THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

En vue de l'obtention du grade de Docteur de L'Université de Lyon délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 Es Sciences de la Terre, spécialité Planétologie

Laboratoire de Géologie de Lyon : Terre, Planètes, Environnement

École Doctorale Physique et Astrophysique de Lyon

soutenue publiquement le 5 Janvier 2016

par M. BULTEL Benjamin

Serpentinisation et carbonatation de la croûte Martienne

Directeur de thèse : Mme Cathy Quantin-Nataf, Directrice de thèse, Université Lyon 1

Mme Muriel Andréani, Co-encadrante, Université Lyon 1

JURY :

Présidente : Mme Isabelle Daniel, Université Lyon 1

Rapporteur : M. Pierre Beck, IPAG

Rapporteur : M. Patrick Pinet, IRAP, Université Paul Sabatier Toulouse

Examinateur : M. Nicolas Mangold, LPGN

Examinateur : M. Frieder Klein, WHOI

Remerciements

Il n'est pas très simple de commencer cette partie de la thèse qui semble être la plus lue par les lecteurs. Je base cette affirmation sur ce que les gens peuvent dire mais aussi sur mon expérience personnelle alors promis lectrices-eurs, je vais m'appliquer.

Cette partie est généralement constituée d'une liste de phrases plus ou moins nombreuses commençant toutes par « merci » et ce n'est que trop classique que de faire de même et j'ajouterai que ce n'est pas très beau non plus. J'ai passé un peu de temps à chercher une touche originale mais il semble que tout a déjà été fait et que je ne fasse que « réinventer la roue » comme le dit si bien un de mes ex-professeurs préféré. Remarquez que je dis cela sans intention de fayotage aucune, la preuve : je ne donnerai pas son nom. Juste des indices, il fait de l'aïkido, est passionné par les cristaux de glace et la première leçon qu'il vous apprend en programmation, c'est de partir d'un papier et d'un crayon avant de toucher au clavier (et il a raison).

Vous remarquerez une première chose, je diverge très rapidement. C'est que j'écris ces remerciements dans un train (oui c'est inutile mais j'avais envie de la dire) avec l'absence totale d'intention de relire ces lignes un autre jour. Pourquoi ? Parce qu'elles seront trop lourdes de nostalgie c'est certain.

J'aurai donc pu décider de vous donner une suite de nombre marquant mais des nombres, vous allez en voir plein dans la suite et je ne voudrai pas assommer ceux qui n'aiment pas ça. J'aurai aussi pu vous raconter comment je suis arrivé à en étudier la serpentine, les carbonates et Mars. Vous parler des conditions dans lesquelles cela s'est fait et inexorablement, arriver à nommer tous les gens ayant croisés mon chemin et tous ceux qui m'ont accompagné (ou devrais-je dire supporter dans tous les sens du terme, et oui « supporter » au sens de « porter par les bras » également). Mais Cathy le sait très bien, ce serait impossible pour moi d'écrire un si beau récit. Donc je vais improviser.

Cette thèse n'aurait pas était possible sans celle qui me l'a proposé au départ. Celle qui a souffert de relire ce j'ai pu écrire pendant 4 ans : 1 compte rendu de stage, une dizaine de résumés pour les conférences, je ne sais combien de poster, les diapos d'au moins 7 *talk*, plusieurs version de 4 articles, ce manuscrit et certainement les diapos de la soutenance si elle n'en a pas eu assez. Mais ce n'est pas que pour cela que je te dois un immense merci Cathy. C'est surtout pour avoir était la plus cool des directrices de thèse que je connaisse, la plus cool des chefs qu'on pourrait imaginer avoir. Cela peut paraître excessif mais qui d'autre aurait pu accepter un doctorant comme moi qui n'a aucun talent pour écrire et est surement aussi mauvais quand il s'agit de communication alors que ce sont des aspects aussi importants du boulot ? Pourtant, je pense que notre duo a bien fonctionné. On s'est bien adapté l'un à l'autre. Je n'avais pas souvent besoin de faire appel à toi pour avancer mais lorsque j'étais bloqué, tu étais disponibles et d'une efficacité redoutable pour m'épauler. Tu as aussi accepté et tu m'as même poussé vers des tas de conférences qui sont autant d'opportunité à la fois pour la recherche, c'est vrai, mais aussi pour ma vie personnelle. Je n'oublierai pas que sans toi, je n'aurai pas participé aux rencontres exobiologiques pour doctorants par exemple. Et cette opportunité-là m'a tellement apporté professionnellement et personnellement justement. Tu m'as fait une place au soleil en m'accueillant dans ton équipe et en me faisant rentrer véritablement dans le monde de la recherche. Tu m'as proposé un sujet en me laissant une énorme liberté pour les détails, tu m'as permis de réalisé des rêves de gamins et pour ça je ne te remercierai jamais assez. Le petit garçon que j'étais et qui, je dois l'avouer, reste encore

bien présent dans ma tête te remercie et te fais un cœur avec les doigts gros comme

ça.

Passons à une autre partie de mes années de thèses. Toi lectrice-eur, tu dois avoir vue que cette thèse est également dirigé par Muriel Andréani et il faut expliquer ce qu'elle apporté à cette thèse pour comprendre la hauteur du merci que je lui dois. Muriel, tu as émise un jour cette idée qui est passé parfois pour folle que Mars, ce n'est pas que du basalte, que ça devais bien avoir une certaine ressemblance avec des komatiites et pourquoi pas comporter de la serpentine. Et c'est vrai que toute cette thèse part un peu de là. Même si cette idée m'a valu une mauvaise note en M2 (enfin surtout parce que je l'ai mal présentée), elle m'avait conquise et je suis content de la redire maintenant que la communauté est enfin prête à l'entendre. C'est toi aussi qui m'a permis de partir travailler à WoodsHole et c'est une expérience trop courte et néanmoins intense qui nous a beaucoup marqué moi et ma thèse et pour tout ça je te remercie. Durant ces années qui ont été chargées en émotion pour toi avec l'agrandissement de ta famille tu as réussi à trouver le temps nécessaire à cette thèse, et même si il était court il a été déterminant. Alors merci infiniment.

So, I guess the next in the list is Frieder Klein. Without you I would have so much less to say in this manuscript. You took the time to make me discover this weird world of the geochemical modelling. I arrived with a thousand of crazy ideas but you help me to organize this part of my work and it gives me today so much possibility. Thank you also to have welcomed me to your lab it was few fun weeks.

Si vous avez bien lue la couverture, vous avez vu que la thèse a été effectuée au laboratoire de géologie de Lyon qui porte le doux nom de LGL-TPE (oui le « doux » est ironique mais passons).

Je n'ai certainement pas assez de temps de trajet dans ce train pour remercier tout le monde alors je vais m'en tenir aux meilleurs. Les autres, je vous aime bien aussi mais dites-vous que ma mémoire est déjà défaillante et je crois que je serais excusé. Je dois beaucoup à ceux qui m'ont accueilli lorsque je suis arrivé à Lyon en stage de M2. Je n'oublierai pas ces bons moments passés ensembles. Ces *movies night* nanardesques, ces soirées matchs, ces pots de thèse de folies et autres occasions que l'on avait de se réunir autour d'un verre et de quelques autres verres après le premier très souvent. Merci donc à tous les thésards, postdocs et permanent pour la bonne ambiance.

Merci particulier pour les membres de l'équipe eMars : Loïc Lozac'h parce que tu t'es presque jamais moqué de moi pour mes questions stupides ; Anouck Ody, Damien Loizeau, Jennifer Fernando, Patrick Thollot et Harold Clénet parce que j'ai toujours pu venir vous déranger pour mes questions sur Mars et si je connais bien la planète aujourd'hui c'est aussi grâce à vous.

Je vais faire quand même un paragraphe personnalisé pour quelques membres du labo. Alors merci à Léa Bello de m'avoir plusieurs fois accueillit chez toi tard le soir après quelques soirées arrosés quand j'avais la flemme de marcher 45 minutes pour rentrer. Merci de m'avoir fait découvrir le meilleur burger de Lyon au Cosy Corner et d'avoir eu ces moments de folies quand je passais dans votre bureau. Merci à Loraine pour tes découvertes musicales et pour les 2 fois où tu es restée au moins 10 minutes pour boire un verre dans un bar ;). Alice Adenis, toi aussi tu m'as parfois hébergé après d'inoubliable movies nights et t'as supporté mes débats alcoolisés sur tous les sujets possibles et tu me faisais sourire tous les jours en me chantant *nanananinanianananananaaaaaaa* et c'était jamais la même chanson. Nos

pauses café vont me manquer. Merci à Ched pour nos discussions sur le bon vieux HIP HOP. Merci aussi à Guilhem, Claire et tous les autres que j'oublie encore pour ces moments de délire partagé.

Je me dois de faire une place toute particulière à certains qui ne sont plus officiellement membre du laboratoire mais que l'on ne peut pas oublier. Bertrand, sans toi, mes deux premières années de thèses auraient été bien ternes et j'aurai moins souvent suivi le TOP 14 ou l'actu insolite de « *la Dépêche du Midi* ». Je sais que je peux résumer mon merci à un
UUUU

d’infantilisation de notre société, je me devais de vous prévenir. Ce qui me fait penser que ce manuscrit n’est pas toujours agréable à lire malgré les innombrables relectures de personnes plus douées que moi, alors encore merci de le lire et bon courage. Assez de parlottes inutiles, branchez vos enceintes, lancez la playlist et réjouissez jusqu’aux oreilles de vos voisins. Attachez vos ceintures, on part pour la quatrième pierre en partant du Soleil.

Avant-Propos

Cette thèse est le fruit d'une longue réflexion. C'est un puzzle. C'est un débroussaillage. C'est une course, une aventure, un marathon, un envol. C'est tellement de chose. C'est tellement complexe qu'un avant-propos se trouve nécessaire. Une explication de texte est indispensable pour qui rentrera bientôt dans mon cerveau via la lecture de ce manuscrit.

Cette thèse commence par une liste de musique. Une liste qui peut paraître accessoire. Un accessoire indispensable à la compréhension globale. Cette liste est un itinéraire. Elle commence par une chanson de Jimi Hendrix. Un titre un peu modifié. Jimi Hendrix était un pionnier du rock psychédélique expérimental. Cette musique, les paroles qui l'accompagnent sont énigmatiques. Quelques caractéristiques la Terre sont énoncées par un explorateur spatial : planète bleu et verte avec des montagnes, etc. Imaginez donc que Jimi aurait survécu à sa folie et ait vécu jusqu'à aujourd'hui. N'aurait-il pas pu écrire une suite ? Nommée *« Fourth stone from the sun »*, cette suite nous aurait certainement décrit Mars comme étant une planète rouge, écorchée par Valles Marineris, marquée par les cratères, façonnée par le vent, etc. La musique de Jimi Hendrix me permet d'avoir en tête cette image magnifique de la Terre vue de l'espace. Imaginée cette hypothétique suite permet de visualiser la planète Mars de la même manière.

Lorsqu'on entraperçoit Mars, il semble clair que la planète est morte. Comme l'on affichés en une des journaux dans les années 60 après les premiers résultats de Mariner 4. *« Red planet is dead ! »*. Comme dirait Gorillaz : *« Every planet we reach is dead »*. Un constat amer mais réaliste pour qui n'est pas géologue. Cette thèse étant écrite par un géologue, la planète sera décrite comme vivante. Pourtant, il convient de garder à l'esprit que peu de choses se produisent sur Mars. La vie, si elle est apparue, ne semble pas avoir eu l'influence qu'elle a sur Terre. Les météorites, les volcans, l'eau (sous toutes ses formes), le vent et d'autres éléments ont laissaient des traces mais en dehors de cela, la planète semble morte.

La description de la planète qui suit est accompagnée d'une chanson d'IAM. *« De planète Mars ».* Même si ces derniers pensent plutôt à Marseille, ils décrivent un monde à part. Un monde extraterrestre. Un monde tellement différent qu'ils le comparent à Mars. Ce choix de musique est un paradoxe parce qu'il en expose un : celui de l'eau liquide sur Mars. La chanson présente un monde extraterrestre pourtant quotidien. Un monde que nous connaissons tous. Le choix m'est alors apparu tellement clair et pourtant tellement inattendu. Un paradoxe.

La suite m'ait apparu comme logique. Elle est même évidente. Il y a de l'eau sur Mars. On se pose donc la question : y a-t-il de la vie sur Mars ? Ceux qui connaissent ce morceau se sont certainement déjà demandé ce que Mars venait faire ici ? Je ne me suis jamais véritablement posé la question. Encore une fois la réponse me paraît tellement évidente. David Bowie décrit un monde de folie. Un monde qui ferait désespérer les plus optimistes. Il en vient donc à espérer que la vie existe sur Mars. Il se pose la question. Il n'attend pas de réponse. Il espère qu'un jour quelqu'un lui dise. « Oui, il y a de la vie sur Mars. Tout n'est pas

sombre, chaos et tristesse ». Je ne connaissais pas encore ces paroles quand j'étais enfant, je ne les comprenais pas quand je les ai découvert mais je les ai en moi depuis toujours. Depuis aussi longtemps que je me souvienne je rêve d'une vie qui vient d'ailleurs. Lorsque l'on me demandait ce que je voulais faire plus tard je disais toujours exobiologiste et quand je ne connaissais pas ce mot, je le décrivais. Cette question me guide encore aujourd'hui. Je n'ai toujours pas la réponse. Elle n'est pas donnée à la fin de la thèse. Mais je me la suis posé encore plus que jamais, à des niveaux jamais atteins avant. J'ai tenté de démêler les histoires. J'ai tenté de reconstituer l'histoire : cette thèse est un envol, un débroussaillage, un puzzle.

Lorsque l'on se pose des questions sur un corps, on part l'explorer. On y envoit des engins. Les engins vivent des aventures. Des aventures incroyables. *« Spaceship flip »* paraît tout indiquée pour accompagner l'histoire de cette exploration robotisée. Une exploration pleine de rebondissements et forte heureusement pleine de réussite : Champagne, champagne…

La liste de musique s'arrête là. Elle aurait pu continuer jusqu'à la fin du manuscrit mais il semble que parler de musique n'est pas forcément très sérieux. Or, cette thèse est sérieuse. J'ai donc limité la liste à la partie de la thèse où l'on se fait le plus plaisir.

J'espère que cette idée farfelue ne choquera pas. J'espère qu'elle ne sera pas supprimée par le jury qui y trouvera l'intérêt que moi je lui porte. L'avant-propos la justifie pleinement et prouve par a+b qu'elle est un accessoire qui ajoute une valeur à la thèse et n'enlève aucune crédibilité au travail qu'elle contient. Je souhaite à tout lecteur un bon moment en espérant que chacune et chacun gardera en tête cet extrait de *« Life on Mars »*.

"…And she's hooked to the silver screen
But the film is a saddening bore
For she's lived it ten times or more
She could spit in the eyes of fools
As they ask her to focus on…"

Life on Mars? David Bowie

Introduction 2

Chapitre I Géologie de Mars, généralités et hydrothermalisme primitif ……..6

1. Généralités sur la planète Mars 7

1.1. L'exploration Martienne 7

1.1.1. Mars vue depuis la Terre, *« Fourth stone from the sun »* 7

1.1.2. Les première missions Mariner : *« Red planet is Dead !, Every planet we reach is dead - Gorillaz »* 10

1.1.3. Premières images de traces passées de l'eau liquide de *« la planète Mars – I AM »* 11

1.1.4. Les missions exobiologiques Viking : *« Life on Mars ? – David Bowie»* 14

1.1.5. La préparation de l'exploration via les observations télescopiques spatiales 15

1.1.6. L'exploration contemporaine de Mars *« Spaceship flip – Champagne Champagne »* 16

L'exploration orbitale contemporaine : 16

De Pathfinder à Curiosity, des géologues sur Mars (Figure 20) : 24

L'apport des météorites martiennes : 28

1.2. Principales caractéristiques de la planète Mars 29

1.2.1. Structure et activité interne 30

1.2.2. L'atmosphère et les conditions actuelles en surface et leurs conséquences pour l'eau 32

2. La géologie martienne 34

3. La serpentinisation et la carbonatation martienne : état de l'art 42

3.1. Les détections de carbonates 43

3.1.1. Dans la poussière : 43

3.1.2. Dans le pergélisol : 43

3.1.3. Dans un affleurement crustal : 43

3.1.4. Dans les météorites : 44

3.2. Les détections de serpentine 44

3.2.1. Par des mesures orbitales : 44

3.2.2. Dans les météorites : 45

3.3. Apport de l'étude de la carbonatation et de la serpentinisation pour la compréhension de l'histoire géologique de Mars 45

3.3.1. La serpentinisation 45

3.3.2. La carbonatation 47

3.4. La serpentinisation et la carbonatation sur Terre 48

3.4.1. Les sites marins 48

Site de roche ultramafique et de hautes températures : l'exemple de Rainbow 48

Site de roche ultramafique de basses température : l'exemple de Lost City 48

Site de roche basaltique et de moyennes températures : les exemples de Lucky Strike et de Menez Gwen 48
3.4.2. Les sites continentaux du Bouclier Précambrien 48
3.4.3. Les sources thermales continentales 49
3.5. Intérêt exobiologique de la carbonatation et de la serpentinisation 49
3.5.1. L'énergie 49
3.5.2. La matière organique 50
3.5.3. L'eau et les nutriments : 50
4. Problématiques et approches 50
Chapitre II Données et méthodes pour l'analyse de la surface de Mars 54
1. La spectroscopie de réflectance. 55
1.1. Le rayonnement électromagnétique 55
1.2. Spectroscopie de réflectance 55
1.2.1. Source de lumière et émissivité 56
1.2.2. L'interaction entre le rayonnement et la matière 57
La réflexion 58
La diffraction 58
La transmission 58
L'absorption 58
1.3. Les processus électronique et vibrationnel 58
1.4. Les processus vibrationnels des liaisons OH et CO. 62
1.4.1. Les vibrations de la molécule d'eau isolée : 63
1.4.2. Les vibrations des liaisons métal-OH : 63
1.4.3. Les vibrations des liaisons métal-CO : 63
1.5. Mesure de l'interaction rayonnement-matière 63
1.6. Géométrie d'observation 64
1.7. La spectro-imagerie par télédétection 65
1.7.1. Le principe 65
1.7.2. La complexité l'interprétation du signal enregistré par spectro-imagerie 66
Atmosphère & Aérosols 67
La poussière 68
La rugosité de la surface 69
La granulométrie (Figure 47) 69
Les mélanges spatiaux et intimes 70
Couverture de la surface martienne 71
Transition lumière réfléchie et énergie émise dans le thermique 73

