses (up to 18) were performed for each smectite sample to assess its chemical heterogeneity (Gaudin et al., 2004a, 2005).

2.2. Geological setting and parent rock

The MM weathering profiles (Fig. 2) are developed in Archaean (~2.7 Ga) serpentized peridotite massifs, which form part of the extensive Norseman–Wiluna Greenstone Belt located in the Eastern Yilgarn Craton (see general geological map published by Myers, 1990). These peridotite massifs, of about 10–15 km long and 2–3 km wide, occur within a sequence dominated by volcanoclastic sedimentary rocks, mafic volcanic rocks and intrusive rocks (Fig. 1). They outcrop as totally serpentized olivine cumulate rocks (Camuti and Gifford, 1987) with a typical mesh-texture, which is often reported in the literature for serpentinite (e.g. Wicks and Plant, 1979). This texture is caused by the replacement of the original olivine grains by serpentine minerals, which induces an irregular tessellation of polygonal grains of fine serpentine surrounded by an outer zone, or mesh rim, of fibrous serpentine and magnetite (Fig. 3a). We noted the common occurrence of meter-scale carbonate-rich concretions containing magnesite minerals

throughout the serpentized peridotite massifs, which are likely to be of hydrothermal origin (Fig. 2a).

The weathering, or lateritization, of the MM profile is believed to have occurred during pluvial climatic conditions in the late Cretaceous to early Tertiary (Van De Graaff et al., 1977), although precise dating has not been performed. Oxygen and deuterium isotopic measurements of smectite samples have confirmed the meteoric origin of the MM weathering profiles (Gaudin et al., 2005). Erosion that occurred post-lateritization has removed some of the resulting laterite, but the present-day arid climate, low topographic relief, and tectonic stability have resulted in the preservation of a large proportion of the laterite cover (Elias et al., 1981).

2.3. Morphology and mineralogy of the weathering profiles

The weathering profiles developed in the serpentinite massifs have thicknesses of about 30–40 m and are composed of three main zones identified from bottom to top as: saprolite, smectite and Al-rich zones (Fig. 2a–c). We performed detailed petrological descriptions of the MM site (Figs. 2 and 3), which coupled with the XRD mineralogical study of these three zones (Figs. 4 and 5), revealed distinct physical and mineralogical characteristics:

- (1) In outcrop the saprolite zone is gray and massive with occasional meter-sized magnesite concretions. Its mineralogy is dominated by serpentine with significant amounts of smectite. Traces of maghemite, opal, quartz, magnesite and dolomite minerals are also often found. Macroscopic and microscopic observation indicated that the initial mesh-texture

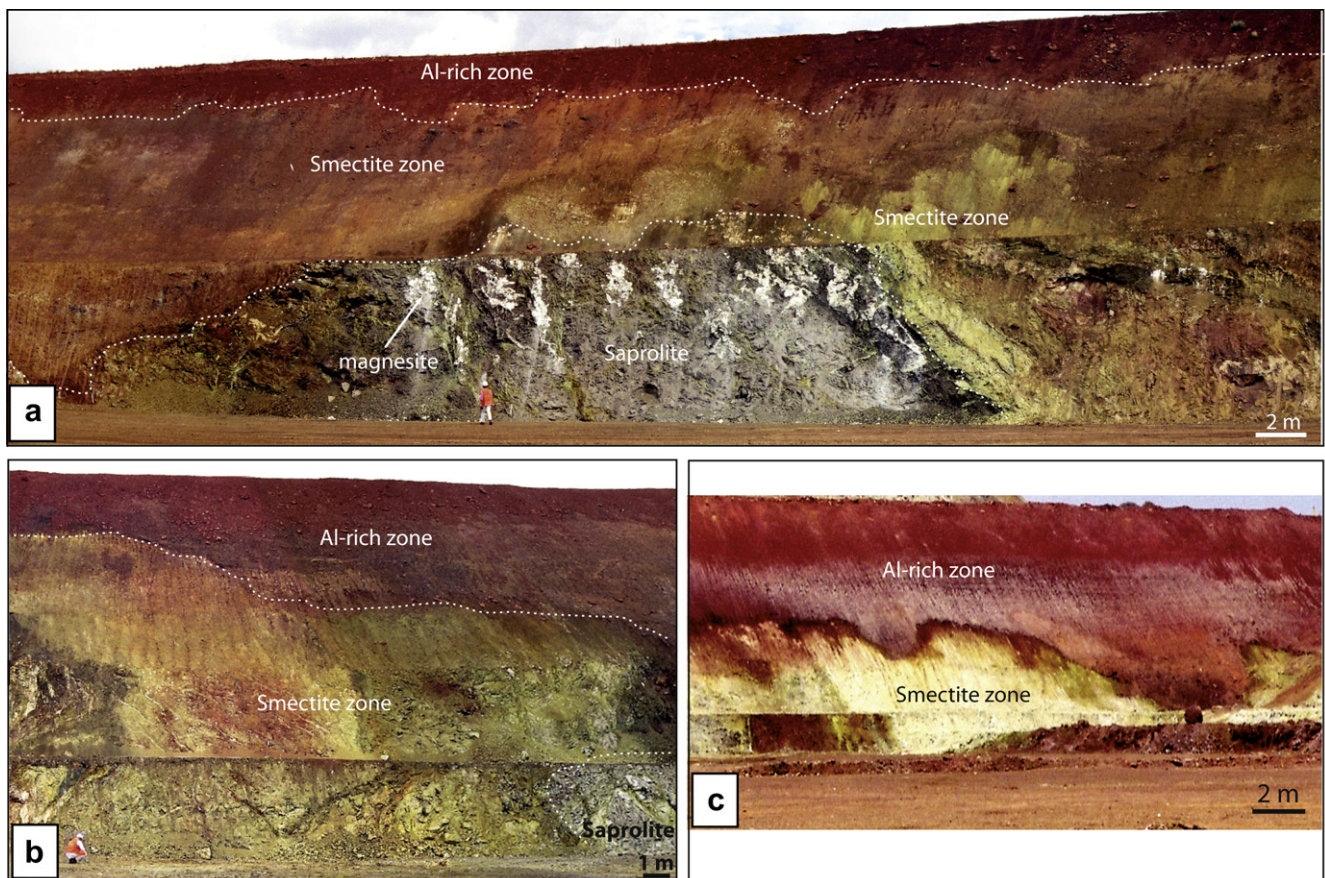


Fig. 2. Photographs of the weathering profiles observed on the MM mine faces. The dotted lines in (a and b) delimit the transitions between the saprolite, the smectite and the Al-rich zones. These transitions are sharp, in particular for the transition between the green smectite zone and the red Al-rich zones in photograph (c). The saprolite at the base of the profile shows a gray color with numerous large white concretions of magnesite (a). The smectite and Al-rich zones have a large range of thickness (a–c).

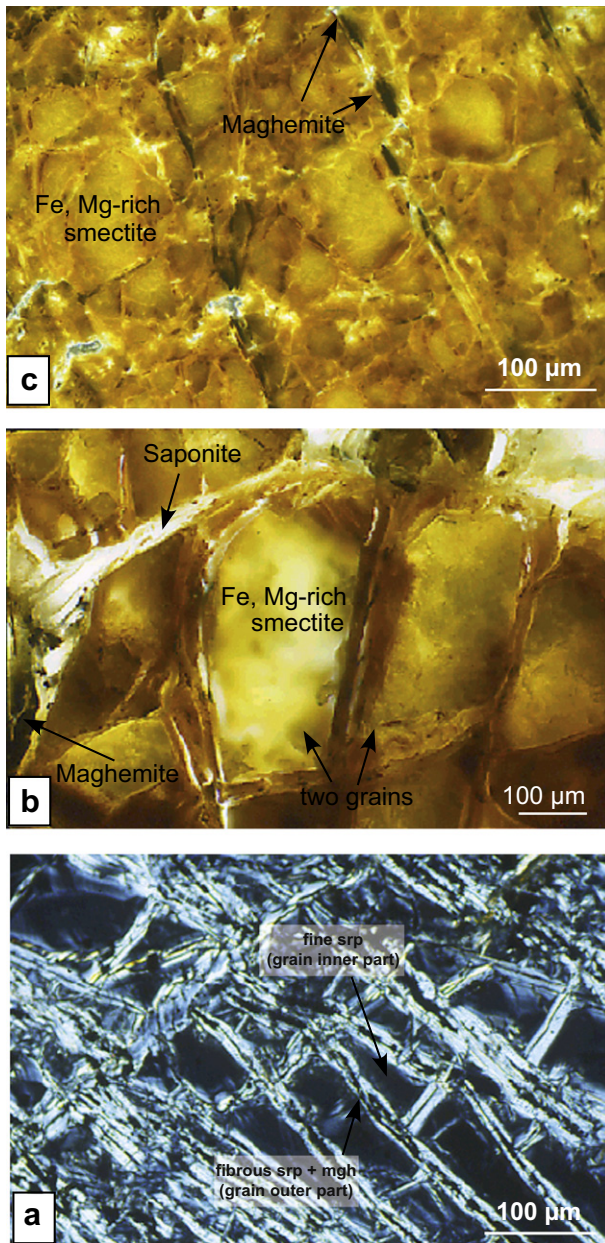


Fig. 3. Photographs of thin sections viewed down an optical microscope, under plane polarized light (a) and under natural light (b and c) (srp: serpentine, mgh: maghemite). These thin sections were obtained from samples collected in the saprolite zone (a and b) and the smectite zone (c) of the CBDD5 core and have been investigated by SEM. (a) Unaltered serpentinite section with polygonal grains of mesh-textured serpentine pseudomorphic after olivine. The dark inner parts of the grains comprise fine particles of serpentine. The outer parts of the grains are composed of black ribbons of maghemite particles interleaved with light gray fibrous serpentine minerals. (b) The initial mesh texture is still present but serpentine particles are altered into brown Fe, Mg-smectite particles in the inner parts of the grains and into white saponite in the outer parts. (c) In the smectite zone, abundant Fe, Mg-smectites occur with some residual maghemite. The saponite and serpentine minerals have disappeared and the mesh texture is barely discernable.

ture of the parent rock is still preserved (Fig. 3b). The thin white mesh rims on the outer margins of the polygonal grains is distinct, but some grain cores show brown coloration, which we interpret as resulting from smectite replacing the serpentine cores.

- (2) The smectite zone has colors ranging from green to brown and is more friable than saprolite zone. It displays a relatively homogeneous texture and only local relicts of

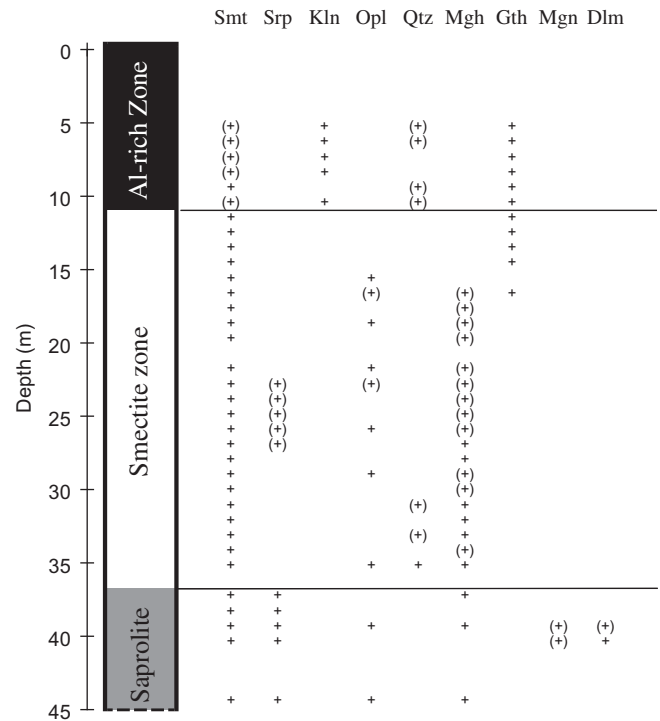


Fig. 4. XRD mineralogy of the CBDD5 core from the MM site (modified from Gaudin et al., 2005). Smt: smectite, Srp: serpentine, Kln: kaolinite, Opl: opal, Qtz: quartz, Mgh: maghemite, Gth: goethite, Mgn: magnesite, Dlm: dolomite. +: abundant, (+): small amounts.

the initial mesh-texture were found (Fig. 3c). Its mineralogy comprises smectite with a small quantity of maghemite. The latter disappears in the upper part of the section and is replaced by goethite. Traces of opal and quartz were observed locally. We noted that serpentine is almost totally absent, and that only small isolated amounts remain. No magnesite concretions were found.

- (3) The Al-rich zone has an intense red color and an extremely friable structure. Its mineralogy is dominated by kaolinite and goethite with small amounts of smectite. We noted a strong decrease in the proportion of smectite compared to the previous zone (Figs. 4 and 5).

The contact between each of these three zones is sharp and has a range of depths. The thickness of the smectite zone ranges between 10 and 20 m and that of the Al-rich zone between 5 and 15 m. These observations suggest that there were local variations in the intensity of weathering, which can be attributed to local changes in drainage conditions brought about by physical heterogeneities of the parent rock (crack density, porosity) and/or to an irregular topographic surface. We also noted that the color of the zones is strongly dependent upon which oxides are present (particularly Fe-oxides) and hence should not be used as a single criterion to distinguish between the three zones.

2.4. Chemical evolution of smectites

The chemical compositions of the smectite particles from each zone of the profile are shown in a ternary Fe–Al–Mg diagram (Fig. 6) and can be summarized as follows:

- (1) In the saprolite zone there are two distinct smectites: (a) Mg-rich smectites (saponite) which replace the fibrous serpentines on the outer margins of the polygonal grains; (b)

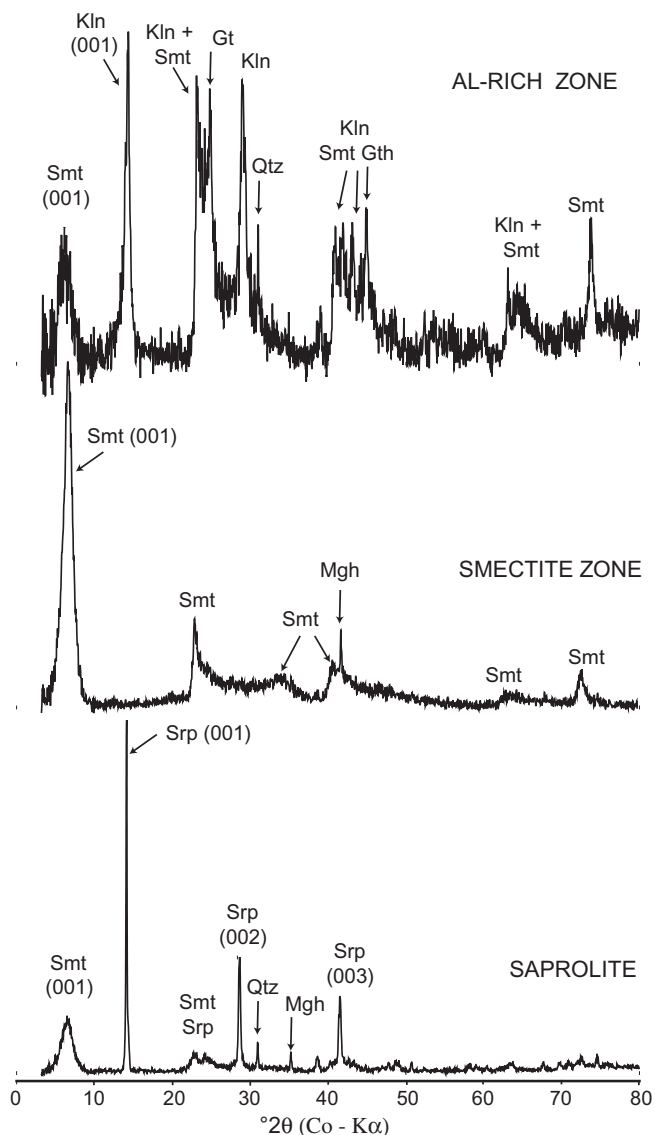


Fig. 5. Powder XRD pattern of three samples from the saprolite and smectite and Al-rich zones of the CBDD5 core (Smt: smectite, Kln: kaolinite, Gt: goethite, Qtz: quartz). The comparison of the relative intensity of the (001) diffraction peaks clearly indicates that the saprolite is dominated by serpentine, the smectite zone by smectite and the Al-rich zone by kaolinite.

brown Fe–Mg-rich smectites replacing the fine serpentine central part of the grains. They have a large range of Fe–Mg compositions, but very small amounts of Al.

- (2) In the smectite zone overlying the saprolite, the chemical composition is relatively homogeneous, being rich in Fe with small amounts of Mg and Al.
- (3) In the upper Al-rich zone, the smectites have an intermediate composition between the Al-rich end-member and the Fe-rich end-member with only a small amount of Mg.

The average structural formulae of smectites calculated for each profile zone are reported in Table 1. The detailed nature of the crystal chemistry of smectite minerals from the smectite zone and the saprolite have been already described in Gaudin et al. (2004a,b, 2005). The smectites from the Al-rich zone, which were not described in the previous papers, are dioctahedral with a small trioctahedral contribution (the sum of octahedral cations is 2.1) and the charge deficit is essentially of tetrahedral origin. Therefore, they

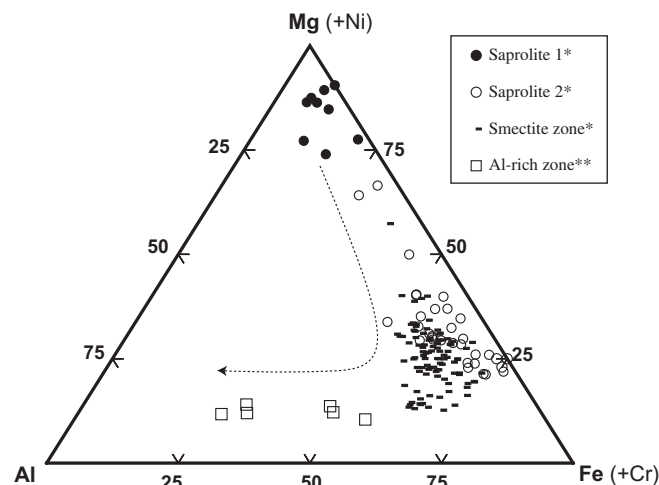


Fig. 6. SEM and TEM-EDX analyses of smectite particles displayed as an Al/Mg(+Ni)/Fe(+Cr) ternary diagram (atom%) (*): data from Gaudin et al. (2005), (**): unpublished data). Saponite and Fe–Mg rich smectites from the saprolite (1 and 2, respectively) have been analyzed from the same sample, see the photograph of the thin section in Fig. 3b. A clear chemical evolution from successively Mg-rich to Fe-rich and Al-rich end-members is observed for the smectites from the base to the top of the profile (dotted arrow). For more information about the chemical heterogeneity of each smectite sample see Gaudin et al. (2004a, 2005).

can be considered as intermediate between three end-members: beidellite, Al-montmorillonite and nontronite. The chemical comparison of smectites from each zone indicates clear variations in the quantity of Mg^{2+} , Al^{3+} and Fe^{3+} with an increase in the weathering intensity. Mg^{2+} values decrease from 2.9 and 0.69 (per half unit cell) in the saprolite to 0.43 in the smectite zone and to 0.27 for the Al-rich zone. The sum values of octahedral (VI) and tetrahedral (IV) Fe^{3+} cations range from 0.37 to 1.34 in the saprolite zone, up to 1.33 in the smectite zone and 0.89 in the Al-rich zone. Finally, $Al^{3+}_{(IV+VI)}$ values increase from 0.19 and 0.20 in the saprolite zone, to 0.33 in the smectite zone and to 0.85 in the Al-rich zone. It should be noted that the smectite minerals at the base of the profile, despite being dominated by Fe and Mg, still contain some Al, which remains during the weathering process, while the Mg is progressively leached.

2.5. Discussion – Weathering process

Our study of MM profiles has shown that the weathering of serpentine massifs induces first the development of an extensive smectite zone and then the development of an Al-rich zone with kaolinite at the top of the profile (Fig. 2). The presence of an extensive ferric smectite zone as seen in the MM profiles has been reported in other weathering profiles developed in serpentinite rocks, for example: in Cuba (Linchenat and Shirokova, 1964), Indonesia (Kühnel et al., 1978), Brazil (Oliveira and Trescases, 1992), Australia (Elias et al., 1981; Golightly, 1981; Zeissink, 1969) and Cameroon (Yongue-Fouateu et al., 2009). It has also been reported in weathering profiles developed in pyroxenite rocks in Brazil (Colin et al., 1985, 1990; Girardi et al., 1986) and on the Ivory Coast (Nahon and Colin, 1982; Nahon et al., 1982a; Paquet et al., 1981, 1983). Weathering profiles with ferric smectite zones typically occur in less humid tropical climates with a marked dry season, or in confined topographic environments with low drainage. In general, they result from the inefficient or relatively slow leaching of Si^{4+} cations, which then obtain super-saturation and cause the precipitation of smectite clays (Golightly, 1981). Smectites are not usually common in profiles which have developed in areas with free drainage and humid equatorial conditions. Under these conditions

Table 1
Structural formulae of Murrin Murrin smectite samples (calculated on the basis of 11 oxygen) from mean TEM-EDX particle analyses, except for the saponite sample, which was analyzed by SEM-EDX. For more information about the chemical heterogeneity of each smectite sample see Gaudin et al. (2004a,b, 2005). VI: octahedral site, cation coordinated with 6 oxygen; IV: tetrahedral site, cation coordinated with 4 oxygen in the smectite structure.

	IV			VI					Interlayer cation-Ca ²⁺
	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	
<i>Saprolite</i> ^a									
Mg-rich smectite (saponite)	3.60	0.19	0.21	0.00	0.16	2.90	0.05	0.01	–
Fe–Mg rich smectite	3.82	0.18	0.00	0.02	1.34	0.69	0.11	0.04	0.19
Smectite zone ^a	3.82	0.18	0.00	0.15	1.33	0.43	0.14	0.06	0.22
Al-rich zone ^b	3.72	0.28	0.00	0.85	0.89	0.27	0.03	0.06	0.15

^a Data from Gaudin et al. (2005).

^b Unpublished data.

a limonite zone usually occurs directly above the saprolite zone (Golightly, 1981; Trescases, 1986).

The study of MM weathering profiles revealed a clear evolution of the chemistry and mineralogy of the altered materials connected with the increasing weathering intensity: (1) a total disappearance of Mg-rich minerals (serpentine and magnesite) once the smectite zone is reached; (2) an evolution of the chemical composition of smectite minerals from Mg-rich (saponite) in the saprolite zone, to Fe³⁺-rich in the smectite zone, and then to an intermediate composition between the Fe-rich and Al-rich end-members in the Al-rich zone; (3) the crystallization of kaolinite in large amounts at the top of the profile. All these mineralogical changes clearly indicate that the development of such a profile is accompanied by an intense leaching of Mg by downward percolation of meteoric fluids, and by a very strong relative rise in concentration of Al. Al³⁺ can substitute to Si⁴⁺ or Mg²⁺ in small amounts within serpentine, hence is probably the source of Al in the saprolite (Andreani et al., 2008; Golightly and Arancibia, 1979).

This chemical and mineralogical evolution from an Mg-rich to an Al-rich end-member is not uncommon (e.g. Colin et al., 1985, 1990; Delvigne et al., 1979; Elias et al., 1981; Fontanaud, 1982; Nahon and Colin, 1982; Nahon et al., 1982a,b; Paquet et al., 1983; Yongue-Fouateu et al., 2009) and is consistent with geochemical models (Noack et al., 1993). It is explained by a difference of the solubility, and thus mobility, of different chemical elements under weathering conditions: Mg is more mobile than Si, which is more mobile than Fe and Al (Goldich, 1938; Golightly, 1981; Lelong et al., 1976; Zeissink, 1969). For example, Yongue-Fouateu et al. (2009) reported a decrease from ~40 to 1 wt.% MgO and a corresponding increase from ~0.5 to 20 wt.% Al₂O₃ from the base to the top of thick laterite weathering profiles developed in serpentinite under a tropical climate in Cameroon. Similar values were reported for the Bulong laterite weathering profile located near the Murrin Murrin site in Western Australia (Elias et al., 1981). As for MM profiles, the strong relative concentration of Al is accompanied by the formation of significant amounts of kaolinite minerals.

The destabilization of Fe-rich smectite minerals (Si:(Fe + Al) ratio of 2:1) from the smectite zone, into kaolinite minerals (Si:Al ratio of 1:1) in the Al-rich zone implies a partial leaching of Si during the weathering process. It is generally accepted in the literature that the degree of hydrolysis of silicate rocks controls the Si:(Al + Fe) ratio of the altered products. Therefore, smectites dominate (bisiallisation) in temperate or tropical climates with a marked dry season, kaolinite (monosiallisation) in tropical climates, and gibbsite (Al(OH)₃) (allitisation) in equatorial climates. For example, in France which has a temperate climate, Caillaud et al. (2004) found that smectite minerals were the only clay mineral formed in weathering profiles developed in serpentinite. Kaolinite and gibbsite have been reported in the weathering profiles developed under the tropical wet climate of Cameroon (Yongue-Fouateu et al., 2009). For Murrin Murrin, the occurrence

of both an extensive smectite zone and of kaolinite at the top of the profile suggests a tropical climate with a prolonged dry season.

The smectite dissolution and kaolinite precipitation in the Al-rich zone also suggests more acidic conditions in the Al-rich zone. For comparison, pH values measured in laterite profiles in New Caledonia show a decrease of 8.5–5 from bottom to top (Golightly, 1981). No measurement of pH of percolating fluids was performed for the MM profile, because of the dry current climate, but the MM mineralogy suggests a similar pH evolution. The precipitation of saponite minerals at the base of the MM profile indicates basic conditions during their formation (Wildman et al., 1971), whereas kaolinite minerals at the top of the profile indicate more acidic conditions. As reported in numerous previous studies, low pH values destabilize smectite minerals (e.g. Amram and Gannor, 2005; Bauer et al., 2001; Golubev et al., 2006), whereas acidic conditions favor the formation of kaolinite minerals (Eberl and Hower, 1975; Oberlin and Couty, 1970; Ryu et al., 2010). It is likely that this pH decrease is also responsible for the dissolution of the magnesite minerals in the MM profile.

The decrease in pH from bottom to top of the profile is a result of the progressive loss of the pH buffering effect of the laterite. This could be due to (1) an increase of the water/rock ratio related to the development of porosity and/or to (2) the mineralogical and chemical evolution of the altered rocks and specifically their loss of Mg²⁺ with increased weathering. The loss of Mg²⁺ decreases pH, because the Mg²⁺ cation is considered as being basic due to its high solubility under weathering conditions (Goldich, 1938). This solubility induces higher weathering rates of Mg-rich materials at the base of the profile leading to strong consumption of H⁺ and release of Mg²⁺ into the meteoric waters (e.g. for serpentine minerals: Si₂Mg₃O₅(OH)₄ + 6H⁺ = 2Si(OH)₄ + 3Mg²⁺ + H₂O). The saponite minerals, which are only stable under high pH and high concentrations of Mg²⁺, are also destabilized during the weathering process (Wildman et al., 1971). Moncoulon et al. (2004) showed that the weathering rate plays the most important role in the soil's buffering capacity. Hence, the progressive decrease of Mg²⁺ cations from the base to top of the profile, caused by hydrolysis and by leaching processes, induces both a relative enrichment in Al and Fe and a progressive decrease of the soil's weatherability and hence the loss of its pH buffering capacity. In addition, the leaching of basic Mg²⁺ cations with increased weathering induces a progressive decrease of positively charged ions (Mg²⁺) from the cation exchange surfaces of the clay minerals which then limits the exchange of Mg²⁺ for H⁺ cations (clay surface-Mg²⁺ + H⁺ = clay surface-H⁺ + Mg²⁺). Hence, this process contributes to the decreased pH buffering capacity of the laterite. For example, Chadwick et al. (2003) indicate for volcanic soils a clear decrease of pH values with the decrease of exchangeable basic cations (base saturation) during the weathering.

In summary, the intense leaching of basic Mg²⁺ cations during the weathering process causes both a pH decrease of

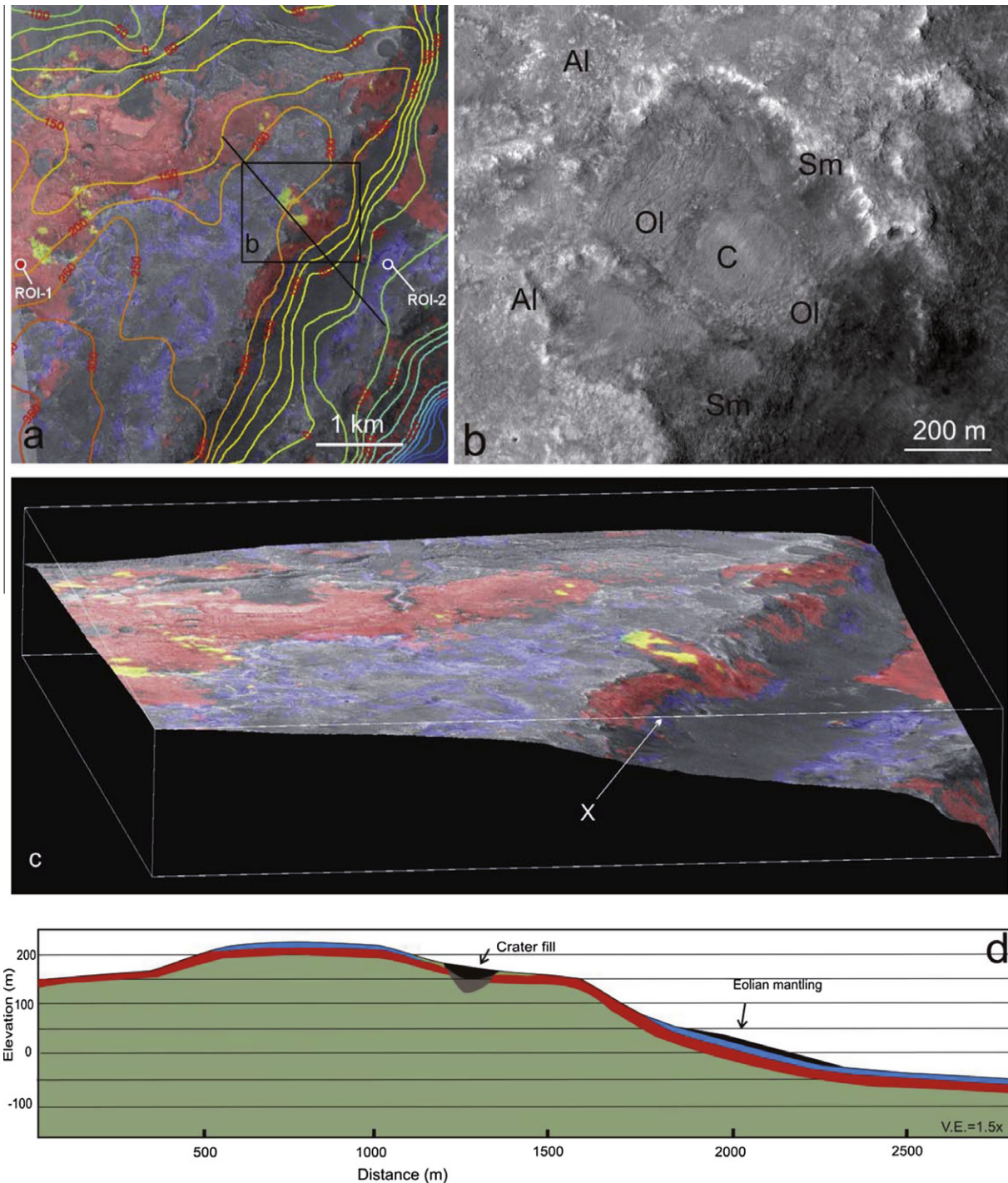


Fig. 7. (a) CRISM RGB map superimposed over HRSC image 1347 of Nili plateau (centered 22°N, 74.6°E). Blue: 2.2 μm criteria for Al-bearing phyllosilicates. Red: 2.3 μm criteria for Fe/Mg smectites. Green: Olivine criteria. Contour lines from the HRSC DEM are at 50 m intervals. ROI-1: region of interest for spectrum shown in Fig. 8b; ROI-2: region of interest for spectrum shown in Fig. 8b. (b) Close-up over the zone of the crater C (HiRISE Image PSP_006989_2025). Bedrock appears to be excavated by the crater suggesting that the bedrock is found at less than 80 m depth. Al-bearing phyllosilicates (Al) and Fe/Mg smectites (Sm) appear as nonlayered and relatively thin outcrops. (c) 3D view based on HRSC DEM of the plateau showing the thin cap formed by the kaolinite-bearing unit. The vertical exaggeration is 3X. (d) Interpretative cross section using HRSC DEM topographic profile and composition as obtained at the surface. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the percolating solution and a strong relative enrichment in Al, resulting in clear mineralogical changes in the weathering products. In the saprolite zone, Mg^{2+} , Si^{4+} and Fe^{3+} cations are released from the serpentine and maghemite minerals by the process of hydrolysis caused by the oxidizing percolating fluids. This leads to the formation of saponite minerals (otherwise

unstable under the lower pH and lower Mg^{2+} activity in the smectite zone) and to the formation of large quantities ferric smectite minerals. In the Al-rich zone, the pH decrease and leaching of Si^{4+} induces the destabilization and dissolution of ferric smectite minerals. Here, residual Al^{3+} and Si^{4+} cations combine together to form kaolinite minerals and a small

amount of Al, Fe-rich smectite minerals. Finally, Fe³⁺ cations react with H₂O to form goethite.