Le « striping » ou lignage 74
Bruit instrumentale de CRISM 75
Bilan des biais affectant un spectre CRISM 76
Calcul du S/B 76
2. Datation des surfaces planétaires 80
3. Contexte des détections à partir de la combinaison de données orbitales 84
3.1. Les données altimétriques MOLA : Mars Orbiter Laser Altimeter 84
3.2. Les données d'imagerie CTX : ConteXT Camera 84
3.3. Les données d'imagerie HiRISE : High Resolution Imaging Science Experiment 85
3.4. TES : Thermal Emission Spectrometer 85
3.5. OMEGA : Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité. 86
3.6. THEMIS : THermal Emission Imaging System 86
3.7. CRISM : Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars 87
3.7.1. Description de l'instrument 87
3.7.2. Types de données acquises par CRISM 87
4. Les données combinées dans le Système d'Information Géographique : 90
5. Outils d'analyse de donnée de spectro-imagerie 91
5.1. Divers méthodes de débruitage utilisés dans la communauté 91
5.2. CoTCAT : Complément pour *CRISM Analysis Toolkit :* 93
5.3. Outils d'analyses supplémentaires 95
5.3.1. Les différents ratios 95
Le ratio médian global 95
Le ratio médian par colonnes 96
Le ratio sélectif 96
5.3.2. Retrait de continuum 98
5.3.3. Outils pour mettre en évidence les tendances 98
5.3.4. Les critères spectraux 101
5.3.5. Tests d'efficacités 104
Test d'efficacité de CoTCAT et des ratios : 104
(i) Test de CoTCAT 104
(ii) Test à l'aide des critères spectraux: 108
(a) Sur des données synthétiques : 109
(b) Sur des données CRISM : 111
(c) Comparaison de deux images CRISM : 112
(iii) Test des critères spectraux : 115
(iv) Tests des outils de tendances 122

(a) Cube synthétique 122
(b) Cube CRISM 123
6. Conclusion 124
Chapitre III Les affleurements crustaux : détections de serpentine et de carbonates dans la croûte Martienne 128
1. Répartition globale des affleurements crustaux ciblés par des observations CRISM: 129
1.1. La sélection des données 129
1.2. Les critères des différentes classes minérales 133
1.3. Critères de confiance pour les détections de carbonates : 134
2. Description des détections par région 137
2.1. Entre les bassins d'impact d'Isidis et d'Hellas 137
2.1.1. Contexte de l'étude 137
2.1.2. Abstract 138
2.1.3. Introduction 138
2.1.4. Geological setting and crustal outcrops between Hellas and Isidis Basins 141
2.1.5. Data set 146
Imagery 146
Spectro-imagery 146
2.1.6. Methods 146
Estimation of the pre-impact elevation 146
Age determination of the investigated craters 147
CRISM data processing 148
(i) CRISM Analysis Toolkit 148
(ii) Spectral filtering 149
(iii) Ratioing method 149
(iv) Spectral mapping 149
Identification of phyllosilicates and carbonates with the 2.0 to 2.6 µm spectral domain, a synthesis 153
Level of confidence of the detections 155
(i) Carbonates 155
(ii) Serpentines 159
2.1.7. Results 161
Mineralogical detections 161
Localization of the detections (geography, age, depth) 170
(i) Geographic distribution 170
(ii) Temporal distribution 172

(iii) From a depth perspective: reconstruction of pre-impact cross-section 173
2.1.8. Discussion 175
Hydration of the Martian crust 176
Carbonation of the Martian crust 177
2.1.9. Conclusion and implication for Early Mars 177
2.1.10. References 178
2.1.11. Supplementary 187
2.1.12. References 188
2.1.13. Conclusion de l'étude de la croûte entre les bassins d'impact d'Isidis et d'Hellas . 188
2.2. La bordure du dôme de Tharsis 188
2.3. Coprates 197
2.3.1. Contexte de l'étude 197
2.3.2. Abstract 197
2.3.3. Introduction 197
2.3.4. Data and methodology 199
2.3.5. Results 200
Mineralogical detections 200
Geological context 203
2.3.6. Discussion 206
2.3.7. Conclusion: 207
2.3.8. Conclusion de l'étude sur Coprates Chasma 207
2.4. Nili Fossae 207
2.5. Libya Montes 214
2.6. Le système ULM, des carbonates dans les plaines d'argiles noachiennes ? 219
3. Carte globale 226
4. Discussion par rapport aux minéraux et associations minérales détectées 228
5. Conclusion 229
Chapitre IV Serpentinisation et carbonatation sur Mars vue par la modélisation géochimique…..243
1. La modélisation géochimique avec EQ3NR et EQ6. 244
1.1. EQ3NR 244
1.2. EQ6 245
2. Les paramètres 245
2.1. Le rapport eau/roche 246
2.2. Taux de réactivité relatif des réactants 246
2.3. La surface active des minéraux 247
2.4. Système ouvert ou fermé 247

2.5. Cinétique arbitraire et véritable cinétique 248
2.6. La présence d'un gaz 248
2.7. Les solutions solides 248
3. Hypothèses de travail sur les compositions de fluides et roches. 249
3.1. Les protolithes martiens sélectionnés 249
3.1.1. Les données *in situ* 249
3.1.2. Les données des météorites 249
3.1.3. Les données de télédétection 250
3.2. Les conditions de température, de pression et de rapport eau/roche modélisée 250
3.3. Les fluides impliqués dans la serpentinisation et la carbonatation 251
3.4. Hypothèses de modélisation : chauffage d'un fluide mis en contact avec une roche puis refroidissement du système. 251
4. Résultats 252
4.1. Les résultats obtenus pour un fluide d'eau pure 252
4.1.1. Serpentinization and carbonation on Mars: a geochemical modelling approach 252
Abstract: 252
1. Introduction 253
2. Geochemical path modelling: 254
(i) 2.1 The model 254
(ii) 2.2 Protolith 255
(iii) 2.3 Partial pressure of CO2 255
(iv) 2.4 Water to rock ratio 256
3. Results: 257
(i) 3.1 Olivine-rich basaltic rock: 257
(a) @400°C, pCO2=6mbar, W/R=1: 258
(b) @400°C, pCO2=6mbar, W/R=10: 258
(c) @400°C, pCO2=1bar, W/R=10: 259
(d) @200°C, pCO2=1 bar, W/R=10: 259
(ii) 3.2 Olivine-poor basaltic rock: 259
(a) @400°C, pCO2=6mbars, W/R=1: 260
(b) @400°C, pCO2=1bar, W/R=10: 260
(c) @200°C, pCO2=1 bar, W/R=10: 261
(iii) 3.3 Anorthositic rock: 261
(a) @400°C, pCO2=6mbars, W/R=1: 262
(b) @400°C, pCO2=1bar, W/R=10: 262
(c) @200°C, pCO2=1 bar, W/R=10: 263

4. Discussion 263
(i) 4.1 Serpentinization and Carbonation efficiency: 263
(ii) 4.2 Iron oxidation: 264
4. Conclusion 264
4.1.2. Conclusion de l'étude *« Serpentinization and carbonation on Mars: a geochemical modelling approach »* 265
4.1.3. Évolution du système pour le modèle « 200°C, pCO2=1bar, W/R=10, Ol-rich » 265
Évolution de l'aSiO_2 et de l'aCO_2 en fonction de la température : 266
Évolution du pH-Eh 269
Évolution de la composition du fluide 270
Évolution des compositions des solutions solides 271
4.1.4. Autres modèles avec de l'eau pure 271
@ 400°C, pCO_2=6mbars, W/R=10 : 273
@ 400°C, pCO_2=1bar, W/R=1 : 275
@200°C, pCO2=6mbars, W/R=1 : 277
@200°C, pCO_2=6mbars, W/R=10 : 277
@200°C, pCO_2=1 bar, W/R=1 : 279
@ 300°C, pCO_2=1bar, W/R=10 : 280
@ 100°C, pCO_2=1bar, W/R=10 : 281
4.2. Les résultats obtenus pour les fluides riche en chlore et en soufre pour « 400°C, pCO_2=1bar, W/R=10, basaltique riche en olivine » 282
4.2.1. Fluide de type Menez Gwen 283
4.2.2. Fluide de type Rainbow 284
5. Discussions 285
5.1. Les conditions d'oxydo-réduction et la production de H_2 et CH_4 285
5.2. La production de H_2 et CH_4 285
5.3. Sur la compétition carbonatation-serpentinisation 289
5.4. Sur le stockage d'eau et de CO2 290
6. Implication pour l'habitabilité de la croûte de la planète Mars 293
7. Implication pour la carbonatation et la serpentinisation de la croûte Martienne 293
Chapitre V Synthèse et discussion 297
1. Carte globale et discussion des détections par spectro-imagerie : 298
1.1. Distribution géographique des détections 298
1.1.1. Nos détections ont elles un lien avec les détections concernant les minéraux mafiques ? 298
L'olivine sur Mars 299
Les pyroxènes 304

Le plagioclase vue par TES 306
Composition élémentaire martienne 308
1.1.2. Lien entre nos détections et les autres minéraux d'altérations ? 310
1.1.3. Lien entre nos détections et différents contextes géologiques ? 313
Lien entre nos détections et le volcanisme ? 313
Lien entre nos détections et l'activité tectonique ? 314
1.1.4. Lien entre nos détections et les âges des surfaces ? 315
1.1.5. Lien entre nos détections et le magnétisme crustal ? 317
1.1.6. Lien entre nos détections et l'épaisseur crustal ? 319
1.2. Discussion générale 321
2. Implications de la serpentinisation et carbonatation pour l'histoire de Mars 321
2.1. Stockage d'eau 321
2.1.1. Bilan de la quantité d'eau dans l'histoire martienne (Figure 171): 321
2.1.2. Estimation de la quantité d'eau stockée : 322
2.2. Stockage de CO2 326
2.2.1. Bilan du dioxyde de carbone dans l'histoire martienne : 326
2.2.2. Estimation de la quantité de dioxyde de carbone stockée : 327
3. Production d'hydrogène et de méthane et potentiel exobiologique 328
3.1. Le méthane détecté aujourd'hui sur Mars. 329
3.2. Analogues terrestres 330
4. Conclusion 331
Conclusion générale et perspectives 335
Références 341
Annexe 1 361

Introduction

Actuellement, l'atmosphère martienne est de 5 à 10 mbar. Cette pression est associée à une basse température (140 à 300 Kelvins) ce qui rend la stabilité d'eau liquide théoriquement impossible. Le composant majoritaire de l'atmosphère est le dioxyde de carbone (95%) et l'eau n'en est qu'un composant très minoritaire (1 à 100 ppm). Le climat est donc froid et sec. Cependant, les missions d'exploration spatiales menées depuis les années 60 ont permis d'apporter des preuves d'une période comportant de nombreux indices morphologiques et minéralogiques d'une importante activité passé d'eau liquide ce que les modèles climatiques n'arrivent pas à expliquer. Cela constitue un paradoxe que la communauté tente d'appréhender depuis plus de 50 ans.

L'étude géologique de la surface de la planète montre que depuis 3 milliards d'années (Amazonien), les traces d'activité d'eau liquide sont peu nombreuses. Alors que dans les terrains plus anciens, les preuves d'activité de l'eau liquide pullulent. Deux périodes se distinguent alors : l'Hespérien (entre 3,7 et 3,0 milliards d'années) et le Noachien (4,1 à 3,7 milliards d'années). L'Hespérien est une période marquée par la formation abondante de sulfate et le façonnage de la surface par des épisodes d'activités d'eau liquide courts et intenses. Le Noachien témoigne par contre d'une activité plus continue et intense avec une minéralogie d'altération diverses (phyllosilicates, carbonates, etc) nécessitant parfois une grande quantité d'eau.

Mars semble donc avoir subi un changement important passant de conditions favorisant l'activité d'une eau stable à l'état liquide sous un climat chaud et humide aux conditions actuelles froides et sèches. Ce climat chaud et humide n'est possible que si l'atmosphère était plus dense qu'actuellement. Le changement important comprendrait donc une diminution de la densité de l'atmosphère. L'hypothèse qui prévaut pour expliquer cela serait l'érosion de l'atmosphère. L'autre hypothèse est un stockage de l'eau liquide et d'une partie de l'atmosphère dans la croûte.

L'étude de l'atmosphère martienne permet de prouver l'existence de l'échappement atmosphérique sans que les modélisations ne parviennent à prédire un processus suffisamment efficace pour expliquer à lui seul les caractéristiques de l'atmosphère actuelle. Qu'un processus permettent à la fois le stockage d'eau et de dioxyde de carbone pourrait être la clef de l'évolution de la planète Mars.

L'étude des produits d'altération par spectro-imagerie permise par la mission Mars Reconnaissance Orbiter (MRO) a conduit à la détection de serpentine (phyllosilicate ferromagnésien capable de stocker 14% de son poids en eau) et de carbonates qui tendent à montrer que le stockage d'eau et de dioxyde de carbone a pu avoir lieu. Outre les implications pour l'évolution de l'eau et du dioxyde de carbone, la serpentinisation et la carbonatation sont associées à des conditions favorables à l'émergence de la vie sur Terre et pourrait être synonyme d'un fort potentiel d'habitabilité.

Cependant, les premières détections de serpentine et de carbonates qui ont motivé ce travail de thèse étaient très peu nombreuses et aucune étude systématique des données de la mission MRO n'avaient été réalisées pour quantifier et caractériser la serpentinisation et la carbonatation martienne. En outre, le potentiel exobiologique de la serpentinisation et de la

carbonatation sont liés à la production de dihydrogène suivit de celle de méthane. Il convient donc de vérifier que la minéralogie observée à la surface de Mars peut être synonyme de production de dihydrogène et de méthane élevée.

Afin de résoudre ces problématiques, l'altération de la croûte martienne a été étudiée principalement par spectro-imagerie via l'instrument CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars). Puis, l'interaction eau-roche a été modélisée via les programmes EQ3/6.

Après un bref rappel de l'étendu de nos connaissances sur Mars dans le premier chapitre, le principe de la spectro-imagerie ainsi qu'une nouvelle méthode de traitement de données de ce type sont présentés en chapitre 2. Le chapitre 3 décrit les résultats des détections de serpentine, de carbonates et la minéralogie qui y est associée. Une association minéralogique typique de la serpentinisation et de la carbonatation de la croûte martienne en est déduite. Elle est utilisée dans le chapitre 4 pour contraindre la modélisation géochimique des interactions eau-roche de la croûte martienne au Noachien. Des contraintes en sont dégagées sur la serpentinisation et la carbonatation de la croûte martienne. Dans le chapitre 5, la synthèse des résultats permet d'estimer le rôle que ces processus ont pu jouer dans l'évolution des quantités d'eau liquide et dioxyde de carbone disponibles durant la Mars primitive. Ils montrent que la serpentinisation et la carbonatation ne doivent pas être sous-estimés lorsqu'on évalue la capacité de stockage d'eau et de dioxyde de carbone de la croûte martienne. Des hypothèses sur le potentiel exobiologique de la croûte martiennes sont également proposées.

Chapitre I

Géologie de Mars, généralités et hydrothermalisme primitif

L'image que la communauté scientifique a de Mars a considérablement évoluée depuis le début du XXIème siècle. Jusque dans la première moitié du XXème siècle, Mars était considérée comme une planète sœur de la Terre qui pourrait, elle aussi, abriter la vie. Puis, les technologies d'observation des surfaces planétaires se sont améliorées, augmentant considérablement notre capacité à comprendre Mars. Chacune des missions d'exploration de la seconde moitié du XXème siècle et celle du XXIème ont apportées de nouveaux éléments, en modifiant parfois radicalement notre compréhension de la planète. Chaque nouveau jeu de données disponibles apportent une nouvelle pièce au puzzle. Mais à chaque fois, le puzzle se révèle plus grand, plus complexe. C'est ce que la première partie de ce chapitre résume.

Bien que Mars semble différente de la Terre aujourd'hui, de nombreux éléments portent à croire que les planètes étaient bien similaires au début de leurs histoires. Elles auraient simplement pris un chemin d'évolution différent comme rapporté dans la deuxième partie de ce chapitre.

La troisième partie du chapitre 1 se concentre sur ce que l'on sait des environnements primitifs Martiens. Il s'agit de savoir si la vie a pu exister mais aussi savoir comment et pourquoi Mars s'est différenciée de la Terre comme expliqué dans la quatrième partie de ce chapitre.

1. Généralités sur la planète Mars
   1.1. L'exploration Martienne

      1.1.1. Mars vue depuis la Terre, *« Fourth stone from the sun »*

Mars étant l'une des planètes les plus proches de la Terre, elle a très tôt fait l'objet d'étude par l'Homme dès lors qu'il a décidé de se tourner vers l'observation et l'étude des corps du système solaire. Depuis l'antiquité, Mars est remarquée comme étant une planète de couleur rouge lui donnant le surnom qu'elle porte encore aujourd'hui.

En 1609, dans son ouvrage « *Astronomia nova* », Kepler en décrit l'orbite elliptique. En 1659, Huygens dessine ses observations : des tâches de couleurs sombres et les calottes polaires. Entre 1666 et 1672, Cassini confirme l'observation de possible calottes polaires et calcule la période de rotation de Mars qu'il détermine à 24h40. Au XIXème siècle, un astronome italien du nom de Pietro Angelo Secchi utilise la spectroscopie pour observer les planètes du système solaire dont Mars. Dans « *Quadro fisico del sistema solare : secondo le piu' recenti osservazioni »*, il décrit une tache de forme triangulaire qu'il nomma *Atlantic canali* à qui il attribue le même rôle de l'Atlantique pour la Terre pour sa couleur bleu. Cela constitue l'un des premiers éléments de la planétologie comparée appliquée à la planète Mars. Il décrit également des tâches de couleur rouge qu'il considère comme les continents de la planète.

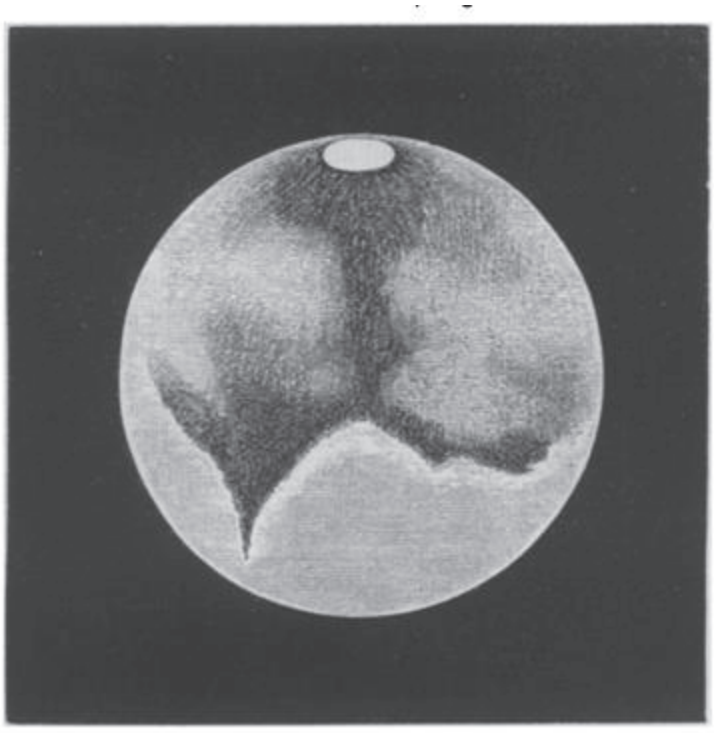


Figure 1 : Dessin de Mars vue entre le 27 septembre et le 13 décembre 1863 centrée sur la longitude 0° par John Phillips

Les calottes polaires sont également décrite par John Phillips en 1863 (« *On the Telescopic Appearance of the Planet Mars »,* Figure 1).

En 1877, les cartes de la surface de Mars dessinées par Giovanni Virgino Schiaparelli et Percival Lawrence Lowell au XIXème siècle décrivent des « *caneli »* (des canaux). De là

née le mythe d'une civilisation Martienne. Une civilisation si avancée qu'elle serait capable de construire ces canaux gigantesques pour déplacer l'eau dont elle aurait cruellement besoin. Ces observations restent très controversées. *« La planète Mars : Étude basée sur les résultats obtenus avec la grande lunette de l'observatoire de Meudon et exposé analytique de l'ensemble des travaux exécutés sur cet astre depuis 1659 »* publié en 1930 d'Eugène Michel Antoniadi contredit ces observations (Figure 2). Il confirme également les observations de Maunder (1894-1895) et Cerrulli (1898-1900). Il décrit une surface proche de celle de la Lune. Malgré tout, ces travaux ne parviennent pas à complètement détruire le mythe.

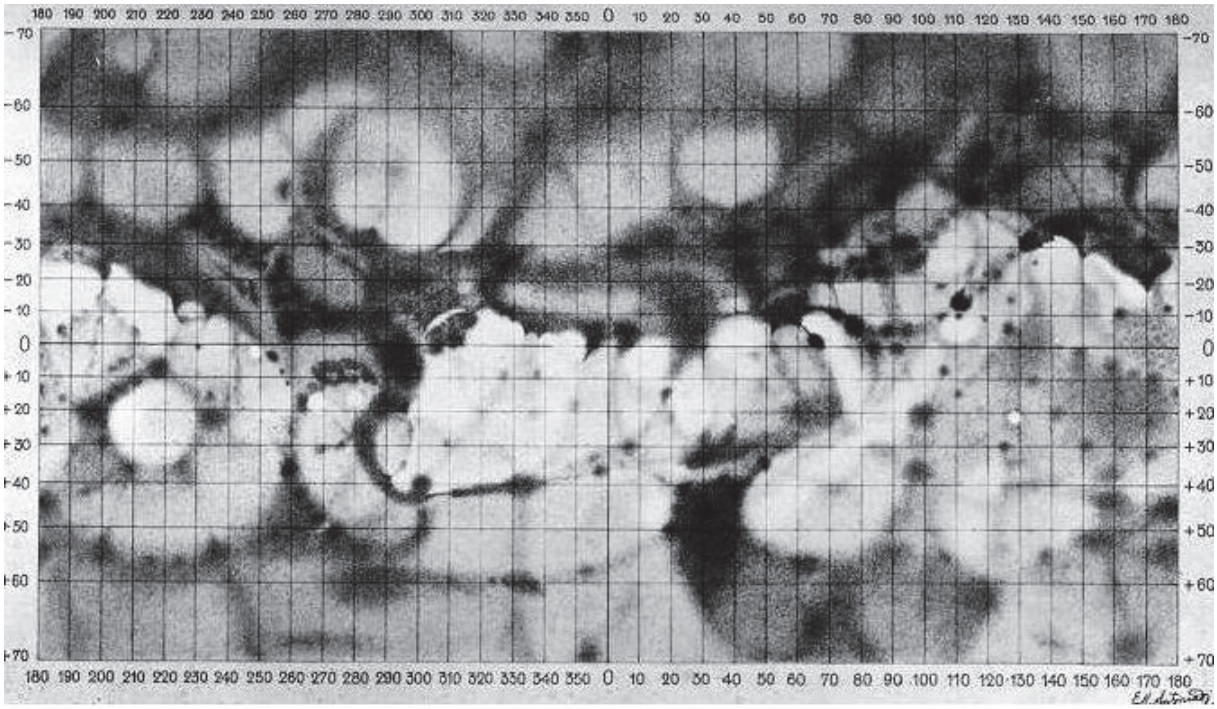


Figure 2 : Carte de Mars par Antoniadi, en 1909

Au XXème siècle, avec l'amélioration des outils d'observations et la maîtrise de la spectroscopie, les nouvelles découvertes se multiplient. Entre 1926 et 1929, Menzel et Lyot estiment indépendamment la pression atmosphérique de Mars et obtiennent des valeurs de 30 à 70 mbar (Menzel, 1926). En 1926, Walter Adams estime que Mars est "ultra-aride" après des mesures spectroscopiques (Adams & John, 1926). William Coblentz et Carl Lampland (Coblentz et al, 1927) confirme l'idée d'une atmosphère ténue avec des mesures d'amplitudes thermiques diurnes importantes. Entre 1930 et 1950, B. Lyot et A. Dollfus suggèrent une composition dominée par les oxydes de fer dans les régions claires (ils évoquent notamment la limonite : $Fe_2O_3.nH_2O$). En 1950, Öpik, proposent une surface similaire à la Lune car cratérisée s'il on tient compte de la faible épaisseur de l'atmosphère. Gerard Kuiper, 1947 utilise un spectromètre et découvre que l'atmosphère martienne est essentiellement constituée de dioxyde de carbone et cela grâce au doublet à 1,6 µm et au triplet à 2,0 µm. Hyron Spinrad et al. (1963) donne les premières estimations de la vapeur d'eau atmosphérique précipitable (14 ± 7 µm). En 1963, Goldstein et Gilmore, Kotelnikov apportent les premières observations radar ainsi que les premières estimations altimétriques (Zachs & Fung, 1969 et ses références).

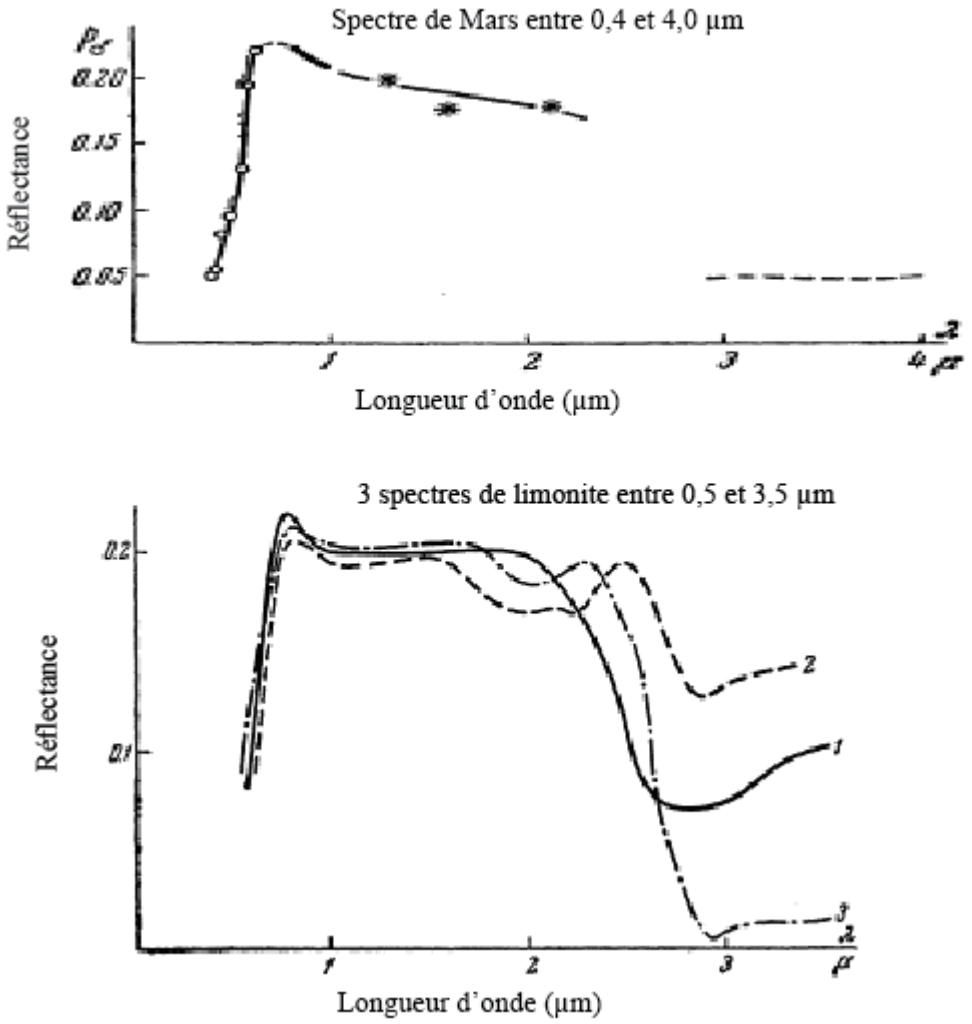


Figure 3 : Spectroscopie infrarouge de Mars (d'après les figures 7 et 8 de Moroz, 1964)

En 1964, Vassily Moroz effectue les premières études spectroscopiques de la surface en infrarouge. Il apporte la confirmation sur la présence d'oxydes de fer et l'hydratation des minéraux de surface via la détection d'une bande d'absorption à 3 µm (Figure 3). La même année, Lewis Kaplan estime la pression partielle de CO_2 à 4 mbar en supposant une pression totale de 25 ± 15 mbar (le CO_2 est alors considéré comme un composant mineur). En 1971, L. Young propose une pression totale de 5.16 mbar (cette fois essentiellement constitué de CO_2). En 1966, Leighton et Murray propose le premier modèle atmosphérique crédible. Il comprend des calottes constituées de glace carbonique. En 1957, Sinton et al, propose d'interpréter les observations de tache sombre comme de la végétation. Une idée qui était déjà proposée par Antoniodi et d'autres au début du siècle pour expliquer les changements de couleurs de la surface qu'ils observaient. Bien que la spectroscopie contredise la présence de végétation chlorophyllienne, la présence de lichens reste envisagée (Figure 4). L'interprétation de données de spectroscopie se révèle ainsi délicate et demande une grande prudence.

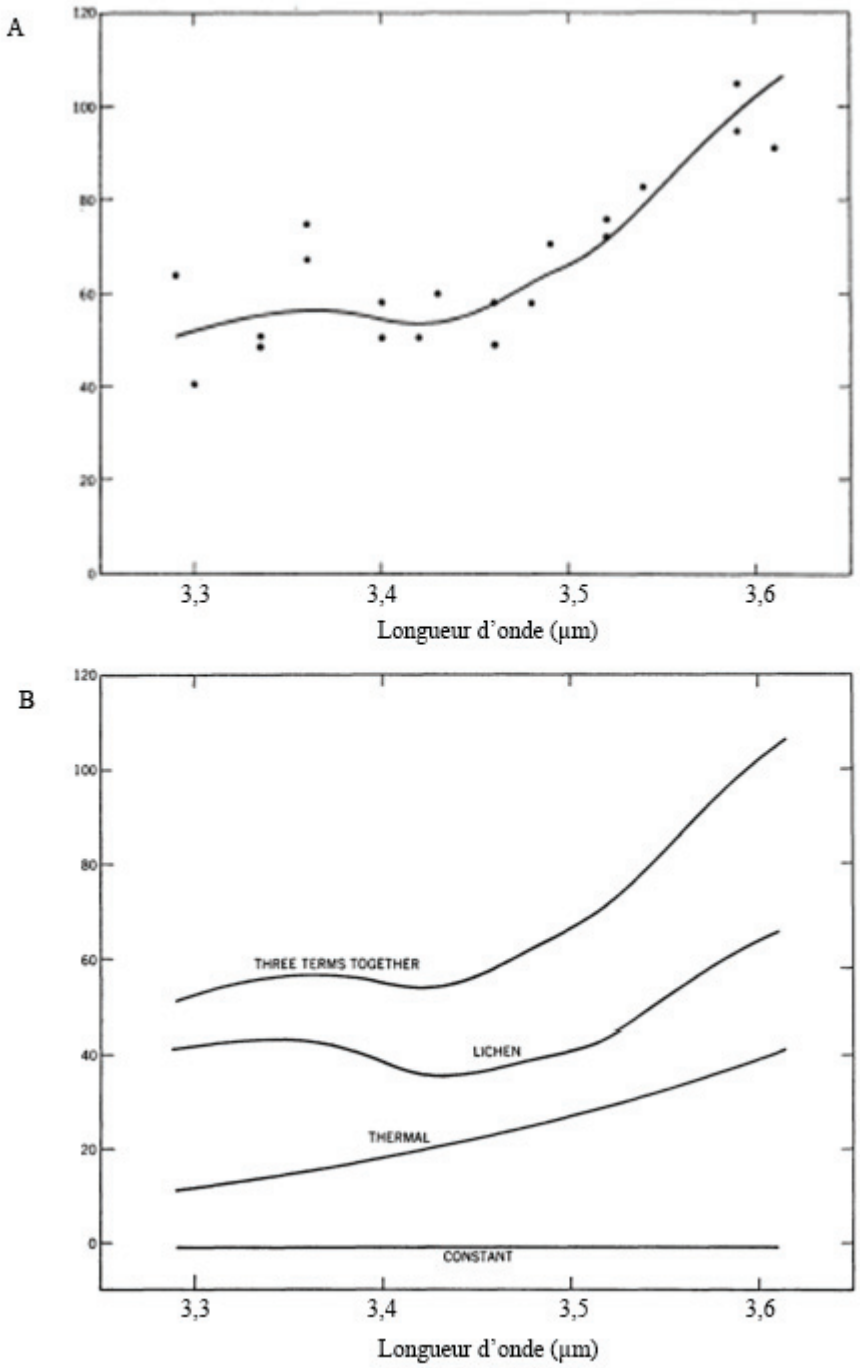


Figure 4 : A: Spectre observé sur Mars obtenu sur quatre nuits après division par le spectre solaire. (D'après la figure 2 de Sinton et al, 1957). B : Ajustement par la méthode des moindres carrés sur les trois termes du spectre observés. Le terme « lichen » indiquerait la présence de molécules organiques. Le terme « ~constant » ne serait pas significatif (figure 4 de Sinton et al, 1957)

1.1.2. Les première missions Mariner : *« Red planet is Dead !, Every planet we reach is dead - Gorillaz »*

L'étude de la planète par observation depuis la Terre montre ses limites. De plus l'exploration du système solaire est devenu un enjeu politique ce qui démultiplie les moyens mis en œuvre pour apporter de nouvelles observations. La NASA et la Russie lancent chacun

des programmes spatiaux destinés à envoyer sondes, orbiteurs et atterrisseurs sur la planète rouge.

Durant les années 60, la NASA lance donc son programme d'exploration des planètes internes du système solaire : *Mariner*. En 1965, *Mariner 4* est la première sonde qui réussit à survoler la planète Mars après l'échec de *Mariner 3* 3 semaines plus tôt.

Les premières images confirment les interprétations d'Antoniadi, 1930 (Figure 5). Elles montrent une surface cratérisée semblable à la Lune. La pression à la surface a été estimée entre 5 à 20 mbar et une température diurne de -100 °C est mesurée. Le rayon de la planète est estimé à 3369 km (Opik, 1965). Aucun champ magnétique n'est alors détecté laissant supposer que le vent solaire soit en interaction direct avec l'atmosphère et la surface. Les conditions de pression et de température et surtout l'exposition de la surface aux rayonnements solaire et cosmique diminuent les espoirs de trouver de la vie en surface sur Mars.