3. Alteration profiles observed on Mars

3.1. Methods

Geomorphic analyses were performed using a HRSC (High Resolution Stereo Camera) panchromatic image with a spatial resolution of 20 m pixel⁻¹ and a DEM (Digital Elevation Model) with a spatial grid of 40 m derived from two HRSC stereoscopic images processed using software developed for the HRSC experiment (Ansan et al., 2008; Neukum and Jaumann, 2004; Scholten et al., 2005). HiRISE images (High Resolution Imaging Science Experiment, McEwen et al., 2007) were also used to determine the detailed morphology. Phyllosilicates were originally identified in two large regions (Mawrth Vallis plateau and Nili Fossae) and many smaller areas by OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité, Poulet et al., 2005; Bibring et al., 2006). In this study, the mineralogy was determined by using spectral data acquired by the CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) instrument on board Mars Reconnaissance Orbiter (MRO). This is a visible and near-infrared hyperspectral imager that measures reflected sunlight from 0.4 to 4.0 μm in 544 channels at a spatial scale of 20–40 m pixel⁻¹ for the dataset selected. Photometric correction, atmospheric correction and data cleaning were achieved using standard procedures available in the CRISM

analysis toolkit (CAT) for the ENVI software. In order to further enhance the signal-to-noise ratio, an additional cleaning was done using the minimum noise fraction (MNF) method (Green et al., 1988). Finally, we used spectral averages (typically over several tens of pixels) and ratios to suppress residual artifacts and highlight true absorption bands.

3.2. Nili Fossae

The Nili Fossae region is located north of the Syrtis Major volcanic complex in the Northeastern hemisphere of Mars (Fig. 7). This region of Mars has been the subject of increasing interest since the discovery of: olivine exposures by the Thermal Emission Spectrometer (TES) onboard Mars Global Surveyor (MGS, Hamilton and Christensen, 2005; Hoefen et al., 2003), widespread outcrops of phyllosilicates by OMEGA spectrometer on board Mars Express (MEx, Bibring et al., 2005; Mangold et al., 2007; Michalski et al., 2010b; Poulet et al., 2005), and Mg-carbonates by the CRISM instrument (Ehlmann et al., 2008b). The diversity of the observed minerals suggests that liquid water might have been available in significant amounts to alter the crust through processes such as hydrothermalism (Mangold et al., 2007; Ehlmann et al., 2009; Mustard et al., 2010). Most outcrops are massive crustal outcrops, associated with impacts which have excavated the local volcanic bedrock (Mangold et al., 2007). Exposure of an Al-rich phyllosilicate unit on the highland plateau provides potential evidence for past weathering (Ehlmann et al., 2009).

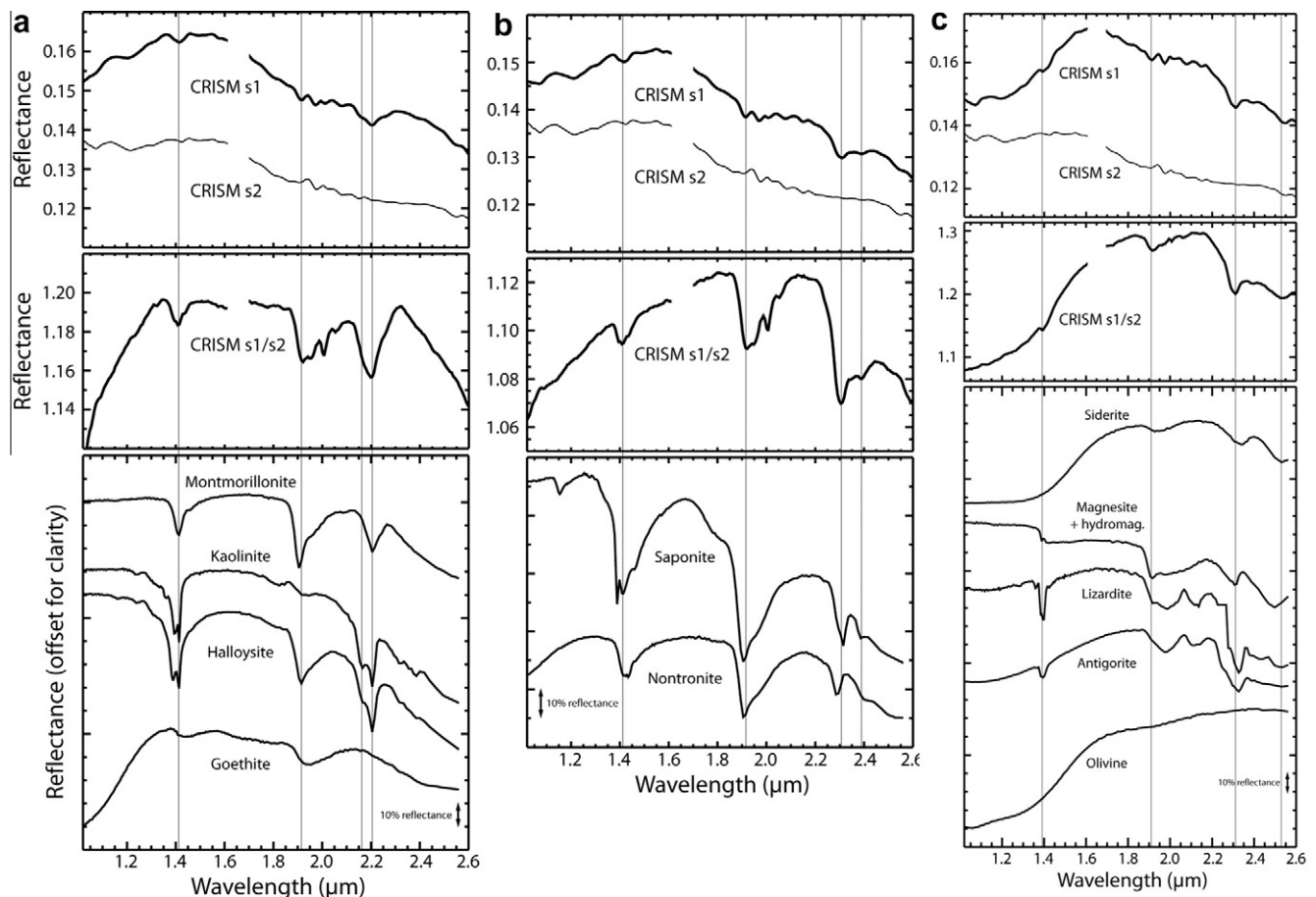


Fig. 8. For all graphs and from top to bottom: CRISM spectra (00009971) with s1 (unit of interest) and s2 (blank zone in same cube taken for ratio), with s1/s2 ratio below, and laboratory library spectra for comparison. (a) Al-bearing unit with 1.4, 1.9 and 2.2 μm asymmetric absorption bands typical of kaolinite. (b) Fe/Mg smectite unit with 1.4, 1.9, 2.3 and 2.39 μm absorption bands typical of saponite and nontronite. (c) Partially altered ultramafic bedrock with the olivine broad 1–1.5 μm absorption band, and the associated hydration absorption bands possibly due to antigorite, or a spatial mixing of olivine with nontronite.

Our study area is located on the plateau west of the Nili Fossae trough, 900 m above the Nili Fossae floor, on the southeastern edge of a 50 km diameter crater. A normal fault has tilted this block and its elevation is now 300 m below the main plateau. We extracted the mineralogy of the observed outcrops using CRISM data (Fig. 8). Three groups of spectra were found, as detailed below.

Firstly, we found spectra with 1.4, 1.9 and 2.2 μm absorption bands, which are typical of Al-bearing phyllosilicates (Fig. 8a). The asymmetry towards the short wavelength side of the 1.4 and 2.2 μm absorption bands indicates the presence of a kaolinite-group mineral, such as kaolinite or halloysite, as previously identified in the Nili Fossae region by Ehlmann et al. (2009). The large band width at 2.2 μm and the 1.9 μm absorption band also suggest the presence of other phases, possibly montmorillonite or hydrated silica, in an intimate mixture. A slight difference is seen in comparison with library spectra: the drop in spectral intensity between 1 and 1.3 μm . This drop is often interpreted to indicate the presence of iron oxides or hydroxides (e.g. Bibring et al., 2007), even if other iron-bearing minerals could also explain an absorption feature at this wavelength. However, given both the band center (<1 μm) and the absorption depth seen in our spectra, we favor the presence of iron oxides or hydroxides, over other iron minerals. On the high resolution image (Fig. 7b), these spectra correspond to a light-toned fractured outcrop, without layering and locally mantled by dark material containing eolian bedforms (ripples, dunes).

Secondly, we observed spectra with 1.4, 1.9 and 2.3 μm absorption bands, which are indicative of the presence of Fe/Mg smectites (e.g. Poulet et al., 2005) (Fig. 8b). The position of the 2.3 μm absorption band towards 2.29 μm would suggest that an Fe species, such as nontronite, is more dominant. However, the position of this absorption band ranges from 2.29 to 2.31 μm in our data, indicating a range of Fe/Mg contents. The drop in spectral intensity at 1 μm is still present but is more subdued than in the previous example. In comparison to the first unit, in visual data, this unit is often dark with a larger range of tones, but also does not show any layering.

Thirdly and lastly, we found spectra with a broad absorption band between 1 and 1.5 μm , typical of olivine, which are observed less often when compared to the previous two groups (Fig. 8c). These spectra also have absorption bands at 1.9, 2.32, and 2.53 μm . The presence of these absorption bands is indicative of hydration suggesting either, that the primary olivine minerals are partially altered (e.g., to serpentine), or that they are spatially mixed with altered phases (e.g., mixing of Fe/Mg smectites with olivine). There is no obvious 2.1 μm absorption band typical of serpentine, which would have provided a definitive identification. Mg-carbonates, observed in other locations in Nili Fossae (Ehlmann et al., 2008a) are rejected as potential components, because of the slight difference in position and in band width (2.5 μm for magnesite compared to 2.53 μm in Fig. 8c). Detailed examination of the olivine-bearing area reveals a small crater, which is filled by eolian deposits, around which the olivine-bearing material spreads out. The spatial distribution of the olivine-bearing material suggests some deeper material has been excavated by impact and hence the corresponding spectra could be a spatial mixing of unaltered or partially altered olivine-rich bedrock and Fe/Mg phyllosilicates found in the surrounding material.

The main units in the study area are shown on the map and 3D sketch (Fig. 7). The kaolinite-bearing unit is present on the plateau above this location. A HRSC DEM cross section allows us to estimate the thickness of this unit to 20 m or less. The Fe/Mg smectites are found in a scarp stratigraphically below the kaolinite-bearing unit. Neither of these two units displays visible bedding typical of sedimentary deposits (Fig. 7). Olivine-bearing bedrock crops out in a few locations, such as around the 250 m in diameter impact crater in Fig. 7a. This suggests that the Fe/Mg smectite unit

is variable in thickness and may not always be as thick as implied by the scarp outcrop. The large extent of Fe/Mg smectites along 300 m high scarp could be due to an alteration front oriented parallel to the scarp, rather than the intersection of the scarp with a sub-horizontal altered layer. Hence, without further stratigraphic information the scarp height is not a reliable indicator of the alteration thickness. The cross-section shows our interpretation of the observed alteration of this outcrop (Fig. 7d). The thickness of the smectite alteration zone is difficult to establish. A first possibility is that smectites occupy the overall thickness of crust visible along the scarp (about 300 m), especially in the case that the alteration predates the downward block tilt and scarp formation. However, small Al-bearing locations exist along the scarp (labeled X in Fig. 7c). Such material could be debris which has fallen from the uppermost layers and thus the same could also be true for the smectites observed at this location. Alternatively, the alteration could post-date the scarp formation, explaining the presence of Al-bearing outcrops at this location. In addition, the cross-section shows that the 250 m in diameter crater appears to have excavated altered olivine-bearing bedrock. Assuming that the depth of excavation for small craters is about 1/3 of their diameter (e.g., Melosh, 1989), this crater gives an upper limit to the overall thickness of the altered zone, strictly <80 m at this location, showing that the smectites are limited in thickness to several tens of meters. This interpretation agrees with the observation of similar olivine-bearing bedrock exposures to the west of the study area, and shows that the smectites observed in the scarps are either fallen debris or post-date the scarp formation.

Finally, the relative timing for the formation of the alteration material can be estimated from stratigraphic relationships. The phyllosilicates predate the Early Hesperian volcanic filling of Nili Fossae (Mangold et al., 2007). The phyllosilicates observed in this study post-date the emplacement of Isidis impact basin (Middle Noachian) by being unaffected by impact melt and secondaries of this huge impact formation. A Late Noachian age is therefore inferred in agreement with previous studies and observations (Mangold et al., 2007; Mustard et al., 2007, 2010; Ehlmann et al., 2009).

3.3. Other regions

Several other regions on Mars display similar outcrop geometry, with Al-phyllosilicates lying spatially above Fe/Mg phyllosilicates. The plateau above Mawrth Vallis consists of exposures of ancient, layered rocks which show spectral evidence in the near infrared for phyllosilicate minerals (Bishop et al., 2008; Loizeau et al., 2007, 2010; Michalski and Dobreá, 2007; Michalski et al., 2010a; Poulet et al., 2005, 2008; Wray et al., 2008). The phyllosilicates fall into two main groups: Fe/Mg-rich clay minerals spectrally similar to nontronite, and Al-rich phyllosilicates that are spectrally similar to montmorillonite and/or kaolinite, with hydrated silica present locally. The alteration mineral assemblage occurs within a thick (>200 m) section of these layered rocks over a spatial area of 300 by 300 km (Loizeau et al., 2007). Similar outcrops have also been found to the south and east of this location, defining a zone of almost 1000 km by 500 km (Noe Dobreá et al., 2010). In most observations, the Al-phyllosilicates are found over Fe/Mg smectites, as we have observed in Nili Fossae.

This stratigraphic relationship is also observed in Noachis Terra (Wray et al., 2009), Nili Fossae (Ehlmann et al., 2009), Valles Marineris (Le Deit et al., 2010; Murchie et al., 2009) and locally at Eridania basin (Noe Dobreá et al., 2010). This suggests that these Al-phyllosilicates have formed via a widespread process related to a more generalized weathering; otherwise one would not expect to find identical stratigraphic relationships at such disparate locations.

When present, the Al-phylosilicates are usually the uppermost altered layer as we observed on Nili Fossae plateau. As postulated by Ehlmann et al. (2009) for the Nili Fossae region, a potential formation mechanism for the Al-rich phyllosilicate layer is pedogenic leaching. Therefore, the Nili Fossae region is not an isolated example, but it is likely to be one of the better preserved examples and can be used as reference for discussing the origin of this alteration.

4. Comparing alteration in Australia to that on Mars

The bedrock of the Nili Fossae region has an olivine-rich composition with spectral data suggesting an Mg/Fe-rich and an Al-poor composition, like in Murrin Murrin. Mafic to ultramafic is the accepted general composition of the martian crust (e.g. Mustard et al., 2005). As in Murrin Murrin, the altered materials observed on Mars form well-defined outcrops with distinct mineralogy; generally Fe/Mg smectites overlain by a kaolinite-bearing, Al-rich zone with probable iron oxides or hydroxides. At Murrin Murrin, the thickness of the uppermost altered horizon reaches 15 m for an overall altered thickness of 40–50 m. On the Nili plateau, the thickness of the Fe/Mg smectites is difficult to assess, but the local outcrops of partially altered bedrock suggests that several tens of meters is plausible, whereas the kaolinite-bearing zone seems to be 10–30 m thick, which is at the vertical resolution limit of the DEM. Lastly, no diagnostic indicators of hydrothermal alteration, such as high temperature phases, exist on the kaolinite-bearing plateau of Nili Fossae, as found in other locations where volcanic or impact crater-related hydrothermal alteration may have taken place (Mangold et al., 2007).

Thus, we interpret the similarities in composition and context as an evidence for the development of this profile by weathering on Mars. The preservation of this exact stratigraphy in other regions of Mars of Noachian age suggests that this weathering may have affected the whole planet, but that it has only locally been preserved from subsequent geological processes. The implications of a global weathering origin for this deposit are discussed below.

At the Earth's surface, such weathering profiles are developed from ultrabasic rocks under past or present tropical climates (e.g. Colin et al., 1985, 1990; Elias et al., 1981; Nahon and Colin, 1982; Nahon et al., 1982a,b; Yongue-Fouateu et al., 2009). Indeed, tropical climate induces (1) an intense hydrolysis process which results in the relatively large thickness of the profiles compared to those developed under less humid and/or colder climates, and (2) an efficient Mg^{2+} and Si^{4+} leaching by the percolating waters results in the appearance of the kaolinite zone at the top of the profile. In addition, the precipitation of smectites is favored by wet and warm conditions, which allow both a strong release of Fe^{2+} , Mg^{2+} and Si^{4+} cations in solution and intense evaporation leading to super-saturation of smectite minerals. If leaching has occurred on Mars, does it necessarily imply comparably warm and wet conditions occurred there? Below we discuss which parameters could have enhanced weathering on Mars to obtain the high degree of leaching that only exists under tropical climates on Earth.

At the surface of Mars, the high hydrolysis and leaching rate could be explained by a more prolonged period of weathering under a less humid and warm climate. Indeed, contrary to the Earth's surface, the absence of major tectonic/erosion events on Mars allows processes to act on the surface over much longer timescales. Several tens of millions years of undisturbed development of a weathering profile are possible allowing for slower rates of hydrolysis and leaching. Navarre-Sitchler and Brantley (2007) reported weathering rate values which were calculated from the thickness of altered layer of age-dated basaltic rocks in Hawaii and Japan with the assumption that the erosion was negligible for these sites. In Hawaii which has a tropical climate with an annual mean temperature of

~20 °C the calculated weathering rate was of 8 mm/1000 years. In Japan, which has a more temperate climate (annual mean temperature ~11 °C), the calculated weathering rate was 0.02 mm/1000 years. In Iceland, where the climate is humid with a low average annual temperature of 4 °C, Le Gal et al. (1999) reported basaltic glass with a weathering rate of about 0.003 mm/1000 years. Therefore, if we consider a 40 m-thick weathering profile, with negligible erosion, the approximate formation timescale would be about 5 Ma for Hawaii, 200 Ma for Japan and 1300 Ma years for Iceland. Hence, a temperate climate gives a realistic timescale for development of a 40 m thick weathering profile on Mars and a colder climate gives an unfeasibly large development timescale.

At the Earth's surface, the biomass can accelerate the chemical weathering rates through the release of organic acids and through the production of carbon dioxide (CO_2) from plant respiration and from mineralization of the organic matter which forms weak carbonic acid when dissolved in water ($CO_2 + H_2O = H^+ + HCO_3^-$). The biomass impact on the weathering rate of a basaltic rock under humid tropical conditions in Brazil has been calculated by Benedetti et al. (1994). Simulations indicate that the biomass parameter increases the weathering rates values with a factor of 1.3–1.5 compared to those obtained for a system without biomass. Hence, the biomass factor does not change our previous considerations about climate and timescales for the development of a thick weathering profile on Mars. Although there is no biological acid production on the martian surface, the presence of a primitive CO_2 -rich atmosphere could have produced more acidic meteoric waters and therefore higher weathering rates than on Earth. Thus, a past elevated p_{CO_2} could be a significant factor in explaining the formation of thick weathering profiles on Mars despite the less humid conditions and colder temperatures than required to develop equivalent profiles on Earth.

Alternative explanations can be derived from other processes specific to the surface conditions of Mars. For example, it has been hypothesized that Mars underwent a global acidic period (Bibring et al., 2006). In water-poor environments, thick profiles with kaolin group minerals may form by acidic leaching (Noe Dobrea and Swayze, 2010). Such acid leaching may explain the local presence of sulfates in the Mawrth Vallis region (Wray et al., 2010). However, the Nili Fossae region shows the preservation of Mg-carbonates that would not have survived acid leaching (Ehlmann et al., 2008b) and does not show the presence of sulfates such as jarosite or other acidic minerals. Moreover, the laterite profiles developed from ultrabasic rocks on Earth become more acidic towards the top solely through internal evolution of the altered system (Golightly, 1981), without a need for external acidification of the water. This internal evolution results both from the water/rock ratio increase with porosity and from a progressive loss of the pH buffering capacity of the weathered rocks with the decrease of weathering rates and the progressive leaching of exchangeable basic Mg^{2+} cations during the weathering process. Thus, a global acidic period could explain kaolinite formation but is not necessary, because a pH decrease can be brought about by internal evolution of the weathering system, as observed on Earth.

Another peculiarity of the martian environment is the presence of hydrogen peroxide, H_2O_2 , which is a strong oxidizing agent. This molecule has been detected in the present-day atmosphere (Clancy et al., 2004; Encrenaz et al., 2004) and has been invoked to explain the results of the soil analyses made by the Viking landers (Bullock et al., 1994). On Earth, hydrogen peroxide is known to be photochemically produced in small quantities – concentrations are of the order of 10^{-8} – 10^{-6} mol per liter – in both continental and marine waters exposed to sunlight (Cooper and Zika, 1983; Abele-Oeschger et al., 1997). Its presence has also been reported in the atmosphere and in rainwaters (Cooper et al., 1987; Yuan and Shiller, 1999). Thus, despite the greater distance of Mars from the Sun,

the lack of any ozone layer on early Mars could have led to substantial production of hydrogen peroxide through UV irradiation of a much more humid atmosphere than today. To our knowledge, very few studies have explored the effect of H₂O₂ on weathering processes either under terrestrial or martian conditions. However, the laboratory experiments performed in CO₂ atmospheres by Chevrier et al. (2004, 2006) have demonstrated a strong reactivity of H₂O₂ with Fe-rich minerals. Models have shown that gaseous H₂O₂ can oxidize the martian regolith over several meters to tens of meters (Bullock et al., 1994; Zent, 1998), but if H₂O₂ was present within liquid water on early Mars, this limit could be much deeper, depending on the permeability of the ground. Therefore, we speculate that the presence of H₂O₂ could have accelerated the alteration of primary minerals and the formation of phyllosilicates on Mars and, coupled with a prolonged period of weathering, may have permitted the development of thick weathering profiles on Mars despite the lower temperatures compared to terrestrial tropical regions where such thick profiles are usually found.

5. Conclusions

The weathering process described for Murrin Murrin, in Australia, appears to be a good analogue for the development of altered regions located stratigraphically above basic/ultrabasic bedrock on Mars. Both Murrin Murrin and our case study in Nili Fossae on Mars have a Fe/Mg smectite zone overlain by a zone composed of kaolinite and iron hydroxide minerals. Mafic to ultramafic igneous rocks, such as those observed on Mars, would generate preferentially more Fe/Mg clays due to the predominance of these cations over Al. Nevertheless, an intense weathering can preserve Al cations and leach away Mg cations, generating Al-bearing clays. The Murrin Murrin weathering profile demonstrates that a bedrock which is initially poor in Al (as is usually the case for ultramafic rocks), can weather to Al-bearing phyllosilicates as a result of the intense leaching of Mg by the percolation of meteoric fluids. We note that this strong Al concentration process implies a large amount of removed material. Therefore, the MM profile is a residual product of which the observed thickness has a much smaller extent than the actual alteration thickness. Hence, the stratigraphic superposition of Al-phyllosilicate horizons over Fe/Mg smectites on Mars, may indicate a widespread pedogenic alteration. These outcrops have only been locally preserved at the martian surface and are found in distinct regions scattered over the whole ancient crust. These locations are of prime interest for future landed missions targeting ancient regions, which have experienced a significantly warmer climate than the present one.

Acknowledgments

We thank M. Wells, C. Butt and E. Ramanaidou (CSIRO, Perth, Australia) for their help in the field and Anaconda Nickel NL for assistance in providing access to collect the samples.

We also thank Joe Michalski and an anonymous reviewer for their helpful and constructive reviews. Special thanks to Susan Conway and Vincent Chevrier for supports and discussions. Authors are granted by the Programme National de Planétologie (PNP) of Institut National des Sciences de l'Univers (INSU-CNRS) and the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES).

References

Abele-Oeschger, D., Tüg, H., Röttgers, R., 1997. Dynamics of UV-driven hydrogen peroxide formation on an intertidal sandflat. *Limnol. Oceanogr.* 42 (6), 1406–1415.

Aram, K., Ganor, J., 2005. The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2535–2546.

Andreani, M., Grauby, O., Baronnet, A., Munoz, M., 2008. Occurrence, composition and growth of polyhedral serpentine. *Eur. J. Mineral.* 20, 159–171.

Ansan, V., Mangold, N., Masson, P., Gaihlardis, E., Neukum, G.G., 2008. Topography of valley networks on Mars from the Mars Express High Resolution Stereo Camera Digital Elevation Models. *J. Geophys. Res. – Planets* 13, 396–418.

Bauer, A., Schafer, T., Dohrmann, R., Hoffmann, H., Kim, J.L., 2001. Smectite stability in acid salt solutions and the fate of Eu, Th and U in solution. *Clay Miner.* 36, 93–103.

Benedetti, M.F., Menard, O., Noack, Y., Carvalho, A., Nahon, D., 1994. Water–rock interactions in tropical catchments: Field rates of weathering and biomass impact. *Chem. Geol.* 118, 203–220.

Bibring, J.-P. et al., 2005. Mars surface diversity as revealed by the OMEGA/Mars Express observations. *Science* 307, 1576–1581.

Bibring, J.-P. et al., 2006. Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data. *Science* 312, 400–404.

Bibring, J.-P. et al., 2007. Coupled ferric oxides and sulfates on the Martian surface. *Science* 317, 1206–1208.

Bishop, J.L., Lane, M.D., Dyar, M.D., Brown, A.J., 2008. Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: Smectites, kaolinite–serpentine, chlorites and micas. *Clay Miner.* 43, 35–54.

Bullock, M., Stoker, C., McKay, C., Zent, A., 1994. A coupled soil-atmosphere model of H₂O₂ on Mars. *Icarus* 107, 142–154.

Caillaud, J., Proust, D., Righi, D., Martin, F., 2004. Fe-rich clays in a weathering profile developed from serpentinite. *Clays Clay Miner.* 52, 779–791.

Camuti, K.S., Gifford, M.G., 1987. Mineralogy of the Murrin Murrin nickel laterite deposit, Western Australia. In: Papunian (Ed.), *Mineral Deposits*, Rotterdam, pp. 407–410.

Chadwick, O.A. et al., 2003. The impact of climate on the biogeochemical functioning of volcanic soils. *Chem. Geol.* 202, 195–223.

Chevrier, V., Mathé, P.-E., Rochette, P., Grauby, O., Bourrié, G., Trolard, F., 2006. Iron weathering products in a CO₂ + (H₂O or H₂O₂) atmosphere: Implications for weathering processes on the surface of Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4295–4317.

Clancy, R.T., Sandor, B.J., Moriarty-Schieven, G.H., 2004. A measurement of the 362 GHz absorption line of Mars atmospheric H₂O₂. *Icarus* 168, 116–121.

Colin, F., Noack, Y., Trescases, J.J., Nahon, D., 1985. L'altération latéritique débutante des pyroxénites de Jacuba, Niquelandia (Bresil). *Clay Miner.* 20, 93–113.

Colin, F., Nahon, D., Trescases, J.J., Melfi, A., 1990. Lateritic weathering of pyroxenites at Niquelandia, Goias, Brazil: The supergene behavior of nickel. *Econ. Geol.* 85, 1010–1023.

Cooper, W.J., Zika, R.G., 1983. Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight. *Science* 220, 711–712.

Cooper, W.J., Saltzman, E.S., Zika, R.G., 1987. The contribution of rainwater to variability in surface ocean hydrogen peroxide. *J. Geophys. Res.* 29 (C3), 2970–2980.

Delvigne, J., Bisdom, E.B.A., Sleeman, J., Stoops, G., 1979. Olivines, their pseudomorphs and secondary products. *Pedologie* 3, 247–309.

Eberl, D., Hower, J., 1975. Kaolinite synthesis: The role of the Si/Al and (alkali)/(H1) ratio in hydrothermal systems. *Clays Clay Miner.* 23, 301–309.

Ehlmann, B.L. et al., 2008a. Clay-bearing minerals and organic preservation potential in sediments from a martian delta environment, Jezero crater, Nili Fossae, Mars. *Nat. Geosci.* 1, 355–358.

Ehlmann, B.L. et al., 2008b. Orbital identification of carbonate-bearing rocks on Mars. *Science* 322, 1828–1832.

Ehlmann, B.L. et al., 2009. Identification of hydrated silicate minerals on Mars using MRO-CRISM: Geologic context near Nili Fossae and implications for aqueous alteration. *J. Geophys. Res.* 114, E00D08. doi:10.1029/2009JE003339.

Elias, M., Donaldson, M.J., Giorgetta, N., 1981. Geology, mineralogy, and chemistry of lateritic nickel–cobalt deposits near Kalgoorlie, Western Australia. *Econ. Geol.* 76, 1775–1783.

Encrenaz, T. et al., 2004. Hydrogen peroxide on Mars: Evidence for spatial and seasonal variations. *Icarus* 170, 424–429.

Fontanaud, A., 1982. Les faciès d'altération supergène des roches ultrabasiques: étude de deux massifs de lherzolite (Pyrénées, France). Ph.D. Thesis, Univ. Poitiers, France.

Gaudin, A., Grauby, O., Noack, Y., Decarreau, A., Petit, S., 2004a. Accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin Murrin (Western Australia). I – XRD and multi-scale chemical approaches. *Clay Miner.* 39, 301–315.

Gaudin, A. et al., 2004b. Accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin Murrin (Western Australia). II – Spectroscopic (IR and EXAFS) approaches. *Clay Miner.* 39, 453–467.

Gaudin, A., Decarreau, A., Noack, Y., Grauby, O., 2005. Clay mineralogy of the nickel laterite ore developed from serpentinized peridotites at Murrin Murrin, Western Australia. *Aust. J. Earth Sci.* 52, 231–241.

Girardi, V.A.V., Rivalenti, G., Sinigoi, S., 1986. The petrogenesis of the Niquelandia layered basic-ultrabasic complex, central Goias, Brazil. *J. Petr.* 27, 715–744.

Goldich, S.S., 1938. A study of rock weathering. *J. Geol.* 46, 17–58.

Golightly, J.P., 1981. Nickeliferous laterite deposits. *Econ. Geol.* 75, 710–735.

Golightly, J.P., Arancibia, O., 1979. The chemical composition and infrared spectrum of nickel and iron-substituted serpentine from a nickeliferous laterite profile, Soroko, Indonesia. *Can. Mineral.* 17, 719–728.

Golubev, S.V., Bauer, A., Oleg, S., Pokrovsky, O.S., 2006. Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4436–4451.