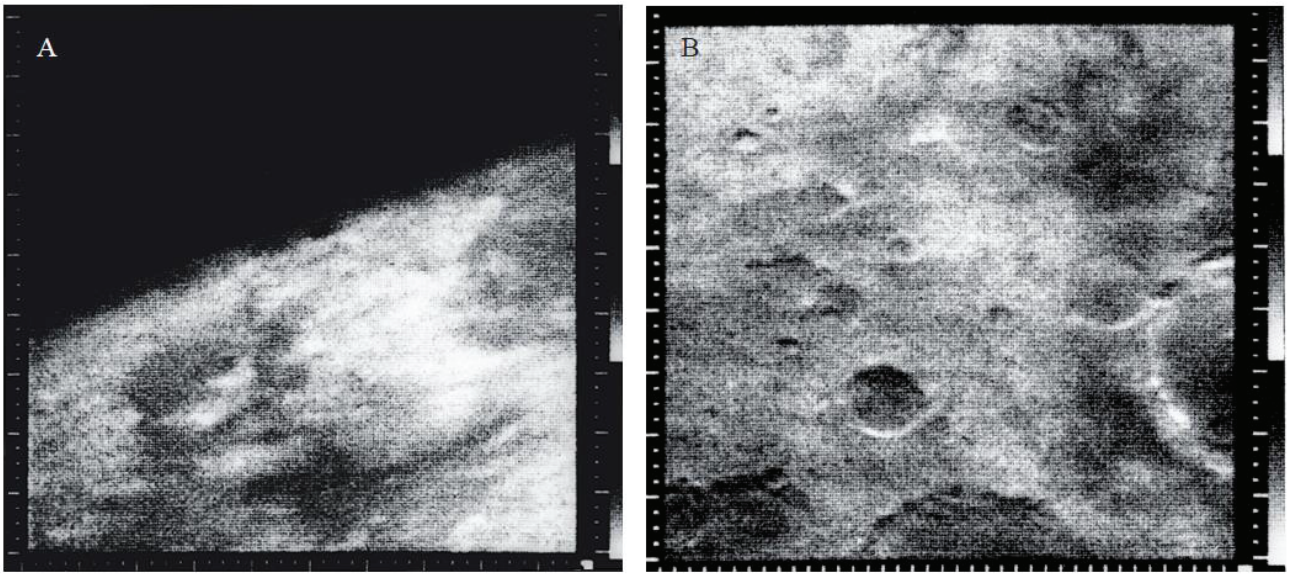


Figure 5 : A : Première image de Mars par Mariner 4. B : Terrain cratérisé de Mariner 4

1.1.3. Premières images de traces passées de l'eau liquide de *« la planète Mars – I AM »*

Le programme *Mariner* se poursuit avec les sondes Mariner 6 et 7 en 1969 ainsi que l'orbiteur Mariner 9 en 1971. Mariner 6 rapporte 49 observations éloignées et 26 rapprochées. Mariner 7 rapporte 93 observations éloignées et 33 rapprochées. Les observations rapprochées permettent d'imager 20% de la surface martienne. Les images contredisent dans l'ensemble les résultats de Mariner 4. Les surfaces cratérisées ne forment pas la majorité de la planète et Mars est donc bien différente de la Lune. La calotte polaire sud est observée et sa composition est estimée comme étant essentiellement du dioxyde de carbone. La pression atmosphérique est estimée entre 6 et 7 mbar.

Lancé le 30 Mai 1971, Mariner 9 devient le premier satellite artificiel d'une autre planète que la Terre. Lors de son arrivée, la surface de la planète est couverte par une tempête de poussière globale. Loin de faire totalement échouer la mission, cela permet de rapporter

des informations sur les tempêtes de poussière globale. Quelques mois plus tard, la fin de la tempête permet la cartographie globale de la surface à une résolution d'un kilomètre. 5% de la surface est également cartographiée à une résolution de 100 mètres. L'orbiteur réalise les premières observations détaillées de volcans (Figure 6), de Valles Marineris (Figure 6, nommé ainsi en mémoire du satellite), des calottes polaires (Figure 6) et des satellites Phobos et Deimos. Les images réalisées permettent de montrer l'activité éolienne ainsi que l'activité fluviatile. Trois types de morphologies fluviatiles sont alors distinguées : les vallées larges et sinueuses, les chenaux étroit en tresse avec des tributaires et des petits chenaux dans des espaces clos (Masursky et al., 1977).

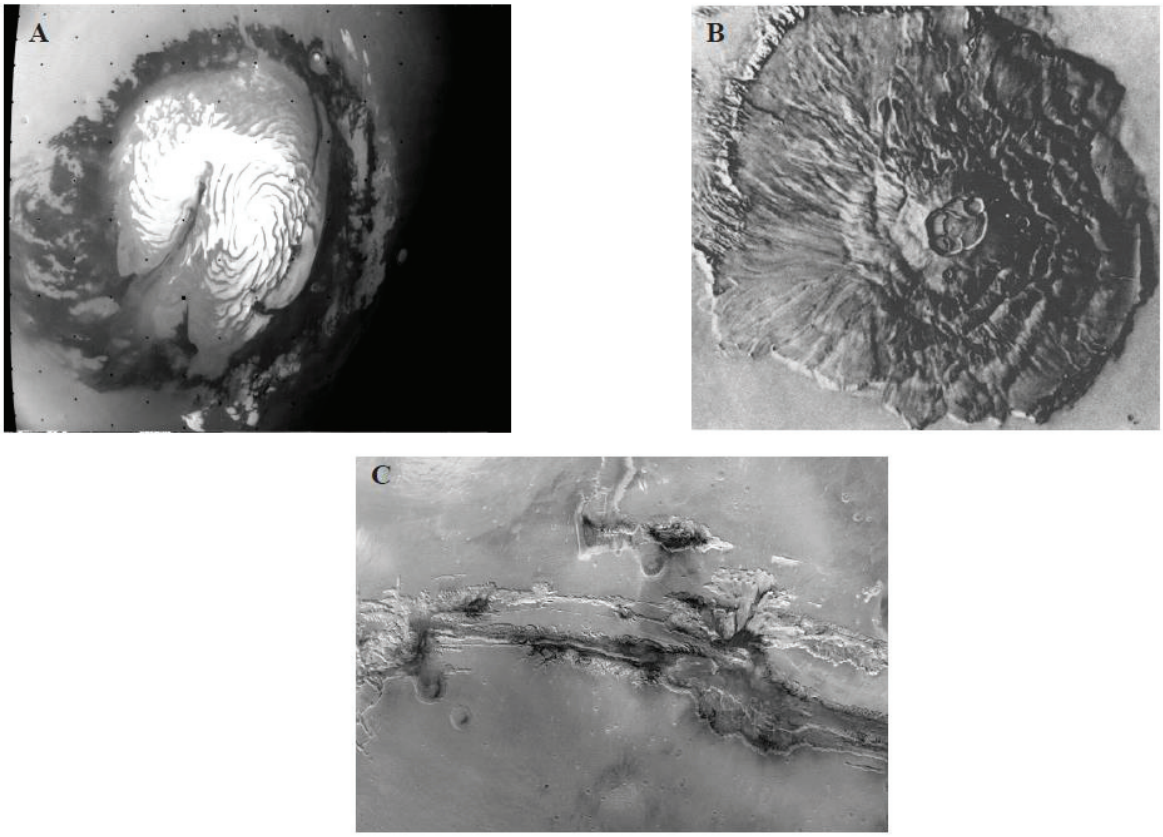


Figure 6: A : Pôle nord par Mariner 9. B : Olympus Mons par Mariner 9. C : Valles Marineris par Mariner 9.

Les mesures préliminaires révèlent la présence de CO_2, de vapeur d'eau et de silicate suspendu dans l'air. Le volume de vapeur d'eau précipitable est estimée entre 10 et 20 µm. L'étude spectrale de la poussière révèle une composition de 60% ± 10% de SiO_2. La plupart des mesures permet d'estimer que la surface est aussi acide que la poussière atmosphérique supposant que Mars a subit une différenciation. La datation de la surface par comptage de cratère permet d'estimer un âge de 3,5 milliards d'années pour la surface la plus cratérisée avec une érosion quasi-inexistante sur les 600 derniers millions d'années (Hartmann, 1973, Figure 7).

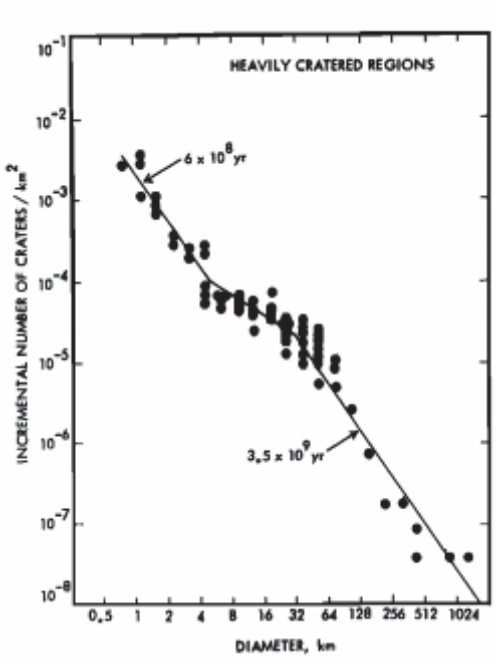


Figure 7: figure 10 de Hartmann, 1973, Age et érosion (3,5 milliards d'années et érosion pratiquement inexistante les 600 dernier millions d'années).



Figure 8 : Nirgal Valles par Mars 5

Ces résultats sont tous confirmés par les missions russes Mars 5 en 1973 (avec une résolution de 100 mètres à 1 kilomètre : Figure 8) et Fobos 2 (en 1987) qui permettent d'obtenir d'autres images de la surface.

1.1.4. Les missions exobiologiques Viking : *« Life on Mars ? – David Bowie»*

Dans les années 70, la NASA lance le programme d'exploration *Viking*. Il s'agit de deux atterrisseurs et de deux orbiteurs. L'objectif est d'obtenir des images haute résolution de la surface Martienne, de caractériser la structure et la composition de l'atmosphère et de la surface et surtout de rechercher des preuves de vie.

Viking 1 et 2 arrivent autour de Mars en 1976, les atterrisseurs touchent le sol la même année : Viking 1 dans Chryse Planitia (Figure 9) et Viking 2 dans Utopia Planitia. Les orbiteurs permettent d'imager la totalité de la surface à une résolution entre 150 et 300 mètres et jusqu'à 8 mètres pour certaines observations. Les images des orbiteurs sont disponibles sur le site NSSDCA (http://nssdc.gsfc.nasa.gov/) mais aussi sur Google Mars.

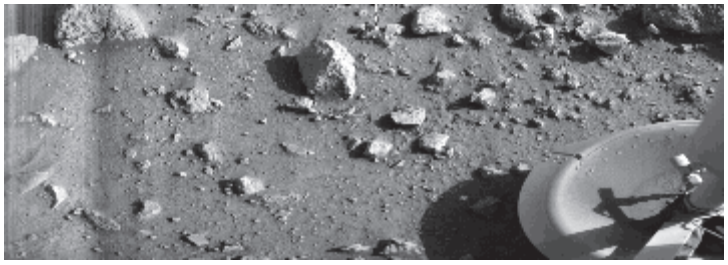


Figure 9 : Première image de l'atterrisseur Viking 1

Les atterrisseurs ont transmis des images de surfaces et effectués des échantillonnages du sol pour en analyser la composition, chercher des signes de vie, étudier la composition de l'atmosphère, la météorologie et déployer des sismomètres

Les images orbitales permettent de visualiser les volcans, les plaines de laves, les canyons, les plaines cratérisées, les structures d'érosion éolienne et des preuves d'eau liquide en surface dans le passé (Figure 10). La planète apparaît divisée en deux grandes régions : des plaines du nord de basses altitudes et des terrains du sud élevés et cratérisés dont les larges volcans de Tharsis et d'Elysium et l'immense réseau de canyon de Valles Marineris se distinguent (Carr et al, 1976).

Sur les deux sites d'atterrissage, des argiles riches en fer sont détectés (Banin et Rishpon, 1979). Les températures de surface oscillent entre 150 et 250 K. Les sismomètres n'ont pas permis d'étude d'activité sismique. Aucunes des expériences embarquées ne permettent de détecter des traces de vie. Les résultats des expériences biologiques montrent que Mars serait stérile. En effet, les radiations des rayons ultraviolets saturent la surface, le sol est extrêmement sec et sa chimie est très oxydante.

Les orbiteurs ont permis de cartographier 97% de la surface martienne (Figure 11). La composition de la calotte polaire nord permanente est déterminée, il s'agit de glace d'eau. Les mesures effectuées par les atterrisseurs révèlent que la surface est constituée d'argile riche en fer contenant une substance oxydante (i.e. Bragg 1977 ; Huck et al, 1977). La surface ne contient pas de molécule organique détectable. De l'azote est détecté pour la première fois dans l'atmosphère (Ballou et al, 1978). L'enrichissement relatif des isotopes d'azote et d'argon laisse supposer que l'atmosphère était plus dense dans le passé (Mc Elroy et al., 1977). Une dichotomie nord-sud est également constatée (Arvidson et al, 1980).

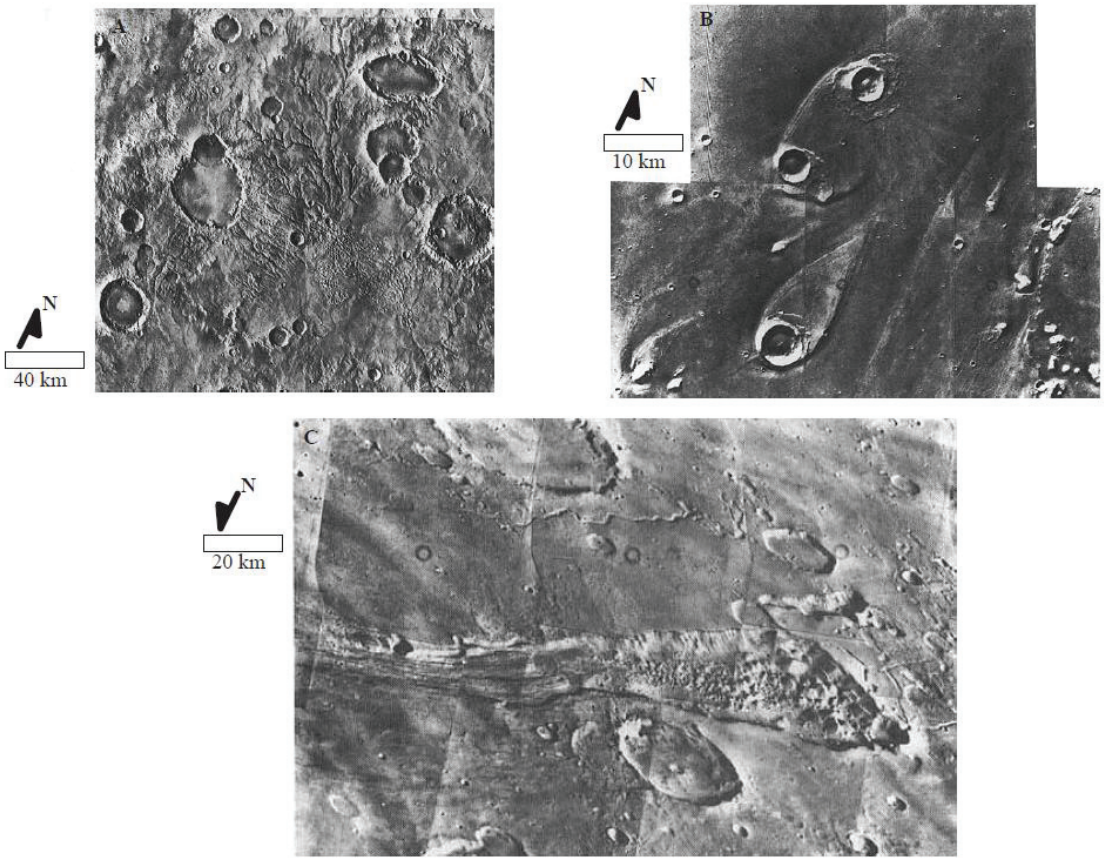


Figure 10 : A: Réseaux de vallée fluviatile, image de Viking (P-18115, coordonnées ; 25°S, 10°O). B: Vallée de débâcle et figure d'érosion en « larmes », mosaïque d'images prises par Viking (211-4987; 21°N, 31°O). C : Chenaux d'inondation. (Image Viking P-16983. Coordonnées : 1°S, 43°O)

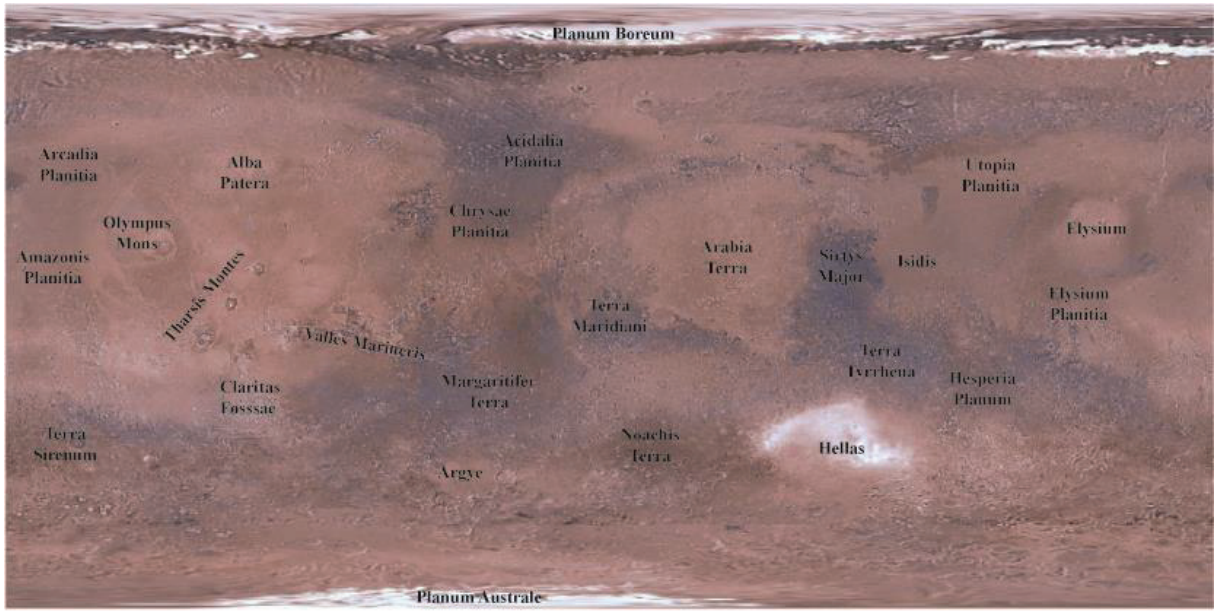


Figure 11 : Carte globale couleur réalisée par les orbiteurs Viking (Mars Global Digital Image Mosaic MDIM 2.1) annotée des principales régions martienne (Source : USGS)

1.1.5. La préparation de l'exploration via les observations télescopiques spatiales

La suite de l'exploration a bénéficié de l'apport de connaissance via des observations depuis la Terre notamment avec l'opposition de 1988. Cela permit d'avoir une idée au premier ordre du type de minéralogie des minéraux mafiques détectable à la surface de Mars. Différentes régions ont pu être distinguées et caractérisées en fonction de leurs compositions (i.e. : Pinet et Chevrel, 1990 ; Martin et al., 1996). Des caractéristiques du terrain et des paramètres photométrique ont également étaient déterminés comme la rugosité, l'albédo, etc… (i.e. : Grenier et Pinet, 1995).

Si ces observations n'apportent pas de grand changement quant à la façon dont Mars est perçue, elles apportent de précieux renseignements sur les caractéristiques de la planète pour aider à l'exploration orbitale.

1.1.6. L'exploration contemporaine de Mars *« Spaceship flip – Champagne Champagne »*

Malgré quelques échecs, l'exploration martienne connaît de nombreuses réussites et d'importantes avancées depuis les années 2000. Plusieurs orbiteurs effectuent des couvertures globales et révolutionnent notre perception de la planète et de son histoire. Les premières missions de rovers et un atterrisseur apportent également d'importants résultats sur les affleurements qu'ils ont pu étudier

L'exploration orbitale contemporaine :

Vingt années après les derniers succès de l'exploration martienne, l'orbiteur Mars Global Surveyor (MGS) est lancé par la NASA. Cette mission à bas coût censée fonctionner 2 ans reste active pendant 10 ans, un record pour les missions orbitales à l'époque. Ses objectifs étaient d'imager la surface, d'étudier la topographie et la gravité, d'évaluer le rôle de l'eau et de la poussière sur la surface et l'atmosphère, d'apporter des renseignements sur la météo et le climat martien, d'estimer la composition de la surface et de l'atmosphère et de démontrer l'existence et l'évolution du champ magnétique de la planète. Pour tout cela, la mission comportait 4 instruments principaux : l'imageur MOC (Mars Orbiter Camera) permettant d'imager la surface à haute résolution (de l'ordre d'un mètre) ; le spectro-imageur TES (Thermal Emission Spectrometer) qui mesure l'énergie émise dans l'infra-rouge ; l'altimètre MOLA qui mesure le temps d'aller-retour d'un laser et en déduit la topographie à 2 mètres près et le magnétomètre MAG/ER (Magnetic Fields Investigation).

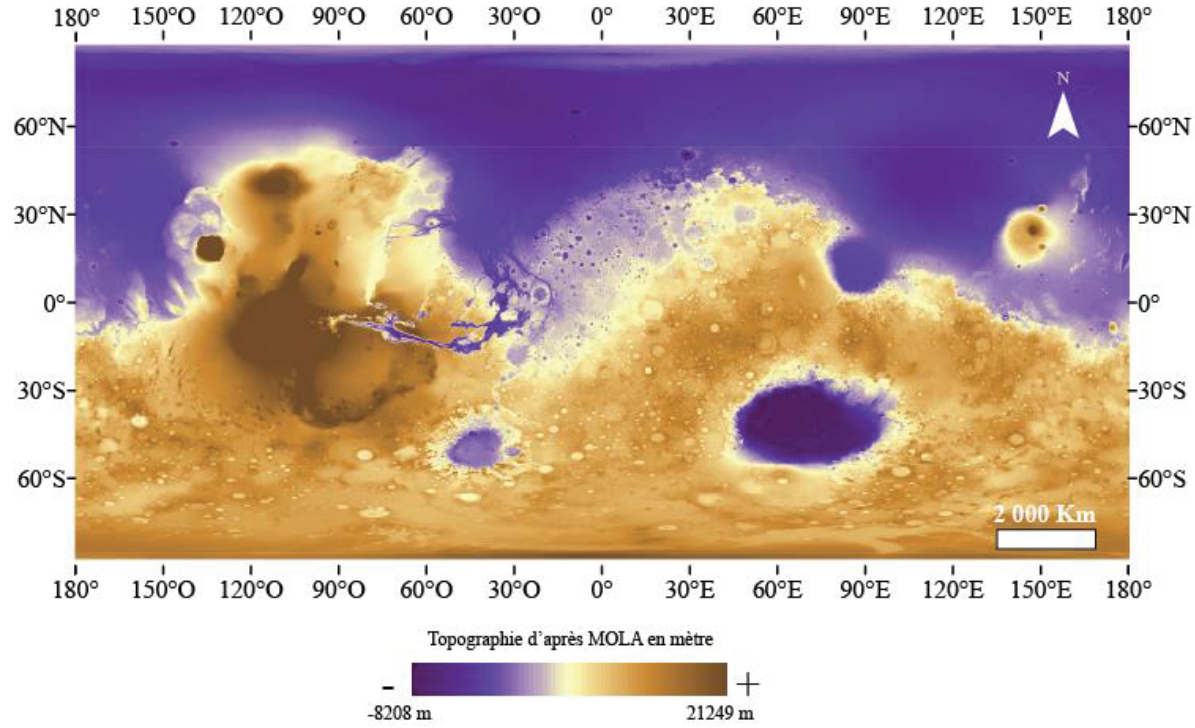


Figure 12 : La topographie de Mars révélée par l'altimètre laser MOLA

L'un des résultats les plus marquants est celui concernant la topographie globale révélant l'importance de la dichotomie Nord-Sud : un hémisphère Nord plat et très bas contrastant avec un hémisphère Sud élevé et cratérisé (Figure 12, Smith et al., 1999).

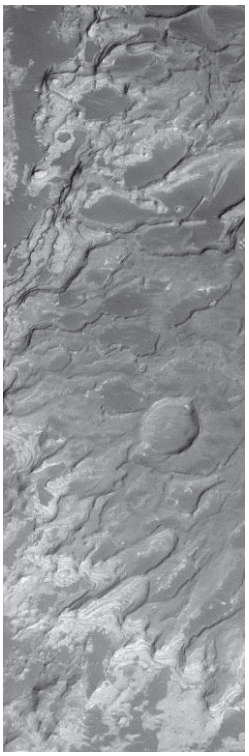


Figure 13 : Dépôts stratifiés du delta dans le cratère Eberswalde (portion de l'image MOC: E1701341, Malin et Edgett, 2003)

Les images révèlent entre autre que Phobos est recouvert d'une fine couche de poussière ou encore une première vue du pôle Nord en 3D. Des images permettent l'étude des pôles, des canyons, des cratères de tailles multiples et des volcans. Mais le résultat le plus important de MOC est l'observation de dépôts stratifiés probablement formés par l'activité d'eau liquide entre -4,3 et -3,5 milliards d'années sont observés (Figure 13, Malin et Edgett, 2003).

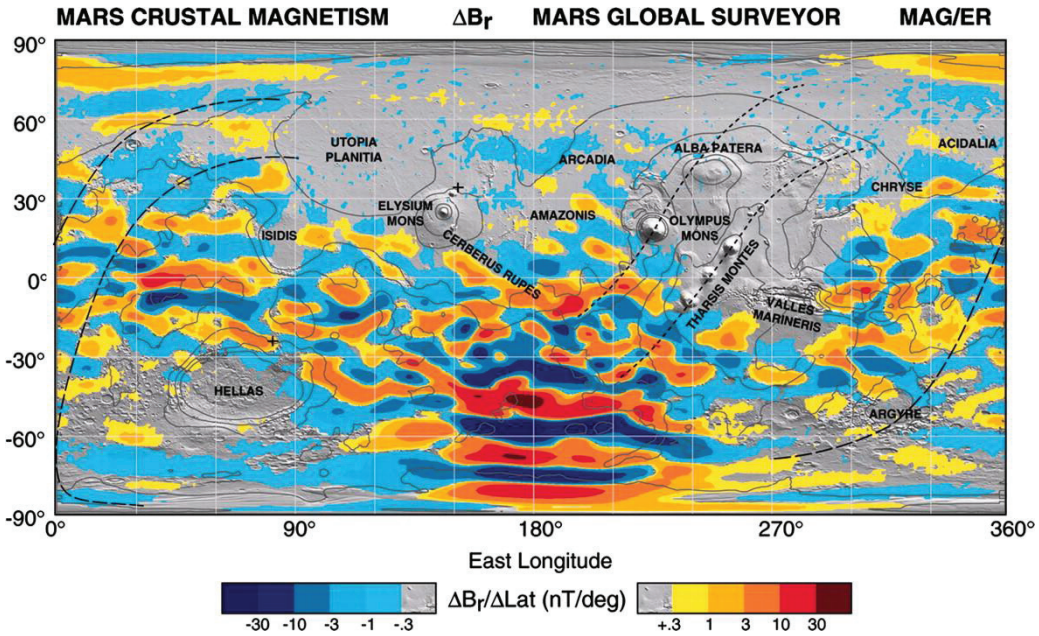


Figure 14 : Figure 1 de Connerney et al., 2005 montrant le magnétisme détecté par MAG/ER

Un champ magnétique rémanent est détecté et la disposition des anomalies négatives et positive est similaire à ce qui est observé dans les océans terrestres. La possibilité de mouvement de plaque tectonique est alors évoquée (Figure 14, Connerney et al., 2005). L'étude de la composition de la croûte confirme la nature volcanique de la surface avec la présence de pyroxène et de plagioclase, la possible présence de carbonates, d'argile et de quartz est évoquée (Figure 15, Bandfield, 2002).

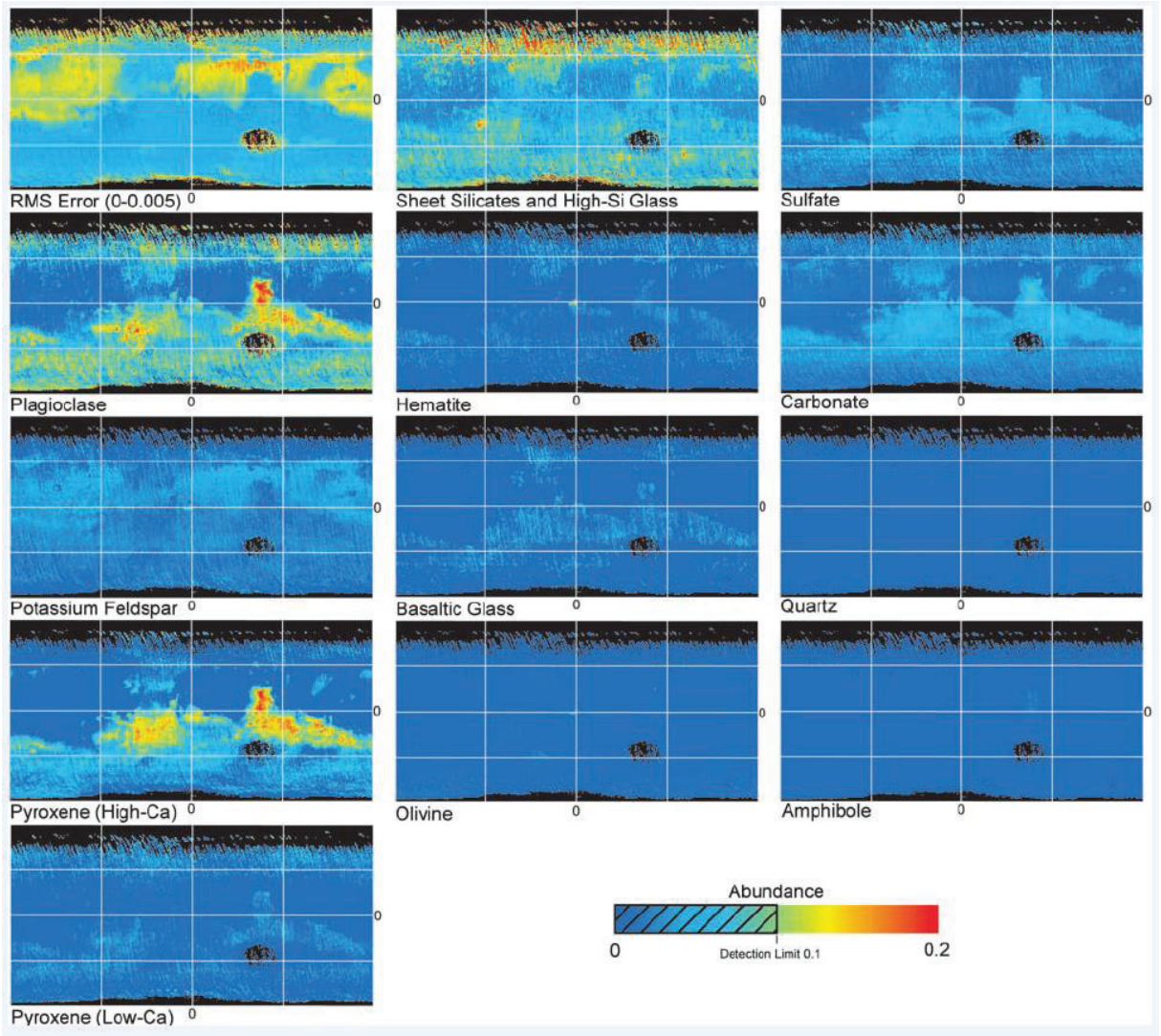


Figure 15 : Cartes de concentration mineral avec un pixel par degrés. L'échelle de couleur passe de bleu (concentration nulle) à rouge (concentration de 0,2) excepté pour l'erreur RMS (0 à 0.005) en émissivité. La partie hachurée de l'échelle de couleur est pour la limite de détection. La concentration représente le poids relatif des spectres de minéraux utilisés pour la déconvolution (Figure 2 de Bandfield, 2002)

L'orbiteur *Mars Odyssey*, lancé en 2001 par la NASA, comporte trois instruments : MARIE (Mars Radiation Environment Experiment), qui mesure les radiations pour évaluer les risques pour l'exploration humaine ; THEMIS (Thermal Emission Imaging System), qui réalisa une cartographie globale dans l'infrarouge thermique à 100 m/pixel de jour et de nuit et GRS (Gamma-Ray Spectrometer), qui effectua la cartographie globale permettant d'estimer la composition élémentaire de la surface-subsurface martienne. Le GRS permit notamment de déterminer l'abondance en hydrogène du premier mètre de la surface ce qui permit de supposer l'existence d'une couche de glace sous la surface dans les hautes altitudes (Figure 16, Boynton et al., 2002).

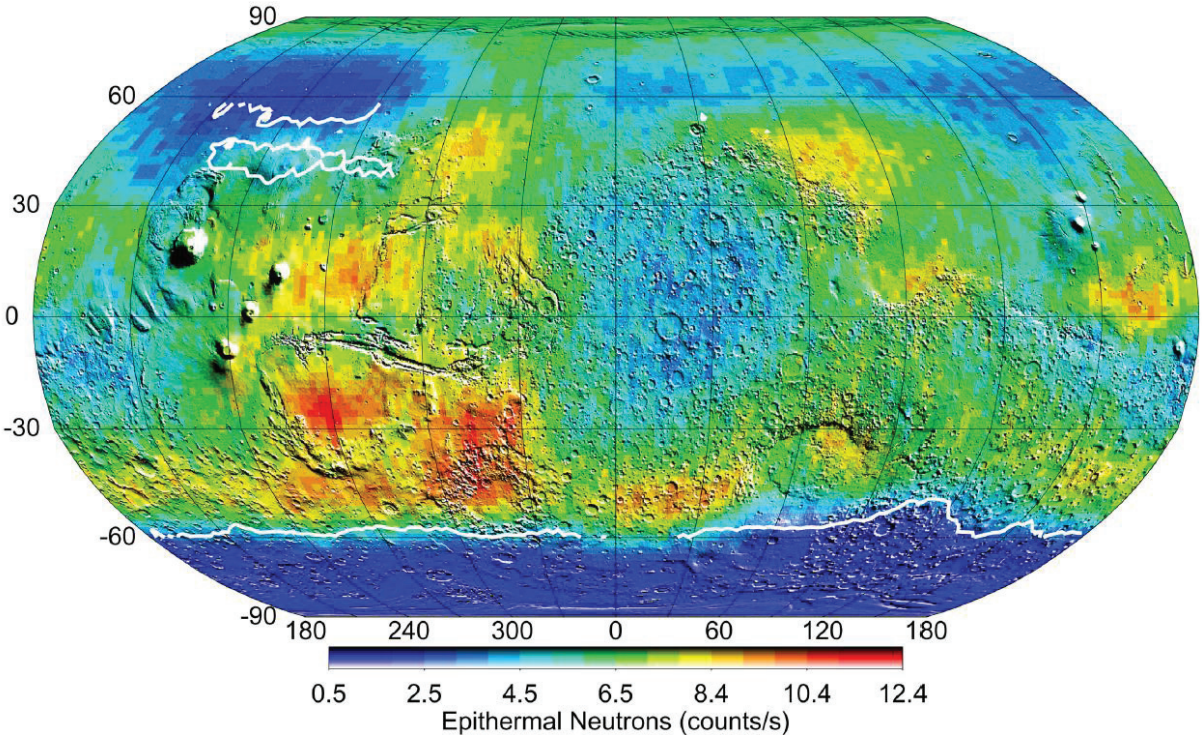


Figure 16 : Carte de flux de neutron épi thermique. De faibles valeurs de flux correspondent à de fortes concentrations en hydrogène. Les régions entourées en blanc correspondent à des régions où la glace doit être stable (Boynton et al., 2002)

Lancé en 2003 et arrivé en 2004, *Mars Express* est le premier orbiteur européen. Sa charge utile est constituée de sept instruments. La caméra haute résolution HRSC (Figure 17 High Resolution Stereoscopic Camera) ; un spectro-imageur visible-proche infrarouge (OMEGA : Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité) (PFS : Planetary Fourier Transformeter) ; un spectromètre ultraviolet (SPICAM : Ultraviolet and Infrared Atmospheric Spectrometer) ; ASPERA (Energetic Neutral Atoms Analyser) un senseur de particules et un radar pénétrateur MARSIS (Subsurface Sounding Radar Altimeter). Parmi les apports majeur de cette mission, toujours actif aujourd'hui : HRSC permet de générer des modèles topographiques à 75-200 mètres de résolution spatiale (Figure 17) ; OMEGA apporte d'importants résultats sur l'évolution de l'altération de la surface martienne. Il apporte en effet, la première observation de sulfates et d'argiles à la surface de Mars (Figure 18). Les résultats de cet instrument ont permis de proposer une évolution des produits de l'altération aqueuse : des argiles aux oxydes en passant par les sulfates (Figure 18, Bibring et al., 2006).