- Green, A.A., Berman, M., Switzer, P., Craig, M.D., 1988. A transformation for ordering multispectral data in terms of image quality with implications for noise removal. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 26 (1), 65–74.
- Hallberg, J.A., 1985. *Geology and Mineral Deposits of the Leonora–Laverton Area, Northeastern Yilgarn Block, Western Australia*. Hesperian Press, Carlisle.
- Hamilton, V.E., Christensen, P.R., 2005. Evidence for extensive, olivine-rich bedrock on Mars. *Geology* 33 (6), 433–436.
- Hoefen, T.M. et al., 2003. Discovery of olivine in the Nili Fossae region of Mars. *Science* 302, 627–630.
- Kühnel, R.A., Roorda, H.J., Steensma, J.J.S., 1978. Distribution and partitioning of elements in nickeliferous laterites. *BRGM Bull.* 3, 191–206.
- Le Deit L., Flahaut, J., Quantin, C., Bourgeois, O., Hauber, E., 2010. Geologic analysis of various hydrated formations exposed on the plateaus surrounding Valles Marineris, Mars. In: *First International Conference on Mars Sedimentology and Stratigraphy*, El Paso, Texas. LPI Contribution No. 1547, p. 38.
- Le Gal, X., Crovisier, J.-L., Gauthier-Lafaye, F., Honnorez, J., Grambow, B., 1999. Meteoric alteration of Icelandic volcanic glass: Long-term changes in the mechanism. *C. R. Acad. Sci.* 329, 175–181.
- Lelong, F., Tardy, Y., Grandin, G., Trescases, J.J., Boulanger, B., 1976. Pedogenesis, chemical weathering and processes of formation of some supergene ore deposits. In: Wolf, K.H. (Ed.), *Supergene and Surficial Ore Deposits; Texture and Fabrics, Handbook of Stratabound and Stratiform Ore Deposits. I. Principles and General Studies*, vol. 3. Elsevier, Amsterdam, pp. 93–173.
- Linchenat, A., Shirokova, I., 1964. Individual characteristics of the nickeliferous iron (laterite) deposits of the northeastern part of Cuba (Pinares de Mayari, Nicaro and Moa). In: *XXII International Geol. Cong. Proc.*, India, vol. 14, pp. 169–187.
- Loizeau, D. et al., 2007. Phyllosilicates in the Mawrth Vallis region of Mars. *J. Geophys. Res.* 112 (E8), E08S08. doi:10.1029/2006JE002877.
- Loizeau, D. et al., 2010. Stratigraphy in the Mawrth Vallis region through OMEGA, HRSC color imagery and DTM. *Icarus* 205 (2), 396–418.
- Mangold, N. et al., 2007. Mineralogy of the Nili Fossae region with OMEGA/Mars Express data: 2. Aqueous alteration of the crust. *J. Geophys. Res.* 112, E08S04. doi:10.1029/2006JE002835.
- McEwen, A.S. et al., 2007. Mars Reconnaissance Orbiter's High Resolution Imaging Science Experiment (HiRISE). *J. Geophys. Res.* 112, E05S02. doi:10.1029/2005JE002605.
- Melosh, H.J., 1989. *Impact Cratering: A Geologic Process*. Oxford Monographs on Geology and Geophysics, vol. 11. Oxford University Press, New York.
- Michalski, J.R., Dobre, E.Z.N., 2007. Evidence for a sedimentary origin of clay minerals in the Mawrth Vallis region. *Mars Geol.* 35, 951–954.
- Michalski, J.R. et al., 2010a. The Mawrth Vallis region of Mars: A potential landing site for the Mars science laboratory (MSL) mission. *Astrobiology* 10, 687–703.
- Michalski, J., Poulet, F., Bibring, J.P., Mangold, N., 2010b. Analysis of phyllosilicate deposits in the Nili Fossae region of Mars: Comparison of TES and OMEGA data. *Icarus* 206, 269–289.
- Moncoulon, D., Probst, A., Party, J.-P., 2004. Weathering, atmospheric deposition and vegetation uptake: Role for ecosystem sensitivity to acid deposition and critical load. *C. R. Geosci.* 336, 1417–1426.
- Murchie, S. et al., 2009. A synthesis of Martian aqueous mineralogy after one Mars year of observations from the Mars Reconnaissance Orbiter. *J. Geophys. Res.* 114, E00D06.
- Mustard, J.F. et al., 2005. Olivine and pyroxene diversity in the crust of Mars. *Science* 307, 1594–1597.
- Mustard, J.F. et al., 2007. Mineralogy of the Nili Fossae region with OMEGA/Mex data: 1. Ancient impact melt in the Isidis Basin and implications for the transition from the Noachian to Hesperian. *J. Geophys. Res.* 112, E08S03.
- Mustard, J.F. et al., 2010. Composition, morphology, and stratigraphy of Noachian Crust around the Isidis basin. *J. Geophys. Res.* 114, E00D12.
- Myers, J.S., 1990. Tectonic evolution of the Yilgarn Craton, Western Australia. *Geology* 18, 537–540.
- Nahon, D., Colin, F., 1982. Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions. *Am. J. Sci.* 282, 1232–1243.
- Nahon, D., Colin, F., Tardy, Y., 1982a. Formation and distribution of Mg, Fe, Mn-smectites in the first stages of the lateritic weathering of forsterite and tephroite. *Clay Miner.* 17, 339–348.
- Nahon, D., Paquet, H., Delvigne, J., 1982b. Lateritic weathering of ultramafic rocks and the concentration of nickel in the Western Ivory Coast. *Econ. Geol.* 77, 1159–1175.
- Navarre-Sitchler, A., Brantley, S., 2007. Basalt weathering across scales. *Earth Planet. Sci. Lett.* 261, 321–334.
- Neukum, G., Jaumann, R., HRSC Co-Investigator Team, 2004. HRSC: The High 1020 Resolution Stereo Camera of Mars Express. ESA Special Publication, SP-1240.
- Noack, Y., Colin, F., Nahon, D., Delvigne, J., Michaux, L., 1993. Secondary-mineral formation during natural weathering of pyroxene: Review and thermodynamic approach. *Am. J. Sci.* 293, 111–134.
- Noe Dobre, E.Z., Swayze, G., 2010. Acid pedogenesis on Mars? Evidence for top-down alteration on Mars from CRISM and HiRISE data. In: *41st Lunar and Planetary Science Conference*, the Woodlands, Texas. LPI Contribution No.1533.
- Noe Dobre, E.Z. et al., 2010. Mineralogy and stratigraphy of phyllosilicate-bearing and dark mantling units in the greater Mawrth Vallis/west Arabia Terra area: Constraints on geological origin. *J. Geophys. Res. – Planets* 115, E00D19. doi:10.1029/2009JE003351.
- Oberlin, A., Couty, R., 1970. Conditions of kaolinite formation during alteration of some silicates by water at 200 °C. *Clays Clay Miner.* 18, 347–356.
- Oliveira, S.M.B., Trescases, J.J., 1992. Lateritic nickel deposits of Brazil. *Miner. Deposita* 27, 137–146.
- Paquet, H., Duplay, J., Nahon, D., 1981. Variations in the composition of phyllosilicates monocrystals in a weathering profile of ultrabasic rocks. In: *VII International Clay Conf. Proc.*, Bologna and Pavia, Italy, pp. 595–603.
- Paquet, H., Duplay, J., Nahon, D., Tardy, Y., Millot, G., 1983. Analyses chimiques de particules isolées dans les populations de minéraux argileux. Passage des smectites magnésiennes trioctaédriques aux smectites ferrifères dioctaédriques au cours de l'altération des roches ultrabasiques. *C. R. Acad. Sci.* II 296, 699–704.
- Poulet, F. et al., 2005. Phyllosilicates on Mars and implications for the early Mars history. *Nature* 438, 623–627.
- Poulet, F. et al., 2008. Abundance of minerals in the phyllosilicate-rich units on Mars. *Astron. Astrophys.* 487, L41–U193.
- Ryu, K.W., Jang, Y.N., Chae, S.C., 2010. Hydrothermal synthesis of kaolinite and its formation mechanism. *Clays Clay Miner.* 58, 44–51.
- Scholten, F. et al., 2005. Mars express HRSC data processing. *Photogramm. Eng. Remote Sens.* 71 (10), 1143–1152.
- Schwenzer, S.P., Kring, D.A., 2009. Impact-generated hydrothermal systems capable of forming phyllosilicates on Noachian Mars. *Geology* 37 (12), 1091–1094.
- Trescases, J.J., 1986. Nickeliferous laterites: A review on the contributions of the last ten years. *Geol. Surv. India Memoirs* 120, 51–62.
- Van De Graaff, W.J.E., Crowe, R.W.A., Bunting, J.A., Jackson, M.J., 1977. Relict early Cainozoic drainages in arid Western Australia. *Zeitschr. Geomorphol.* 21, 379–400.
- Wicks, F.J., Plant, A.G., 1979. Electron-microprobe and X-ray-microbeam studies of serpentine textures. *Can. Mineral.* 17, 785–830.
- Wildman, W.E., Whittig, L.D., Jackson, M.L., 1971. Serpentine stability in relation to formation of iron-rich montmorillonite in some California soils. *Am. Mineral.* 56, 587–602.
- Wray, J.J., Ehlmann, B.L., Squyres, S.W., Mustard, J.F., Kirk, R.L., 2008. Compositional stratigraphy of clay-bearing layered deposits at Mawrth Vallis, Mars. *Geophys. Res. Lett.* 35 (12), L12202. doi:10.1029/2008GL034385.
- Wray, J.J., Murchie, S.L., Squyres, S.W., Seelos, F.P., Tornabene, L., 2009. Diverse aqueous environments on ancient Mars revealed in the southern highlands. *Geology* 37 (11), 1043–1046.
- Wray, J.J. et al., 2010. Identification of the Ca-sulfate bassanite in Mawrth Vallis, Mars. *Icarus* 209 (2), 416–421.
- Yongue-Fouateu, R., Yemefack, M., Wouatong, A.S.L., Ndjigui, P.D., Bilong, P., 2009. Contrasted mineralogical composition of the laterite cover on serpentinites of Nkamouna-Kongo, southeast Cameroon. *Clay Miner.* 44, 221–237.
- Yuan, J., Shiller, A.M., 1999. The variation of hydrogen peroxide in rainwater over the South and Central Atlantic Ocean. *Atmos. Environ.* 34, 3973–3980.
- Zeissink, H.E., 1969. The mineralogy and geochemistry of a nickeliferous laterite profile (Greenvale, Queensland, Australia). *Mineral. Deposita* 4, 132–152.
- Zent, A., 1998. On the thickness of the oxidized layer of the martian regolith. *J. Geophys. Res.* 103 (E13), 31491–31498.



Late Hesperian aqueous alteration at Majuro crater, Mars

N. Mangold^{a,*}, J. Carter^{b,c}, F. Poulet^b, E. Dehouck^a, V. Ansan^a, D. Loizeau^{b,d}

^a Laboratoire Planétologie et Géodynamique de Nantes, CNRS/Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, Nantes, France

^b Institut d'Astrophysique Spatiale, CNRS/Université Paris-Sud, Orsay 91405, France

^c European Southern Observatory, Alonso de Cordova 3107, Vitacura, Santiago, Chile

^d ESA/ESTEC, Keplerlaan, Holland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 January 2012

Received in revised form

14 March 2012

Accepted 22 March 2012

Available online 24 April 2012

Keywords:

Mars

Gale

Impact crater

Fluvial landforms

Alteration

Phyllosilicates

Alluvial fan

ABSTRACT

Impact craters cover a large portion of the surface of Mars and could constitute a significant exobiology research target as their formation provided heat sources for aqueous processes. To date, only rare examples of hydrothermal alteration in craters have been reported on Mars while many studies have focused on modeling their effect. Using data from the Mars Reconnaissance Orbiter and Mars Express probes, we report the presence of hydrated minerals, mainly Fe/Mg phyllosilicates, with vermiculite as best-fit, that are found in an alluvial fan. This fan is located inside a crater located in NE Hellas region and dated to the Late Hesperian by crater counts and crosscutting relationships. The stratigraphic position of the hydrated minerals and presence of small domes interpreted as hydrothermal vents indicate that the alteration occurred in the lower level of the alluvial fan and was triggered by bottom-up alteration. These observations are best explained by a combination of snow deposition and subsequent melting eroding crater rims and forming the fan, with impact warming, which triggered the alteration at the base of the fan. This example shows that phyllosilicates are able to form late in the Martian history, especially in local niches of strong exobiological interest. It also suggests that a similar process was possible in alluvial fans of other large impact craters including those at Gale crater.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Multiple instruments analyzing the surface composition of Mars have identified several classes of hydrous minerals (i.e., hydrated silicates, sulfates, opaline silica, hydroxydes) related to past aqueous activity. Among them, phyllosilicates, remotely identified by the OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, L'Eau, les Glaces et l'Activité, Bibring et al., 2004, 2005) and CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars, Murchie et al., 2007) imaging spectrometers, are strong indicator of the interaction between water and rocks in the early history of the planet (Poulet et al., 2005; Bibring et al., 2005, 2006; Loizeau et al., 2007; Mangold et al., 2007; Mustard et al., 2008, 2009; Bishop et al., 2008). Depending on the geological context and mineralogical composition, the phyllosilicate-bearing deposits suggest that several settings could have occurred: weathering under a warmer atmosphere (Poulet et al. 2005, 2008; Loizeau et al., 2007, 2010; Ehlmann et al., 2008; Gaudin et al., 2011), hydrothermal circulation at depth from geothermal gradient or volcanic activity (Mangold et al., 2007, 2010; Mustard et al., 2009; Carter et al., 2010; Skok et al., 2010; Ehlmann et al., 2011; Weitz et al., 2011; Thollot et al.,

2012), hydrothermal alteration from impact craters (Marzo et al., 2010), and accumulation of pre-existing hydrated minerals in sedimentary deposits (Ehlmann et al., 2008; Dehouck et al., 2010; Ansan et al., 2011). In this paper, we present rare observations that imply a process of formation involving impact heats.

Impact craters cover a large portion of the surface of Mars. Impacts can provide heat and geological structures that generate and focus convective hydrothermal systems (Newsom, 1980; Newsom et al., 1996; Schwenzer and Kring, 2009). As such craters could thus constitute a significant exobiology research target. Several numerical studies have investigated the impact-induced hydrothermal systems (Newsom et al., 1980, 1996; Abramov and Kring, 2005; Schwenzer and Kring, 2009), but to date, only rare and ambiguous examples have been reported as related to the hydrothermal activity of craters (Marzo et al., 2010).

Previous detections of hydrated minerals in craters ejecta and central peaks have been reported (Mangold et al., 2007; Mustard et al., 2008; Carter et al., 2010), but these altered minerals are often interpreted to be excavated material of the altered crust rather than the product of impact-related hydrothermalism. Many craters exhibiting hydrated mineral signatures have been observed in the Tyrrhena Terra region (Mustard et al., 2008; Loizeau et al., 2009, 2012), with some of them being candidate for ancient hydrothermalism, but the strength of the impact could mix up excavated altered minerals with those formed by

* Corresponding author. Tel.: +33 251125340.

E-mail address: nicolas.mangold@univ-nantes.fr (N. Mangold).

hydrothermalism, thus complicating interpretations. Toro crater, a 42 km diameter crater located inside Hesperian plains, exhibits hydrated minerals in its central peak and crater floor (Marzo et al., 2010). The authors plead for hydrothermal origin based on small patterns such as putative vents, but no other aqueous landforms such as fluvial valleys are associated to this crater to strengthen the interpretation of crater-related aqueous processes, and the hydrated minerals in the peak could still correspond to altered material excavated from few kilometers beneath the crater.

The example discussed in this paper is the crater named Majuro located in North-East Hellas and exhibiting hydrated silicates inside its floor and peak. This crater presents a unique combination of mineralogy (hydrated minerals) and morphology (alluvial fans) providing strong evidence for the presence of past hydrothermal activity. Of special interest is the Late Hesperian age of this crater, an epoch postdating most outcrops of hydrated silicates. After a description of the datasets used (Section 2), we detail the morphology, age, and mineralogy of this crater (Section 3) before discussing the origin of the aqueous activity (Section 4).

2. Data

2.1. Visible imagery

Geomorphic analyses were supported by two HRSC (High Resolution Stereo Camera) panchromatic images in both nadir and stereo mode by the HRSC camera during the N-S trending orbit 2631 (Neukum et al., 2004), acquired January 23, 2006. The spatial resolution of images is $37.8 \text{ m pixel}^{-1}$, $70.0 \text{ m pixel}^{-1}$ and $92.0 \text{ m pixel}^{-1}$ at the center of image for the nadir and the two stereo images, respectively. Two HiRISE images (High Resolution Imaging Science Experiment, McEwen et al., 2007) and a series of CTX images (Context camera, Malin et al., 2007) were also used to determine the detailed morphology of fluvial landforms and impact features within the study area.

2.2. Near-infrared hyperspectral data

The surface composition of the region of interest was determined from CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) data, which acquires reflectance spectra of the Martian surface in the visible to near-infrared range ($\sim[0.3\text{--}3.9] \text{ nm}$, Murchie et al., 2009). The surface is sampled spatially down to 18 m pixel^{-1} and spectrally binned at $\sim 6.6 \text{ nm}$. Raw data were calibrated then processed to surface reflectance following the method described in Pelkey et al. (2007). To improve noise levels and reduce instrument artifacts, additional processing steps were used to detect hydrated minerals and are described in Carter (2011), Carter et al. (in preparation).

Hydrated minerals are identified based on their diagnostic absorption features in the $[1.3\text{--}2.6] \mu\text{m}$ range (e.g., Poulet et al., 2005; Bishop et al., 2008). We derive and map spectral criteria, which assess the band depths of a number of hydrated mineral classes, namely: zeolites, hydrated sulfates, carbonates, Fe/Mg-bearing phyllosilicates, Al-bearing phyllosilicates and opaline silica. In this study, we utilize 3 high-resolution CRISM observations (18 and 36 m pixel^{-1}) centered on the central uplift, Western floor and Eastern floor/alluvial fan. Each spectral criterion is thresholded, color coded and overlaid above imagery data.

2.3. Thermal infrared imagery

Nighttime and daytime infrared images of the Thermal Emission Imaging System (THEMIS) onboard Mars Odyssey were used

to provide a view of the surface properties (Christensen et al., 2003). Thermal images may be indicative of the presence of indurated rock outcrops or coarse grains (as seen in bright for high night time temperatures) compared to more dusty, less indurated particles (as seen in dark for low night time temperatures) (Putzig et al., 2005).

2.4. Altimetry

A digital elevation model (DEM) using 1/128 gridded Mars Orbiter Laser Altimeter (MOLA) (Smith et al., 1999) data was used to extract the regional topography. As the HRSC camera acquired both nadir and stereo mode images, it was possible to generate Digital Elevation Model (DEM) for each covered area, using photogrammetric software developed both at the Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) and at the Technical University of Berlin (Scholten et al., 2005; Gwinner et al., 2007). The height was calculated while taking into account the Martian geoid defined as the topographic reference for Martian heights, i.e., areoid (Smith et al., 1999).

The quality of the HRSC DEMs strongly depends on the acquisition geometry of the triplet of images that controls their spatial resolution, the image quality (compression ratio, aerosols, etc.), and the surface roughness. These parameters were good for the studied impact crater in regard to spatial gridding (150 m pixel^{-1}). A total of 2645256 homologous points were detected on the whole area covered by the image triplet, using 3D coordinates that have a relatively good spatial accuracy ($\sigma_x=16.9 \text{ m}$, $\sigma_y=36.9 \text{ m}$ and $\sigma_z=29.6 \text{ m}$), implying a statistical height error of 29.3 m for each point. The distribution of homologous points inside the impact crater is quite homogeneous, allowing the extraction of topographic data on morphologic features. This method has shown its ability to determine the topography of fluvial landforms (Ansan et al., 2008).

3. Observations and interpretations

3.1. Geological context

Majuro crater is 45 km in diameter and is located on the Northeastern Hellas Basin rim (33°S , 84°E). The area in North-East Hellas region displays a Noachian surface with flat floored impact craters, light-toned layered deposits, as well as periglacial and glacial features, e.g., lobate aprons, debris aprons, ice-rich viscous flow, and glacial tongues (Squyres, 1989; Crown et al., 1992; Tanaka and Leonard, 1995; Baratoux et al., 2002; Mangold, 2003; Milliken et al., 2003; Pierce and Crown, 2003; Ansan et al., 2011). Majuro was formed by a meteor which impacted a terrain bounding Noachian highlands with hilly and rough texture and a smooth younger intercrater plain (Fig. 1). The highlands are part of the hilly region surrounding the Hellas Basin and inherited from the Hellas impact formation (Tanaka and Leonard, 1995; Leonard and Tanaka, 2001). The smooth plain is observed in the continuity of the Hadriarca Patera volcano, to the east (Williams et al., 2007).

3.2. Crater geological characteristics

Majuro crater seems relatively fresh compared to degraded craters from Noachian highlands (e.g., Craddock et al., 1997). Ejecta are observed all around the crater. Ejecta are strongly heterogeneous in shape and size due to the hills surrounding the craters, which have channelized ejecta towards North and Northeast directions. Ejecta are well identifiable at high resolution from a variety of landforms. Lineations with grooves and scours are

radial to the impact crater (Fig. 1(e) and (f)). They correspond to fluidized ejecta material and accumulated continuously as ejecta blanket as observed around many craters on Mars (e.g., Carr et al., 1977; Mougini-Mark, 1987; Costard, 1989; Baratoux et al., 2005). Lineations are locally curved in lobes close to the front of ejecta as expected for such type of flow (Fig. 1(f)). These landforms allowed us to map the approximate front of these ejecta. On

the western side, a younger crater has overprinted ejecta from Majuro crater.

A fluvial channel locally cuts these ejecta from North to South. This channel is braided, with local tear-dropped islands, and displays only two tributaries in the North. These characteristics, distinct from ancient valley networks with multiple valley heads (e.g., Ansan et al., 2008), suggest episodic activity with transient

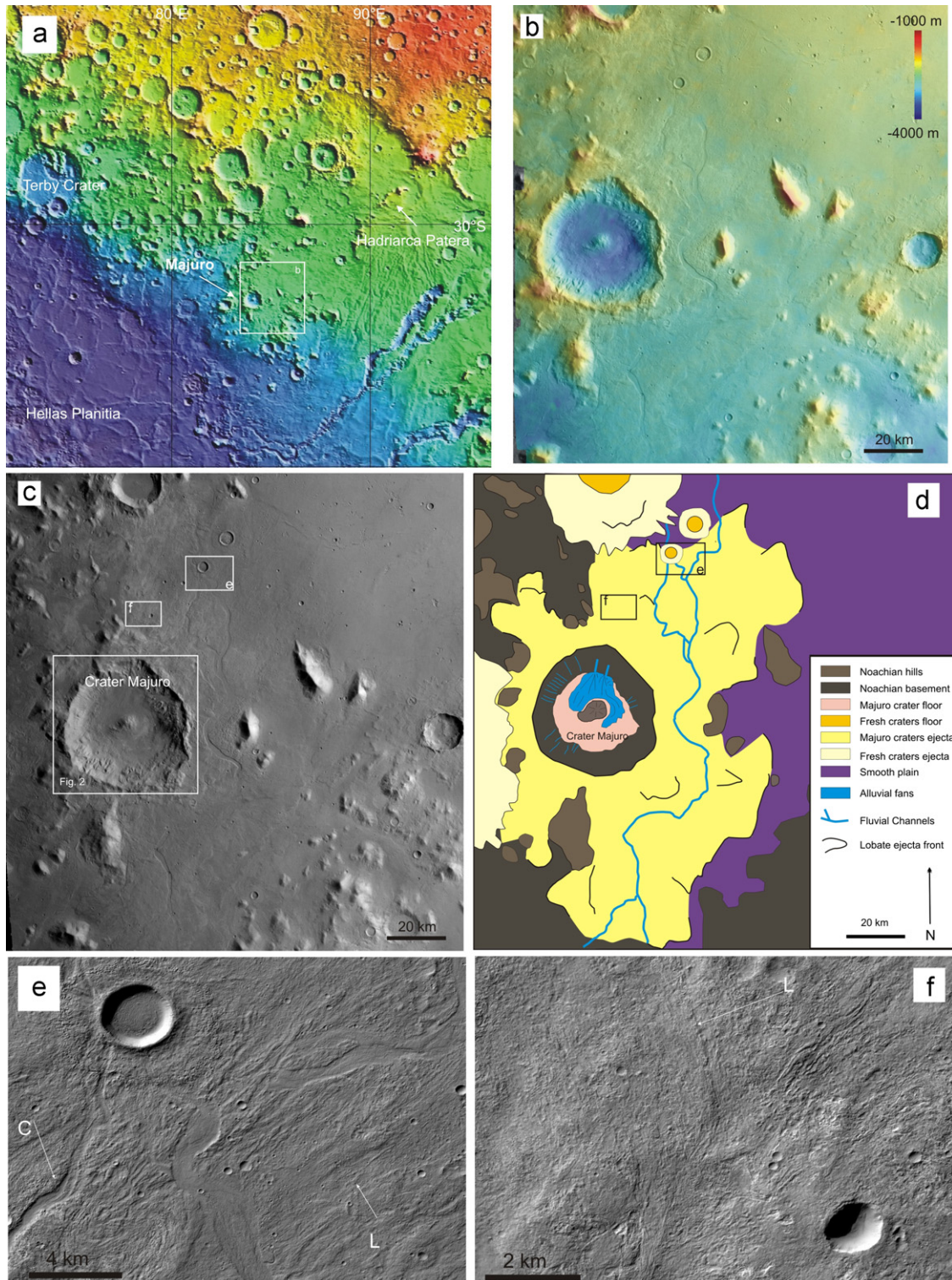


Fig. 1. (a) MOLA map of the region NE of Hellas representing Majuro crater and the volcano Hadriarca Patera to the east. (b) HRSC image 2631 from Majuro crater with HRSC DEM superimposed. (c) HRSC image 2631 from Majuro crater. (d) Geological map of the same area. (e) Close-up over fluvial valleys crossing ejecta (CTX image P17_007714_1453). (f) Close-up over ejecta north of the crater (CTX image P18_008070_1450). C: Channels. L: Lineations from ejecta.

liquid water. Except these braided channels, no fluvial flow crosses the ejecta showing that no sustained fluvial erosion occurred after the ejecta emplacement. Such channels may be related to the warming triggered by the impact itself as proposed for other mid-latitude craters with local fluvial valleys (Harrison et al., 2010; Mangold, 2011, 2012), or to subsurface discharge related to the volcanic activity that could have formed North of the ejecta (Kostama et al., 2010), as observed elsewhere in East of Hellas. Both hypotheses would explain the lack of tributaries as well as the presence of pristine braided channels.

The interior of Majuro crater appears relatively fresh too with a 10 km-large central peak. The crater floor is located at an elevation of -4 km, 1.5 km below the crater rims, indicating that only limited infilling took place after the crater formation. Fluvial landforms are observed along inner rims, especially on the northern side, where wide gullies have cut large alcoves. This erosion has generated two depositional fans that are embedded due to the proximity of the two main tributaries. These accumulated deposits form a single 15 km wide, 20 km long alluvial fan. Comparison with the southern side where no major alluvial fan exists allows us to estimate the maximum thickness of this fan to about 300 to 400 m (Fig. 2). The fan extends down to the foot of the central peak, and surrounds it on the Eastern side of the crater floor.

This wide alluvial fan displays inverted channels typically hundreds of meters long and tens of meters wide (Fig. 2(b)). Inverted channels are due to the accumulation of sand to gravel sediments in subaerial channels, strong enough to resist against erosion compared to smaller grain material in interchannel deposits or to be indurated by chemical cementation (e.g., Pain and Ollier, 1995). Their presence show that the fan is currently under erosion and could have been slightly thicker than currently observed. The fan shape also shows that there was no lake inside this crater at the time of the fluvial activity, or the deposits would follow topographic profiles with step(s) as observed for Gilbert delta elsewhere on Mars (e.g., Cabrol and Grin, 2001; Ori et al., 2000; Mangold and Ansan, 2006; Dehouck et al., 2010). The observed alluvial fan is similar to the series of fans observed in

the Northern Hellas region and two other regions of Mars by Moore and Howard (2005) and Kraal et al. (2008). These fans were interpreted as deriving from a climatic optimum at the Late Noachian — Early Hesperian transition, but a crater-related origin was also discussed by these authors. Recent results on crater degradation show that many craters with alluvial fans display fresh topography and a preserved ejecta blanket (Adeli et al., 2011; Mangold et al., submitted for publication; Mangold et al., 2012). The geological characteristics of Majuro are similar to those of these craters. According to Mangold et al. (2012) this type of craters formed late, well after the Noachian period, mainly during the Late Hesperian and beginning of the Early Amazonian. A more precise age of this crater is determined in the next section.

3.3. Crater age

In contrast to the geological map done at Viking scale (Tanaka and Leonard, 1995), Majuro crater appears to postdate the Noachian period because of the presence of ejecta superimposed over the Hesperian smooth plain to the East. This plain is dated to the Hesperian period according to this geologic map (Tanaka and Leonard, 1995).

To better constrain the age of Majuro, crater counting was performed in two areas: the first one on the smooth plain, immediately to the East of the ejecta front and using an HRSC image (orbit 2631, North-East part of plain in Fig. 1(c)), the second one on the ejecta blanket itself, north of the crater and using a CTX image. The crater retention age of the smooth plain is estimated at $3.59 \pm 0.04 / -0.05$ Gy (Fig. 3), which corresponds to the beginning of the Late Hesperian epoch in the used dating system (Ivanov, 2001) (Table 1). This is consistent with ages found at Hadriarca Paterna volcanic activity which stretches into the Late Hesperian (Williams et al., 2007). The estimated age for the ejecta ($3.41 \pm 0.11 / -0.39$ Gy, Fig. 3) is also consistent with the end of the Late Hesperian epoch. Note, however, that this age is less accurate because many craters < 300 m were removed from the ejecta by wind abrasion due to the weakness of the ejecta to erosion, thus explaining the shift of the crater distribution from the isochron for these small crater diameters.

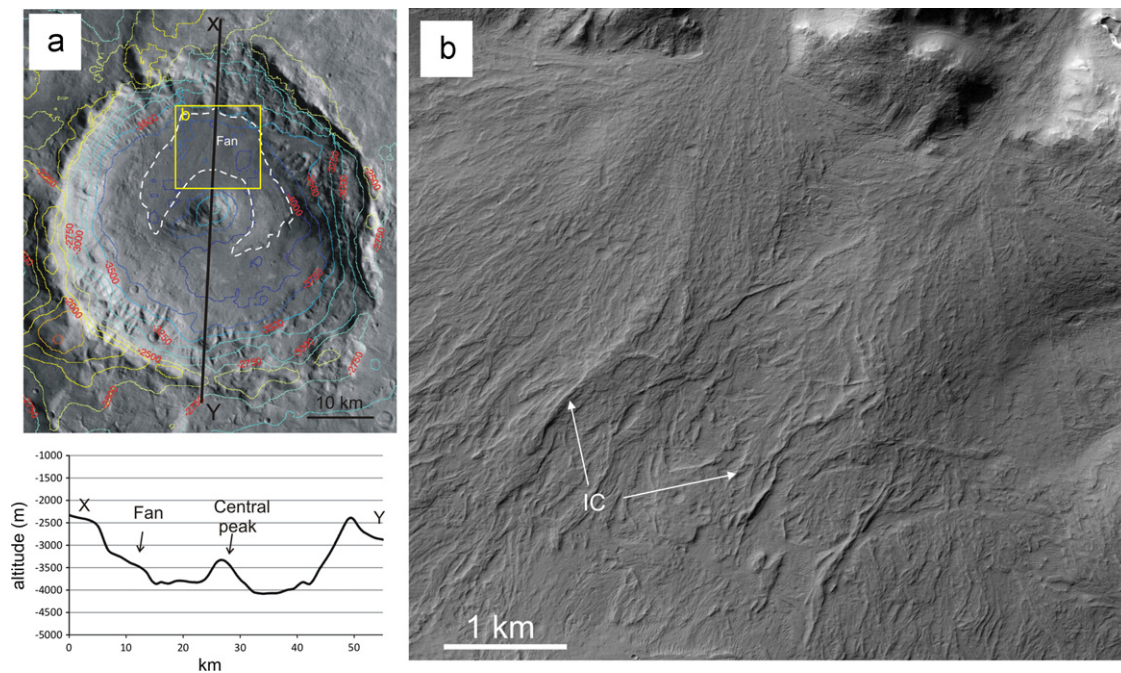


Fig. 2. (a) Close-up of HRSC image 2631 of Majuro crater. Topographic profile associated to HRSC DEM showing the crater. The fan maximum thickness is estimated from 300 to 400 m. (b) CTX P18_008070_1450 close-up on the two valley outlets of the northern rim with two intricate alluvial fans. Inverted channels (IC) are observed in sections of these fans scoured by wind.

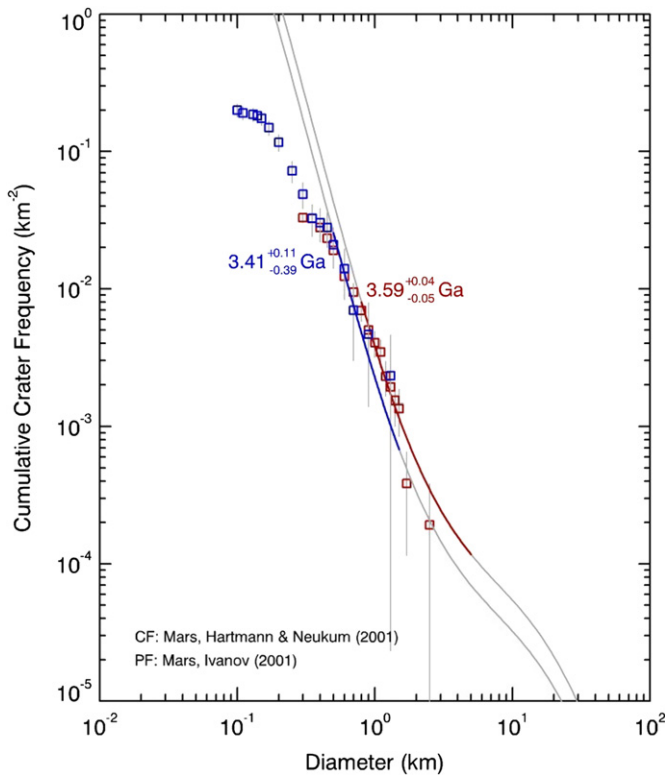


Fig. 3. In red (right), plot of crater counts on HRSC image 2631 (area = 5300 km²) of the plain superimposed by the ejecta and, in blue (left), plot of craters on Majuro crater ejecta on CTX image P18 (area 430 km²). Molde ages obtained by isochron fits as explained in [Michael and Neukum \(2010\)](#), using craters larger than 800 m for the smooth plain and larger than 400 m for the ejecta. The shift from the theoretical isochron for craters smaller than 700 m at HRSC scale is mainly a matter of image resolution and quality. The shift from the isochron for the smallest (< 300 m) craters on the ejecta can be explained by the eolian scouring that has degraded the ejecta surface and removed these small craters. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1

Crater frequencies and their model absolute ages for lower boundaries of Martian epochs at specific crater diameters in cumulative numbers. For the fits different size-frequency distribution shapes were used: (a) a minus-two-slope power law as in [Werner and Tanaka \(2011\)](#), (b) the description by [Ivanov \(2001\)](#), and (c) a cumulative version of the description by [Hartmann \(2005\)](#). The age is derived from the chronology model of (b) [Ivanov \(2001\)](#), and (c) derived from [Hartmann \(2005\)](#). The anchor points are printed in bold. Epochs boundary defined from $N(5)$ and $N(16)$ not shown here. See [Werner and Tanaka \(2011\)](#) for details.

Epoch boundaries	Model ages (Ga)		$N(1)$		
	b	c	a	b	c
Mid-Late Amazonian	0.39	0.23	160	160	160
Early-Mid Amazonian	1.45	0.88	600	600	600
Hesperian–Amazonian	3.46	3.00	2100	2100	2100
Early-Late Hesperian	3.65	3.40	3125	4050	3067
Noachian–Hesperian	3.74	3.57	5000	6481	4097
Mid-Late Noachian	3.86	3.85	25,600	12,667	19,315
Early-Mid Noachian	3.97	3.96	51,200	25,334	38,630

In summary, Majuro crater impacted a Noachian highland and a smooth Late Hesperian plain. The crater formed during the Late Hesperian, likely from 3.4 to 3.5 Gy ago in [Ivanov, \(2001\)](#) model corresponding to about 3.0 Gy in [Hartmann \(2005\)](#) model. Hence, this crater formed after the postulated phase(s) for early Mars aqueous activity (e.g., [Carr, 1996](#)), and during the time of formation of most craters with alluvial fans and preserved ejecta ([Mangold et al., 2012](#)).

3.4. Crater mineralogy and thermal properties

Along with pyroxene and strong olivine signatures, we identify two hydrated mineral classes, Fe/Mg-bearing phyllosilicates and opaline silica ([Fig. 4](#)). The most spatially extensive mineral class corresponds to Fe/Mg-phyllosilicates (mapped in red, [Fig. 5](#)). It exhibits the same absorption features throughout the crater, centered at 1.41, 1.92 as well as a spectral shoulder centered at 2.31 μm . Comparison with laboratory spectra ([Fig. 4\(a\)](#)) shows that the best match to our detections is a (Fe,Mg)-vermiculite phyllosilicate. The Mg-smectite saponite is also possible albeit less likely match. The Fe-smectite nontronite has a band centered at 2.285–2.29 μm , incompatible with our observations. The presence of serpentine is unlikely because of the lack of 2.10–2.12 μm signature. These Fe/Mg phyllosilicate signatures cover a large section of the Northern flank of the central peak, part of the alluvial fan and small outcrops at the boundary between the floor and the inner rim walls. The altered surface of the alluvial deposit visible with CRISM is roughly 11 km² — which is a lower bound considering the inherent limitations of orbital spectroscopy.

Although the band positions and spectral shoulders are similar on all three CRISM observations, all detections in the central peak and outcrops of the inner rim walls appear mixed with olivine, owing to the strong absorption in the 1.1–1.6 μm range. The olivine signature could correspond to fresh unaltered grains spatially mixed with phyllosilicates at the sub-pixel scale, or alternatively correspond to partly altered olivine grains. Olivine is readily altered into Fe/Mg phyllosilicates in hydrous environments, including through hydrothermal alteration as proposed in the Nili Fossae region ([Mangold et al., 2007](#); [Mustard et al., 2007, 2009](#); [Ehlmann et al., 2009](#)). Note that olivine not associated to hydrated minerals is also found throughout the central peak and in small outcrops close to the rim walls.