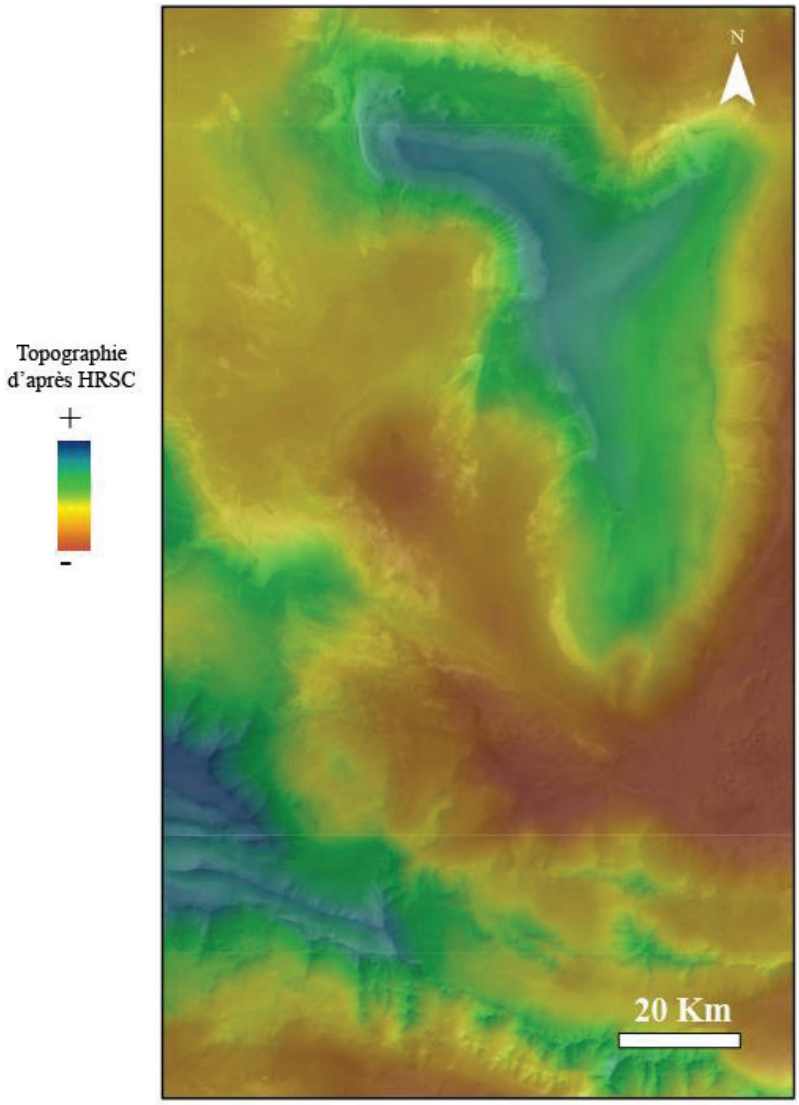


Figure 17 : HRSC, Modèle numérique de terrain permettant de visualer la topographie au-dessus de la morphologie des dépôts stratifiés intérieurs dans Candor Chasma de Valles Marineris (Mangold et al., 2008).

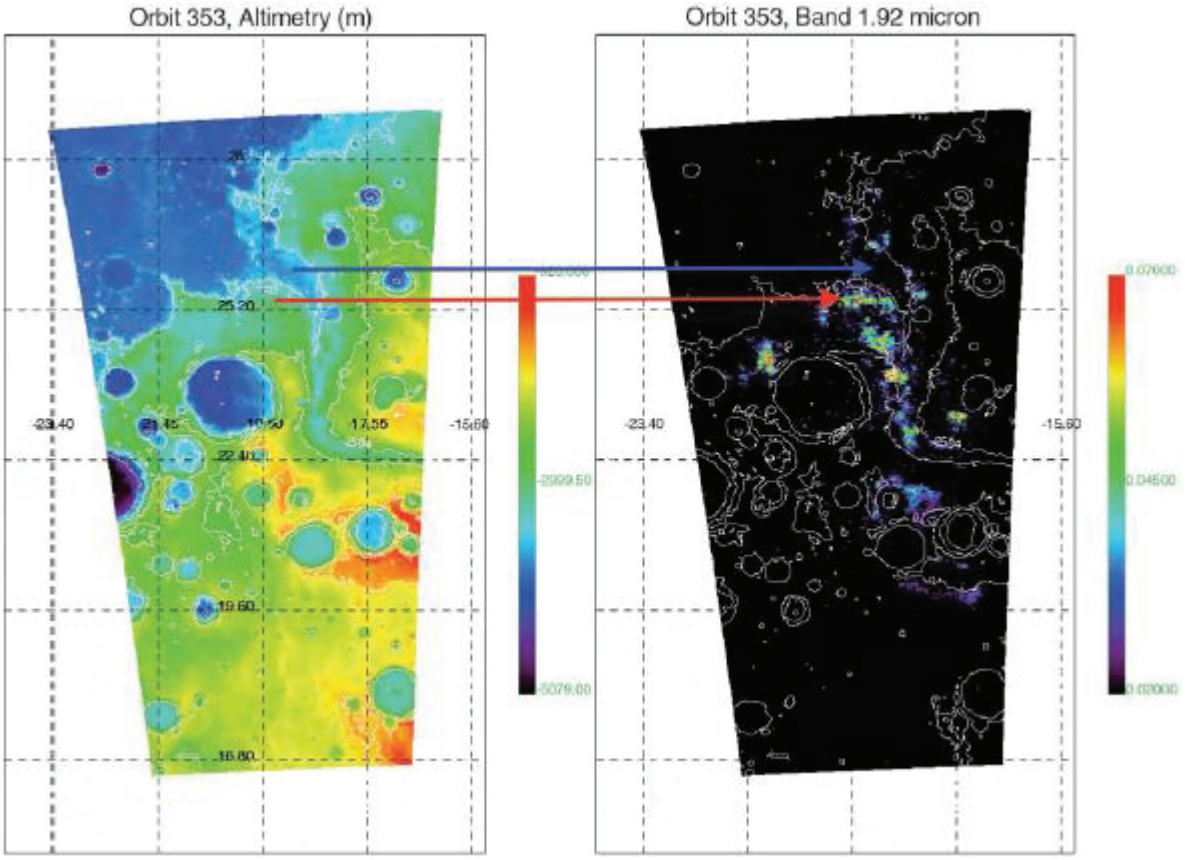


Figure 18 : Cartographie d'une région hydratée (Marwth Vallis) avec un contexte altimétrique (MOLA), de Bibring et al., 2006.

En 2006, le satellite de la NASA, Mars Reconnaissance Orbiter (MRO) arrive autour de Mars. Il comporte notamment deux caméras haute résolution (Figure 19, HIRISE : High Resolution Imaging Science Experiment) qui permet d'obtenir des images locales et CTX (Context Camera) qui permet d'acquérir des images régionales; un spectro-imageur (CRISM : Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) ; un radiomètre infrarouge (MCS : Mars Climate Sounder) ; un radar pénétrateur (SHARAD : Shallow Radar). La caméra CTX a aujourd'hui effectuée une couverture quasi globale de la planète avec une résolution de 6 m/pixel tandis qu'HIRISE permet de prendre des images de plusieurs kilomètres de côté à une résolution record de 25 cm/pixel. Récemment, les images CTX et HIRISE ont commencées à être utilisées pour réaliser des modèles topographiques à la résolution métrique (Lozac'h et al, 2015). Le spectro-imageur CRISM apporte de nouvelles découvertes sur la composition minéralogique de la surface martienne et nous en apprend plus sur l'évolution géologique de la planète.

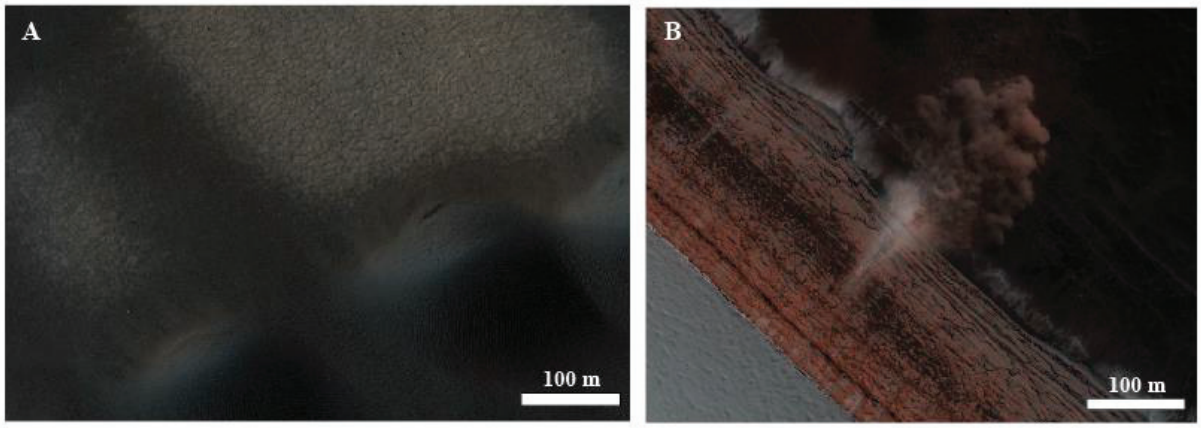


Figure 19 : A : HiRISE (ESP_039610_1150, NASA/JPL/Univ. of Arizona), Des dunes (en sombre) avec des crêtes arrondies et des terrains polygonaux formé lors de sublimation de glace dans les hautes latitudes australe. B : HiRISE, avalanche visualisée par HiRISE au pôle Nord (ESP_016228_2650).

En 2013, MAVEN, un autre satellite de la NASA, arrive en orbite autour de Mars. Il comporte de multiples instruments capables d'analyser l'atmosphère et l'ionosphère martienne ainsi que les interactions avec le vent solaire.

Depuis 2015, Mangalyaan (ou MOM pour Martian Orbiter Mission) est le premier satellite indien en orbite martienne. À l'heure où s'écrivent ces lignes, il fête sa première année en orbite martienne. Bien qu'il n'apporte pas de nouveauté dans les domaines d'études qu'il aborde grâce à ses instruments (morphologie, minéralogie et atmosphère) par rapport à ses prédécesseurs américains et européens, il confirme que des missions à bas coûts sont possibles pour l'exploration martienne.

De Pathfinder à Curiosity, des géologues sur Mars (Figure 20) :

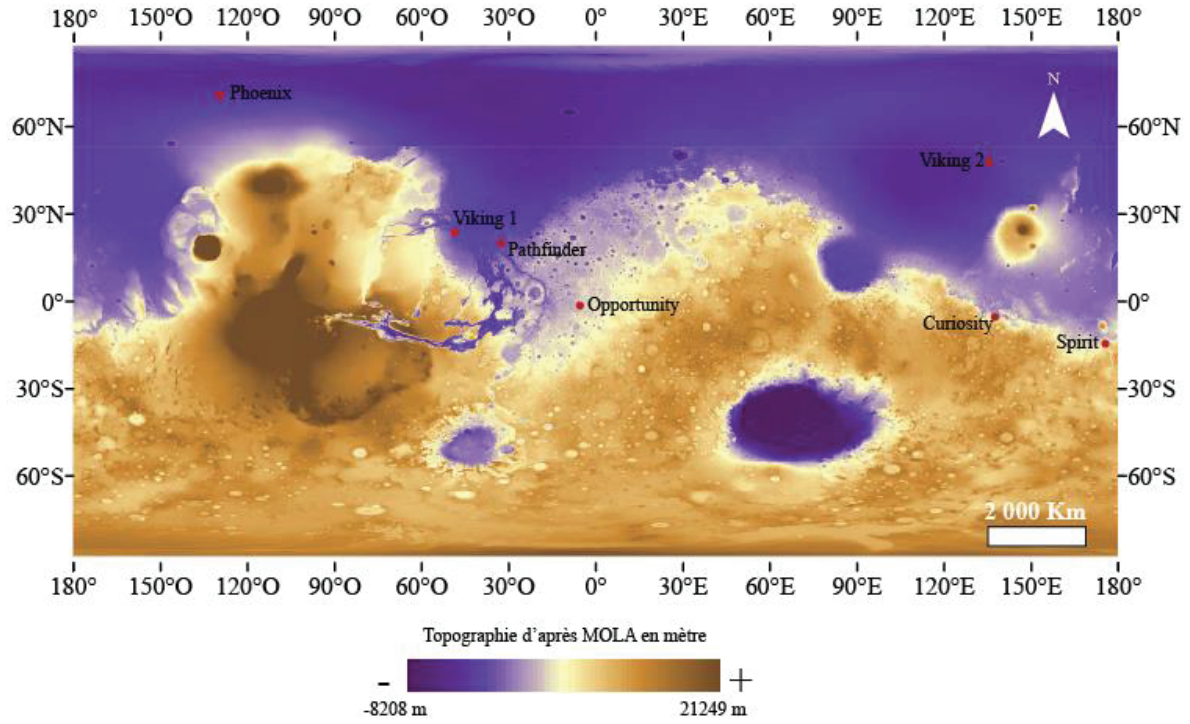


Figure 20 : Sites d'atterrissages des atterrisseurs et rovers.

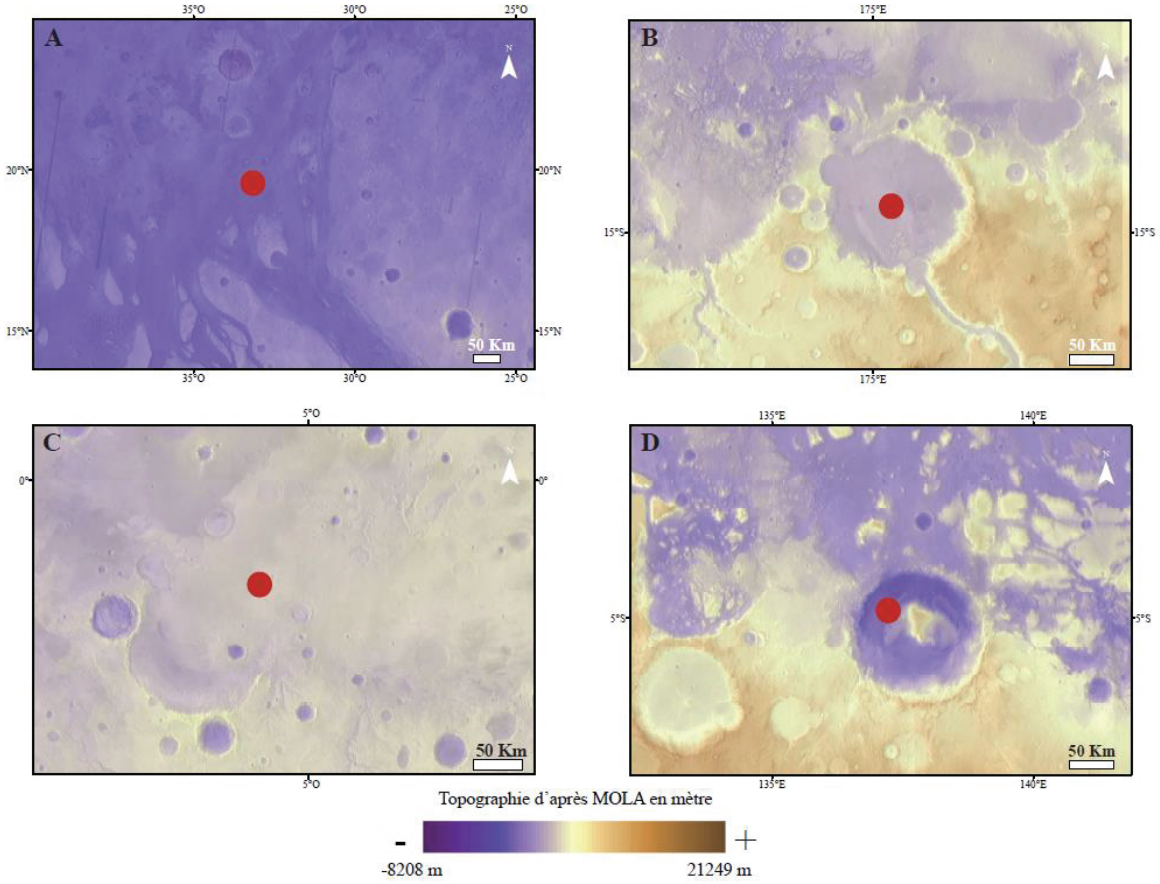


Figure 21 : Sites d'atterrissage de rovers. La légende utilisée pour la topographie est la même que pour la Figure 12. Les basses plaines du nord sont donc en bleu, les terrains élevés du sud en marron et les terrains intermédiaires, à la limite de la dichotomie sont en jaune-blanc. A : Site d'atterrissage de Pathfinder dans Arès

Vallis B : Site d'atterrissage de Spirit dans Gusev Crater. C : Site d'atterrissage d'Opportunity dans Meridiani Planum. D : Site d'atterrissage de Curiosity dans Gale Crater.

En 1996, la mission Pathfinder permet l'atterrissage du premier rover martien Sojourner en 1997. Il atterrit à l'embouchure d'Ares Vallis à 19.33°N, 33.55°O (Figure 21 et Figure 22). Les résultats confirment que la planète fût certainement chaude et humide entre -4,5 et -3,0 milliards d'années mais que le site d'atterrissage semble s'être asséché depuis un événement catastrophique à -2 milliards d'années (Bell et al., 2000). Les résultats acquis par l'APXS (Alpha Particle X-Ray Spectrometer : Rieder et al, 1997) suggèrent également que les roches de surfaces sont de nature volcanique, probablement andésitique ce qui est bien différent des météorites martiennes. Les images acquises par le rover permettent également la première détection à la surface de *« dust devil »*, les tourbillons de poussière (Metzger et al., 1999).