In addition to the Fe/Mg phyllosilicate-bearing material, small outcrops (typically < 0.1 km²) of opaline silica are detected. Opaline silica typically exhibits a broad absorption band from 2.20 to 2.26 μm , a spectral shoulder > 2.4 μm , a weak band around 1.4 μm and a strong to very weak band at 1.9 μm ([Milliken et al., 2008](#)). All these spectral features are found within the crater ([Fig. 4\(b\)](#)), mostly on the central peak top, around its base and in small outcrops close to the Eastern rim wall. The 2.20–2.26 μm band is slightly sharper than that of pure opaline material, suggesting a possible mixture with Al-rich phyllosilicates such as montmorillonite. This has also been suggested for similar spectra in the Mawrth Vallis region ([Bishop et al., 2008](#), [Loizeau et al., 2010](#)).

In THEMIS thermal images, there is a strong difference in brightness (temperature) between the section of the alluvial fans where phyllosilicates are detected, and the upward unaltered section ([Fig. 6](#)). The spatial resolution of the TES thermal inertia map is not sufficient to extract values of thermal inertia ([Putzig et al., 2005](#)). Nevertheless, the strong difference in both daytime and nighttime mosaics suggests a much higher thermal inertia on the lower section to the Southeast of the fan. Geologically, there is no reason that alluvial fan would display coarser material in distal sections. On the contrary, this material should be finer grained due to longer transportation (e.g., [Reading, 1996](#)). Therefore, the higher alteration of the lower southern section of the fan suggests that the material is more indurated than the unaltered section of the fan.

In summary, the vermiculite-class of material on the crater floor is concentrated on the more indurated section of the alluvial fan and is distinct from the hydrated minerals identified on the crater central peaks and rims by the lack of olivine signature. In the following section, we discuss in more details the settings of hydrated minerals found within the alluvial fan.

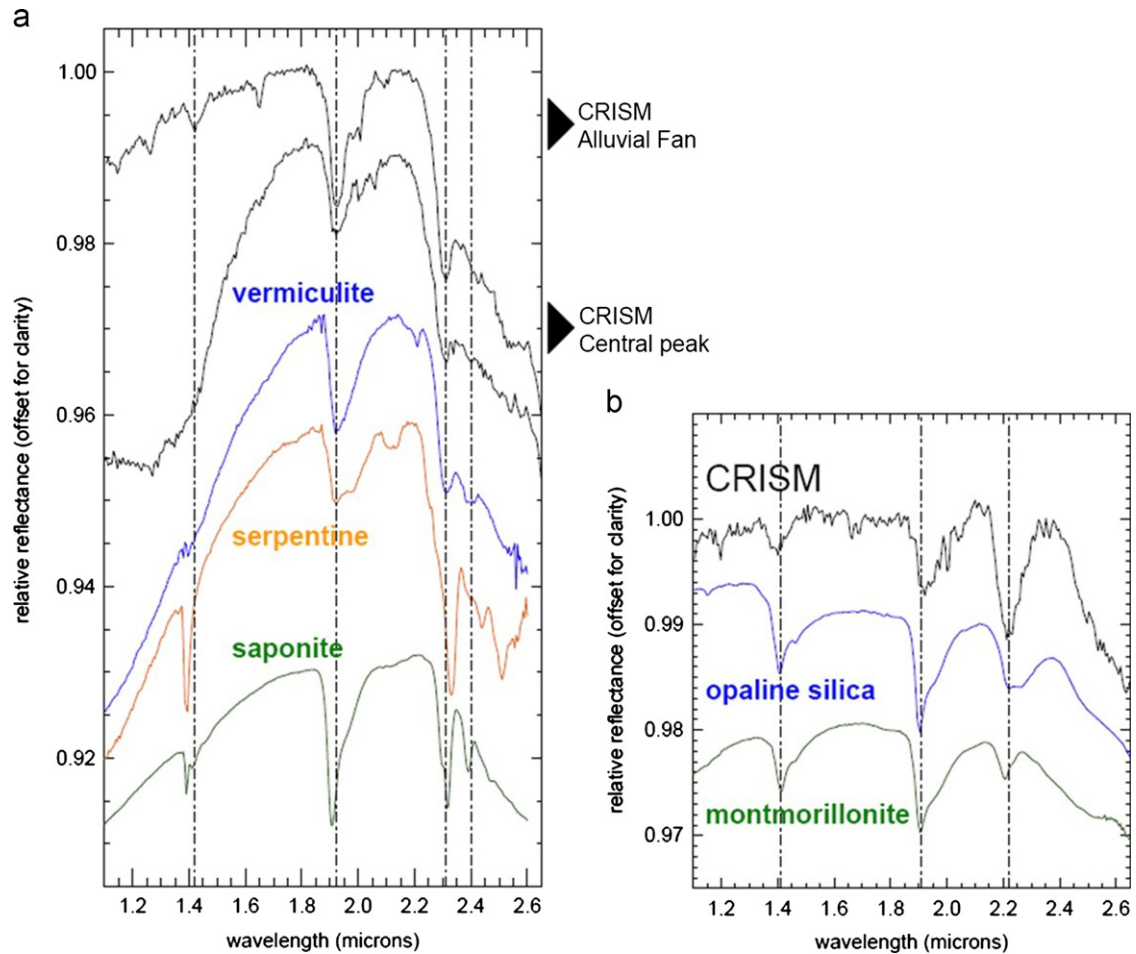


Fig. 4. Spectral rationale for the detection of Fe/Mg phyllosilicates and opaline silica in crater C. (a). From top to bottom: Ratioed CRISM stacked spectra (black) over the alluvial fan and central peak, laboratory spectra of (Fe,Mg) vermiculite (blue), (Fe,Mg) serpentine (orange) and (Mg) saponite (green). (b). Ratioed CRISM stacked spectrum of all pixels with opaline detections (black), laboratory spectra of opaline silica (blue) and the smectite (Al) montmorillonite (green). Laboratory spectra are from the NASA/Keck RELAB and USGS Spectlib06 spectral repositories. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.).

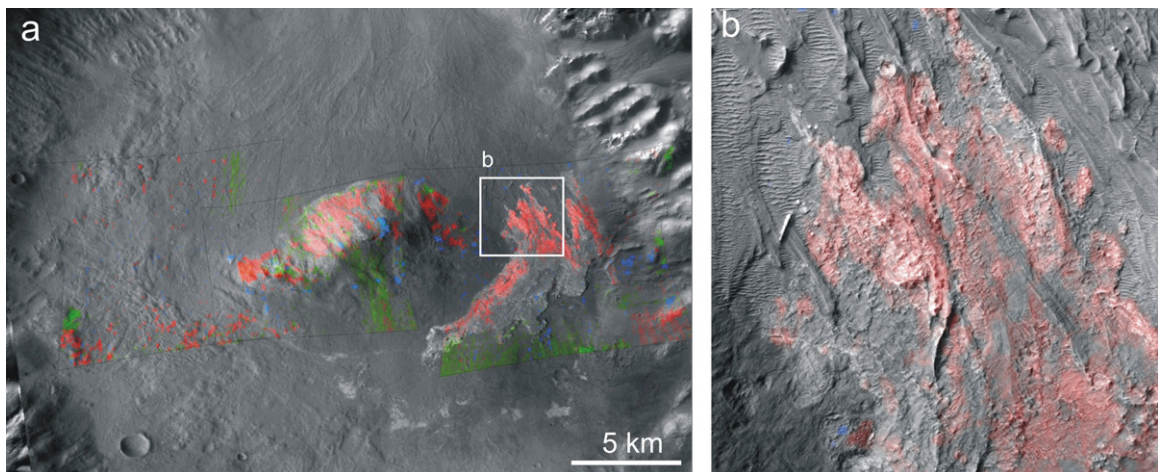


Fig. 5. (a) Spectral map using three CRISM cubes on the crater floor and peak plotted over CTX image P18_008070_1450. Red: Fe/Mg phyllosilicates. Blue: Opaline silica. Green: Olivine. (b) Close-up over the southern part of the alluvial fan. Phyllosilicates are observed where the fan appears brighter and more indurated. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.).

3.5. Detailed observations of the alluvial fan

The spectral map indicates that hydrated minerals are observed especially on the southeastern section of the deposits, where high resolution imagery shows etching and rougher surface, as

expected from the thermal imagery (Fig. 7(c) and (d)). In this altered section, inverted channels are still visible in this rougher material (AIC in Fig. 7) as well as layering (as in Fig. 7(e)) as expected in alluvial deposits, showing that this area still corresponds to the fan and not to another unit such as the crater floor

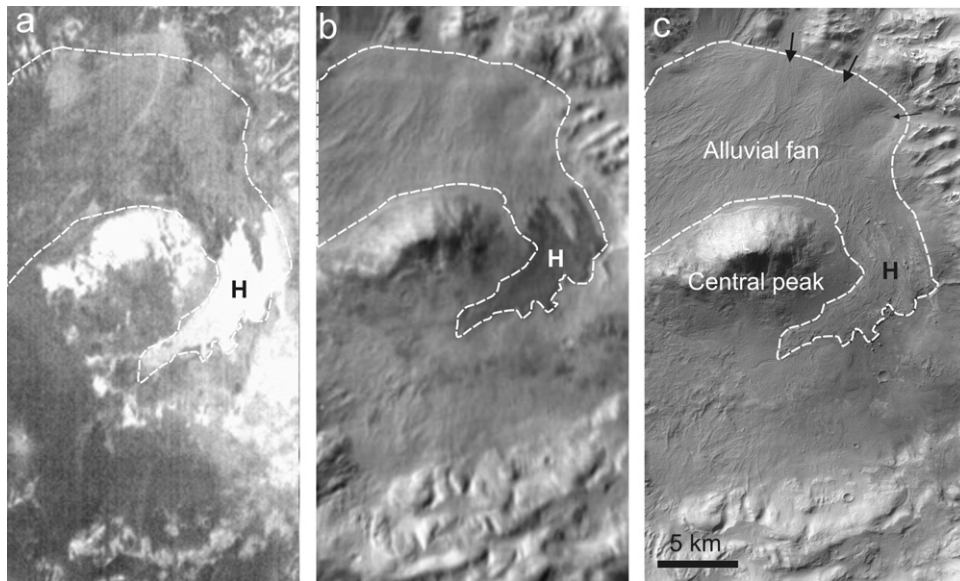


Fig. 6. THEMIS nighttime mosaic close-up (a) versus daytime close-up (b) and CTX image P18_008070_1450 of (c) of the crater floor. The bright area *H* in the right center of the crater floor is a warmer area at night, representing rougher more consolidated/cemented/coarse grains material compared to the surrounding area. The darker tone of *H* in daytime corresponds to lower temperatures in agreement with this interpretation and the higher albedo of this surface. *H* is located inside the contour line (white dotted line) defining the main alluvial fan. Black arrows indicate main fluvial paths for sedimentary accumulation of this fan. The location *H* corresponds to a strongly altered material as highlighted in Fig. 4(b).

(Fig. 7). In visible images, this altered section of the fan also displays differences in brightness, with a lighter tone than the Northern unaltered section of the alluvial fan.

Small rounded structures (SD in Fig. 7) appearing as small topographic domes are observed at the contact between unaltered and altered sections of the fan. These small circular domes have diameters from 10 to 300 m and apparent height of a few meters as estimated from local shadows. Some of these domes cut unaltered sections of the fan, especially close to the boundary with the unaltered section of the fan. Similar domes have been observed in bedrock material in Toro crater (Marzo et al., 2010) and in sediments of a crater in Arabia Terra (Pondrelli et al., 2011). In both cases, they have been interpreted as vents or mud volcanoes due to hydrothermal circulation. Their circular shape and their presence in the uppermost level of the altered fan suggest a similar interpretation.

The presence of inverted channels (AIC in Fig. 7) and layers in the altered terrain confirms that the hydrated minerals are found in sediments in the continuity of the alluvial fan, but located stratigraphically at lower levels. This stratigraphy could correspond either (1) to a depositional sequence of two distinct materials during alluvial fan deposition, (2) a dust mantling in the northern section where spectral signatures of hydrated minerals are absent or (3) a distinct alteration of the lower section, i.e., an alteration front. Imagery data reveals (Fig. 7) that the boundary between the altered and the non-altered sections does not correspond to a well-defined level of deposition between altered sediments at the bottom, and non-altered sediments at the top, i.e., the alteration front crosses alluvial fan layers. For example, several inverted channels pass in continuity from a dark tone and a lack of alteration to a brighter tone, rougher texture and altered material, contrarily to what would be expected from channel deposits. As an alternative, the lack of obvious signature in the non-altered section of the fan could plead for dust cover there. However, dust is usually brighter whereas the non-altered section of the fan is darker than the altered one, and is also affected by erosion as highlighted by the presence of inverted channels. Only an alteration front can explain such a varying boundary with such strong differences in lithology, thermal

properties and mineralogy. The bright small domes are additional key structures to demonstrate this geometry. These domes display alteration signatures and locally cross-cut non-altered sections (such as the SD with arrows on Fig. 7(c)). Such landforms are also inconsistent with any depositional sequence in an alluvial fan. Moreover, small domes are uniquely observed in the bright altered section, not in the non-altered darker section, showing that their formation is directly related to the alteration process. Lastly these domes are observed inside the fans only, suggesting a genetic link and excluding processes such as volcanic cones that would also be visible outside the fan.

At the southern edge of the fan, the light-toned layered material overlies rough pitted terrain. This is especially visible in the southernmost section of the altered floor material (Fig. 7(f)). We interpret this pitted material as the upper part of the crater floor over which the alluvial material deposited. This pitted texture resembles impact melt material as observed in more recent craters, as in Tooting craters for example (Boyce et al., 2011), suggesting devolatilization occurred from these rocks, possibly as being impact melt material such as suevites on Earth (e.g., Engelhardt et al., 1994). This pitted floor does not display obvious spectral signatures, but the scarcity of the pitted floor surface uncovered by sand (< 1 km²) limits any further development to discuss this point.

In summary, the hydrated minerals are in light-toned layered fan deposits containing inverted channels and small rounded domes observed below an alteration front. The uppermost section of the fan above the alteration front is unaltered and exhibits a darker tone with less induration/cementation. The discussion below will investigate the origin of the alteration in the crater.

4. Discussion

4.1. Hydrated minerals in the central peak

The central peak appears as a relatively homogeneous massive unit without obvious layering or fluvial landforms. Unlike the hydrated minerals detected in the alluvial fan, only two MOC

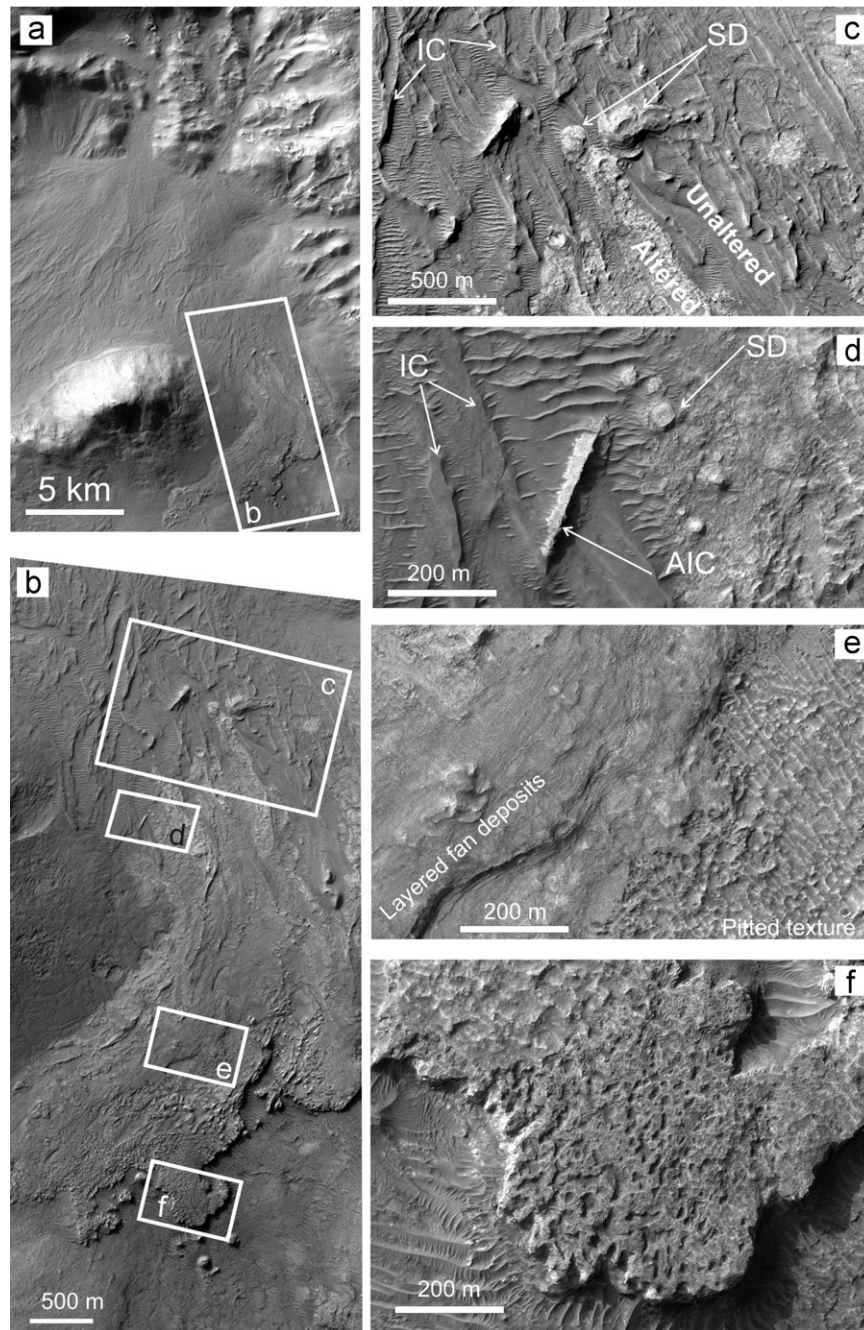


Fig. 7. (a) CTX image P18_008070_1450 over the alluvial fan. (b) HiRISE image PSP_8070_1465 of the same area. (c) to (f) Close-ups of the same HiRISE image. IC: Inverted channels. AIC: Altered Inverted Channels. SD: Small Domes.

images and a CTX allow us to observe the geomorphic context of these outcrops. At this scale, unaltered and altered sections of the peak do not appear distinct. They have a comparable dark tone, except possibly outcrops of phyllosilicates on the northern side of the peak that appears with a slightly lighter tone. Note nevertheless that these phyllosilicates have a different signature than those from the fan, especially with a strong residual olivine band at 1 to 1.5 μm , which cannot be due to a mixing with eolian sand mixing as the steep slope there prevents any sand accumulation. They likely correspond to partial alteration of an olivine-bearing material. A few spots of opaline silica have also been identified but do not show distinct landforms. Opaline silica outcrops have been detected in relation with impact craters in this region (Carter, 2011), but, here, no additional observation can confirm

a hydrothermal origin. Thus, hydrated minerals found in the central peak can be equally formed by hydrothermal processes or excavation of pre-existing crustal outcrops in absence of landforms to confirm one or the other process was predominant.

4.2. Alteration related to alluvial fan

We discuss below five types of possible alteration mechanism: (1) Excavation of previously formed hydrous minerals, remobilization and deposition in alluvial fans, (2) weathering under a warmer climate, (3a) hydrothermal alteration due to groundwater or subsurface ice melted by the impact heat, (3b) hydrothermal alteration due to precipitation from snow melted by the impact

heat, or (3c) hydrothermal alteration by regular geothermal gradient due to snowmelt well after the impact formed.

Questions regarding the origin of alteration exist for craters because excavation (Hypothesis 1) could have provided most of the altered (and non-altered) material in the central peak, rims and ejecta. In Majuro crater, we remind that alteration is seen as forming the lowermost part of an alluvial fan where altered domes are uniquely present. Erosion during alluvial fans formation could have transported and deposited these excavated clays from the crater rims. However, excavation cannot explain two main characteristics. First, the strong difference between the lowermost and uppermost section of the fan cannot be explained by an exotic process of deposition leading to the segregation of hydrated minerals at bottom only, with inverted channels displaying different textures and albedo in these two sections. Alluvial deposits indeed contain sand grains and pebbles that would display an average proportion of altered material everywhere in the fan, and not in distinct levels (e.g., Reading, 1996). Second, the alteration front crosses alluvial fan layers and displays small domes that cannot be explained by depositional patterns. Alteration must have occurred after the impact formation to explain the segregation of the hydrated minerals in the alluvial fan lower section.

Alteration could be related to weathering (Hypothesis 2) at the surface of Mars. The presence of fluvial flows on rims and alluvial fans suggest an active hydrological cycle possibly leading to alteration. This hypothesis was suggested for other regions such as Mawrth Vallis (Loizeau et al., 2007, 2010; Wray et al., 2008) and small locations in Nili Fossae (Ehlmann et al., 2009; Gaudin et al., 2011). However, no Al-phyllsilicates were observed by comparison with these other regions where these Al-bearing minerals overlie Fe/Mg phyllsilicates. In addition, alteration is observed only in the lowermost section of the fan, not in the uppermost part. If related only to weathering, alteration should have been at least as intense in the near surface layers as at depth. The small circular domes (SD in Fig. 7) are also easier to explain by bottom-up alteration, not by top-down weathering. These observations refute the hypothesis of alteration by weathering.

Hydrothermal system is the easiest explanation to all observations, especially the geometry of the fan including the bottom-up alteration and the small circular domes. The most obvious process would be an impact-related hydrothermal system (Hypotheses 3a and 3b). Predicted duration for the heating due to a 45 km impact can reach several 10,000 s to 100,000 s years (Abramov and Kring, 2005), a period by far long enough to explain the observed hydrated silicates. According to this type of model, temperatures that could reach several tens to hundreds degrees Celsius would allow minerals to alter quickly, i.e., at the scale of years. This hydrothermal interaction would occur if water is present in the impacted substratum as water ice or groundwater (Hypothesis 3a), or by snow provided by climatic precipitation (Hypothesis 3b). The regional context supports Hypothesis (3a), since Majuro crater is located at 33°S northeast of Hellas in regions where extensive surface and subsurface ice deposits are present (Squyres, 1989; Pierce and Crown, 2003; Milliken et al., 2003) and predicted by models (Forget et al., 2006). While these present icy deposits may have been formed subsequently to Majuro crater formation, this latitude could have been favorable to ice deposition and preservation during most of Mars history, including the Late Hesperian. Hence, ice in the substratum is conceivable at the time of formation of Majuro, and could have been the major source of water. Alternatively, groundwater from a high geothermal flux or relics from Noachian warmer periods would lead to same processes at the surface (Newsom, 2010).

While alteration alone can be explained by melted subsurface ice, the formation of alluvial fans is difficult to explain by

hydrothermal upwelling on the rim uppermost section. Alluvial fans are typical of overland flows on rims as a consequence of rainfall or snowfall and subsequent snow melt (Moore and Howard, 2005; Kraal et al., 2008; Armitage et al., 2011). Previous observations suggest that a Late Hesperian climate is able to explain local runoff in transient episodic climate (e.g., Mangold et al., 2004, 2008; Quantin et al., 2005; Ansan and Mangold, 2006; Ansan et al., 2008; Kite et al., 2011; Moore and Howard, 2011; Grant and Wilson, 2011). Water coming from snowfall (Hypothesis 3b) is therefore a likely source of water. The fact that snow would have to fall during the lifetime (100,000 s years) during which the crater was warm may not be a coincidence given the latitude and the multiple observations of glacial tongues in this region (e.g., Chuang and Crown, 2005) as well as the frequency of alluvial fans (Kraal et al., 2008).

Lastly, we can consider an alteration triggered by episodic snow precipitation and subsequent melting by the heating due to the regular geothermal gradient well after impact formation (Hypothesis 3c). A geothermal gradient cannot provide sufficient warming to explain alteration so close to the surface (< 100 m) in a cold climate, in the Late Hesperian (e.g., Clifford, 1993). Indeed, the thermal gradient at that time (circa 3 to 3.5 by) would lead to a permafrost several hundred meters thick assuming current temperatures (e.g., Clifford, 1993). Given the thickness of the fan (Fig. 2), the location where clays are observed suggests erosion did not remove more than 100 m–200 m. Thus, the fan could not have been altered by hydrothermal circulation from regular geothermal gradient only.

It comes out that the easiest scenario to explain observations is: (1) formation of alluvial fan by snowmelt, (2) infiltration by water inside the fan, and (3) subsequent hydrothermal circulation due to the presence of the warm impact melt on the crater floor (Hypothesis 3b). Fig. 8 displays a conceptual sketch of processes having generated this alteration. In such scenario, snowmelt could be generated by the warm impact rims in the period following the impact. It could also be related to climatically warmer periods, but this does not explain the intense erosion of rims compared to the fresh surrounding ejecta. Infiltration of water is favored inside the alluvial fan, which is porous and permeable. Circular domes would be generated by the upwelling of water inside the lower part of the fan. In such scenario, the pre-existence of ground ice in the substratum is not required (Hypothesis 3a), but would help to explain further alteration on the central peak, and trigger more aqueous alteration, possibly including the opaline silica outcrops observed in the central peak. The apparent lack of alteration of impact melt is an unsolved issue. Impact melt could be altered too, as observed for terrestrial craters (e.g., Newsom, 1980), but the small size of the spot considered and the limitation of orbital data do not allow us to conclude here.

The studied crater fits to the same type of craters with alluvial fans as reported in Kraal et al. (2008). Armitage et al. (2011) studied alluvial fans geometry in order to determine their formation duration. They concluded, for the largest fans of Holden crater, that two scenarios were possible, either (1) rates of precipitation that are similar to arid terrestrial climates over timescales of 10^7 to 10^8 yr or (2) a shorter duration of semiarid to temperate climate conditions over a period on the order of 10^6 yr. Mangold et al. (2012) favor the second interpretation to explain the scattering of ages of all craters with alluvial fans inside the globally cold Late Hesperian period. Most of these craters are located inside the southern band from -10 to -35° latitude. Hence, it is possible that the Hesperian climate promoted snow precipitation in these latitudes especially.

In an alternative process, snow deposition is possible by the environmental effect of the impact itself, as in the Segura et al.

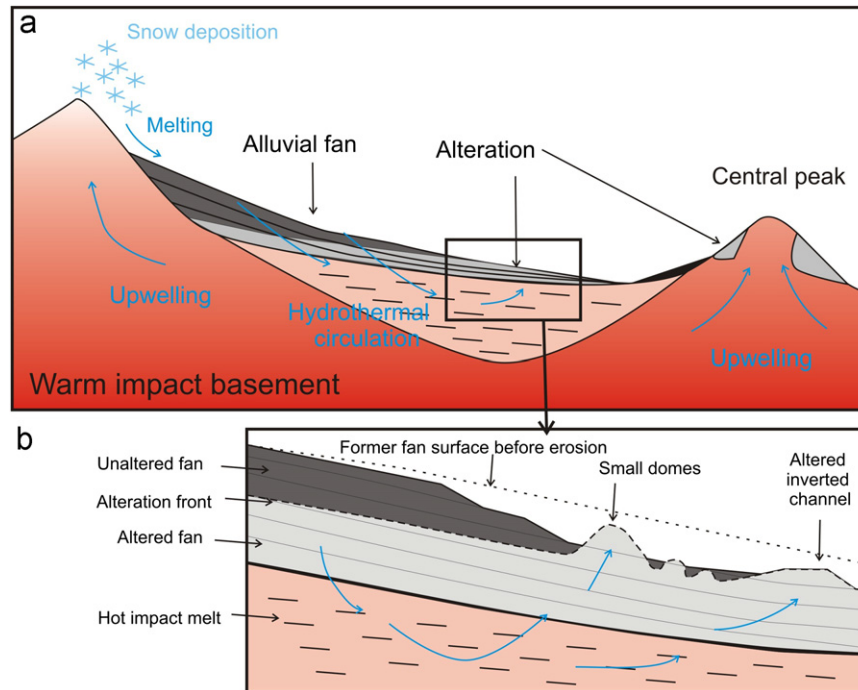


Fig. 8. Illustration of the proposed alteration process in the alluvial fan lower section. (a) Snow deposition and subsequent melting (\pm hydrothermal springs from deeper aquifers) provide water infiltration in the crater rims with hydrothermal circulation due to the impact heat, especially at contact with impact melt. (b) Detail of the fan shows an alteration front crossing fan layers with local domes suggesting of upwellings. The upper section of the fan remains unaltered.

(2002) model of impact into a water ice rich subsurface. While these mid-latitudes are favorable to sustained presence of subsurface ice, the crater diameter of 45 km invokes a moderate size impactor (~ 1 km diameter) that may not be big enough to generate this mechanism (Segura et al., 2008). This alternative process remains therefore possible but speculative.

Alluvial fans inside craters are frequent, but observations of hydrated minerals in other alluvial fans are sparse (Carter, 2011). Note, however, that the erosional scours of the distal fan are not frequent. Usually fans are well preserved and gently eroded by later eolian activity. Alteration of the lowermost section is thus difficult to detect from surface observations.

4.3. Terrestrial analogs

Observations at Majuro crater suggest the coeval role of snow and hydrothermal circulation inside alluvial deposits. One could argue that alluvial deposits are not the type of material usually displaying hydrothermal alteration. Volcanic vents, mud pots, fractures are more usual landforms for such an activity. To discuss this question we display an example of terrestrial alluvial deposits that are currently submitted to hydrothermal alteration in Iceland, at the location called Landmannalaugar. Field work has been done in September 2010 by two of us. A few collected samples were analyzed using an ASD[®] spectrometer for a preliminary composition determination. The analyses proposed here have been made for the comparison with Mars using NIR spectroscopy and should not be treated as a detailed compositional analysis.

Landmannalaugar is historically known to be a place of active hydrothermal activity due to the presence of intense volcanism (e.g., Arnórsson et al., 1987). The interest of this analog lies in the observations inside alluvial deposits (Fig. 9). This analogy is limited: it is not intended to be a good analog of Majuro crater in term of rock composition, chemistry and type of hydrothermal

heat source. Indeed, the high sulfur content related to volcanism and the rhyolitic composition of the bedrock are major differences. However, the analogy is interesting for the presence of a light-tone patch in the middle of the alluvial deposits (Fig. 9(c)). Upwards this patch, the deposits are classical clastic deposits related to high discharge rates from snowmelt in spring (Fig. 9(a)). In early September, channels in this area were no more flooded. Bedrock is predominantly transported rhyolite, weathered into poorly rounded brownish pebbles. In the patch of light tone material, native sulfur is present as coating and cement. There, the most recent channel has incised a 50 cm to 1 m high terrace that displays greyish-yellow material. This outcrop was still warm and steam escaped locally from small centimeter-scale vents, an observation typical of hydrothermal alteration. The terrace shows that this hydrothermally altered outcrop is much more indurated and cemented than surrounding areas devoid of hydrothermal alteration. In location, it was observed that the weathering front is limited to few tens of centimeters high and material changes progressively into hydrothermally altered deposits below this front (Fig. 9(d)). The greyish hydrothermally altered material contains mainly montmorillonite on the basis of its near-infrared surface spectra (Fig. 9(e)). Some opaline silica may exist in yellowish coated surfaces that likely contained native sulfur too.

A similar induration process is proposed for Majuro lower fan section in order to explain the strong induration and the light tone at that location. Again, differences in composition of the altered rocks are related to differences in primary minerals and fluids, but the presence of Al-phyllsilicates in Iceland instead of Fe/Mg phyllsilicates as at Majuro might be only due to the higher abundance of Al in Icelandic rocks. This analogy highlights the interplay of surface water and warm temperatures at depth that likely co-existed at Majuro crater too. It also shows how recharge by surface water is an efficient way to generate shallow hydrothermal rocks in impact craters.

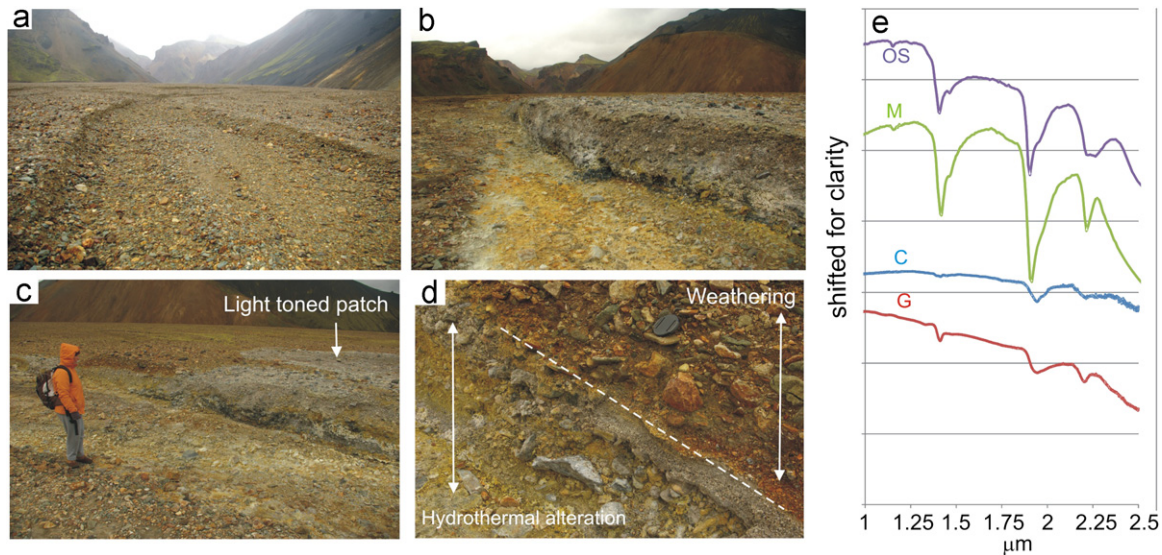


Fig. 9. Images from alluvial deposits at Landmannalaugar, Iceland. (a) Channel without water in summer season looking upstream. Material is dominated by weathered rhyolite. (b) Same channel 100 m downstream. Yellowish color indicates high sulfur content. The terrace to the right indicates a higher induration of the alluvial deposits. (c) Same area showing the light-toned patch created by the hydrothermal alteration. (d) Close-up on the scarplet at a location where surface material was altered by weathering and subsurface material was hydrothermally altered with sulfides and sulfates present. The camera lens cover is 52 mm in diameter. This example shows how hydrothermal alteration changes physical properties of alluvial deposits. (e) Spectrum from grayish material (G) similar to montmorillonite laboratory spectra (M) with fine 2.2 μm band. Spectrum from coated surface (C) displays a broad 2.2 μm band as observed in opaline silica (OS). Laboratory spectra from USGS-Spectral Library (Clark et al., 2007).

4.4. Implications for exobiology and in situ observations at Gale crater

Majuro crater shows that late processes subsequent to the most intense alteration period in the early Mars are able to support local aqueous activity with alteration coupled to fluvial activity. Such local niche may be interesting for exobiological researches as if organisms were formed earlier, the local warming due to the crater could have re-activated them (e.g., Newsom, 2010). Craters with alluvial fans and hydrated minerals are unique locations where multiple aqueous processes could have occurred and triggered biochemistry. Our example may therefore be interesting for a better understanding of hydrothermal processes during the cold Mars period, as well as for better constraining their role during earlier periods of Mars. The larger Gale crater selected as a landing site for the Mars Science Laboratory mission may hide some of these processes too and could give answers to these questions.

The landing site of Mars Science Laboratory is located in the floor of the 160 km diameter crater Gale. This ellipse contains an alluvial fan of interest for the mission. This fan appears partly more indurated as analyzed from THEMIS imagery, especially in its lower section (Anderson and Bell, 2010). The origin of this induration is uncertain in absence of further arguments from orbital mineralogy. Induration could be related to chemical agents from weathering at the surface, but could also come from the interaction with hydrothermal fluids related to the impact crater hydrothermal heat. If existing, the presence of hydrated minerals in the fan could be interpreted either by erosion, transport and deposition of minerals excavated by the impact and present in the rim, or by the in situ alteration of anhydrous bedrock pebbles by hydrothermal circulation. Identifying the origin of such a potential alteration of Gale landing ellipse alluvial fan would require to examine the degree of alteration with depth (top down, or bottom up alteration), as well as the type of cement that could require relatively high temperature minerals ($> 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) for hydrothermal circulation.

It has been shown that hydrothermal systems in impact craters could potentially be capable of supporting microbial life,

as for example the occurrence of fossil microorganisms in a hydrothermal system of the 89 Ma old Dellen impact structure in Sweden (Lindgren et al., 2010). Therefore, the observation of local spots favorable to hydrothermal alteration on Gale floor and alluvial fans is possible, despite the fact that alluvial fans may have formed initially at low temperatures close to the water freezing point. Such observations could be of strong interest for the potential of Gale crater to have developed life in the past, and for a detailed analysis of the material inside the landing ellipse.

5. Conclusions

In this study, we display new data on Majuro, a 45 km diameter crater in the North-East Hellas region. This crater is dated to the Late Hesperian and displays fluvial landforms including a 20 km long alluvial fan. Using the CRISM instrument onboard MRO, hydrated minerals are found in the central peak, floor and rims of the crater in the form of Fe/Mg phyllosilicates (vermiculite providing the best fit) and opaline silica, whereas olivine is detected in unaltered outcrops as well as in association with hydration signatures in the central peak and rims. A distinct type of Fe/Mg phyllosilicates devoid of olivine signatures is observed especially in the lower section of the alluvial fan. This alluvial fan formed from detrital deposition of channels, but it displays two very different sections. The upper section to the north is unaltered, darker and smoother than the southern lower section, which has a much rougher and more indurated surface as seen in visible and thermal imagery. Alteration is limited to this lower section. Alteration is unconformable with the fan stratigraphy and formed small domes that crosscut the non-altered section of the fan. These relationships demonstrate that this alteration is limited to the deepest section of the fan and formed by bottom-up hydrothermal circulation rather than by weathering.

This example highlights complex aqueous activity in a globally cold Mars climate as expected from the Late Hesperian age of the deposit. This example demonstrates that local phyllosilicates can form late, after the end of the major aqueous alteration period,

and that hydrothermal systems in craters can trigger alteration minerals in relation with water present as snow or ground ice. While a warmer early climate on Mars is still debated, such local systems show that exobiological niches on Mars can exist under various types of aqueous activities – at the surface and subsurface – without requiring globally warmer surface conditions, and support a detailed analysis of alluvial fans at Gale crater by the Mars Science Laboratory rover Curiosity.

References

- Abramov, O., Kring, D.A., 2005. Impact-induced hydrothermal activity on early Mars. *Journal of Geophysical Research* 110, E12S09.
- Adeli, S., Conway, S., Mangold, N., Ansan, V., 2011. A Reassessment of Impact Crater Degradation By Climatic Processes on Early Mars, DPS/EPSC Nantes, EPSC-DPS2011-1756.
- Anderson, R.B., Bell III, J.F., 2010. Geologic mapping and characterization of Gale crater and implications for its potential as a Mars Science Laboratory landing site. *Mars* 5, 76–128, <http://dx.doi.org/10.1555/mars.2010.0004>.
- Ansan, V., Mangold, N., 2006. New observations of Warrego Valles, Mars: evidence for precipitation and surface runoff, planet. *Space Science* 54, 219–242.
- Ansan, V., Mangold, N., Masson, Ph., Gailhardis, E., Neukum, G., 2008. Topography of valley networks on Mars from the Mars express high resolution Stereo camera digital elevation models. *Journal of Geophysical Research, Planets* 113, E07006.
- Ansan, V., Loizeau, D., Mangold, N., Le Mouélic, S., Carter, J., Poulet, F., Dromart, G., Lucas, A., Bibring, J.-P., Gendrin, A., Gondet, B., Langevin, Y., Masson, Ph., Murchie, S., Mustard, J.F., Neukum, G., 2011. Stratigraphy, mineralogy, and origin of layered deposits inside Terby crater. *Mars. Icarus* 211, 273–304.
- Armitage, J.J., Warner, N.H., Goddard, K., Gupta, S., 2011. Timescales of alluvial fan development by precipitation on Mars. *Geophysical Research Letters* 38, L17203, <http://dx.doi.org/10.1029/2011GL048907>.
- Arnórsson, S., Ivarsson, G., Cuff, K.E., Saemundsson, K., 1987. Geothermal activity in the Torfajökull field, south Iceland: summary of geochemical studies. *Jökull* 37, 1–12.
- Baratoux, D., Mangold, N., Delacourt, C., Allemand, P., 2002. Evidence of liquid water in recent debris avalanche on Mars. *Geophysical Research Letters* 29, 1156, <http://dx.doi.org/10.1029/2001GL014155>.
- Baratoux, D., Mangold, N., Pinet, P., Costard, F., 2005. Thermal properties of lobate ejecta in Syrtis Major, Mars: implications for the mechanisms of formation. *Journal of Geophysical Research* 110 (E4), E04011, <http://dx.doi.org/10.1029/2004JE002314>.
- Bibring, J.-P., et al., 2004. OMEGA: Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité. In: Wilson, A. (Ed.), *Mars Express: The Scientific Payload*. ESA SP-1240. ESA Publications Division, Noordwijk, Netherlands, ISBN: 92-9092-556-6, pp. 37–49.
- Bibring, J.P., et al., 2005. Mars surface diversity as revealed by the Omega/Mars express observations. *Science* 307 (5715), 1576–1581, <http://dx.doi.org/10.1126/science.1108806>.
- Bibring, J.P., Langevin, Y., Mustard, J.F., Poulet, F., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P., Forget, F., 2006. Global mineralogical and Aqueous Mars history derived from the OMEGA/Mars express data. *Science* 312, 400–404.
- Bishop, J.L., et al., 2008. Phyllosilicate diversity and past aqueous activity revealed at Mawrth Vallis, Mars. *Science* 321, 830–833.
- Boyce, J.M., Mouginiis-Mark, P.J., Tornabene, L., Hamilton, C.W., J.A., Wilson, L., 2011. Pitted deposits in fresh Martian impact craters, 42th Lunar Planet. Science Conference, The Woodlands, abstract 2071.
- Cabrol, N.A., Grin, E.A., 2001. The evolution of lacustrine environments on mars: is Mars only hydrologically dormant? *Icarus* 149 (2), 291–328.
- Carr, M.H., 1996. *Water on Mars*. Oxford Univ. Press, New York (229 pp).
- Carr, M.H., Crumpler, L.S., Cutts, J.A., Greeley, R., Guest, J.E., Masursky, H., 1977. Martian impact craters and emplacement of ejecta by surface flow. *Journal of Geophysical Research* 82, 4055–4065.
- Carter, J., Poulet, F., Bibring, J.-P., Murchie, S., 2010. Detection of hydrated silicates in crustal outcrops in the northern plains of mars. *Science* 328, 1682–1686.
- Carter, J., 2011. *Hydrated Minerals on Mars as seen by the MEx/OMEGA and MRO/CRISM Imaging Spectrometers*. PhD Thesis, Université Paris Sud.
- Carter, J. et al., 2007. Hydrated minerals on Mars as seen by the CRISM and OMEGA imaging spectrometers.
- Christensen, P.R., et al., 2003. Morphology and composition of the surface of Mars: Mars Odyssey THEMIS results. *Science* 300, 2056–2061.
- Chuang, F.C., Crown, D.A., 2005. Surface characteristics and degradational history of debris aprons in the Tempe Terra/Mareotis fossae region of Mars. *Icarus* 179 (1), 24–42.
- Clark, R.N., Swayze, G.A., Wise, R., Livo, E., Hoefen, T., Kokaly, R., Sutley, S.J., 2007. *USGS Digital Spectral Library*.
- Clifford, S.M., 1993. A model for the hydrologic and climatic behavior of water on Mars. *Journal of Geophysical Research* 98, 10,973–11,016.
- Costard, F.M., 1989. The spatial distribution of volatiles in the Martian hydrolithosphere. *Earth Moon Planets* 45, 265.
- Craddock, R.A., Maxwell, T.A., Howard, A.D., 1997. Crater morphometry and modification in the Sinus Sabaeus and Margaritifer Sinus regions of Mars. *Journal of Geophysical Research* 102 (E2), 4161–4183.
- Crown, D.A., Price, K.H., Greeley, R., 1992. Geologic evolution of the east rim of the Hellas basin Mars. *Icarus* 100 (1), 1–25.
- Dehouck, E., Mangold, N., Le Mouélic, S., Ansan, V., Poulet, F., 2010. Ismenius Cavus, Mars: a deep paleolake with phyllosilicate deposits. *Planetary and Space Science* 58 (6), 941–946.
- Ehlmann, B.L., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Bibring, J.-P., Meunier, A., Fraeman, A.A., Langevin, Y., 2011. Subsurface water and clay mineral formation during the early history of Mars. *Nature* <http://dx.doi.org/10.1038/nature10582>.
- Ehlmann, B.L., 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* 114, 1–33.
- Ehlmann, B.L., et al., 2008. Clay minerals in delta deposits and organic preservation potential on Mars. *Nature Geoscience* 1, 355–358, <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo207>.
- Engelhardt, W.V., Arndt, J., Fecker, B., Panckau, H.G., 1994. Ries impact crater, Germany: thermal history of the suevite breccia. *Meteoritics* 29, 463.
- Forget, F., Haberle, R.M., Montmessin, F., Levrard, B., Head, J.W., 2006. Formation of glaciers on Mars by atmospheric precipitation at high obliquity. *Science* 311, 368–371.
- Gaudin, A., Dehouck, E., Mangold, N., 2011. Evidence for weathering on early Mars from a comparison with terrestrial weathering profiles. *Icarus* 216 (1), 257–268.
- Grant, J., Wilson, S., 2011. Late alluvial fan formation in southern Margaritifer Terra, Mars. (2011), *Geophysical Research Letters*, 10.1029/2011GL046844.
- Gwinner, K., Scholten, F., Jaumann, R., Roatsch, T., Oberst, J., Neukum, G., 2007. Global mapping of Mars by systematic derivation of Mars express HRSC high-resolution digital elevation models and orthoimages, Paper Presented at Extraterrestrial Mapping Workshop on Advances in Planetary Mapping 2007, ISPRS Comm. IV, Working Group 9, Houston, Tex.
- Harrison, T.N., Malin, M.C., Edgett, K.S., Shean, D.E., Kennedy, M.R., Lipkaman, L.J., Cantor, B.A., Posiolova, L.V., 2010. Impact-induced overland fluid flow and channelized erosion at Lyot Crater, Mars. *Geophysical Research Letters* 37, L21201, <http://dx.doi.org/10.1029/2010GL045074>.
- Hartmann, W.K., 2005. Martian cratering 8: isochron refinement and the chronology of Mars. *Icarus* 174 (2), 294–320.
- Howard, A.D., Moore, J.M., 2011. Late Hesperian to early Amazonian midlatitude Martian valleys: evidence from Newton and Gorgonum basins. *Journal of Geophysical Research, Planets* 116, E05003, <http://dx.doi.org/10.1029/2010JE003782>.
- Ivanov, B.A., 2001. Mars/Moon cratering rate ratio estimates. *Space Science Reviews* 96 (1), 87–104, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1011941121102>.
- Kite, E.S., Michaels, T.I., Rafkin, S.C.R., Manga, M., Dietrich, W.E., 2011. Localized precipitation and runoff on Mars. *Journal of Geophysical Research* 116, E07002, <http://dx.doi.org/10.1029/2010JE003783>.
- Kostama, V.-P., Ivanov, M.A., Raitala, J., Tormanen, T., Korteniemi, J., Neukum, G., 2010. Evidence for multiple ice deposits on the northeastern rim of Hellas basin. *Mars Earth and Planetary Science Letters* 294 (3–4), 321–331, <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2009.11.021>.
- Kraal, E.R., Asphaug, E., Moore, J.M., Howard, Alan, Bredt, A., 2008. Catalogue of large alluvial fans in martian impact craters. *Icarus* 194 (2008), 101–110.
- Leonard, G.J., Tanaka, K.L., 2001. Geologic map of the Hellas Region of Mars, scale 1:5000,000, USGS Geologic Investigations Series I-2694.
- Lindgren, P., Ivarsson, M., Neubeck, A., Broman, C., Henkel, H., Holm, N.G., 2010. Putative fossil life in a hydrothermal system of the Dellen impact structure, Sweden. *International Journal of Astrobiology* 9 (3), 137–146, <http://dx.doi.org/10.1017/S147355041000011X>.
- Loizeau, D., Mangold, N., Poulet, F., Ansan, V., Hauber, E., Bibring, J.-P., Gondet, B., Langevin, Y., Masson, Ph., Neukum, G., 2010. Stratigraphy in the Mawrth Vallis region through OMEGA, HRSC color imagery and DTM. *Icarus* 205 (2), 396–418.
- Loizeau, D., Carter, J., Mangold, N., Poulet, F., Costard, F., Bibring, J.-P., 2009. Tyrrhena Terra: hydrated lobate ejecta and plains. *Lunar and Planetary Science XXXX*. Abstract #2010.
- Loizeau, D., Carter, J., Bouley, S., Mangold, N., Poulet, F., Bibring, J.-P., Costard, F., Langevin, Y., Gondet, B., Murchie, S.L., 2012. Characterization of hydrated silicate-bearing outcrops in Tyrrhena Terra, Mars: implications to the alteration history of Mars. *Icarus* 219 (1), 476–497.
- Loizeau, D., Mangold, N., Poulet, F., Bibring, J.-P., Gendrin, A., Ansan, V., Gomez, C., Langevin, Y., Gondet, B., Masson, Ph., Neukum, G., 2007. Phyllosilicates in the Mawrth Vallis region of Mars. *Journal of Geophysical Research* 112, E08S08.
- Malin, M.C., et al., 2007. Context camera investigation on board the Mars reconnaissance orbiter. *Journal of Geophysical Research* 112, E05S04.
- Mangold, N., 2003. Geomorphic analysis of lobate debris aprons on Mars at Mars orbiter camera scale: evidence for ice sublimation initiated by fractures. *Journal of Geophysical Research* 108 (E4), 8021, <http://dx.doi.org/10.1029/2002JE001885>.
- Mangold, N., Quantin, C., Ansan, V., Delacourt, C., Allemand, P., 2004. Evidence for precipitation on Mars from dendritic valleys in the Valles Marineris area. *Science* 305, 78–81.
- Mangold, N., Ansan, V., Masson, Ph., Quantin, C., Neukum, G., 2008. Geomorphic study of fluvial landforms on the northern Valles Marineris plateau, Mars. *Journal of Geophysical Research* 113, E08009, <http://dx.doi.org/10.1029/2007JE002985>.

- Mangold, N., Poulet, F., Mustard, J., Bibring, J.-P., Gondet, B., Langevin, Y., Ansan, V., Masson, Ph., Fassett, C., Head, J., Hoffmann, H., Neukum, G., 2007. Mineralogy of the Nili Fossae region with OMEGA/MEX data: 2. Aqueous alteration of the crust. *Journal of Geophysical Research* 112, E08S04.
- Mangold, N., Ansan, V., 2006. Detailed study of an hydrological system of valleys, a delta and lakes in Thaumasia region, Mars. *Icarus* 180, 75–87.
- Mangold, N., Roach, L., Milliken, R., Le Mouélic, S., Ansan, V., Bibring, J.P., Masson, Ph., Mustard, J.F., Murchie, S., Neukum, G., 2010. A Late Amazonian alteration layer related to local volcanism on Mars. *Icarus* 207, 265–276.
- Mangold, N., 2012. Fluvial landforms on fresh impact ejecta craters. *Planetary and Space Science* 62 (1), 69–85.
- Mangold, N., 2011. Post-early Mars fluvial landforms on mid-latitude impact ejecta, 42nd Lunar and Planetary Science Conference, The Woodlands, Texas, no. 1378.
- Mangold, N., Adeli, S., Conway, S., Ansan, V., Langlais, B., 2012. A chronology of early Mars climatic evolution from impact crater degradation. *Journal of Geophysical Research* 117, E4. <http://dx.doi.org/10.1029/2011JE004005>.
- Mangold, N., Kite, E.S., Kleinhans, M., Newsom, H., Ansan, V., Hauber, E., Kraal, E., Quantin-Nataf, C., Tanaka, K. Formation and timing of Eberswalde fan, Icarus, submitted for publication.
- Marzo, Giuseppe A., Davila, Alfonso F., Tornabene, Livio L., Dohm, James M., Fairén, Alberto G., Gross, Christoph, Kneissl, Thomas, Bishop, Janice L., Roush, Ted L., McKay, Chris P., 2010. Evidence for Hesperian impact-induced hydrothermalism on Mars. *Icarus* 208 (2), 667–683, <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2010.03.013>.
- McEwen, A.S., et al., 2007. Mars reconnaissance orbiter's High Resolution Imaging Science Experiment (HiRISE). *Journal of Geophysical Research* 112, E05S02, <http://dx.doi.org/10.1029/2005JE002605>.
- Michael, Neukum, 2010. Planetary surface dating from crater size-frequency distribution measurements: partial resurfacing events and statistical age uncertainty. *Earth and Planetary Science Letters* 294, 223–229.
- Milliken, R.E., Mustard, J.F., Goldsby, D.L., 2003. Viscous flow features on the surface of Mars: observations from high-resolution Mars Orbiter Camera (MOC) images. *Journal of Geophysical Research—Planets* 108, (E6), <http://dx.doi.org/10.1029/2002JE002005>.
- Milliken, R.E., Swayze, G.A., Arvidson, R.E., Bishop, J.L., Clark, R.N., Ehlmann, B.L., Green, R.O., Grotzinger, J.P., Morris, R.V., Murchie, S.L., Mustard, J.F., Weitz, C., 2008. Opaline silica in young deposits on Mars. *Geology* 36 (11), 847–850, <http://dx.doi.org/10.1130/G24967A.1>.
- Moore, J.M., Howard, A.D., 2005. Large alluvial fans on Mars. *Journal of Geophysical Research* 110, E04005, <http://dx.doi.org/10.1029/2005JE002352>.
- Mouginis-Mark, P.J., 1987. Water or ice in the Martian Regolith — clues from rampart craters seen at very high-resolution. *Icarus* 71, 268–286.
- Murchie, S., et al., 2007. Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) on Mars Reconnaissance Orbiter (MRO). *Journal of Geophysical Research* 112, E05S03, <http://dx.doi.org/10.1029/2006JE002682>.
- Murchie, S.L., et al., 2009. Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars investigation and data set from the Mars Reconnaissance Orbiter's primary science phase. *Journal of Geophysical Research* 114, <http://dx.doi.org/10.1029/2009JE003344E00D07>, <http://dx.doi.org/10.1029/2009JE003344>.
- Mustard, J.F., et al., 2008. Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars reconnaissance orbiter CRISM instrument. *Nature* 454, 305–309, <http://dx.doi.org/10.1038/nature07097>.
- Mustard, J.F., Ehlmann, B.L., Murchie, S.L., Poulet, F., Mangold, N., Head, J.W., Bibring, J.-P., Roach, L.H., 2009. Composition, Morphology, and Stratigraphy of Noachian Crust around the Isidis basin. *Journal of Geophysical Research*, <http://dx.doi.org/10.1029/2009JE003349>.
- Neukum, G., Jaumann, R., HRSC Co-Investigator Team, 2004. HRSC: the high resolution stereo camera of Mars express. In: Wilson, A. (Ed.), *Mars Express: The Scientific Payload*. ESA SP-1240. ESA Publications Division, Noordwijk, Netherlands, ISBN: 92-9092-556-6, pp. 17–36.
- Newsom, H.E., 1980. Hydrothermal alteration of impact melt sheets with implications for Mars. *Icarus* 44 (1), 207–216.
- Newsom, H.E., Brittelle, G.E., Hibbits, C.A., Crossey, L.J., Kudo, A.M., 1996. Impact crater lakes on Mars. *Journal of Geophysical Research* 101, 14951–14951.
- Newsom, H.E., 2010. Heated lakes on Mars. In: Cabrol, Nathalie, Grin, Edmond (Eds.), *Lakes on Mars*. Elsevier, Amsterdam, ISBN: 978-0-444-52854-4, pp. 91–110.
- Ori, G.G., Marinangeli, L., Baliva, A., 2000. Terraces and Gilbert-type deltas in crater lakes in Ismenius Lacus and Memnonia (Mars). *Journal of Geophysical Research* 105 (E7), 17629–17641.
- Pain, C.F., Ollier, C.D., 1995. Inversion of relief — a component of landscape evolution. *Geomorphology* 12 (2), 151–165.
- Pelkey, S.M., Mustard, J.F., Murchie, S., Clancy, R.T., Wolff, M., Smith, M., Milliken, R., Bibring, J.-P., Gendrin, A., Poulet, F., Langevin, Y., Gondet, B., 2007. CRISM multispectral summary products: parameterizing mineral diversity on Mars from reflectance. *Journal of Geophysical Research — Planets* 112 (E8), E08S14, <http://dx.doi.org/10.1029/2006JE002831>.
- Pierce, T.L., Crown, D.A., 2003. Morphologic and topographic analyses of debris aprons in the eastern Hellas region, Mars. *Icarus* 163, 46–65.
- Pondrelli, M., Rossi, A.P., Ori, G.G., Van Gassel, S., Praeg, D., Ceramicola, S., 2011. Mud volcanoes in the geologic record of Mars: The case of Firsoff crater. *Earth and Planetary Science Letters* 304 (3–4), 511–519, <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2011.02.027>.
- Poulet, F., Bibring, J.-P., Mustard, J.F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y., Arvidson, R.E., Gondet, B., Gomez, C., the OMEGA Team, 2005. Phyllosilicates on Mars and implications for the early Mars history. *Nature* 438, 623–628, 2005.
- Poulet, F., Mangold, N., Loizeau, D., Bibring, J.-P., Langevin, Y., Michalski, J., Gondet, B., 2008. Abundance of minerals in the phyllosilicate-rich units on Mars. *Astronomy and Astrophysics* 487, L41–L44.
- Putzig, N.E., Mellon, M.T., Kretke, K.A., Arvidson, R.E., 2005. Global thermal inertia and surface properties of Mars from the MGS mapping mission. *Icarus* 173, 325–341.
- Quantin, C., Allemand, P., Mangold, N., Dromart, G., Delacourt, C., 2005. Fluvial and lacustrine activity on layered deposits in Melas Chasma, Valles Marineris, Mars. *Journal of Geophysical Research* 110, E12S19.
- Reading, H.G. (Ed.), 1996. *Sedimentary Environments: Processes, Facies and Stratigraphy*, 3rd edn. Blackwell Science, Boston, pp.
- Schwenzer, S.P., Kring, D.A., 2009. Impact-generated hydrothermal systems capable of forming phyllosilicates on Noachian Mars. *Geology* 37 (12), 1091–1094, <http://dx.doi.org/10.1130/G30340>.
- Scholten, F., Gwinner, K., Roasch, T., Matz, K.-D., Wahlich, M., Giese, B., Oberst, J., Jaumann, R., Neukum, G., the HRSC Co-Investigator Team, 2005. Mars express HRSC data processing. *Photogrammetric Engineering and Remote Sensing* 71 (10), 1143–1152.
- Segura, T.L., Toon, O.B., Colaprete, A., Zahnle, K., 2002. Environmental effects of large impacts on Mars. *Science* 298, 1977–1980.
- Segura, T.L., Toon, O.B., Colaprete, A., 2008. Modeling the environmental effects of moderate-sized impacts on Mars. *Journal of Geophysical Research* 113, E11007.
- Skok, J.R., Mustard, J.F., Ehlmann, B.L., Milliken, R.E., Murchie, S.L., 2010. Silica deposits in the Nili Patera caldera on the Syrtis major volcanic complex on Mars. *Nature Geoscience* 12 (3), 838–841, <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo990>.
- Smith, D.E., et al., 1999. The global topography of Mars and implications for surface evolution. *Science* 284, 1495–1503.
- Squyres, S.W., 1989. Urey price lecture: water on Mars. *Icarus* 79, 229–288.
- Tanaka, K.L., Leonard, G.J., 1995. Geology and landscape evolution of the Hellas region of Mars. *Journal Of Geophysical Research — Planets* 100 (E3), 5407–5432, <http://dx.doi.org/10.1029/94JE02804>.
- Thollot, P., Mangold, N., Ansan, V., LeMouélic, S., Milliken, R.E., Bishop, J.L., Weitz, C.M., Roach, L.H., Mustard, J.F., Murchie, S.L., 2012. Most Mars minerals in a nutshell: various alteration phases formed in a single environment in Noctis Labyrinthus. *Journal of Geophysical Research* 117, E00J06, <http://dx.doi.org/10.1029/2011JE004028>.
- Williams, D.A., Greeley, R., Zuschneid, W., Werner, S.C., Neukum, G., Crown, D.A., Gregg, T.K.P., Gwinner, K., Raitala, J., 2007. Hadriaca Patera: insights into its volcanic history from Mars express high resolution stereo camera. *Journal of Geophysical Research* 122, 1–18, <http://dx.doi.org/10.1029/2007JE002924>, E10004.
- Weitz, C.M., Bishop, J.L., Thollot, P., Mangold, N., Roach, L.H., 2011. Diverse mineralogies in two troughs of Noctis Labyrinthus. *Mars, Geology* 39, 899–902.
- Werner, S.C., Tanaka, K.L., 2011. Redefinition of the crater-density and absolute-age boundaries for the chronostratigraphic system of Mars. *Icarus* <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2011.07.024>.
- Wray, J.J., Ehlmann, B.L., Squyres, S.W., Mustard, J.F., Kirk, R.L., 2008. Compositional stratigraphy of clay-bearing layered deposits at Mawrth Vallis, Mars. *Geophysics Research Letters* 35 (12), <http://dx.doi.org/10.1029/2008GL034385>. CiteID L12202.

Bibliographie

A

- ABELE-OESCHGER, D., H. TUG et R. ROTTGERS, **1997**. Dynamics of UV-driven hydrogen peroxide formation on an intertidal sandflat. *Limnology and Oceanography*, *42*, 1406-1415.
- ACUNA, M. H., J. E. P. CONNERNEY, N. F. NESS, R. P. LIN, D. MITCHELL, C. W. CARLSON, J. MCFADDEN, K. A. ANDERSON, H. REME, C. MAZELLE, D. VIGNES, P. WASILEWSKI et P. CLOUTIER, **1999**. Global distribution of crustal magnetization discovered by the Mars Global Surveyor MAG/ER experiment. *Science*, *284*, 790-793.
- ADAMO, P. et P. VIOLANTE, **2000**. Weathering of rocks and neogenesis of minerals associated with lichen activity. *Applied Clay Science*, *16*, 229-256.
- ADAMS, J. B., **1974**. Visible and near-infrared diffuse reflectance spectra of pyroxenes as applied to remote sensing of solid objects in the solar system. *Journal of Geophysical Research*, *79*, 4829-4836.
- ALLEN, P. A., **1997**. Earth Surface Processes. Oxford: Wiley - Blackwell Science, 416 p.
- ALTHEIDE, T. S., V. CHEVRIER et E. NOE DOBREA, **2010**. Mineralogical characterization of acid weathered phyllosilicates with implications for secondary martian deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *74*, 6232-6248.
- AMRAM, K. et J. GANOR, **2005**. The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *69*, 2535-2546.
- ANDREANI, M., O. GRAUBY, A. BARONNET et M. MUNOZ, **2008**. Occurrence, composition and growth of polyhedral serpentine. *European Journal of Mineralogy*, *20*, 159-171.
- ANDREWS-HANNA, J. C., M. T. ZUBER, R. E. ARVIDSON et S. M. WISEMAN, **2010**. Early Mars hydrology: Meridiani playa deposits and the sedimentary record of Arabia Terra. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *115*, E06002.

- ANTHONY, J. W., R. A. BIDEAUX, K. W. BLADH, et M. C. NICHOLS, éd., **2004-2012**. Handbook of Mineralogy, Chantilly, VA 20151-1110, USA : Mineralogical Society of America. <http://www.handbookofmineralogy.org/>
- ANSAN, V., N. MANGOLD, P. MASSON, E. GAILHARDIS et G. NEUKUM, **2008**. Topography of valley networks on Mars from Mars Express High Resolution Stereo Camera digital elevation models. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 113.
- ARNDT, N. T., **1977**. Thick, layered peridotite-gabbro lava flows in Munro Township, Ontario. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 14, 2620-2637.
- ARNDT, N. T., A. J. NALDRETT et D. R. PYKE, **1977**. Komatiitic and iron-rich tholeiitic lavas of Munro Township, northeast Ontario. *Journal of Petrology*, 18, 319-369.
- ARVIDSON, R. E., F. POULET, J. P. BIBRING, M. WOLFF, A. GENDRIN, R. V. MORRIS, J. J. FREEMAN, Y. LANGEVIN, N. MANGOLD et G. BELLUCCI, **2005**. Spectral reflectance and morphologic correlations in Eastern Terra Meridiani, Mars. *Science*, 307, 1591-1594.
- ARVIDSON, R. E., S. W. SQUYRES, R. C. ANDERSON, J. F. BELL, D. BLANEY, J. BRUCKNER, N. A. CABROL, W. M. CALVIN, M. H. CARR, P. R. CHRISTENSEN, B. C. CLARK, L. CRUMPLER, D. J. DES MARAIS, P. A. DE SOUZA, C. D'USTON, T. ECONOMOU, J. FARMER, W. H. FARRAND, W. FOLKNER, M. GOLOMBEK, S. GOREVAN, J. A. GRANT, R. GREELEY, J. GROTZINGER, E. GUINNESS, B. C. HAHN, L. HASKIN, K. E. HERKENHOFF, J. A. HUROWITZ, S. HVIID, J. R. JOHNSON, G. KLINGELHOFER, A. H. KNOLL, G. LANDIS, C. LEFF, M. LEMMON, R. LI, M. B. MADSEN, M. C. MALIN, S. M. MCLENNAN, H. Y. MCSWEEN, D. W. MING, J. MOERSCH, R. V. MORRIS, T. PARKER, J. W. RICE, L. RICHTER, R. RIEDER, D. S. RODIONOV, C. SCHRODER, M. SIMS, M. SMITH, P. SMITH, L. A. SODERBLUM, R. SULLIVAN, S. D. THOMPSON, N. J. TOSCA, A. WANG, H. WANKE, J. WARD, T. WDOWIAK, M. WOLFF et A. YEN, **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*, 111.
- ARVIDSON, R. E., S. W. RUFF, R. V. MORRIS, D. W. MING, L. S. CRUMPLER, A. S. YEN, S. W. SQUYRES, R. J. SULLIVAN, J. F. BELL, N. A. CABROL, B. C. CLARK, W. H. FARRAND, R. GELLERT, R. GREENBERGER, J. A. GRANT, E. A. GUINNESS, K. E. HERKENHOFF, J. A. HUROWITZ, J. R. JOHNSON, G. KLINGELHOFER, K. W. LEWIS, R. LI, T. J. MCCOY, J. MOERSCH, H. Y. MCSWEEN, S. L. MURCHIE, M. SCHMIDT, C. SCHRODER, A. WANG, S. WISEMAN, M. B. MADSEN, W. GOETZ et S. M. MCLENNAN, **2008**. Spirit Mars Rover mission to the Columbia Hills, Gusev crater: Mission overview and selected results from the Cumberland Ridge to Home Plate. *Journal of Geophysical Research*, 113.
- ARVIDSON, R. E., J. F. BELL, P. BELLUTTA, N. A. CABROL, J. G. CATALANO, J. COHEN, L. S. CRUMPLER, D. J. D. MARAIS, T. A. ESTLIN, W. H. FARRAND, R. GELLERT, J. A. GRANT, R. N. GREENBERGER, E. A. GUINNESS, K. E. HERKENHOFF, J. A. HERMAN, K. D. IAGNEMMA, J. R. JOHNSON, G. KLINGELHOFER, R. LI, K. A. LICHTENBERG, S. A. MAXWELL, D. W. MING, R. V. MORRIS, M. S. RICE, S. W. RUFF, A. SHAW, K. L. SIEBACH, P. A. DE SOUZA, A. W. STROUPE, S. W. SQUYRES, R. J. SULLIVAN, K. P. TALLEY, J. A. TOWNSEND, A. WANG, J. R. WRIGHT et A. S. YEN, **2010**. Spirit Mars Rover mission: Overview and selected results from the northern Home Plate Winter Haven to the side of Scamander crater. *Journal of Geophysical Research*, 115.
- ASSAYAG, N., J. MATTER, M. ADER, D. GOLDBERG et P. AGRINIER, **2009**. Water-rock interactions during a CO₂ injection field-test: Implications on host rock dissolution and alteration effects. *Chemical Geology*, 265, 227-235.