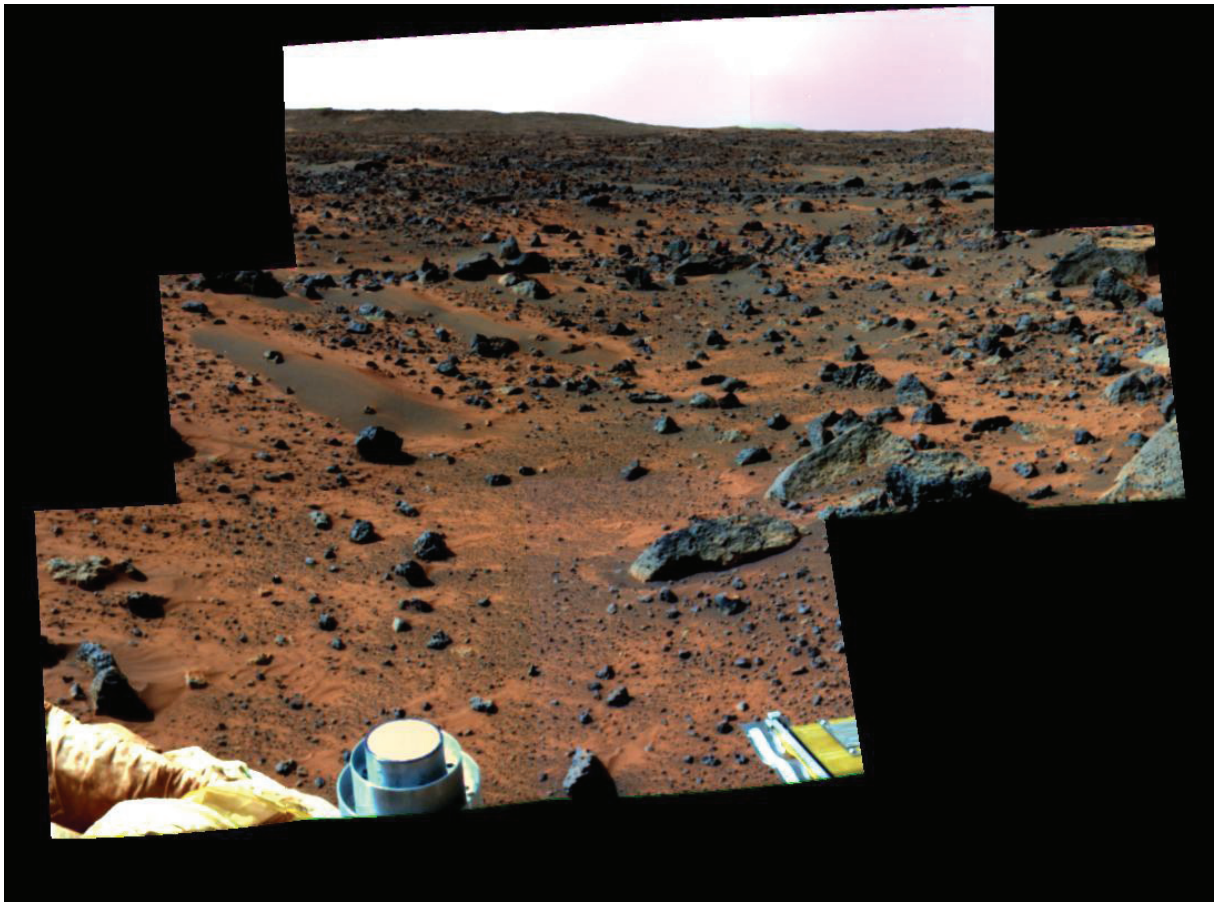


Figure 22 : Paysage vu par Pathfinder

En 2003 et 2004, la double mission MER (Figure 23, Mars Explorer Rovers) permet les atterrissages successifs de Spirit et d'Opportunity. Ils atterrissent respectivement dans le cratère Gusev et dans Meridiani Planum.

Le cratère Gusev est remplit de dépôt datés de l'Hespérien (~3,5 milliards d'année, Golombek et al., 2006), il est situé proche de la limite de la dichotomie Nord-Sud (Figure 20 et 1.19). Le substrat des plaines est principalement formé d'un basalte primitif riche en olivine. Plusieurs affleurements crustaux (exemple: Columbia Hills, ~120 mètres de haut) présentent d'importantes preuves d'interaction eau-roche (Arvidson et al., 2006). Meridiani Planum est une plaine, elle aussi, située proche de la limite de la dichotomie Nord-Sud

(Figure 20 et 21). La plaine semble avoir subie de fort taux d'érosion au Noachien. Les multiples cratères et fissures ont permis l'étude de dépôt sédimentaires datant du Noachien Récent-Hespérien Ancien (Arvidson et al., 2006; Golombek et al., 2006).

Les deux rovers permettent d'étudier des traces d'activité d'eau liquide passée via la détection de minéraux d'altération aqueuse (perchlorates, oxydes de fer, sulfates, phyllosilicates et carbonates (i.e. Morris et al., 2010)). Bien qu'ils n'était prévu que pour fonctionner quelques mois, Spirit fonctionna jusqu'en 2010 et Opportunity roule encore et avec plus de 40 kilomètres, il bat le record de la distance parcouru par un rover dans le système solaire.

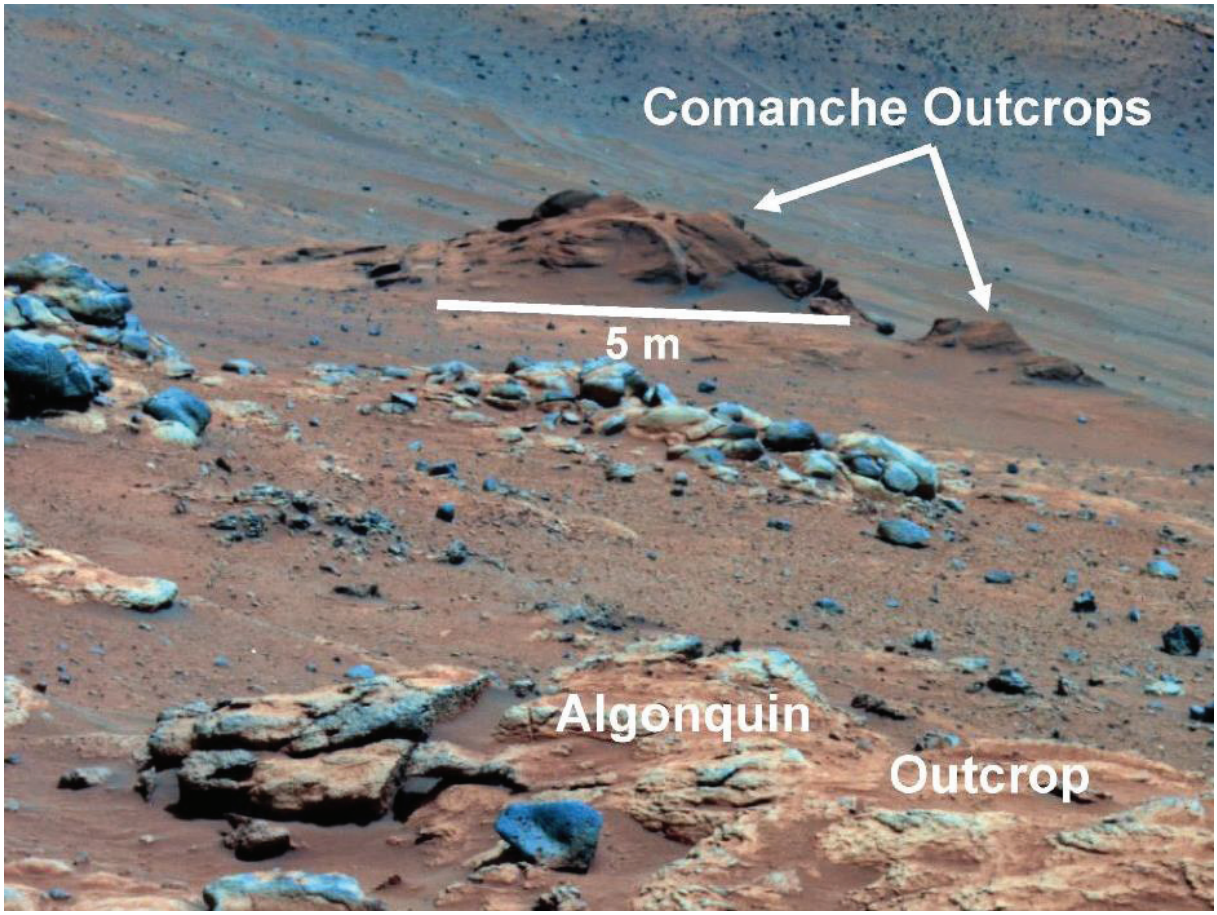


Figure 23 : Paysage vu par Spirit à l'affleurement Comanche. Crédit Image : NASA/JPL-Caltech/Cornell University.

Le dernier atterrisseur en date, Phoenix, se posa en 2008 dans Vastitas Borealis à 68° N, 126°O (Figure 20). Il confirme la présence de glace sous quelques centimètres de poussière, il détecte des carbonates et des perchlorates dans le sol martien (Figure 24, Smith et al, 2009 ; Boynton, 2009; Hecht et al., 2009).



Figure 24 : Image acquise par Phoenix via l'instrument Surface Stéréo Imager lors du Sol 19 (13 Juin 2008). Après utilisation de la pelle, un matériel blanc (probablement de la glace d'eau) est observé sur la partie supérieure de la tranchée. Credit image: NASA/JPL-Caltech/University of Arizona/Texas A&M University

Enfin, en 2012 s'est posé Curiosity (Figure 25, MSL : Mars Science Laboratory), le premier rover doté d'un véritable laboratoire n'ayant jamais foulé la surface martienne à ce jour. Il s'est posé dans le cratère Gale (Figure 20 et 21). Celui-ci est daté entre 3,8-3,7 milliards d'années et est partiellement remplit de sédiments que les données orbitales interprètent comme des sulfates.

Il effectue le premier forage extraterrestre et détecte des argiles ainsi que des sulfates. Il observe pour la première fois des galets arrangés en conglomérat ce qui constitue une preuve supplémentaire d'une activité hydrologique à la surface de Mars (Williams et al., 2013). Il analyse également des roches volcaniques inédites extrêmement différenciés qui forment des conglomérats provenant d'affleurement à proximité du cratère (Sautter et al, 2015).

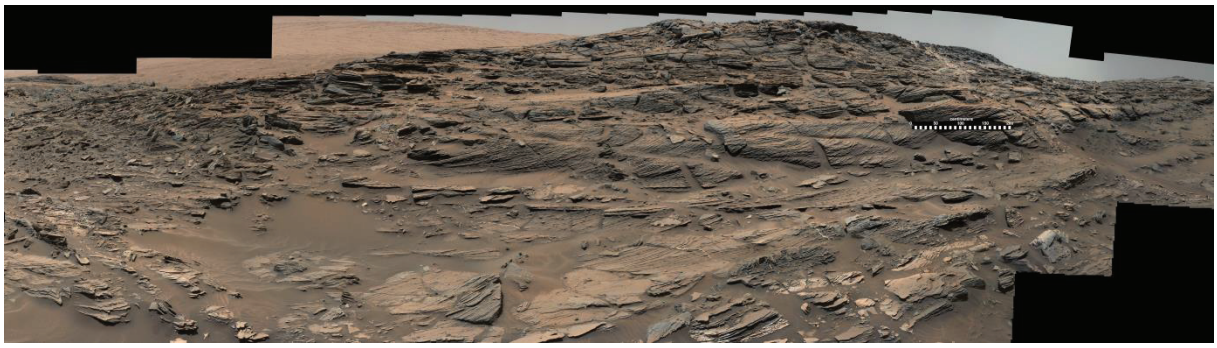


Figure 25 : Paysage vue par Curiosity via une combinaison d'images MastCam (Mast Camera) durant le Sol 1087.

L'apport des météorites martiennes :

Les météorites martiennes sont encore actuellement les seuls échantillons disponibles de la planète. Bien qu'elles soient peu nombreuses (une centaine sur les 60000 météorites aujourd'hui récupérés (http://www2.jpl.nasa.gov/snc/)) elles ont énormément apportées à notre connaissance de l'histoire géologique de Mars. La classification la plus reconnue aujourd'hui classe les météorites en trois groupes principaux : les Shergottites, les Nakhlites et les Chassignites. Cela confère aux météorites martiennes le nom de SNC (Mittlefehldt, 1994).

Les Shergottites se divisent elles-mêmes entre les Shergottites basaltiques, les Shergottites à olivine et les Shergottites lherzolitiques. Les Shergottites basaltiques sont majoritairement composées de pyroxènes riches en fer, elles sont parfois qualifiées de « cumulats » à cause de leurs textures et de leur composition riche en pyroxène (i.e. McSween & Jarosewich, 1983). Les Shergottites à olivine ont des compositions de laves plus primitives parfois qualifiées de picritiques plus par leur composition que par leur nature. Les Shergottites lherzolitiques sont des roches ultramafiques plus magnésiennes que les autres Shergottites et sont de réels cumulats (roche plutonique mise en place en subsurface, (McSween & Jarosewich, 1983). La présence de fer oxydé dans les chromites de certaines Shergottites suggère des conditions oxydantes. La datation de certaines Shergottites est sujet à débat, certaines seraient en effet très âgées (4,1 à 4,3 milliards d'années, Bouvier et al, 2009) tandis que d'autres auteurs les considères plus jeunes (~180-330 millions d'années, Nyquist et al, 2001).

Les Nakhlites sont des pyroxènites magnésiennes contenant des olivines (5 à 18%, Friedman et al, 1994) plutôt riche en fer. Comme pour les Shergottites, la présence d'oxydes de fer suggèrent des conditions oxydantes. Elles sont assez similaires à des cumulats terrestres ultramafiques (Treiman, 1986 et 1987).

Les Chassignites sont semblables à des cumulats dunitiques donc riches en olivine qui sont ici riches en fer.

La météorite ALH84001 n'a pas toujours était classée comme une SNC à cause de sa nature particulière : une orthopyroxénite. Bien que cela fasse l'objet de débat, elle semble représenter une croûte martienne très ancienne.

Entre autre on retiendra que les météorites suggèrent une différenciation de la planète rapide vers 4,5 milliards d'années donc contemporaine de l'accrétion (McSween, 1994). Elles suggèrent que l'activité magmatique de Mars se soit étendue jusqu'à 1,3 milliards d'années à

180 millions d'années (McSween, 1994). Elles confirment ce que Dreibus & Wänke, 1987 avait prédit : un manteau globalement plus riche en fer par rapport à la Terre (McSween, 1994).

L'altération subite par la croûte peut également être étudiée via les météorites. Bien que le débat est encore vif sur l'âge d'altération de certaines météorites (McSween, 1994), on retiendra que les carbonates de ALH84001 sont datés d'au moins 3,9 milliards d'années, que les naklites comprennent des iddingsites (altération aqueuse de l'olivine comprenant notamment des oxydes de fer, des smectites, etc, McSween, 1994) dont la formation est daté à environ 633 millions d'années (McSween, 1994) et que des sels dont la formation serait daté à moins de 170 millions d'années sont présents dans les Shergottites. Des phyllosilicates, majoritairement des smectites riches en fer, ainsi que des carbonates (notamment calciques) et des sulfates (notamment du gypse) sont décrit dans plusieurs des SNC (McSween, 1994) mais parfois seulement en terme de traces (<2%, McSween, 1994).

Les météorites martiennes peuvent être considérées comme des « sondes » permettant d'étudier Mars et bien qu'elles permettent d'étudier la nature de la croûte martienne dans sa diversité, la provenance de ces échantillons est incertaine ce qui complique grandement l'interprétation des informations tirées de ces météorites. De plus, si ces échantillons ne proviennent que d'un nombre réduit de région différente de la croûte, ils ne peuvent à eux seuls être considérés comme représentatifs.

1.2. Principales caractéristiques de la planète Mars

Mars est la quatrième planète de notre système en partant du Soleil. Elle fait partie des planètes telluriques et est situé dans la partie interne du système. Elle s'est formée à partir d'un matériel similaire aux autres planètes telluriques du système interne avec de légères différences dû à sa distance au Soleil. La composition mantellique de la Terre et de Mars est donc très proche (Figure 26, Dreibus & Wänke, 1987).

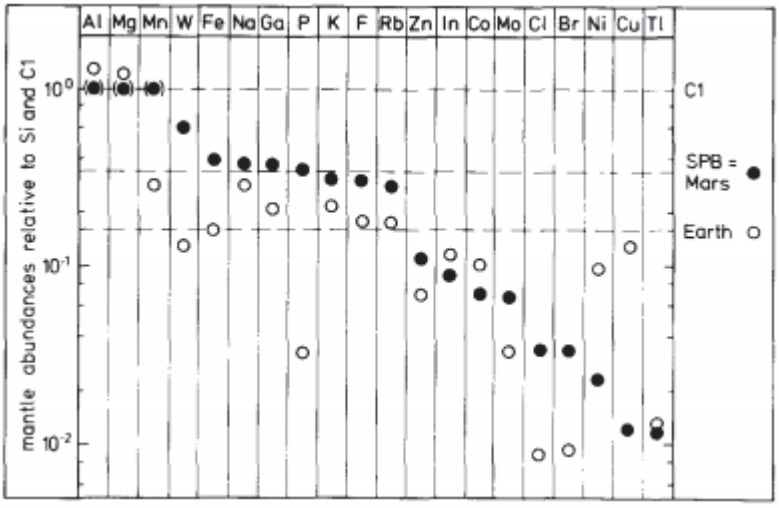


Figure 26 : Figure 3 de Dreibus & Wänke, 1987. La composition du manteau de Mars (points noirs) comparée à celui de la Terre (points blancs).

Avec un diamètre moyen de 6778 km, Mars est deux fois plus petite que la Terre (12738 km de diamètre). Sa masse est de $641{,}85.10^{23}$ kg, soit 0,107 fois celle de la Terre. Sa gravité

en surface est de 3,71 $m.s^{-2}$, soit 0,38 fois *g*, la gravité terrestre. Deux satellites naturels orbitent autour d'elle : Phobos et Deimos. Son obliquité actuelle est similaire à celle de la Terre ce qui permet l'existence de saisons. Une journée martienne dure 24h40m et est nommée sol et la longueur d'une année martienne dure 686 jours ou 668 sols. Ces caractéristiques générales ainsi que d'autres qui sont développées ci-dessous sont résumées dans le Tableau 1.

1.2.1. Structure et activité interne

Contrairement à l'étude de la structure interne de la Terre, aucunes données sismiques n'est disponible pour étudier celle de Mars. C'est via la détermination de son moment d'inertie, de son champ gravitationnel et de la densité de ses couches que sa structure a été estimée.