B

- BAKER, L. L., D. J. AGENBROAD et S. A. WOOD, **2000**. Experimental hydrothermal alteration of a martian analog basalt: Implications for martian meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, *35*, 31-38.
- BANDFIELD, J. L., V. E. HAMILTON et P. R. CHRISTENSEN, **2000**. A global view of Martian surface compositions from MGS-TES. *Science*, *287*, 1626-1630.
- BANIN, A., B. C. CLARK et H. WÄNKE, **1992**. Surface chemistry and mineralogy. Dans : Kieffer, H. H., Jakosky, B. M., Snyder, C. W. et Matthews, M. S. (éd.), *Mars*. Tucson : The University of Arizona Press.
- BARATOUX, D., M. J. TOPLIS, M. MONNEREAU et O. GASNAULT, **2011**. Thermal history of Mars inferred from orbital geochemistry of volcanic provinces. *Nature*, *472*, 338-341.
- BARRAUD, J., **1960**. Principes de radiocristallographie. Paris : Masson, 236 p.
- BASILEVSKY, A. T. et J. W. HEAD, **1998**. The geologic history of Venus: A stratigraphic view. *Journal of Geophysical Research*, *103*, 8531-8544.
- BATES, D. R. et M. NICOLET, **1950**. The photochemistry of atmospheric water vapor. *Journal of Geophysical Research*, *55*, 301-327.
- BAUER, A., T. SCHAFER, R. DOHRMANN, H. HOFFMANN et J. I. KIM, **2001**. Smectite stability in acid salt solutions and the fate of Eu, Th and U in solution. *Clay Minerals*, *36*, 93-103.
- BELL, J. F., S. W. SQUYRES, R. E. ARVIDSON, H. M. ARNESON, D. BASS, W. CALVIN, W. H. FARRAND, W. GOETZ, M. GOTOMBEK, R. GREELEY, J. GROTZINGER, E. GUINNESS, A. G. HAYES, M. Y. H. HUBBARD, K. E. HERKENHOFF, M. J. JOHNSON, J. R. JOHNSON, J. JOSEPH, K. M. KINCH, M. T. LEMMON, R. LI, M. B. MADSEN, J. N. MAKI, M. MALIN, E. MCCARTNEY, S. MCLENNAN, H. Y. MCSWEEN, D. W. MING, R. V. MORRIS, E. Z. NOE DOBREA, R. J. SULLIVAN, C. M. WEITZ et M. J. WOLFF, **2004**. Pancam multispectral imaging results from the Opportunity Rover at Meridiani Planum. *Science*, *306*, 1703-1709.
- BELL, J. F., III, T. B. MCCORD et P. D. OWENSBY, **1990**. Observational evidence of crystalline iron oxides on Mars. *Journal of Geophysical Research*, *95*, 14447-14461.
- BENEDETTI, M. F., O. MENARD, Y. NOACK, A. CARVALHO et D. NAHON, **1994**. Water-rock interactions in tropical catchments: field rates of weathering and biomass impact. *Chemical Geology*, *118*, 203-220.
- BERG, A. et S. A. BANWART, **2000**. Carbon dioxide mediated dissolution of Ca-feldspar: implications for silicate weathering. *Chemical Geology*, *163*, 25-42.
- BERGER, G., M. J. TOPLIS, E. TREGUIER, C. D'USTON et P. PINET, **2009**. Evidence in favor of small amounts of ephemeral and transient water during alteration at Meridiani Planum, Mars. *American Mineralogist*, *94*, 1279-1282.
- BERTIER, P., R. SWENNEN, B. LAENEN, D. LAGROU et R. DREESEN, **2006**. Experimental identification of CO₂-water-rock interactions caused by sequestration of CO₂ in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE-Belgium). *Journal of Geochemical Exploration*, *89*, 10-14.
- BIBRING, J.-P., A. SOUFFLOT, M. BERTHÉ, Y. LANGEVIN, B. GONDET, P. DROSSART, M. BOUYÉ, M. COMBES, P. PUGET, A. SEMERY, G. BELLUCCI, V. FORMISANO, V. MOROZ

- et V. KOTTISOV, **2004a**. OMEGA: Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité. *Mars Express: the scientific payload, ESA publication SP-1240*, 37-49.
- BIBRING, J. P., Y. LANGEVIN, F. POULET, A. GENDRIN, B. GONDET, M. BERTHE, A. SOUFFLOT, P. DROSSART, M. COMBES, G. BELLUCCI, V. MOROZ, N. MANGOLD et B. SCHMITT, **2004b**. Perennial water ice identified in the south polar cap of Mars. *Nature*, *428*, 627-630.
- BIBRING, J. P., Y. LANGEVIN, A. GENDRIN, B. GONDET, F. POULET, M. BERTHE, A. SOUFFLOT, R. ARVIDSON, N. MANGOLD, J. MUSTARD et P. DROSSART, **2005**. Mars surface diversity as revealed by the OMEGA/Mars Express observations. *Science*, *307*, 1576-1581.
- BIBRING, J. P., Y. LANGEVIN, J. F. MUSTARD, F. POULET, R. ARVIDSON, A. GENDRIN, B. GONDET, N. MANGOLD, P. PINET et F. FORGET, **2006**. Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars express data. *Science*, *312*, 400-404.
- BIBRING, J. P., R. E. ARVIDSON, A. GENDRIN, B. GONDET, Y. LANGEVIN, S. LE MOUELIC, N. MANGOLD, R. V. MORRIS, J. F. MUSTARD, F. POULET, C. QUANTIN et C. SOTIN, **2007**. Coupled ferric oxides and sulfates on the Martian surface. *Science*, *317*, 1206-1210.
- BIGHAM, J. M., U. SCHWERTMANN, S. J. TRAINA, R. L. WINLAND et M. WOLF, **1996**. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*, 2111-2121.
- BISCHOFF, J. L. et R. J. ROSENBAUER, **1996**. The alteration of rhyolite in CO₂ charged water at 200 and 350°C: The unreactivity of CO₂ at higher temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*, 3859-3867.
- BISHOP, J. L., P. SCHIFFMAN, E. MURAD, M. D. DYAR, A. DRIEF et M. D. LANE, **2007**. Characterization of alteration products in tephra from Haleakala, Maui: A visible-infrared spectroscopy, Mossbauer spectroscopy, XRD, EMPA and TEM study. *Clays and Clay Minerals*, *55*, 1-17.
- BISHOP, J. L., E. Z. N. DOBREA, N. K. MCKEOWN, M. PARENTE, B. L. EHLMANN, J. R. MICHALSKI, R. E. MILLIKEN, F. POULET, G. A. SWAYZE, J. F. MUSTARD, S. L. MURCHIE et J. P. BIBRING, **2008a**. Phyllosilicate diversity and past aqueous activity revealed at Mawrth Vallis, Mars. *Science*, *321*, 830-833.
- BISHOP, J. L., M. D. LANE, M. D. DYAR et A. J. BROWN, **2008b**. Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. *Clay Minerals*, *43*, 35-54.
- BISHOP, J. L., M. PARENTE, C. M. WEITZ, E. Z. N. DOBREA, L. H. ROACH, S. L. MURCHIE, P. C. MCGUIRE, N. K. MCKEOWN, C. M. ROSSI, A. J. BROWN, W. M. CALVIN, R. MILLIKEN et J. F. MUSTARD, **2009**. Mineralogy of Juventae Chasma: Sulfates in the light-toned mounds, mafic minerals in the bedrock, and hydrated silica and hydroxylated ferric sulfate on the plateau. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *114*.
- BISHOP, J. L., R. T. SCHELBLE, C. P. MCKAY, A. J. BROWN et K. A. PERRY, **2011**. Carbonate rocks in the Mojave Desert as an analogue for Martian carbonates. *International Journal of Astrobiology*, *10*, 349-358.
- BLADH, K. W., **1982**. The formation of goethite, jarosite, and alunite during the weathering of sulfide-bearing felsic rocks. *Economic Geology*, *77*, 176-184.
- BOBST, A. L., T. K. LOWENSTEIN, T. E. JORDAN, L. V. GODFREY, T. L. KU et S. D. LUO, **2001**. A 106 ka paleoclimate record from drill core of the Salar de Atacama, northern Chile. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, *173*, 21-42.

- BOOTH, M. C. et H. H. KIEFFER, **1978**. Carbonate formation in Mars-like environments. *Journal of Geophysical Research*, *83*, 1809-1815.
- BOWEN, N. L., **1922**. The reaction principle in petrogenesis. *Journal of Geology*, *30*, 177-198.
- BOYNTON, W. V., W. C. FELDMAN, S. W. SQUYRES, T. H. PRETTYMAN, J. BRÄCKNER, L. G. EVANS, R. C. REEDY, R. STARR, J. R. ARNOLD, D. M. DRAKE, P. A. J. ENGLERT, A. E. METZGER, I. MITROFANOV, J. I. TROMBKA, C. D'USTON, H. WÄRNKE, O. GASNAULT, D. K. HAMARA, D. M. JANES, R. L. MARCIALIS, S. MAURICE, I. MIKHEEVA, G. J. TAYLOR, R. TOKAR et C. SHINOHARA, **2002**. Distribution of hydrogen in the near surface of Mars: Evidence for subsurface ice deposits. *Science*, *297*, 81-85.
- BOYNTON, W. V., D. W. MING, S. P. KOUNAVES, S. M. M. YOUNG, R. E. ARVIDSON, M. H. HECHT, J. HOFFMAN, P. B. NILES, D. K. HAMARA, R. C. QUINN, P. H. SMITH, B. SUTTER, D. C. CATLING et R. V. MORRIS, **2009**. Evidence for calcium carbonate at the Mars Phoenix landing site. *Science*, *325*, 61-64.
- BRADY, P. V. et J. V. WALTHER, **1989**. Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *53*, 2823-2830.
- BRIDGES, J. C., D. C. CATLING, J. M. SAXTON, T. D. SWINDLE, I. C. LYON et M. M. GRADY, **2001**. Alteration assemblages in Martian meteorites: implications for near-surface processes. *Space Science Reviews*, *96*, 365-392.
- BRISSET, F. et D. BOIVIN, **2008**. L'analyse EDS. Dans : Brisset, F. (éd.), *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. Les Ulis : EDP Sciences.
- BRISTOW, T. F. et R. E. MILLIKEN, **2011**. Terrestrial perspective on authigenic clay mineral production in ancient Martian lakes. *Clays and Clay Minerals*, *59*, 339-358.
- BROPHY, G. P. et M. F. SHERIDAN, **1965**. Sulfate studies: IV. Jarosite-natrojarosite-hydronium jarosite solid solution series. *American Mineralogist*, *50*, 1595-&.
- BROWN, A. J., S. J. HOOK, A. M. BALDRIDGE, J. K. CROWLEY, N. T. BRIDGES, B. J. THOMSON, G. M. MARION, C. R. DE SOUZA et J. L. BISHOP, **2010**. Hydrothermal formation of clay-carbonate alteration assemblages in the Nili Fossae region of Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, *297*, 174-182.
- BROWN, G., G. W. BRINDLEY, H. M. RICHARDSON, D. M. C. MCEWAN, W. BRADLEY, R. E. GRIM, G. F. WALKER, S. CAILLÈRE, S. HÉNIN, H. P. ROOKSBY et A. RUIZ AMIL, **1961**. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Londres: Mineralogical Society, 544 p.
- BUCKINGHAM, W. F. et S. E. SOMMER, **1983**. Mineralogical characterization of rock surfaces formed by hydrothermal alteration and weathering - Application to remote-sensing. *Economic Geology*, *78*, 664-674.
- BULLOCK, M. A., C. R. STOKER, C. P. MCKAY et A. P. ZENT, **1994**. A coupled soil-atmosphere model of H₂O₂ on Mars. *Icarus*, *107*, 142-154.
- BULLOCK, M. A. et J. M. MOORE, **2004**. Aqueous alteration of Mars-analog rocks under an acidic atmosphere. *Geophysical Research Letters*, *31*.
- BULLOCK, M. A., J. M. MOORE et M. T. MELLON, **2004**. Laboratory simulations of Mars aqueous geochemistry. *Icarus*, *170*, 404-423.
- BULLOCK, M. A. et J. M. MOORE, **2007**. Atmospheric conditions on early Mars and the missing layered carbonates. *Geophysical Research Letters*, *34*.

- BURNS, R. G., **1987**. Ferric sulfates on Mars. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 92, E570-E574.
- BURNS, R. G. et D. S. FISHER, **1990a**. Evolution of sulfide mineralization on Mars. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 95, 14169-14173.
- BURNS, R. G. et D. S. FISHER, **1990b**. Iron-sulfur mineralogy of Mars: Magmatic evolution and chemical weathering products. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 95, 14415-14421.

C

- CABROL, N. A. et E. A. GRIN, **1999**. Distribution, classification, and ages of Martian impact crater lakes. *Icarus*, 142, 160-172.
- CALVIN, W. M., T. V. V. KING et R. N. CLARK, **1994**. Hydrous carbonates on Mars? Evidence from Mariner 6/7 infrared spectrometer and ground-based telescopic spectra. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 99, 14659-14675.
- CARPENTER, R. H., **1974**. Pyrrhotite isograd in southeastern Tennessee and southwestern North Carolina. *Geological Society of America Bulletin*, 85, 451-456.
- CARR, M. H., **2006**. The surface of Mars. New-York : Cambridge University Press, 307 p.
- CARR, M. H. et J. W. HEAD, **2010**. Geologic history of Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 294, 185-203.
- CARROLL, M. R. et M. J. RUTHERFORD, **1985**. Sulfide and sulfate saturation in hydrous silicate melts. *Journal of Geophysical Research*, 90, C601-C612.
- CARROLL, S. A. et K. G. KNAUSS, **2005**. Dependence of labradorite dissolution kinetics on CO₂(aq), Al (aq), and temperature. *Chemical Geology*, 217, 213-225.
- CARTER, J., F. POULET, J. P. BIBRING et S. MURCHIE, **2010**. Detection of hydrated silicates in crustal outcrops in the northern plains of Mars. *Science*, 328, 1682-1686.
- CARTER, J., F. POULET, A. ODY, J. P. BIBRING et S. MURCHIE, **2011**. Global Distribution, Composition and Setting of Hydrous Minerals on Mars: A Reappraisal. *Lunar and Planetary Science Conference XLII*. Lunar and Planetary Institute, Houston.
- CARTER, J. et F. POULET, **2012**. Orbital identification of clays and carbonates in Gusev crater. *Icarus*, 219, 250-253.
- CARTER, J., F. POULET, N. MANGOLD, V. ANSAN, E. DEHOUCK, J.-P. BIBRING et S. MURCHIE, **2012**. Composition of alluvial fans and deltas on Mars. *Lunar and Planetary Science Conference XLIII*, abstract #1978.
- CARTER, J., F. POULET, J.-P. BIBRING, N. MANGOLD et S. MURCHIE, **soumis**. Hydrous minerals on Mars as seen by the CRISM and OMEGA imaging spectrometers: Updated global view. *Journal of Geophysical Research*.
- CASEY, W. H., J. F. BANFIELD, H. R. WESTRICH et L. MCLAUGHLIN, **1993**. What do dissolution experiments tell us about natural weathering? *Chemical Geology*, 105, 1-15.
- CHEVRIER, V., P. ROCHETTE, P. E. MATHE et O. GRAUBY, **2004**. Weathering of iron-rich phases in simulated Martian atmospheres. *Geology*, 32, 1033-1036.

- CHEVRIER, V., P. E. MATHE, P. ROCHETTE, O. GRAUBY, G. BOURRIE et F. TROLARD, **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*, 4295-4317.
- CHEVRIER, V. et P. E. MATHE, **2007**. Mineralogy and evolution of the surface of Mars: A review. *Planetary and Space Science*, *55*, 289-314.
- CHEVRIER, V., F. POULET et J. P. BIBRING, **2007**. Early geochemical environment of Mars as determined from thermodynamics of phyllosilicates. *Nature*, *448*, 60-63.
- CHRISTENSEN, P. R., R. V. MORRIS, M. D. LANE, J. L. BANDFIELD et M. C. MALIN, **2001**. Global mapping of Martian hematite mineral deposits: Remnants of water-driven processes on early Mars. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *106*, 23873-23885.
- CHRISTENSEN, P. R., M. B. WYATT, T. D. GLOTCH, A. D. ROGERS, S. ANWAR, R. E. ARVIDSON, J. L. BANDFIELD, D. L. BLANEY, C. BUDNEY, W. M. CALVIN, A. FARACARO, R. L. FERGASON, N. GORELICK, T. G. GRAFF, V. E. HAMILTON, A. G. HAYES, J. R. JOHNSON, A. T. KNUDSON, H. Y. MCSWEEN, G. L. MEHALL, L. K. MEHALL, J. E. MOERSCH, R. V. MORRIS, M. D. SMITH, S. W. SQUYRES, S. W. RUFF et M. J. WOLFF, **2004**. Mineralogy at Meridiani Planum from the Mini-TES experiment on the Opportunity Rover. *Science*, *306*, 1733-1739.
- CLANCY, R. T., B. J. SANDOR et G. H. MORIARTY-SCHIEVEN, **2004**. A measurement of the 362 GHz absorption line of Mars atmospheric H₂O₂. *Icarus*, *168*, 116-121.
- CLARK, B. C., R. V. MORRIS, S. M. MCLENNAN, R. GELLERT, B. JOLLIFF, A. H. KNOLL, S. W. SQUYRES, T. K. LOWENSTEIN, D. W. MING, N. J. TOSCA, A. YEN, P. R. CHRISTENSEN, S. GOREVAN, J. BRUCKNER, W. CALVIN, G. DREIBUS, W. FARRAND, G. KLINGELHOEFER, H. WAENKE, J. ZIPFEL, J. F. BELL, J. GROTZINGER, H. Y. MCSWEEN et R. RIEDER, **2005**. Chemistry and mineralogy of outcrops at Meridiani Planum. *Earth and Planetary Science Letters*, *240*, 73-94.
- CLARK, R. N., A. J. GALLAGHER et G. A. SWAYZE, **1990a**. Material absorption band depth mapping of imaging spectrometer data using a complete band shape least-squares fit with library reference spectra. *Proceedings of the Second Airborne Visible/Infrared Imaging Spectrometer (AVIRIS) Workshop, JPL publication 90-54*, 176-186.
- CLARK, R. N., T. V. V. KING, M. KLEJWA, G. A. SWAYZE et N. VERGO, **1990b**. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, *95*, 12653-12680.
- CLARK, R. N., G. A. SWAYZE, A. GALLAGHER, T. V. V. KING et W. M. CALVIN, **1993**. The USGS Digital Spectral Library: Version 1: 0.2 to 3.0 μm. *USGS, Open File Report*, 93-592.
- CLARK, R. N., **1999**. Chapter 1: Spectroscopy of Rocks and Minerals, and Principles of Spectroscopy. Dans : Rencz, A. N. (éd.), *Manual of Remote Sensing, Volume 3, Remote Sensing for the Earth Sciences*. New York : John Wiley and Sons.
- CLARK, R. N., G. A. SWAYZE, R. WISE, K. E. LIVO, T. M. HOEFEN, R. F. KOKALY et S. J. SUTLEY, **2007**. USGS Digital Spectral Library splib06a. *USGS Digital Data Series*, 231.
- CLOUD, P., **1972**. A working model of the primitive Earth. *American Journal of Science*, *272*, 537-548.
- CLOUTIS, E. A., F. C. HAWTHORNE, S. A. MERTZMAN, K. KRENN, M. A. CRAIG, D. MARCINO, M. METHOT, J. STRONG, J. F. MUSTARD, D. L. BLANEY, J. F. BELL et F. VILAS, **2006**.

- Detection and discrimination of sulfate minerals using reflectance spectroscopy. *Icarus*, 184, 121-157.
- CLOUTIS, E. A., M. A. CRAIG, R. V. KRUCZELECKY, W. R. JAMROZ, A. SCOTT, F. C. HAWTHORNE et S. A. MERTZMAN, **2008**. Spectral reflectance properties of minerals exposed to simulated Mars surface conditions. *Icarus*, 195, 140-168.
- COLAPRETE, A. et O. B. TOON, **2003**. Carbon dioxide clouds in an early dense Martian atmosphere. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 108.
- COLIN, F., Y. NOACK, J. J. TRESCASES et D. NAHON, **1985**. The initial lateritic weathering of pyroxenites from Jacuba, Niquelandia, Brazil. *Clay Minerals*, 20, 93-113.
- COLIN, F., D. NAHON, J. J. TRESCASES et A. J. MELFI, **1990**. Lateritic weathering of pyroxenites at Niquelandia, Goias, Brazil - The supergene behavior of nickel. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 85, 1010-1023.
- CONNERNEY, J. E. P., M. H. ACUNA, P. J. WASILEWSKI, N. F. NESS, H. REME, C. MAZELLE, D. VIGNES, R. P. LIN, D. L. MITCHELL et P. A. CLOUTIER, **1999**. Magnetic lineations in the ancient crust of Mars. *Science*, 284, 794-798.
- COOPER, C. D. et J. F. MUSTARD, **1999**. Effects of very fine particle size on reflectance spectra of smectite and palagonitic soil. *Icarus*, 142, 557-570.
- COOPER, W. J. et R. G. ZIKA, **1983**. Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight. *Science*, 220, 711-712.
- COOPER, W. J., E. S. SALTZMAN et R. G. ZIKA, **1987**. The contribution of rainwater to variability in surface hydrogen peroxide. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 92, 2970-2980.
- COSTARD, F., F. FORGET, N. MANGOLD et J. P. PEULVAST, **2002**. Formation of recent Martian debris flows by melting of near-surface ground ice at high obliquity. *Science*, 295, 110-113.
- CULLITY, B. D., **1956**. Elements of X-ray diffraction. Reading, Massachusetts : Addison-Wesley Publishing Company Inc., 514 p.

D

- DAVAL, D., **2009**. Processus de carbonatation de basaltes et de roches ultrabasiques en conditions de subsurface. Thèse de doctorat, Université Denis Diderot - Paris VII.
- DAVAL, D., I. MARTINEZ, J. CORVISIER, N. FINDLING, B. GOFFE et F. GUYOT, **2009**. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chemical Geology*, 265, 63-78.
- DAVAL, D., O. SISSMANN, N. MENGUY, G. D. SALDI, F. GUYOT, I. MARTINEZ, J. CORVISIER, B. GARCIA, I. MACHOUK, K. G. KNAUSS et R. HELLMANN, **2011**. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90 °C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*, 284, 193-209.
- DAVIES, P. J. et B. BUBELA, **1973**. Transformation of nesquehonite into hydromagnesite. *Chemical Geology*, 12, 289-300.
- DE MOOR, J. M., P. L. KING, Z. D. SHARP et T. P. FISCHER, **2011**. A model for sulfur speciation and sulfur isotope fractionation during magmatic degassing on Earth and Mars. *Lunar and Planetary Science Conference XLII*, abstract #1238.

- DEHOUC, E., N. MANGOLD, S. LE MOUÉLIC, V. ANSAN et F. POULET, **2010**. Ismenius Cavus, Mars: A deep paleolake with phyllosilicate deposits. *Planetary and Space Science*, *58*, 941-946.
- DEHOUC, E., V. CHEVRIER, A. GAUDIN, N. MANGOLD, P. E. MATHE et P. ROCHETTE, **2012**. Evaluating the role of sulfide-weathering in the formation of sulfates or carbonates on Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *90*, 47-63.
- DELVIGNE, J., E. B. A. BISDOM, J. SLEEMAN et G. STOOPS, **1979**. Olivines, their pseudomorphs and secondary products. *Pédologie*, *3*, 247-309.
- DESBOROUGH, G. A., K. S. SMITH, H. A. LOWERS, G. A. SWAYZE, J. M. HAMMARSTROM, S. F. DIEHL, R. W. LEINZ, et R. L. DRISCOLL, **2010**. Mineralogical and chemical characteristics of some natural jarosites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *74*, 1041-1056.
- DI ACHILLE, G., B. M. HYNEK et M. L. SEARLS, **2009**. Positive identification of lake strandlines in Shalbatana Vallis, Mars. *Geophysical Research Letters*, *36*, L14201.
- DIAZ, G. C., M. MENDOZA, J. GARCIA-VEIGAS, J. J. PUEYO et P. TURNER, **1999**. Evolution and geochemical signatures in a Neogene forearc evaporitic basin: the Salar Grande (Central Andes of Chile). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, *151*, 39-54.
- DILSIZ, C., J. M. MARQUES et P. M. M. CARREIRA, **2004**. The impact of hydrological changes on travertine deposits related to thermal springs in the Pamukkale area (SW Turkey). *Environmental Geology*, *45*, 808-817.
- DOLLFUS, A., **1965**. Étude de la planète Mars de 1954 à 1958. *Annales d'Astrophysique*, *28*, 722-747.
- DUFAUD, F., I. MARTINEZ et S. SHILOBREEVA, **2009**. Experimental study of Mg-rich silicates carbonation at 400 and 500 °C and 1 kbar. *Chemical Geology*, *265*, 79-87.

E

- EBERL, D. et J. HOWER, **1975**. Kaolinite synthesis - Role of Si/Al and (alkali)/(H⁺) ratio in hydrothermal systems. *Clays and Clay Minerals*, *23*, 301-309.
- EHLMANN, B. L., J. F. MUSTARD, S. L. MURCHIE, F. POULET, J. L. BISHOP, A. J. BROWN, W. M. CALVIN, R. N. CLARK, D. J. DES MARAIS, R. E. MILLIKEN, L. H. ROACH, T. L. ROUSH, G. A. SWAYZE et J. J. WRAY, **2008**. Orbital identification of carbonate-bearing rocks on Mars. *Science*, *322*, 1828-1832.
- EHLMANN, B. L., J. F. MUSTARD, G. A. SWAYZE, R. N. CLARK, J. L. BISHOP, F. POULET, D. J. D. MARAIS, L. H. ROACH, R. E. MILLIKEN, J. J. WRAY, O. BARNOUIN-JHA et S. L. MURCHIE, **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*.
- EHLMANN, B. L., J. F. MUSTARD, S. L. MURCHIE, J. P. BIBRING, A. MEUNIER, A. A. FRAEMAN et Y. LANGEVIN, **2011**. Subsurface water and clay mineral formation during the early history of Mars. *Nature*, *479*, 53-60.
- EK, S., A. ROOT, M. PEUSSA et L. NIINISTO, **2001**. Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ¹H MAS NMR results. *Thermochimica Acta*, *379*, 201-212.

ELIAS, M., M. J. DONALDSON et N. GIORGETTA, **1981**. Geology, mineralogy, and chemistry of lateritic nickel-cobalt deposits near Kalgoorlie, Western Australia. *Economic Geology*, *76*, 1775-1783.

ELWOOD MADDEN, M. E., R. J. BODNAR et J. D. RIMSTIDT, **2004**. Jarosite as an indicator of water-limited chemical weathering on Mars. *Nature*, *431*, 821-823.

ENCRENAZ, T., B. BÉZARD, T. K. GREATHOUSE, M. J. RICHTER, J. H. LACY, S. K. ATREYA, A. S. WONG, S. LEBONNOIS, F. LEFÈVRE et F. FORGET, **2004**. Hydrogen peroxide on Mars: evidence for spatial and seasonal variations. *Icarus*, *170*, 424-429.

F

FABRE, S., G. BERGER et A. NEDELEC, **2011**. Modeling of continental weathering under high-CO₂ atmospheres during Precambrian times. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, *12*.

FAIREN, A. G., D. FERNANDEZ-REMOLAR, J. M. DOHM, V. R. BAKER et R. AMILS, **2004**. Inhibition of carbonate synthesis in acidic oceans on early Mars. *Nature*, *431*, 423-426.

FALLICK, A. E., M. ILICH et M. J. RUSSELL, **1991**. A stable isotope study of the magnesite deposits associated with the Alpine-type ultramafic rocks of Yugoslavia. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, *86*, 847-861.

FARRAND, W. H., T. D. GLOTCH, J. W. RICE JR, J. A. HUROWITZ et G. A. SWAYZE, **2009**. Discovery of jarosite within the Mawrth Vallis region of Mars: Implications for the geologic history of the region. *Icarus*, *204*, 478-488.

FERNANDEZ-REMOLAR, D. C., R. V. MORRIS, J. E. GRUENER, R. AMILS et A. H. KNOLL, **2005**. The Rio Tinto basin, Spain: Mineralogy, sedimentary geobiology, and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, *240*, 149-167.

FILIBERTO, J., **2008**. Similarities between the shergottites and terrestrial ferropicrites. *Icarus*, *197*, 52-59.

FISCHBECK, R. et G. MULLER, **1971**. Monohydrocalcite, hydromagnesite, nesquehonite, dolomite, aragonite, and calcite in speleothems of Frankische Schweiz, Western Germany. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *33*, 87-92.

FISHBAUGH, K. E., F. POULET, V. CHEVRIER, Y. LANGEVIN et J. P. BIBRING, **2007**. On the origin of gypsum in the Mars north polar region. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *112*.

FONTANAUD, A., **1982**. Les faciès d'altération supergène des roches ultrabasiques : étude de deux massifs de Iherzolite (Pyrénées, France). Thèse de doctorat, Université de Poitiers.

FORGET, F., R. D. WORDSWORTH, E. MILLOUR, J.-B. MADELEINE, L. KERBER, R. M. HABERLE et J. W. HEAD, **2012**. Modeling the global early Martian climate and water cycle. *Third Conference on Early Mars*, abstract #7073.

FOUCAULT, A. et J.-F. RAOULT, **2001**. Dictionnaire de géologie (5^e édition), Paris : Dunod, 379 p.

FRANKE, W. A. et R. TESCHNER-STEINHARDT, **1994**. An experimental approach to the sequence of the stability of rock-forming minerals towards chemical weathering. *Catena*, *21*, 279-290.

FRIEDMAN LENTZ, R. C., G. J. TAYLOR et A. H. TREIMAN, **1999**. Formation of a martian pyroxenite: A comparative study of the nakhlite meteorites and Theo's Flow. *Meteoritics & Planetary Science*, *34*, 919-932.

G

GAIDOS, E. et G. MARION, **2003**. Geological and geochemical legacy of a cold early Mars. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *108*.

GAILLARD, F. et B. SCAILLET, **2009**. The sulfur content of volcanic gases on Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, *279*, 34-43.

GARDNER, L. R., **1983**. Mechanics and kinetics of incongruent feldspar dissolution. *Geology*, *11*, 418-421.

GAUDIN, A., O. GRAUBY, Y. NOACK, A. DECARREAU et S. PETIT, **2004a**. Accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin Murrin (Western Australia). I. XRD and multi-scale chemical approaches. *Clay Minerals*, *39*, 301-315.

GAUDIN, A., S. PETIT, J. ROSE, F. MARTIN, A. DECARREAU, Y. NOACK et D. BORSCHNECK, **2004b**. Accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin Murrin (Western Australia). II. Spectroscopic (IR and EXAFS) approaches. *Clay Minerals*, *39*, 453-467.

GAUDIN, A., A. DECARREAU, Y. NOACK et O. GRAUBY, **2005**. Clay mineralogy of the nickel laterite ore developed from serpentinised peridotites at Murrin Murrin, Western Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, *52*, 231-241.

GAUDIN, A., E. DEHOUCK et N. MANGOLD, **2011**. Evidence for weathering on early Mars from a comparison with terrestrial weathering profiles. *Icarus*, *216*, 257-268.

GENDRIN, A., N. MANGOLD, J. P. BIBRING, Y. LANGEVIN, B. GONDET, F. POULET, G. BONELLO, C. QUANTIN, J. MUSTARD, R. ARVIDSON et S. LE MOUELIC, **2005**. Sulfates in martian layered terrains: the OMEGA/Mars Express view. *Science*, *307*, 1587-1591.

GIAMMAR, D. E., R. G. BRUANT et C. A. PETERS, **2005**. Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology*, *217*, 257-276.

GIESTER, G., C. L. LENGAUER, et B. RIECK, **2000**. The crystal structure of nesquehonite, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, from Lavrion, Greece. *Mineralogy and Petrology*, *70*, 153-163.

GINGELE, F. X., P. DE DECKKER et C. D. HILLENBRAND, **2001**. Clay mineral distribution in surface sediments between Indonesia and NW Australia - source and transport by ocean currents. *Marine Geology*, *179*, 135-146.

GIORGETTI, G., P. MARESCOTTI, R. CABELLA et G. LUCCHETTI, **2001**. Clay mineral mixtures as alteration products in pillow basalts from the eastern flank of Juan de Fuca Ridge: a TEM-AEM study. *Clay Minerals*, *36*, 75-91.

GIRARD, V., **2010**. Processus d'altération à la surface de Mars primitive : simulations expérimentales et numériques et implications minéralogiques. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1.

GLOTCH, T. D. et A. D. ROGERS, **2007**. Evidence for aqueous deposition of hematite- and sulfate-rich light-toned layered deposits in Aureum and Iani Chaos, Mars. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *112*.

- GOLDEN, D. C., D. W. MING, R. V. MORRIS et S. A. MERTZMAN, **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.
- GOLDICH, S. S., **1938**. A study in rock-weathering. *The Journal of Geology*, 46, 17-58.
- GOLDSTEIN, J., D. E. NEWBURY, D. C. JOY, C. E. LYMAN, P. ECHLIN, E. LIFSHIN, L. C. SAWYER et J. R. MICHAEL, **2003**. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Springer, 689 p.
- GOLDSTEIN, S. B. et D. FRANCIS, **2008**. The petrogenesis and mantle source of Archaean ferropicrites from the Western Superior Province, Ontario, Canada. *Journal of Petrology*, 49, 1729-1753.
- GOLIGHTLY, J.-P. et O. ARANCIBIA, **1979**. The chemical composition and infrared spectrum of nickel and iron-substituted serpentine from a nickeliferous laterite profile, Soroako, Indonesia. *Canadian Mineralogist*, 17, 719-728.
- GOLIGHTLY, J.-P., **1981**. Nickeliferous laterite deposits. *Economic Geology*, 75, 710-735.
- GOLUBEV, S. V., O. S. POKROVSKY et J. SCHOTT, **2005**. Experimental determination of the effect of dissolved CO₂ on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25 °C. *Chemical Geology*, 217, 227-238.
- GOLUBEV, S. V., A. BAUER et O. S. POKROVSKY, **2006**. Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4436-4451.
- GOODHEW, P. J., J. HUMPHREYS et R. BEANLAND, **2001**. Electron microscopy and analysis. Londres : Taylor & Francis, 251 p.
- GOODING, J. L., **1978**. Chemical weathering on Mars: Thermodynamic stabilities of primary minerals (and their alteration products) from mafic igneous rocks. *Icarus*, 33, 483-513.
- GORYNIUK, M. C., B. A. RIVARD et B. JONES, **2004**. The reflectance spectra of opal-A (0.5-25 μm) from the Taupo Volcanic Zone: Spectra that may identify hydrothermal systems on planetary surfaces. *Geophysical Research Letters*, 31.
- GRANDJEAN, J. et R. M. GOODY, **1955**. The concentration of carbon dioxide in the atmosphere of Mars. *Astrophysical Journal*, 121, 548-552.
- GRANT, J. A., R. P. IRWIN, J. P. GROTZINGER, R. E. MILLIKEN, L. L. TORNABENE, A. S. MCEWEN, C. M. WEITZ, S. W. SQUYRES, T. D. GLOTCH et B. J. THOMSON, **2008**. HiRISE imaging of impact megabreccia and sub-meter aqueous strata in Holden Crater, Mars. *Geology*, 36, 195-198.
- GRAUBY, O., S. PETIT, A. DECARREAU et A. BARONNET, **1993**. The beidellite-saponite series: an experimental approach. *European Journal of Mineralogy*, 5, 623-635.
- GRAUBY, O., S. PETIT, A. DECARREAU et A. BARONNET, **1994**. The nontronite-saponite series: an experimental approach. *European Journal of Mineralogy*, 6, 99-112.
- GREELEY, R. et J. E. GUEST, **1987**. Geologic map of the Eastern equatorial region of Mars. *U.S. Geological Survey Miscellaneous Investigations Series*, Carte I-1802-B.
- GREEN, A. A., M. BERMAN, P. SWITZER et M. D. CRAIG, **1988**. A transformation for ordering multispectral data in terms of image quality with implications for noise removal. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 26, 65-74.

GROTZINGER, J. P., R. E. ARVIDSON, J. F. BELL, W. CALVIN, B. C. CLARK, D. A. FIKE, M. GOLOMBEK, R. GREELEY, A. HALDEMANN, K. E. HERKENHOFF, B. L. JOLLIFF, A. H. KNOLL, M. MALIN, S. M. MCLENNAN, T. PARKER, L. SODERBLOM, J. N. SOHL-DICKSTEIN, S. W. SQUYRES, N. J. TOSCA et W. A. WATTERS, **2005**. Stratigraphy and sedimentology of a dry to wet eolian depositional system, Burns formation, Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, *240*, 11-72.

GUINIER, A., **1964**. Théorie et technique de la radiocristallographie. Paris : Dunod, 740 p.

H

HALEVY, I., M. T. ZUBER et D. P. SCHRAG, **2007**. A sulfur dioxide climate feedback on early Mars. *Science*, *318*, 1903-1907.

HAMILTON, V. E. et P. R. CHRISTENSEN, **2005**. Evidence for extensive, olivine-rich bedrock on Mars. *Geology*, *33*, 433-436.

HÄNCHEN, M., V. PRIGIOBBE, G. STORTI, T. M. SEWARD et M. MAZZOTTI, **2006**. Dissolution kinetics of fosteritic olivine at 90-150 °C including effects of the presence of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *70*, 4403-4416.

HÄNCHEN, M., V. PRIGIOBBE, R. BACIOCCHI et M. MAZZOTTI, **2008**. Precipitation in the Mg-carbonate system - effects of temperature and CO₂ pressure. *Chemical Engineering Science*, *63*, 1012-1028.

HARLOFF, J. et G. ARNOLD, **2001**. Near-infrared reflectance spectroscopy of bulk analog materials for planetary crust. *Planetary and Space Science*, *49*, 191-211.

HARTMANN, W. K. et G. NEUKUM, **2001**. Cratering chronology and the evolution of Mars. *Space Science Reviews*, *96*, 165-194.

HASKIN, L. A., A. WANG, B. L. JOLLIFF, H. Y. MCSWEEN, B. C. CLARK, D. J. DES MARAIS, S. M. MCLENNAN, N. J. TOSCA, J. A. HUROWITZ, J. D. FARMER, A. YEN, S. W. SQUYRES, R. E. ARVIDSON, G. KLINGELHOFER, C. SCHRODER, P. A. DE SOUZA, D. W. MING, R. GELLERT, J. ZIPFEL, J. BRUCKNER, J. F. BELL, K. HERKENHOFF, P. R. CHRISTENSEN, S. RUFF, D. BLANEY, S. GOREVAN, N. A. CABROL, L. CRUMPLER, J. GRANT et L. SODERBLOM, **2005**. Water alteration of rocks and soils on Mars at the Spirit rover site in Gusev crater. *Nature*, *436*, 66-69.

HAY, W. W., A. MIGDISOV, A. N. BALUKHOVSKY, C. N. WOLD, S. FLOGEL et E. SODING, **2006**. Evaporites and the salinity of the ocean during the Phanerozoic: Implications for climate, ocean circulation and life. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, *240*, 3-46.

HERD, C. D. K., L. E. BORG, J. H. JONES et J. J. PAPIKE, **2002**. Oxygen fugacity and geochemical variations in the martian basalts: Implications for martian basalt petrogenesis and the oxidation state of the upper mantle of Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *66*, 2025-2036.

HERSCHEL, W., **1784**. On the remarkable appearances at the polar regions of the planet Mars, the inclination of its axis, the position of its poles, and its spheroidal figure ; with a few hints relating to its real diameter and atmosphere. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, *322*, 233-273.

- HILLIER, S., **2000**. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. *Clay Minerals*, 35, 291-302.
- HINSINGER, P., O. N. F. BARROS, M. F. BENEDETTI, Y. NOACK et G. CALLOT, **2001**. Plant-induced weathering of a basaltic rock: Experimental evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 137-152.
- HOEFEN, T. M., R. N. CLARK, J. L. BANDFIELD, M. D. SMITH, J. C. PEARL et P. R. CHRISTENSEN, **2003**. Discovery of olivine in the Nili Fossae region of Mars. *Science*, 302, 627-630.
- HOWARD, A. D., J. M. MOORE et R. P. IRWIN, **2005**. An intense terminal epoch of widespread fluvial activity on early Mars: 1. Valley network incision and associated deposits. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 110.
- HUNT, G. R. et J. W. SALISBURY, **1970**. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: I. Silicate minerals. *Modern Geology*, 1, 283-300.
- HUNT, G. R. et J. W. SALISBURY, **1971**. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: II. Carbonates. *Modern Geology*, 2, 23-30.
- HUNT, G. R., J. W. SALISBURY, et C. J. LENHOFF, **1971a**. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: III. Oxides and hydroxides. *Modern Geology*, 2, 195-205.
- HUNT, G. R., J. W. SALISBURY, et C. J. LENHOFF, **1971b**. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: IV. Sulphides and sulphates. *Modern Geology*, 3, 1-14.
- HUNT, G. R., J. W. SALISBURY et C. J. LENHOFF, **1972**. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: V. Halides, phosphates, arsenates, vanadates and borates. *Modern Geology*, 3, 121-132.
- HUNT, G. R., **1977**. Spectral signatures of particulate minerals in visible and near infrared. *Geophysics*, 42, 501-513.
- HUNTEN, D. M., **1979**. Possible oxidant sources in the atmosphere and surface of Mars. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 71-78.
- HUROWITZ, J. A., N. J. TOSCA, S. M. MCLENNAN et M. A. A. SCHOONEN, **2007**. Production of hydrogen peroxide in Martian and lunar soils. *Earth and Planetary Science Letters*, 255, 41-52.
- HUROWITZ, J. A., W. FISCHER, N. J. TOSCA et R. E. MILLIKEN, **2010**. Origin of acidic surface waters and the evolution of atmospheric chemistry on early Mars. *Nature Geoscience*, 3, 323-326.

I-J

- IRWIN, R. P., III, A. D. HOWARD, R. A. CRADDOCK et J. M. MOORE, **2005**. An intense terminal epoch of widespread fluvial activity on early Mars: 2. Increased runoff and paleolake development. *Journal of Geophysical Research*, 110, E12S15.
- JAKOSKY, B. M., **2008**. The Mars Atmosphere and Volatile Evolution (MAVEN) Mars Scout Mission. *Mars Atmosphere: Modeling and Observations*, abstract #9036.

- JOHNSON, S. S., A. A. PAVLOV et M. A. MISCHNA, **2009**. Fate of SO₂ in the ancient Martian atmosphere: Implications for transient greenhouse warming. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 114.
- JONES, C. L. et A. J. BREARLEY, **2006**. Experimental aqueous alteration of the Allende meteorite under oxidizing conditions: Constraints on asteroidal alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1040-1058.
- JONES, J. B. et E. R. SEGNET, **1969**. Water in sphere-type opal. *Mineralogical Magazine*, 37, 357-361.
- JONES, J. B. et E. R. SEGNET, **1971**. The nature of opal: I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18, 57-8.
- JOUGLET, D., F. POULET, J. P. BIBRING, Y. LANGEVIN et B. GONDET, **2007a**. Search for carbonates on Mars with the OMEGA/Mars Express data. *Seventh International Conference on Mars*, abstract #3153.
- JOUGLET, D., F. POULET, R. E. MILLIKEN, J. F. MUSTARD, J. P. BIBRING, Y. LANGEVIN, B. GONDET et C. GOMEZ, **2007b**. Hydration state of the Martian surface as seen by Mars Express OMEGA: 1. Analysis of the 3 µm hydration feature. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 112.

K

- KASTING, J. F., **1987**. Theoretical constraints on oxygen and carbon dioxide concentrations in the Precambrian atmosphere. *Precambrian Research*, 34, 205-229.
- KING, P. L. et S. M. MCLENNAN, **2010**. Sulfur on Mars. *Elements*, 6, 107-112.
- KIRSCHVINK, J. L., **1992**. Late Proterozoic low-latitude global glaciation: The Snowball Earth. Dans : Schopf, J. W. et Klein, C. (éd.), *The Proterozoic Biosphere: a multi-disciplinary study*. New-York : Cambridge University Press.
- KLEIN, C., **2005**. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin. *American Mineralogist*, 90, 1473-1499.
- KLEIN, H. P., **1978**. The Viking biological experiments on Mars. *Icarus*, 34, 666-674.
- KLEIN, H. P., N. H. HOROWITZ et K. BIEMANN, **1992**. The search for extant life on Mars. Dans : Kieffer, H. H., Jakosky, B. M., Snyder, C. W. et Matthews, M. S. (éd.), *Mars*. Tucson : The University of Arizona Press.
- KLINGELHÖFER, G., B. FEGLEY, JR., P. HELD et R. OSBORNE, **1996**. Mössbauer studies of basalt oxidation in simulated Martian atmospheres. *Meteoritics & Planetary Science*, 31, A71.
- KLINGELHÖFER, G., R. V. MORRIS, B. BERNHARDT, D. RODIONOV, P. A. DE SOUZA, S. W. SQUYRES, J. FOH, E. KANKELEIT, U. BONNES, R. GELLERT, C. SCHRODER, S. LINKIN, E. EVLANOV, B. ZUBKOV et O. PRILUTSKI, **2003**. Athena MIMOS II Mossbauer spectrometer investigation. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 108.
- KLINGELHÖFER, G., R. V. MORRIS, B. BERNHARDT, C. SCHRODER, D. S. RODIONOV, P. A. DE SOUZA, A. YEN, R. GELLERT, E. N. EVLANOV, B. ZUBKOV, J. FOH, U. BONNES, E. KANKELEIT, P. GUTLICH, D. W. MING, F. RENZ, T. WDOWIAK, S. W. SQUYRES et R. E.

- ARVIDSON, **2004**. Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mossbauer spectrometer. *Science*, *306*, 1740-1745.
- KLIORÉ, A., D. L. CAIN, G. S. LEVY, V. R. ESHLEMAN, G. FJELDBO et F. D. DRAKE, **1965**. Occultation experiment: results of the first direct measurement of Mars's atmosphere and ionosphere. *Science*, *149*, 1243-1248.
- KNAUTH, L. P. et S. EPSTEIN, **1982**. The nature of water in hydrous silica. *American Mineralogist*, *67*, 510-520.
- KNAUTH, L. P., D. M. BURT et K. H. WOHLTZ, **2005**. Impact origin of sediments at the opportunity landing site on Mars. *Nature*, *438*, 1123-1128.
- KOJIMA, T., A. NAGAMINE, N. UENO et S. UEMIYA, **1997**. Absorption and fixation of carbon dioxide by rock weathering. *Energy Conversion and Management*, *38*, S461-S466.
- KOTRA, R. K., E. K. GIBSON et M. A. URBANCIC, **1982**. Release of volatiles from possible Martian analogs. *Icarus*, *51*, 593-605.
- KRETZ, R., **1983**. Symbols of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, *68*, 277-279.
- KUIPER, G. P., **1952**. The Atmospheres of the Earth and Planets. Chicago: University of Chicago Press, 360 p.

L

- LAMMER, H., H. I. M. LICHTENEGGER, C. KOLB, I. RIBAS, E. F. GUINAN, R. ABART et S. J. BAUER, **2003**. Loss of water from Mars: Implications for the oxidation of the soil. *Icarus*, *165*, 9-25.
- LANGEVIN, Y., F. POULET, J. P. BIBRING et B. GONDET, **2005**. Sulfates in the north polar region of Mars detected by OMEGA/Mars express. *Science*, *307*, 1584-1586.
- LANGLAIS, B., E. THEBAULT, É. OSTANCIAUX et N. MANGOLD, **2012**. A late Martian dynamo cessation time 3.77 Gy ago. *Third Conference on Early Mars*, abstract #7067.
- LANTENOIS, S., R. CHAMPALLIER, J. M. BENY et F. MULLER, **2008**. Hydrothermal synthesis and characterization of dioctahedral smectites: A montmorillonites series. *Applied Clay Science*, *38*, 165-178.
- LASAGA, A. C., **1984**. Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research*, *89*, 4009-4025.
- LE DEIT, L., O. BOURGEOIS, D. MÈGE, E. HAUBER, S. LE MOUÉLIC, M. MASSÉ, R. JAUMANN et J. P. BIBRING, **2010**. Morphology, stratigraphy, and mineralogical composition of a layered formation covering the plateaus around Valles Marineris, Mars: Implications for its geological history. *Icarus*, *208*, 684-703.
- LE DEIT, L., J. FLAHAUT, C. QUANTIN, E. HAUBER, D. MÈGE, O. BOURGEOIS, J. GURGUREWICZ, M. MASSE et R. JAUMANN, **2012**. Extensive surface pedogenic alteration of the Martian Noachian crust suggested by plateau phyllosilicates around Valles Marineris. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *117*.
- LE GAL, X., J. L. CROVISIER, F. GAUTHIER-LAFAYE, J. HONNOREZ et B. GRAMBOW, **1999**. Meteoric alteration of Icelandic volcanic glass: long-term changes in the mechanism. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences IIA*, *329*, 175-181.
- LEEDER, M., **1999**. Sedimentology and sedimentary basins. Oxford: Blackwell Science, 592 p.

- LEIGHTON, R. B., B. C. MURRAY, R. P. SHARP, J. D. ALLEN et R. K. SLOAN, **1965**. Mariner IV photography of Mars: initial results. *Science*, *149*, 627-630.
- LESHER, C. M., R. F. LEE, D. I. GROVES, M. J. BICKLE et M. J. DONALDSON, **1981**. Geochemistry of komatiites from Kambalda, Western Australia: I. Chalcophile element depletion, a consequence of sulfide liquid separation from komatiitic magmas. *Economic Geology*, *76*, 1714-1728.
- LEVIN, N., **1999**. Fundamentals of remote sensing. 225 p.
- LIANG, M.-C., H. HARTMAN, R. E. KOPP, J. L. KIRSCHVINK et Y. L. YUNG, **2006**. Production of hydrogen peroxide in the atmosphere of a Snowball Earth and the origin of oxygenic photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *103*, 18896-18899.
- LILLIS, R. J., H. V. FREY et M. MANGA, **2008**. Rapid decrease in Martian crustal magnetization in the Noachian era: Implications for the dynamo and climate of early Mars. *Geophysical Research Letters*, *35*, 6.
- LOIZEAU, D., N. MANGOLD, F. POULET, J. P. BIBRING, A. GENDRIN, V. ANSAN, C. GOMEZ, B. GONDET, Y. LANGEVIN, P. MASSON et G. NEUKUM, **2007**. Phyllosilicates in the Mawrth Vallis region of Mars. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *112*.
- LOIZEAU, D., N. MANGOLD, F. POULET, V. ANSAN, E. HAUBER, J. P. BIBRING, B. GONDET, Y. LANGEVIN, P. MASSON et G. NEUKUM, **2010**. Stratigraphy in the Mawrth Vallis region through OMEGA, HRSC color imagery and DTM. *Icarus*, *205*, 396-418.
- LONGHI, J., E. KNITTLE, J. R. HOLLOWAY et H. WÄNKE, **1992**. The bulk composition, mineralogy and internal structure of Mars. Dans : Kieffer, H. H., Jakosky, B. M., Snyder, C. W. et Matthews, M. S. (éd.), *Mars*. Tucson : The University of Arizona Press.
- LORAND, J.-P., V. CHEVRIER et V. SAUTTER, **2005**. Sulfide mineralogy and redox conditions in some shergottites. *Meteoritics & Planetary Science*, *40*, 1257-1272.
- LOWENSTAM, H. A. et S. WEINER, **1989**. On Biomineralization. Oxford University Press, 336 p.

M

- MALIN, M. C., M. H. CARR, G. E. DANIELSON, M. E. DAVIES, W. K. HARTMANN, A. P. INGERSOLL, P. B. JAMES, H. MASURSKY, A. S. MCEWEN, L. A. SODERBLUM, P. THOMAS, J. VEVERKA, M. A. CAPLINGER, M. A. RAVINE et T. A. SOULANILLE, **1998**. Early views of the Martian surface from the Mars Orbiter Camera of Mars Global Surveyor. *Science*, *279*, 1681-1685.
- MALIN, M. C. et K. S. EDGETT, **2000**. Evidence for recent groundwater seepage and surface runoff on Mars. *Science*, *288*, 2330-2335.
- MALIN, M. C., K. S. EDGETT, L. V. POSIOLOVA, S. M. MCCOLLEY et E. Z. N. DOBREA, **2006**. Present-day impact cratering rate and contemporary gully activity on Mars. *Science*, *314*, 1573-1577.
- MALIN, M. C., J. F. BELL, B. A. CANTOR, M. A. CAPLINGER, W. M. CALVIN, R. T. CLANCY, K. S. EDGETT, L. EDWARDS, R. M. HABERLE, P. B. JAMES, S. W. LEE, M. A. RAVINE, P. C. THOMAS et M. J. WOLFF, **2007**. Context Camera Investigation on board the Mars Reconnaissance Orbiter. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *112*.

- MALMSTRÖM, M. E., G. DESTOUNI, S. A. BANWART et B. H. E. STRÖMBERG, **2000**. Resolving the scale-dependence of mineral weathering rates. *Environmental Science & Technology*, *34*, 1375-1378.
- MANGOLD, N., P. ALLEMAND, P. DUVAL, Y. GERAUD et P. THOMAS, **2002**. Experimental and theoretical deformation of ice-rock mixtures: Implications on rheology and ice content of Martian permafrost. *Planetary and Space Science*, *50*, 385-401.
- MANGOLD, N., **2003**. Geomorphic analysis of lobate debris aprons on Mars at Mars Orbiter Camera scale: Evidence for ice sublimation initiated by fractures. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *108*.
- MANGOLD, N., F. COSTARD et F. FORGET, **2003**. Debris flows over sand dunes on Mars: Evidence for liquid water. *Journal of Geophysical Research*, *108*.
- MANGOLD, N. et V. ANSAN, **2006**. Detailed study of an hydrological system of valleys, a delta and lakes in the Southwest Thaumasia region, Mars. *Icarus*, *180*, 75-87.
- MANGOLD, N., F. POULET, J. F. MUSTARD, J. P. BIBRING, B. GONDET, Y. LANGEVIN, V. ANSAN, P. MASSON, C. FASSETT, J. W. HEAD, H. HOFFMANN et G. NEUKUM, **2007**. Mineralogy of the Nili Fossae region with OMEGA/Mars Express data: 2. Aqueous alteration of the crust. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *112*.
- MANGOLD, N., A. GENDRIN, B. GONDET, S. LEMOUELIC, C. QUANTIN, V. ANSAN, J. P. BIBRING, Y. LANGEVIN, P. MASSON et G. NEUKUM, **2008**. Spectral and geological study of the sulfate-rich region of West Candor Chasma, Mars. *Icarus*, *194*, 519-543.
- MANGOLD, N., D. BARATOUX, O. ARNALDS, J. M. BARDINTZEFF, B. PLATEVOET, M. GREGOIRE et P. PINET, **2011**. Segregation of olivine grains in volcanic sands in Iceland and implications for Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, *310*, 233-243.
- MANGOLD, N., J. CARTER, F. POULET, E. DEHOUCK, V. ANSAN et D. LOIZEAU, **2012**. Late Hesperian aqueous alteration at Majuro crater, Mars. *Planetary and Space Science*, *72*, 18-30.
- MANIGUET, L., M. REPOUX, J. RUSTE et F. ROUSSEL-DHERBEY, **2008**. Introduction. Dans : Brisset, F. (éd.), *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. Les Ulis : EDP Sciences.
- MASSE, M., S. LE MOUELIC, O. BOURGEOIS, J. P. COMBE, L. LE DEIT, C. SOTIN, J. P. BIBRING, B. GONDET et Y. LANGEVIN, **2008**. Mineralogical composition, structure, morphology, and geological history of Aram Chaos crater fill on Mars derived from OMEGA Mars Express data. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *113*.
- MASSE, M., **2010**. Nature et origine des dépôts de sulfates dans les régions équatoriales et polaires de Mars. Comparaison morphologique et minéralogique entre Aram Chaos et la calotte polaire Nord. Thèse de doctorat, Université de Nantes.
- MASSE, M., O. BOURGEOIS, S. LE MOUELIC, C. VERPOORTER, L. LE DEIT et J. P. BIBRING, **2010**. Martian polar and circum-polar sulfate-bearing deposits: Sublimation tills derived from the North Polar Cap. *Icarus*, *209*, 434-451.
- MASSE, M., O. BOURGEOIS, S. LE MOUELIC, C. VERPOORTER, A. SPIGA et L. LE DEIT, **2012**. Wide distribution and glacial origin of polar gypsum on Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, *317*, 44-55.
- MASURSKY, H., **1973**. Overview of geological results from Mariner 9. *Journal of Geophysical Research*, *78*, 4009-4030.

- MCCOLLOM, T. M. et B. M. HYNEK, **2005**. A volcanic environment for bedrock diagenesis at Meridiani Planum on Mars. *Nature*, *438*, 1129-1131.
- MCEWEN, A. S., E. M. ELIASON, J. W. BERGSTROM, N. T. BRIDGES, C. J. HANSEN, W. A. DELAMERE, J. A. GRANT, V. C. GULICK, K. E. HERKENHOFF, L. KESZTHELYI, R. L. KIRK, M. T. MELLON, S. W. SQUYRES, N. THOMAS et C. M. WEITZ, **2007**. Mars Reconnaissance Orbiter's High Resolution Imaging Science Experiment (HiRISE). *Journal of Geophysical Research-Planets*, *112*.
- MCHENRY, L. J., V. CHEVRIER et C. SCHRODER, **2011**. Jarosite in a Pleistocene East African saline-alkaline paleolacustrine deposit: Implications for Mars aqueous geochemistry. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *116*, E04002.
- MCLENNAN, S. M., **2003**. Sedimentary silica on Mars. *Geology*, *31*, 315-318.
- MCLENNAN, S. M., J. F. BELL III, W. M. CALVIN, P. R. CHRISTENSEN, B. C. CLARK, P. A. DE SOUZA, J. FARMER, W. H. FARRAND, D. A. FIKE, R. GELLERT, A. GHOSH, T. D. GLOTCH, J. P. GROTZINGER, B. HAHN, K. E. HERKENHOFF, J. A. HUROWITZ, J. R. JOHNSON, S. S. JOHNSON, B. JOLLIFF, G. KLINGELHÖFER, A. H. KNOLL, Z. LEARNER, M. C. MALIN, H. Y. MCSWEEN JR, J. POCOCK, S. W. RUFF, L. A. SODERBLOM, S. W. SQUYRES, N. J. TOSCA, W. A. WATTERS, M. B. WYATT et A. YEN, **2005**. Provenance and diagenesis of the evaporite-bearing Burns formation, Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, *240*, 95-121.
- MCLENNAN, S. M., M. A. SEPTON, C. ALLEN, A. C. ALLWOOD, R. BARBIERI, D. W. BEATY, P. BOSTON, M. CARR, M. GRADY, J. GRANT, V. S. HEBER, C. D. K. HERD, B. HOFMANN, P. KING, N. MANGOLD, G. G. ORI, A. P. ROSSI, F. RAULIN, S. W. RUFF, B. S. LOLLAR, S. SYMES et M. G. WILSON, **2012**. Planning for Mars returned sample science: Final report of the MSR end-to-end international science analysis group (E2E-iSAG). *Astrobiology*, *12*, 175-230.
- MCSWEEN, H. Y., **1994**. What we have learned about Mars from SNC meteorites. *Meteoritics*, *29*, 757-779.
- MEHRA, O. P. et M. L. JACKSON, **1960**. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, *7*, 317-327.
- MELCHIORRI, R., P. DROSSART, T. FOUCHET, B. BEZARD, F. FORGET, A. GENDRIN, J. P. BIBRING et N. MANAUD, **2006**. A simulation of the OMEGA/Mars Express observations: Analysis of the atmospheric contribution. *Planetary and Space Science*, *54*, 774-783.
- MELOSH, H. J., **1989**. Impact cratering: a geologic process. New-York : Oxford University Press, 248 p.
- MEUNIER, A., **2003**. Argiles. Paris : GB éditions scientifiques, 433 p.
- MEUNIER, A., S. PETIT, B. L. EHLMANN, P. DUDOIGNON, F. WESTALL, A. MAS, A. EL ALBANI et E. FERRAGE, **2012**. Magmatic precipitation as a possible origin of Noachian clays on Mars. *Nature Geoscience*, *advance online publication*.
- MEYER, C., **2008**. The Mars meteorite compendium. <http://curator.jsc.nasa.gov/antmet/mmc/>
- MICHALSKI, J. R., J. P. BIBRING, F. POULET, D. LOIZEAU, N. MANGOLD, E. N. DOBREA, J. L. BISHOP, J. J. WRAY, N. K. MCKEOWN, M. PARENTE, E. HAUBER, F. ALTIERI, F. G. CARROZZO et P. B. NILES, **2010a**. The Mawrth Vallis region of Mars: A potential landing site for the Mars Science Laboratory (MSL) mission. *Astrobiology*, *10*, 687-703.

- MICHALSKI, J. R., F. POULET, J. P. BIBRING et N. MANGOLD, **2010b**. Analysis of phyllosilicate deposits in the Nili Fossae region of Mars: Comparison of TES and OMEGA data. *Icarus*, 206, 269-289.
- MICHALSKI, J. R. et P. B. NILES, **2010**. Deep crustal carbonate rocks exposed by meteor impact on Mars. *Nature Geoscience*, 3, 751-755.
- MILLIKEN, R. E., G. A. SWAYZE, R. E. ARVIDSON, J. L. BISHOP, R. N. CLARK, B. L. EHLMANN, R. O. GREEN, J. P. GROTZINGER, R. V. MORRIS, S. L. MURCHIE, J. F. MUSTARD et C. WEITZ, **2008**. Opaline silica in young deposits on Mars. *Geology*, 36, 847-850.
- MILLIKEN, R. E., J. P. GROTZINGER et B. J. THOMSON, **2010**. Paleoclimate of Mars as captured by the stratigraphic record in Gale Crater. *Geophysical Research Letters*, 37.
- MING, D. W., D. W. MITTFELDELT, R. V. MORRIS, D. C. GOLDEN, R. GELLERT, A. YEN, B. C. CLARK, S. W. SQUYRES, W. H. FARRAND, S. W. RUFF, R. E. ARVIDSON, G. KLINGELHOFER, H. Y. MCSWEEN, D. S. RODIONOV, C. SCHRODER, P. A. DE SOUZA et A. WANG, **2006**. Geochemical and mineralogical indicators for aqueous processes in the Columbia Hills of Gusev crater, Mars. *Journal of Geophysical Research*, 111.
- MITOV, I., D. PANEVA et B. KUNEV, **2002**. Comparative study of the thermal decomposition of iron oxyhydroxides. *Thermochimica Acta*, 386, 179-188.
- MONCUR, M. C., J. L. JAMBOR, C. J. PTACEK et D. W. BLOWES, **2009**. Mine drainage from the weathering of sulfide minerals and magnetite. *Applied Geochemistry*, 24, 2362-2373.
- MOORE, J. M. et M. A. BULLOCK, **1999**. Experimental studies of Mars-analog brines. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 104, 21925-21934.
- MOORE, J. M., M. A. BULLOCK, H. NEWSOM et M. NELSON, **2010**. Laboratory simulations of Mars evaporite geochemistry. *Journal of Geophysical Research*, 115, E06009.
- MOREL, P., **2003**. La planète Mars au travers des âges. Dans : Morel, P. et Dawidowicz, G. (éd.), *Au plus près de la planète Mars*. Paris : Vuibert - Société Astronomique de France.
- MORRIS, R. V., G. KLINGELHOFER, C. SCHRODER, D. S. RODIONOV, A. YEN, D. W. MING, P. A. DE SOUZA, T. WADOWIAK, I. FLEISCHER, R. GELLERT, B. BERNHARDT, U. BONNES, B. A. COHEN, E. N. EVLANOV, J. FOH, P. GUTLICH, E. KANKELEIT, T. MCCOY, D. W. MITTFELDELT, F. RENZ, M. E. SCHMIDT, B. ZUBKOV, S. W. SQUYRES et R. E. ARVIDSON, **2006**. Mossbauer 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.
- MORRIS, R. V., S. W. RUFF, R. GELLERT, D. W. MING, R. E. ARVIDSON, B. C. CLARK, D. C. GOLDEN, K. SIEBACH, G. KLINGELHOFER, C. SCHRODER, I. FLEISCHER, A. S. YEN et S. W. SQUYRES, **2010**. Identification of carbonate-rich outcrops on Mars by the Spirit rover. *Science*, 329, 421-424.
- MORSE, J. W. et G. M. MARION, **1999**. The role of carbonates in the evolution of early Martian oceans. *American Journal of Science*, 299, 738-761.
- MÖSSBAUER, R. L., **1958**. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir¹⁹¹. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 151, 124-143.
- MOULTON, K. L. et R. A. BERNER, **1998**. Quantification of the effect of plants on weathering: Studies in Iceland. *Geology*, 26, 895-898.

- MUMMA, M. J., G. L. VILLANUEVA, R. E. NOVAK, T. HEWAGAMA, B. P. BONEV, M. A. DiSANTI, A. M. MANDELL et M. D. SMITH, **2009**. Strong release of methane on Mars in northern summer 2003. *Science*, *323*, 1041-1045.
- MURCHIE, S., L. KIRKLAND, S. ERARD, J. MUSTARD et M. ROBINSON, **2000**. Near-infrared spectral variations of martian surface materials from ISM imaging spectrometer data. *Icarus*, *147*, 444-471.
- MURCHIE, S., R. ARVIDSON, P. BEDINI, K. BEISSER, J. P. BIBRING, J. BISHOP, J. BOLDT, P. CAVENDER, T. CHOO, R. T. CLANCY, E. H. DARLINGTON, D. DES MARAIS, R. ESPIRITU, D. FORT, R. GREEN, E. GUINNESS, J. HAYES, C. HASH, K. HEFFERNAN, J. HEMMLER, G. HEYLER, D. HUMM, J. HUTCHESON, N. IZENBERG, R. LEE, J. LEES, D. LOHR, E. MALARET, T. MARTIN, J. A. MCGOVERN, P. MCGUIRE, R. MORRIS, J. MUSTARD, S. PELKEY, E. RHODES, M. ROBINSON, T. ROUSH, E. SCHAEFER, G. SEAGRAVE, F. SEELOS, P. SILVERGLATE, S. SLAVNEY, M. SMITH, W. J. SHYONG, K. STROHBEHN, H. TAYLOR, P. THOMPSON, B. TOSSMAN, M. WIRZBURGER et M. WOLFF, **2007**. Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) on Mars Reconnaissance Orbiter (MRO). *Journal of Geophysical Research*, *112*, E05S03.
- MURCHIE, S. L., J. F. MUSTARD, B. L. EHLMANN, R. E. MILLIKEN, J. L. BISHOP, N. K. MCKEOWN, E. Z. NOE DOBREA, F. P. SEELOS, D. L. BUCZKOWSKI, S. M. WISEMAN, R. E. ARVIDSON, J. J. WRAY, G. SWAYZE, R. N. CLARK, D. J. DES MARAIS, A. S. MCEWEN et J.-P. BIBRING, **2009**. A synthesis of Martian aqueous mineralogy after one Mars year of observations from the Mars Reconnaissance Orbiter. *Journal of Geophysical Research*, *114*, E00D06.
- MUSSELWHITE, D. S., T. D. SWINDLE et J. I. LUNINE, **2001**. Liquid CO₂ breakout and the formation of recent small gullies on Mars. *Geophysical Research Letters*, *28*, 1283-1285.
- MUSTARD, J. F., C. D. COOPER et M. K. RIFKIN, **2001**. Evidence for recent climate change on Mars from the identification of youthful near-surface ground ice. *Nature*, *412*, 411-414.
- MUSTARD, J. F., F. POULET, A. GENDRIN, J. P. BIBRING, Y. LANGEVIN, B. GONDET, N. MANGOLD, G. BELLUCCI et F. ALTIERI, **2005**. Olivine and pyroxene diversity in the crust of Mars. *Science*, *307*, 1594-1597.
- MUSTARD, J. F., F. POULET, J. W. HEAD, N. MANGOLD, J. P. BIBRING, S. M. PELKEY, C. I. FASSETT, Y. LANGEVIN et G. NEUKUM, **2007**. Mineralogy of the Nili Fossae region with OMEGA/Mars Express data: 1. Ancient impact melt in the Isidis Basin and implications for the transition from the Noachian to Hesperian. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *112*.
- MUSTARD, J. F., S. L. MURCHIE, S. M. PELKEY, B. L. EHLMANN, R. E. MILLIKEN, J. A. GRANT, J. P. BIBRING, F. POULET, J. BISHOP, E. N. DOBREA, L. ROACH, F. SEELOS, R. E. ARVIDSON, S. WISEMAN, R. GREEN, C. HASH, D. HUMM, E. MALARET, J. A. MCGOVERN, K. SEELOS, T. CLANCY, R. CLARK, D. DES MARAIS, N. IZENBERG, A. KNUDSON, Y. LANGEVIN, T. MARTIN, P. MCGUIRE, R. MORRIS, M. ROBINSON, T. ROUSH, M. SMITH, G. SWAYZE, H. TAYLOR, T. TITUS et M. WOLFF, **2008**. Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument. *Nature*, *454*, 305-309.
- MUSTARD, J. F., B. L. EHLMANN, S. L. MURCHIE, F. POULET, N. MANGOLD, J. W. HEAD, J.-P. BIBRING et L. H. ROACH, **2009**. Composition, morphology, and stratigraphy of Noachian crust around the Isidis basin. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *114*.

N

- NAHON, D., F. COLIN et Y. TARDY, **1982a**. Formation and distribution of Mg, Fe, Mn-smectites in the first stages of the lateritic weathering of forsterite and tephroite. *Clay Minerals*, 17, 339-348.
- NAHON, D., H. PAQUET et J. DELVIGNE, **1982b**. Lateritic weathering of ultramafic rocks and the concentration of nickel in the Western Ivory Coast. *Economic Geology*, 77, 1159-1175.
- NAHON, D. B. et F. COLIN, **1982**. Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions. *American Journal of Science*, 282, 1232-1243.
- NALDRETT, A. J., **2004**. Magmatic sulfide deposits: geology, geochemistry and exploration. Springer, 728 p.
- NAVARRE-SITCHLER, A. et S. BRANTLEY, **2007**. Basalt weathering across scales. *Earth and Planetary Science Letters*, 261, 321-334.
- NAVARRO-GONZALEZ, R., E. VARGAS, J. DE LA ROSA, A. C. RAGA et C. P. MCKAY, **2010**. Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 115.
- NEUBECK, A., N. T. DUC, D. BASTVIKEN, P. CRILL et N. G. HOLM, **2011**. Formation of H₂ and CH₄ by weathering of olivine at temperatures between 30 and 70°C. *Geochemical Transactions*, 12.
- NEUKUM, G. et R. JAUMANN, **2004**. HRSC: the High Resolution Stereo Camera of Mars Express. *Mars Express: the scientific payload, ESA publication SP-1240*, 17-36.
- NILES, P. B. et J. MICHALSKI, **2009**. Meridiani Planum sediments on Mars formed through weathering in massive ice deposits. *Nature Geoscience*, 2, 215-220.
- NIMMO, F. et K. TANAKA, **2005**. Early crustal evolution of Mars. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 33, 133-161.
- NOE DOBREA, E. Z., F. POULET et M. C. MALIN, **2008**. Correlations between hematite and sulfates in the chaotic terrain east of Valles Marineris. *Icarus*, 193, 516-534.
- NOE DOBREA, E. Z., J. L. BISHOP, N. K. MCKEOWN, R. FU, C. M. ROSSI, J. R. MICHALSKI, C. HEINLEIN, V. HANUS, F. POULET, R. J. F. MUSTARD, S. MURCHIE, A. S. MCEWEN, G. SWAYZE, J. P. BIBRING, E. MALARET et C. HASH, **2010**. Mineralogy and stratigraphy of phyllosilicate-bearing and dark mantling units in the greater Mawrth Vallis/west Arabia Terra area: Constraints on geological origin. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 115.
- NOE DOBREA, E. Z. et G. SWAYZE, **2010**. Acid pedogenesis on Mars? Evidence for top-down alteration on Mars from CRISM and HiRISE data. *Lunar and Planetary Science Conference XLI*, abstract #1533.
- NORDSTROM, D. K. et C. N. ALPERS, **1999**. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96, 3455-3462.

O

- OBERLIN, A. et R. COUTY, **1970**. Conditions of kaolinite formation during alteration of some silicates by water at 200°C. *Clays and Clay Minerals*, 18, 347-356.
- ODY, A., F. POULET, Y. LANGEVIN, J.-P. BIBRING, B. GONDET, J. CARTER et M. VINCENDON, **2011**. Global distribution of igneous minerals on Mars: assessing the composition of the crust. *Lunar and Planetary Science Conference XLII*, abstract #2459.
- OHMOTO, H., Y. WATANABE et K. KUMAZAWA, **2004**. Evidence from massive siderite beds for a CO₂-rich atmosphere before, 1.8 billion years ago. *Nature*, 429, 395-399.
- OLSEN, A. A. et J. D. RIMSTIDT, **2007**. Using a mineral lifetime diagram to evaluate the persistence of olivine on Mars. *American Mineralogist*, 92, 598-602.
- ORI, G. G., L. MARINANGELI et A. BALIVA, **2000**. Terraces and Gilbert-type deltas in crater lakes in Ismenius Lacus and Memnonia (Mars). *Journal of Geophysical Research-Planets*, 105, 17629-17641.
- OWEN, T., **1982**. The composition of the Martian atmosphere. *Advances in Space Research*, 2, 75-80.
- OYAMA, V. I. et B. J. BERDAHL, **1979**. Model of Martian surface chemistry. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 199-210.

P-Q

- PAPIKE, J. J., J. M. KARNER, C. K. SHEARER et P. V. BURGER, **2009**. Silicate mineralogy of martian meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 7443-7485.
- PAQUET, H., J. DUPLAY, D. NAHON, Y. TARDY et G. MILLOT, **1983**. Analyses chimiques de particules isolées dans les populations de minéraux argileux. Passage des smectites magnésiennes trioctaédriques aux smectites ferrifères dioctaédriques au cours de l'altération des roches ultrabasiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences IIA*, 296, 699-704.
- PARENTE, M., **2008**. A new approach to denoising CRISM images. *Lunar and Planetary Science Conference XXXIX*, abstract #2528.
- PARIS, M., E. FRITSCH et B. O. A. REYES, **2007**. ¹H, ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of the destabilization process of a paracrystalline opal from Mexico. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 1650-1656.
- PÉDRO, G., **1968**. Distribution of principal types of chemical change at Earth surface: a geographic sketch. *Revue de Géographie Physique et de Géologie Dynamique*, 10, 457-&.
- PELKEY, S. M., J. F. MUSTARD, S. MURCHIE, R. T. CLANCY, M. WOLFF, M. SMITH, R. MILLIKEN, J. P. BIBRING, A. GENDRIN, F. POULET, Y. LANGEVIN et B. GONDET, **2007**. CRISM multispectral summary products: Parameterizing mineral diversity on Mars from reflectance. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 112.
- PESLIER, A. H., D. HNATYSHIN, C. D. K. HERD, E. L. WALTON, A. D. BRANDON, T. J. LAPEN et J. T. SHAFER, **2010**. Crystallization, melt inclusion, and redox history of a Martian meteorite: Olivine-phyric shergottite Larkman Nunatak 06319. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 4543-4576.

- PETERSON, R. C., W. NELSON, B. MADU, et H. F. SHURVELL, **2007**. Meridianiite: A new mineral species observed on Earth and predicted to exist on Mars. *American Mineralogist*, *92*, 1756-1759.
- PHILLIPS, R. J., M. T. ZUBER, S. C. SOLOMON, M. P. GOLOMBEK, B. M. JAKOSKY, W. B. BANERDT, D. E. SMITH, R. M. E. WILLIAMS, B. M. HYNEK, O. AHARONSON et S. A. HAUCK, **2001**. Ancient geodynamics and global-scale hydrology on Mars. *Science*, *291*, 2587-2591.
- PIERI, D. C., **1980**. Martian valleys: morphology, distribution, age and origin. *Science*, *210*, 895-897.
- PLAUT, J. J., A. SAFAEINILI, J. W. HOLT, R. J. PHILLIPS, J. W. HEAD, III, R. SEU, N. E. PUTZIG et A. FRIGERI, **2009**. Radar evidence for ice in lobate debris aprons in the mid-northern latitudes of Mars. *Geophysical Research Letters*, *36*, L02203.
- POKROVSKY, O. S. et J. SCHOTT, **2000**. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25 °C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *64*, 3313-3325.
- POLLACK, J. B., J. F. KASTING, S. M. RICHARDSON et K. POLIAKOFF, **1987**. The case for a wet, warm climate on Early Mars. *Icarus*, *71*, 203-224.
- POMEROL, C., M. RENARD et Y. LAGABRIELLE, **2005**. *Éléments de géologie*. Paris : Dunod, 762 p.
- POULET, F. et S. ERARD, **2004**. Nonlinear spectral mixing: Quantitative analysis of laboratory mineral mixtures. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *109*.
- POULET, F., J. P. BIBRING, J. F. MUSTARD, A. GENDRIN, N. MANGOLD, Y. LANGEVIN, R. E. ARVIDSON, B. GONDET et C. GOMEZ, **2005**. Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature*, *438*, 623-627.
- POULET, F., C. GOMEZ, J. P. BIBRING, Y. LANGEVIN, B. GONDET, P. PINET, G. BELLUCI et J. MUSTARD, **2007**. Martian surface mineralogy from Observatoire pour la Mineralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activite on board the Mars Express spacecraft (OMEGA/MEx): Global mineral maps. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *112*.
- POULET, F., N. MANGOLD, D. LOIZEAU, J. P. BIBRING, Y. LANGEVIN, J. MICHALSKI et B. GONDET, **2008**. Abundance of minerals in the phyllosilicate-rich units on Mars. *Astronomy & Astrophysics*, *487*, L41-L44.
- POULET, F., N. MANGOLD, B. PLATEVOET, J. M. BARDINTZEFF, V. SAUTTER, J. F. MUSTARD, J. P. BIBRING, P. PINET, Y. LANGEVIN, B. GONDET et A. ALEON-TOPPANI, **2009**. Quantitative compositional analysis of martian mafic regions using the MEx/OMEGA reflectance data: 2. Petrological implications. *Icarus*, *201*, 84-101.
- PRASAD, S. V. S. et V. SITAKARA RAO, **1984**. Thermal transformation of iron (III) oxide hydrate gel. *Journal of Materials Science*, *19*, 3266-3270.
- QUANTIN, C., P. ALLEMAND, N. MANGOLD, G. DROMART et C. DELACOURT, **2005**. Fluvial and lacustrine activity on layered deposits in Melas Chasma, Valles Marineris, Mars. *Journal of Geophysical Research*, *110*, E12S19.

R

- RICE, M. S., S. GUPTA, J. F. BELL et N. H. WARNER, **2011**. Influence of fault-controlled topography on fluvio-deltaic sedimentary systems in Eberswalde crater, Mars. *Geophysical Research Letters*, 38.
- RIETVELD, H. M., **1969**. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-&.
- RIGHTER, K., K. PANDO et L. R. DANIELSON, **2009**. Experimental evidence for sulfur-rich martian magmas: Implications for volcanism and surficial sulfur sources. *Earth and Planetary Science Letters*, 288, 235-243.
- RIPMEESTER, J. A., C. I. RATCLIFFE, J. E. DUTRIZAC, et J. L. JAMBOR, **1986**. Hydronium ion in the alunite - jarosite group. *Canadian Mineralogist*, 24, 435-447.
- ROACH, L. H., J. F. MUSTARD, M. D. LANE, J. L. BISHOP et S. L. MURCHIE, **2010a**. Diagenetic haematite and sulfate assemblages in Valles Marineris. *Icarus*, 207, 659-674.
- ROACH, L. H., J. F. MUSTARD, G. SWAYZE, R. E. MILLIKEN, J. L. BISHOP, S. L. MURCHIE et K. LICHTENBERG, **2010b**. Hydrated mineral stratigraphy of Ius Chasma, Valles Marineris. *Icarus*, 206, 253-268.
- ROBIGOU, V., J. R. DELANEY et D. S. STAKES, **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, 1887-1890.
- ROCARD, F., **2006**. Planète rouge - Dernières nouvelles de Mars. Paris : Dunod, 257 p.
- ROCHETTE, P., J.-P. LORAND, G. FILLION et V. SAUTTER, **2001**. Pyrrhotite and the remanent magnetization of SNC meteorites: a changing perspective on Martian magnetism. *Earth and Planetary Science Letters*, 190, 1-12.
- ROCHETTE, P., G. FILLION, R. BALLOU, F. BRUNET, B. OULADDIAF et L. HOOD, **2003**. High pressure magnetic transition in pyrrhotite and impact demagnetization on Mars. *Geophysical Research Letters*, 30.
- RONDEAU, B., E. FRITSCH, M. GUIRAUD et C. RENAC, **2004**. Opals from Slovakia ("Hungarian" opals): a re-assessment of the conditions of formation. *European Journal of Mineralogy*, 16, 789-799.
- ROTARU, M., J. GAILLARDET, M. STEINBERG et J. TRICHET, **2006**. Les climats passés de la Terre. Paris : Vuibert - Société Géologique de France, 195 p.
- RYU, K. W., Y. N. JANG et S. C. CHAE, **2010**. Hydrothermal synthesis of kaolinite and its formation mechanism. *Clays and Clay Minerals*, 58, 44-51.

S

- SCHOLTEN, F., K. GWINNER, T. ROATSCH, K. D. MATZ, M. WAHLISCH, B. GIESE, J. OBERST, R. JAUMANN et G. NEUKUM, **2005**. Mars Express HRSC data processing - Methods and operational aspects. *Photogrammetric Engineering and Remote Sensing*, 71, 1143-1152.
- SCHRÖDER, C., G. KLINGELHÖFER et M. TREMEL, **2004**. Weathering of Fe-bearing minerals under Martian conditions, investigated by Mossbauer spectroscopy. *Planetary and Space Science*, 52, 997-1010.

- SCHULTZ, R. A. et H. V. FREY, **1990**. A new survey of multiring impact basins on Mars. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 95, 14175-14189.
- SCOTT, D. H. et K. L. TANAKA, **1986**. Geologic map of the Western equatorial region of Mars. *U.S. Geological Survey Miscellaneous Investigations Series*, Carte I-1802-A.
- SEIFF, A., **1982**. Post-Viking models for the structure of the summer atmosphere of Mars. *Advances in Space Research*, 2, 3-17.
- SHARP, R. P. et M. C. MALIN, **1975**. Channels on Mars. *Geological Society of America Bulletin*, 86, 593-609.
- SHERLOCK, E. J., R. W. LAWRENCE et R. POULIN, **1995**. On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environmental Geology*, 25, 43-54.
- SHKURATOV, Y., L. STARUKHINA, H. HOFFMANN et G. ARNOLD, **1999**. A model of spectral albedo of particulate surfaces: Implications for optical properties of the Moon. *Icarus*, 137, 235-246.
- SINGER, R. B., **1981**. Near-infrared spectral reflectance of mineral mixtures: systematic combinations of pyroxenes, olivine and iron oxides. *Journal of Geophysical Research*, 86, 7967-7982.
- SINTON, J., K. GRONVOLD et K. SAEMUNDSSON, **2005**. Postglacial eruptive history of the Western Volcanic Zone, Iceland. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 6.
- SIONNEAU, T., V. BOUT-ROUMAZEILLES, P. E. BISCAYE, B. VAN VLIET-LANOE et A. BORY, **2008**. Clay mineral distributions in and around the Mississippi River watershed and Northern Gulf of Mexico: sources and transport patterns. *Quaternary Science Reviews*, 27, 1740-1751.
- SMITH, K. L., A. R. MILNES et R. A. EGGLETON, **1987**. Weathering of basalt: formation of iddingsite. *Clays and Clay Minerals*, 35, 418-428.
- SMITH, P. H., L. K. TAMPPARI, R. E. ARVIDSON, D. BASS, D. BLANEY, W. V. BOYNTON, A. CARSWELL, D. C. CATLING, B. C. CLARK, T. DUCK, E. DEJONG, D. FISHER, W. GOETZ, H. P. GUNNLAUGSSON, M. H. HECHT, V. HIPKIN, J. HOFFMAN, S. F. HVIID, H. U. KELLER, S. P. KOUNAVES, C. F. LANGE, M. T. LEMMON, M. B. MADSEN, W. J. MARKIEWICZ, J. MARSHALL, C. P. MCKAY, M. T. MELLON, D. W. MING, R. V. MORRIS, W. T. PIKE, N. RENNO, U. STAUFER, C. STOKER, P. TAYLOR, J. A. WHITEWAY et A. P. ZENT, **2009**. H₂O at the Phoenix Landing Site. *Science*, 325, 58-61.
- SQUYRES, S. W., **1978**. Martian fretted terrain: Flow of erosional debris. *Icarus*, 34, 600-613.
- SQUYRES, S. W., R. E. ARVIDSON, J. F. BELL, J. BRUCKNER, N. A. CABROL, W. CALVIN, M. H. CARR, P. R. CHRISTENSEN, B. C. CLARK, L. CRUMPLER, D. J. DES MARAIS, C. D'USTON, T. ECONOMOU, J. FARMER, W. FARRAND, W. FOLKNER, M. GOLOMBEK, S. GOREVAN, J. A. GRANT, R. GREELEY, J. GROTZINGER, L. HASKIN, K. E. HERKENHOFF, S. HVIID, J. JOHNSON, G. KLINGELHOFER, A. KNOLL, G. LANDIS, M. LEMMON, R. LI, M. B. MADSEN, M. C. MALIN, S. M. MCLENNAN, H. Y. MCSWEEN, D. W. MING, J. MOERSCH, R. V. MORRIS, T. PARKER, J. W. RICE, L. RICHTER, R. RIEDER, M. SIMS, M. SMITH, P. SMITH, L. A. SODERBLUM, R. SULLIVAN, H. WANKE, T. WADOWIAK, M. WOLFF et A. YEN, **2004a**. The Spirit rover's Athena science investigation at Gusev crater, Mars. *Science*, 305, 794-799.
- SQUYRES, S. W., J. P. GROTZINGER, R. E. ARVIDSON, J. F. BELL, W. CALVIN, P. R. CHRISTENSEN, B. C. CLARK, J. A. CRISP, W. H. FARRAND, K. E. HERKENHOFF, J. R. JOHNSON, G. KLINGELHOFER, A. H. KNOLL, S. M. MCLENNAN, H. Y. MCSWEEN, R. V.

- MORRIS, J. W. RICE, R. RIEDER et L. A. SODERBLUM, **2004b**. In situ evidence for an ancient aqueous environment at Meridiani Planum, Mars. *Science*, *306*, 1709-1714.
- SQUYRES, S. W., O. AHARONSON, B. C. CLARK, B. A. COHEN, L. CRUMPLER, P. A. DE SOUZA, W. H. FARRAND, R. GELLERT, J. GRANT, J. P. GROTZINGER, A. F. C. HALDEMANN, J. R. JOHNSON, G. KLINGELHOFER, K. W. LEWIS, R. LI, T. MCCOY, A. S. MCEWEN, H. Y. MCSWEEN, D. W. MING, J. M. MOORE, R. V. MORRIS, T. J. PARKER, J. W. RICE, S. RUFF, M. SCHMIDT, C. SCHRODER, L. A. SODERBLUM et A. YEN, **2007**. Pyroclastic activity at Home Plate in Gusev Crater, Mars. *Science*, *316*, 738-742.
- SQUYRES, S. W., A. H. KNOLL, R. E. ARVIDSON, J. W. ASHLEY, J. F. BELL, W. M. CALVIN, P. R. CHRISTENSEN, B. C. CLARK, B. A. COHEN, P. A. DE SOUZA, L. EDGAR, W. H. FARRAND, I. FLEISCHER, R. GELLERT, M. P. GOLOMBEK, J. GRANT, J. GROTZINGER, A. HAYES, K. E. HERKENHOFF, J. R. JOHNSON, B. JOLLIFF, G. KLINGELHÖFER, A. KNUDSON, R. LI, T. J. MCCOY, S. M. MCLENNAN, D. W. MING, D. W. MITTFELDLT, R. V. MORRIS, J. W. RICE, C. SCHRÖDER, R. J. SULLIVAN, A. YEN et R. A. YINGST, **2009**. Exploration of Victoria Crater by the Mars Rover Opportunity. *Science*, *324*, 1058-1061.
- STEFANSSON, A. et S. R. GISLASON, **2001**. Chemical weathering of basalts, Southwest Iceland: Effect of rock crystallinity and secondary minerals on chemical fluxes to the ocean. *American Journal of Science*, *301*, 513-556.
- STEWART, S. T. et F. NIMMO, **2002**. Surface runoff features on Mars: Testing the carbon dioxide formation hypothesis. *Journal of Geophysical Research*, *107*, 5069.
- SUNSHINE, J. M., C. M. PIETERS et S. F. PRATT, **1990**. Deconvolution of mineral absorption bands - An improved approach. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, *95*, 6955-6966.
- SUNSHINE, J. M. et C. M. PIETERS, **1993**. Estimating modal abundances from the spectra of natural and laboratory pyroxene mixtures using the modified Gaussian model. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *98*, 9075-9087.
- SZYNKIEWICZ, A., M. MODELSKA, S. BUCZYNSKI, D. BORROK et L. PRATT, **2010**. Sulfide weathering in the Werenskioldbreen, Spitsbergen: a polar terrestrial analogue for gypsum deposition in the North Polar Region of Mars. *AGU Fall Meeting*, abstract #P13B-1382.

T

- TANAKA, K. L., **1986**. The stratigraphy of Mars. *Journal of Geophysical Research*, *91*, E139-E158.
- TANAKA, K. L. et D. H. SCOTT, **1987**. Geologic map of the polar regions of Mars. *U.S. Geological Survey Miscellaneous Investigations Series*, Carte I-1802-C.
- TANAKA, K. L., D. H. SCOTT et R. GREELEY, **1992**. Global stratigraphy. Dans : Kieffer, H. H., Jakosky, B. M., Snyder, C. W. et Matthews, M. S. (éd.), *Mars*. Tucson : The University of Arizona Press.
- TANAKA, K. L., J. A. J. SKINNER et T. M. HARE, **2005**. Geologic map of the northern plains of Mars. *U.S. Geological Survey Scientific Investigations*, Carte 2888.
- TARDY, Y., **1993**. *Pétrologie des latérites et des sols tropicaux*. Paris : Masson, 459 p.

- TOSCA, N. J., S. M. MCLENNAN, D. H. LINDSLEY et M. A. A. SCHOONEN, **2004**. Acid-sulfate weathering of synthetic Martian basalt: The acid fog model revisited. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 109.
- TOSCA, N. J., R. E. MILLIKEN et F. M. MICHEL, **2008**. Smectite formation on early Mars: experimental constraints. *Martian Phyllosilicates: Records of Aqueous Processes*, abstract #7030.
- TRÉGUIER, E., C. D'USTON, P. C. PINET, G. BERGER, M. J. TOPLIS, T. J. MCCOY, R. GELLERT et J. BRUCKER, **2008**. Overview of Mars surface geochemical diversity through Alpha Particle X-Ray Spectrometer data multidimensional analysis: First attempt at modeling rock alteration. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 113, E12S34.
- TREIMAN, A. H., **1986**. The parental magma of the Nakhla achondrite: Ultrabasic volcanism on the shergottite parent body. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1061-1070.
- TRESCASES, J. J., **1986**. Nickeliferous laterites: a review on the contributions of the last ten years. *Memoirs of the Geological Survey of India*, 120, 51-62.

U-V

- UEDA, A., K. KATO, T. OHSUMI, T. YAJIMA, H. ITO, H. KAIEDA, R. METCALFE et H. TAKASE, **2005**. Experimental studies of CO₂-rock interaction at elevated temperatures under hydrothermal conditions. *Geochemical Journal*, 39, 417-425.
- VAN DE GRAAFF, W. J. E., R. W. A. CROWE, J. A. BUNTING et M. J. JACKSON, **1977**. Relict early Cainozoic drainages in arid Western Australia. *Zeitschrift für Geomorphologie*, 21, 379-400.
- VAN DER LEE, J., **1998**. Thermodynamic and mathematical concepts of CHESSE. École des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
- VAN DER LEE, J. et L. DE WINDT, **2002**. CHESSE tutorial and cookbook. Updated for version 3.0. École des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
- VELBEL, M. A., **1993**. Constancy of silicate-mineral weathering-rate ratios between natural and experimental weathering: implications for hydrologic control of differences in absolute rates. *Chemical Geology*, 105, 89-99.
- VICKERY, A. M. et H. J. MELOSH, **1987**. The large crater origin of SNC meteorites. *Science*, 237, 738-743.

W

- WALKER, J. C. G., P. B. HAYS et J. F. KASTING, **1981**. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research*, 86, 9776-9782.
- WANG, A., R. L. KOROTEV, B. L. JOLLIFF, L. A. HASKIN, L. CRUMPLER, W. H. FARRAND, K. E. HERKENHOFF, P. DE SOUZA, A. G. KUSACK, J. A. HUROWITZ et N. J. TOSCA, **2006**. Evidence of phyllosilicates in Woolly Patch, an altered rock encountered at West Spur, Columbia Hills, by the Spirit rover in Gusev crater, Mars. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 111.
- WANKE, H., J. BRUCKNER, G. DREIBUS, R. RIEDER et I. RYABCHIKOV, **2001**. Chemical composition of rocks and soils at the Pathfinder site. *Space Science Reviews*, 96, 317-330.

- WEISS, B. P., H. VALI, F. J. BAUDENBACHER, J. L. KIRSCHVINK, S. T. STEWART et D. L. SHUSTER, **2002**. Records of an ancient Martian magnetic field in ALH84001. *Earth and Planetary Science Letters*, *201*, 449-463.
- WENDT, L., C. GROSS, T. KNEISSL, M. SOWE, J. P. COMBE, L. LE DEIT, P. C. MCGUIRE et G. NEUKUM, **2010**. Sulfates and iron oxides in Ophir Chasma, Mars. *Lunar and Planetary Science Conference XLI*, abstract #1699.
- WHITE, A. F. et S. L. BRANTLEY, **2003**. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, *202*, 479-506.
- WHITNEY, D. L. et B. W. EVANS, **2010**. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, *95*, 185-187.
- WILDMAN, W. E., L. D. WHITTIG et M. L. JACKSON, **1971**. Serpentine stability in relation to formation of iron-rich montmorillonite in some California soils. *American Mineralogist*, *56*, 587-&.
- WILSON, M. J., **2004**. Weathering of the primary rock-forming minerals: processes, products and rates. *Clay Minerals*, *39*, 233-266.
- WISEMAN, S. M., J. L. GRIFFES, R. E. ARVIDSON, S. MURCHIE, F. POULET, A. T. KNUDSON, F. P. SEELOS et N. TOSCA, **2007**. New analyses of MRO CRISM, HiRISE, and CTX data over layered sedimentary deposits in Meridiani. *Seventh International Conference on Mars*, abstract #3111.
- WISEMAN, S. M., R. E. ARVIDSON, R. V. MORRIS, F. POULET, J. C. ANDREWS-HANNA, J. L. BISHOP, S. L. MURCHIE, F. P. SEELOS, D. DES MARAIS et J. L. GRIFFES, **2010**. Spectral and stratigraphic mapping of hydrated sulfate and phyllosilicate-bearing deposits in northern Sinus Meridiani, Mars. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *115*.
- WITASSE, O. et M. ALLEN, **2011**. The ESA/NASA ExoMars Trace Gas Orbiter. *EPSC-DPS Joint Meeting*, abstract #109.
- WOGELIUS, R. A. et J. V. WALTHER, **1992**. Olivine dissolution kinetics at near-surface conditions. *Chemical Geology*, *97*, 101-112.
- WOLFF-BOENISCH, D., S. R. GISLASON et E. H. OELKERS, **2006**. The effect of crystallinity on dissolution rates and CO₂ consumption capacity of silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *70*, 858-870.
- WRAY, J. J., E. Z. N. DOBREA, R. E. ARVIDSON, S. M. WISEMAN, S. W. SQUYRES, A. S. MCEWEN, J. F. MUSTARD et S. L. MURCHIE, **2009a**. Phyllosilicates and sulfates at Endeavour Crater, Meridiani Planum, Mars. *Geophysical Research Letters*, *36*.
- WRAY, J. J., S. L. MURCHIE, S. W. SQUYRES, F. P. SEELOS et L. L. TORNABENE, **2009b**. Diverse aqueous environments on ancient Mars revealed in the southern highlands. *Geology*, *37*, 1043-1046.
- WRAY, J. J., S. W. SQUYRES, L. H. ROACH, J. L. BISHOP, J. F. MUSTARD et E. Z. N. DOBREA, **2010**. Identification of the Ca-sulfate bassanite in Mawrth Vallis, Mars. *Icarus*, *209*, 416-421.
- WRAY, J. J., S. L. MURCHIE, B. L. EHLMANN, R. E. MILLIKEN, K. D. SEELOS, E. Z. NOE DOBREA, J. F. MUSTARD et S. W. SQUYRES, **2011**. Evidence for regional deeply buried carbonate-bearing rocks on Mars. *Lunar and Planetary Science Conference XLII*, abstract #2635.

- WU, J. C. S., J. D. SHEEN, S. Y. CHEN et Y. C. FAN, **2001**. Feasibility of CO₂ fixation via artificial rock weathering. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *40*, 3902-3905.
- WYATT, M. B. et H. Y. MCSWEEN, **2002**. Spectral evidence for weathered basalt as an alternative to andesite in the northern lowlands of Mars. *Nature*, *417*, 263-266.

X-Y-Z

- YEN, A. S., S. S. KIM, M. H. HECHT, M. S. FRANT et B. MURRAY, **2000**. Evidence that the reactivity of the martian soil is due to superoxide ions. *Science*, *289*, 1909-1912.
- YONGUE-FOUATEU, R., M. YEMEFACK, A. S. L. WOUATONG, P. D. NDJIGUI et P. BILONG, **2009**. Contrasted mineralogical composition of the laterite cover on serpentinites of Nkamouna-Kongo, southeast Cameroon. *Clay Minerals*, *44*, 221-237.
- YUAN, J. C. et A. M. SHILLER, **2000**. The variation of hydrogen peroxide in rainwater over the South and Central Atlantic Ocean. *Atmospheric Environment*, *34*, 3973-3980.
- ZENT, A. P., **1998**. On the thickness of the oxidized layer of the Martian regolith. *Journal of Geophysical Research-Planets*, *103*, 31491-31498.
- ZHANG, P.-C., H. L. ANDERSON, J. W. KELLY, J. L. KRUMHANSL, et H. W. PAPENGUTH, **2000**. Kinetics and mechanisms of formation of magnesite from hydromagnesite in brine. *Technical Report SAN099-1946J, Sandia National Laboratories, Albuquerque, USA*.
- ZOLOTOV, M. Y. et E. L. SHOCK, **2005**. Formation of jarosite-bearing deposits through aqueous oxidation of pyrite at Meridiani Planum, Mars. *Geophysical Research Letters*, *32*, L21203.

Caractérisation des processus d'altération à la surface de Mars primitive par approche expérimentale et télédétection

L'enregistrement géologique de Mars a préservé des minéraux indicateurs d'une altération par l'eau liquide active durant plusieurs centaines de millions d'années après la formation de la planète. La reconstitution de ces processus anciens est un enjeu majeur de la planétologie, l'évolution de la Terre primitive étant inaccessible aujourd'hui en raison du renouvellement de la croûte terrestre par la tectonique des plaques, le volcanisme et l'érosion. Cette thèse apporte plusieurs contributions à la compréhension des processus d'altération sur Mars primitive à travers des expériences d'altération sous dioxyde de carbone et l'analyse de données orbitales de spectrométrie visible et proche-infrarouge. Les résultats conduisent à un modèle de formation des sulfates martiens par l'altération combinée de silicates et de sulfures de fer, qui se révèle cohérent avec l'extension spatiale et temporelle limitée des sulfates. De manière concordante, l'étude des minéraux secondaires de la dépression d'Isenius Cavus illustre que l'altération acide à l'origine des sulfates n'a pas concerné l'ensemble de la planète. Une seconde étude orbitale focalisée sur le plateau de Nili Fossae démontre qu'au moins une partie des argiles martiennes résulte de l'altération météorique. Cette conclusion est appuyée par une expérience d'altération de l'olivine en conditions martiennes simulées confirmant que les minéraux observés dans Nili Fossae et d'autres régions martiennes sont compatibles avec une altération sous une atmosphère de dioxyde de carbone plus dense qu'aujourd'hui, assurant la stabilité de l'eau liquide à la surface de la planète.

Mots-clés : Mars, altération, expérimentation, sulfates, argiles.

Characterization of weathering processes on the surface of early Mars by experimental approach and remote sensing

The geologic record of Mars has preserved some minerals indicating that aqueous alteration occurred during several hundreds of million years after the formation of the planet. The reconstruction of these ancient processes is a major stake of planetary sciences, since the evolution of early Earth is now inaccessible due to the recycling of the terrestrial crust by plate tectonics, volcanism and erosion. This thesis brings several contributions to the understanding of alteration processes on early Mars through alteration experiments under carbon dioxide and through the analysis of visible-and-near-infrared data acquired from orbit. The results lead to a model involving the combined alteration of silicates and iron sulfides to explain the formation of the Martian sulfates, which proved consistent with the limited spatial and temporal extension of sulfates. Consistently, the study of secondary minerals in the Isenius Cavus depression illustrates that the acidic alteration from which sulfates derive has not affected the entire planet. A second orbital study focused on the western plateau of Nili Fossae shows that at least part of Martian clays has derived from weathering. This conclusion is supported by an experimental alteration of olivine in simulated Martian conditions confirming that the minerals observed in Nili Fossae and other regions of Mars are compatible with an alteration under a carbon dioxide atmosphere denser than today, which would have ensured the stability of liquid water on the surface of the planet.

Keywords: Mars, alteration, experimentation, sulfates, clays.