Le champ gravitationnel de la planète estimé par des données acquises par des orbiteurs est bien connu. La limite de notre connaissance sur ces mesures porte sur la distance à laquelle ces mesures sont effectuées de la planète. La décomposition en harmoniques sphériques permet d'obtenir les valeurs du champ de gravité. Les données acquises par Mars Global Surveyor ont permis le calcul jusqu'au degré 85 ce qui donne une résolution de l'ordre de 250 km. Plus le degré d'harmonique sphérique est élevé plus la structure étudié est petite (anomalie au niveau de la croûte pour les plus petites obtenue) plus le degré est élevé, plus la structure étudiée est grande. Ainsi, le degré 2 concerne le profil vertical de densité et donc sur la structure interne de la planète. Le moment d'inertie de Mars, *C,* montre que Mars est différenciée avec un noyau riche en fer et un manteau de plus faible densité. De plus, la densité de Mars est bien inférieure à celle de la Terre et son moment d'inertie (qui représente la répartition des masses par rapport à un axe de rotation) est de : 0,365, ce qui est supérieur à celui de la Terre. Lorsque le moment d'inertie d'un corps est proche de 0,4, alors le corps est homogène, proche de 1, c'est une sphère creuse et proche de 0, la masse est concentrée sur l'axe de rotation. Cette valeur permet donc d'estimer une forte densité pour le noyau de la planète qui serait riche en fer. Le diamètre du noyau est estimé entre 3040 et 3680 kilomètres (s'il est constitué de fer pour l'hypothèse la plus basse, s'il est constitué de fer et de soufre pour l'hypothèse la plus forte). Le manteau est lui composé essentiellement d'olivine, il a une épaisseur d'environ 1100 à 1800 kilomètres. Il se divise en un manteau solide en convection et un manteau conductif de 300 kilomètres d'épaisseur. La croûte a une épaisseur moyenne de 40 à 50 kilomètres (voir les détails sur la Figure 27). Bien que la valeur du moment d'inertie soit en accord avec une planète différenciée, il est plus proche de la valeur d'un corps homogène que pour la Terre. Mars serait donc moins différencié que notre planète. Cela signifie donc une plus faible concentration des matériaux lourds dans le noyau et un manteau primitif martien plus riche en fer et plus dense et/ou plus grand par rapport à la Terre (Fei & Bertka, 2005 ; Bertka & Fei, 1998b ; Taylor & McLennan, 2009). La croûte martienne serait donc potentiellement plus tendance à être ultramafique que celle de la Terre.

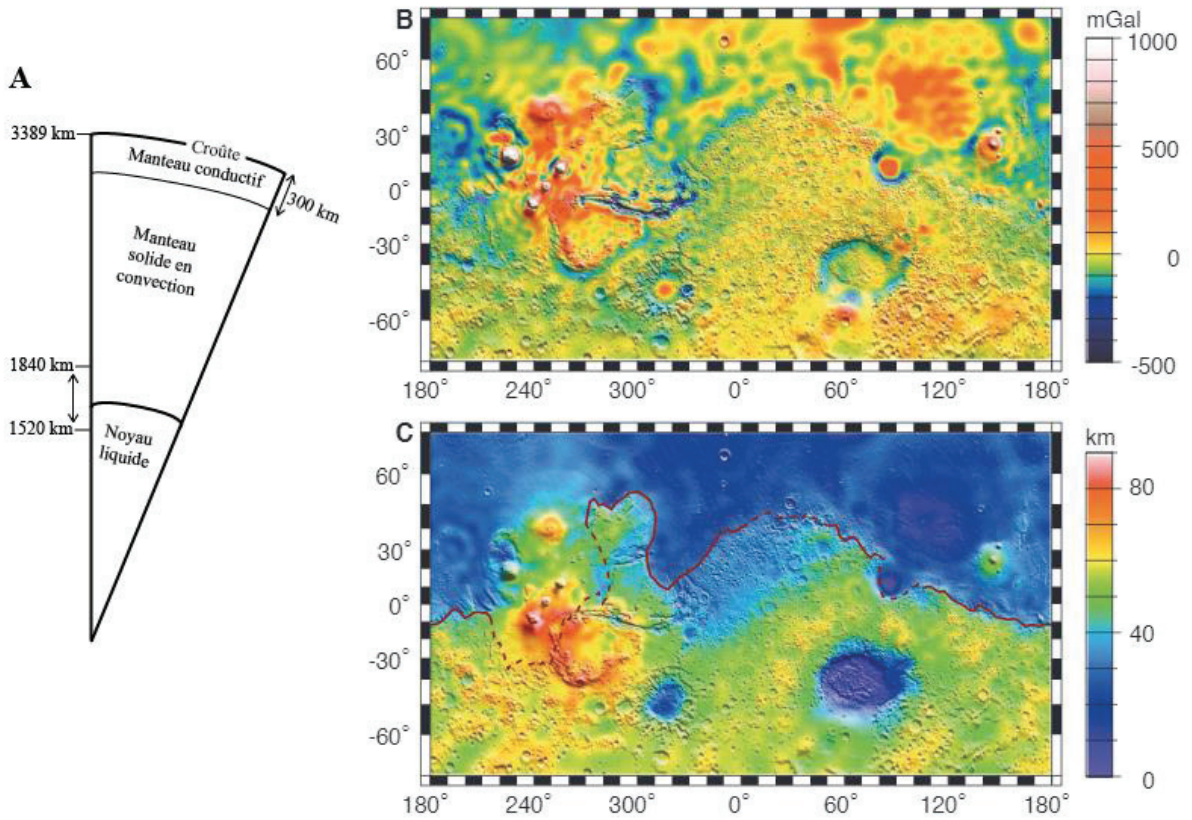


Figure 27 : A : Schéma de la structure interne de Mars B : Structure crustale via l'anomalie de gravité à l'air libre en mGal C : L'épaisseur de la croûte en kilomètre déduite de B. (B et C sont issus de Zuber et al, 2000)

L'activité interne de Mars est mal contrainte. Cependant, il semble que la planète a connu une période d'activité interne permettant des mouvements de convection mais sans permettre une tectonique des plaques. La croûte formerait une mono-plaque trop épaisse pour se mouvoir via de possible mouvement de convections. Une partie de son manteau constituerait un couvercle conductif. Une partie profonde de son manteau serait alors convectif avec de faible variation de densité (Figure 27). La période d'activité interne intense aurait permis d'entretenir une activité volcanique importante au début de son histoire. L'évolution de l'activité volcanique est développée dans la suite de ce chapitre. L'existence d'une dynamo active alimentée par les mouvements de convections est attestée par un magnétisme rémanent détecté dans les vieux terrains de la planète (Figure 28, Langlais et al, 2004). D'après la datation des terrains supportant le magnétisme rémanent, son arrêt aurait eu lieu entre 4,0 et 3,7 milliards d'années (Acuña et al, 1999; Langlais & Purucker, 2007; Lillis et al, 2009).

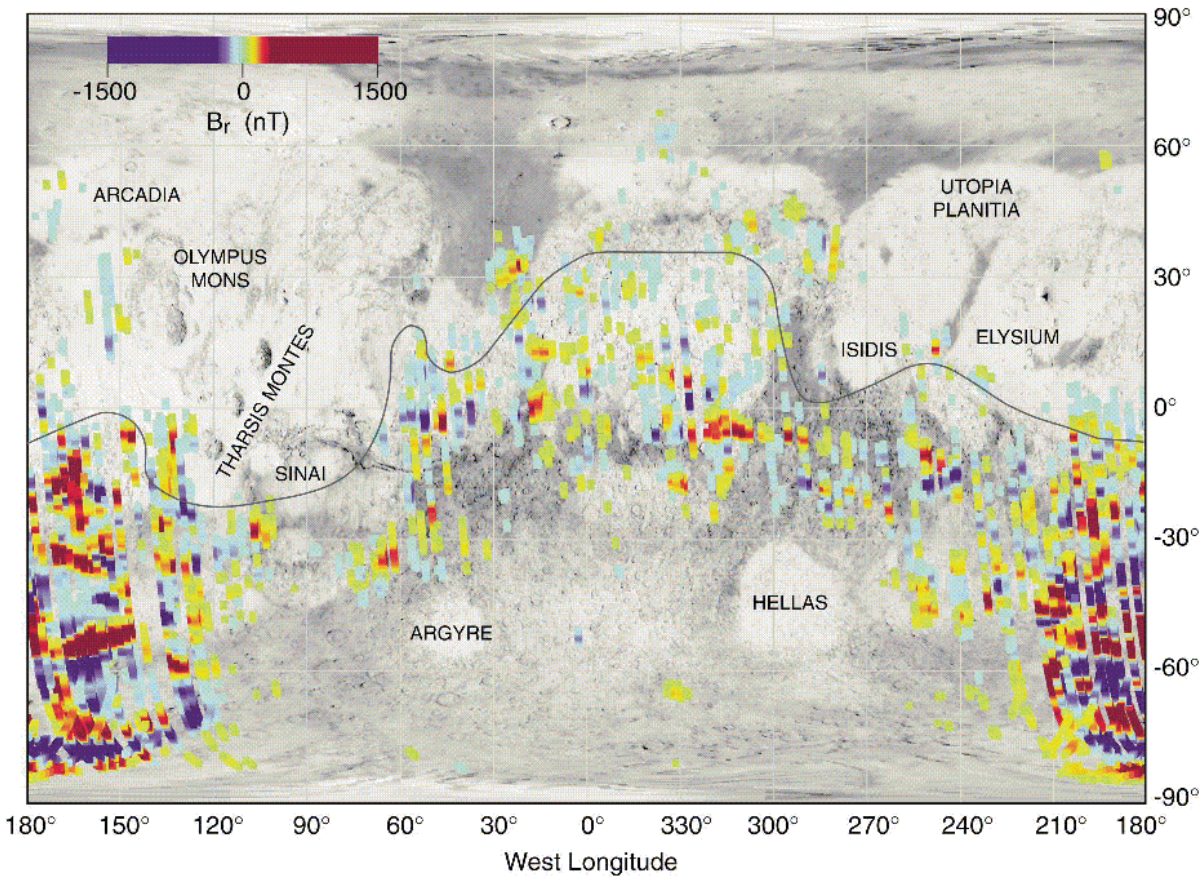


Figure 28 : L'anomalie magnétique est superpose à la topographie. La ligne noire souligne la dichotomie. Les terrains du sud, les plus anciens sont ceux présentant le plus d'anomalie magnétique (Figure d'Acuña et al, 1999).

1.2.2. L'atmosphère et les conditions actuelles en surface et leurs conséquences pour l'eau

L'arrêt de la dynamo et la disparition du champ magnétique ne permettant plus de protéger l'atmosphère de la planète. C'est une hypothèse mise en avant pour expliquer son érosion par le vent solaire (Chassefière et al, 2004; Lundin et al, 2004). L'atmosphère actuelle est donc très mince et est essentiellement constituée de dioxyde de carbone dont la pression partielle moyenne est de 6 mbars. La température moyenne de surface est de -63°C, ce qui, combiné à la pression moyenne, ne permet pas d'avoir de l'eau liquide en surface. Celle-ci n'est présente qu'à l'état solide et passe directement à l'état gazeux lors d'élévation de température (Figure 29). La fine atmosphère laisse également d'importantes radiations (solaires et cosmiques) atteindre la surface de la planète.

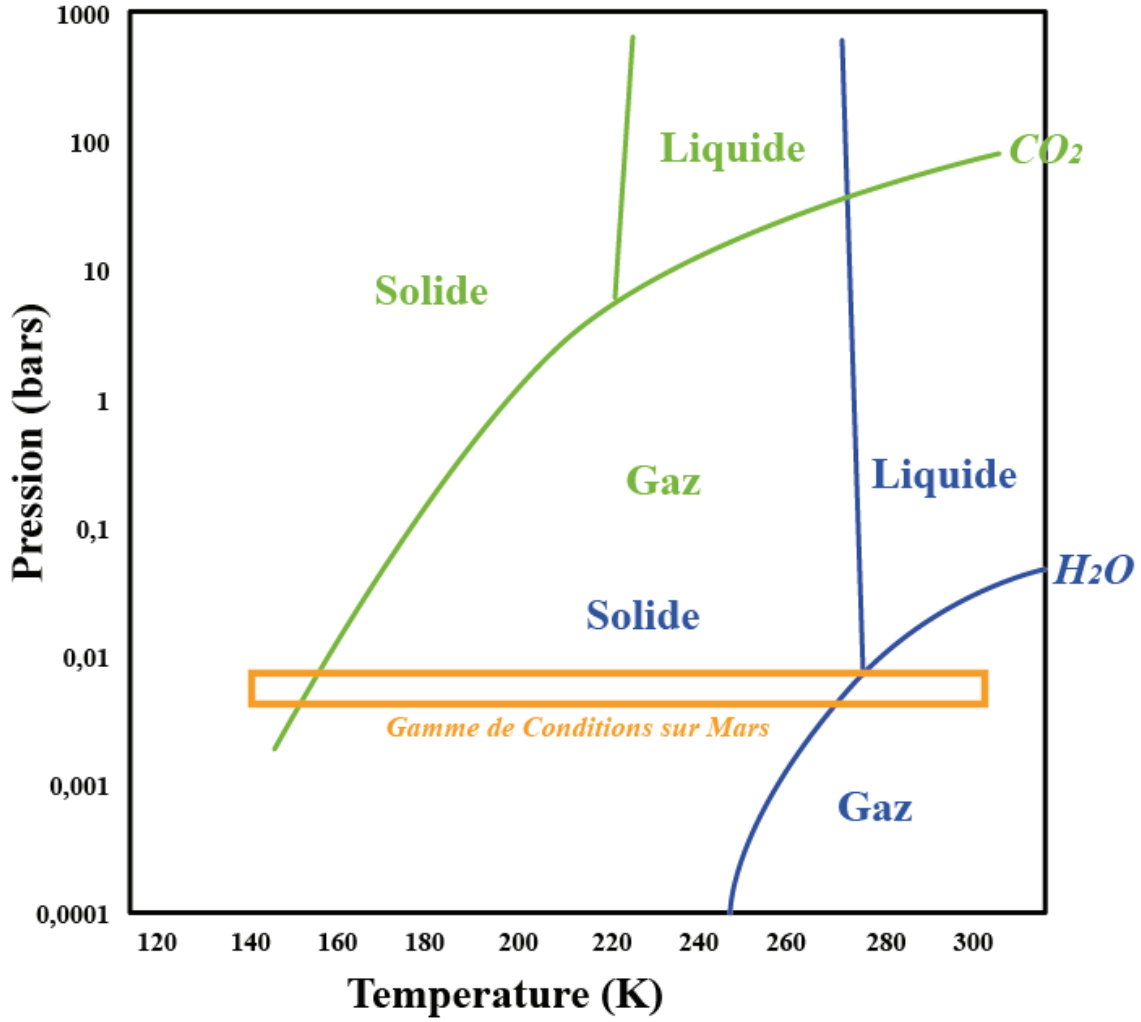


Figure 29 : Stabilité de l'eau et du dioxyde de carbone sur Mars

La taille de Mars, deux fois plus petite que notre planète, ne lui a donc pas permis d'avoir une activité interne aussi intense que la Terre. Cependant Mars entretient une activité géologique importante tout au long de son histoire dont sa diversité morphologique témoigne. Cette activité ne comprenant pas de tectonique des plaques et une érosion faible permet la préservation de terrains très anciens à sa surface. En effet, une grande partie des terrains datent de plus de 4,0 milliards d'années. Or, à cette période, les conditions de surface (présence d'eau liquide et d'une atmosphère épaisse) semblent avoir été similaire à celle de la Terre à la même époque (si l'on omet l'absence de tectonique des plaques), période dont les traces sur Terre sont limités voir absentes. Pourtant, c'est à cette période que les briques de vie semblent s'être associées. L'étude de la surface martienne constitue donc une opportunité unique de mieux comprendre la Terre primitive et les conditions favorable à l'émergence de la vie.

Caractéristiques	Terre	Mars
Diamètre	12 756 km	6787 km
Rayon moyen	6371,01 km	3389,5 km
Rayon équatorial moyen	6378,1 km	3396,2 km
Rayon polaire	6356,8 km	3376,2 km
Masse	$5,97 \times 10^{24}$ kg	$0,64 \times 10^{24}$ kg
Gravité	9,80 $m.s^{-2}$	3,71 $m.s^{-2}$
Densité moyenne	5,51	3,93
Moment d'inertie (C)	0,3308	0,3660
Distance du Soleil	$149,5 \times 10^{6}$ km (moyenne)	$227,8 \times 10^{6}$ km (moyenne)
Obliquité	23° 27"	23° 56"
Longueur du jour	24h00m	24h40m (1 sol)
Longueur de l'année	365 jours	686 jours (668 sols)
Champ magnétique	60 000 (gamma)	50-100 (gamma, rémanent)
Pression atmosphérique	1013 mbars (moyenne)	7 mbars (moyenne)
Nombre et de nom de satellite	1 : la Lune	2 : Phobos et Deimos
Température de surface	15°C (-89 à 60)	-63°C (-133 à 27)
Composition de l'atmosphère	78% de diazote 21% de dioxygène 0,93% d'argon 0,04% de monoxyde de carbone Et d'autres gaz	95% de dioxyde de carbone 2,7% de diazote 1,6% d'argon 0,13% de dioxygène 0,07% monoxyde de carbone 1 à 100 ppm d'eau 0,01 à 0,8 ppm d'ozone Et d'autres gaz

Tableau 1: Comparaison des caractéristiques principales de la Terre et de Mars.

2. La géologie martienne

La géologie martienne actuelle résulte d'une importante activité volcanique. Associé à cette activité volcanique, l'altération chimique et physique du substrat a façonnée la surface martienne.

L'établissement de carte géologique par Tanaka et al, 2014 ainsi que par Carr et Head, 2010 a permis d'établir une chronologie géologique pour la planète Mars. Les ~3 derniers milliards d'années constituent la période Amazonienne, elle est précédée entre 3,7 et 3,0 milliards d'années par l'Héspérien qui est elle-même précédée par le Noachian entre ~4,1 et 3,7 milliards d'années. La période primitive, nommée Pré-Noachien s'étend entre ~4,5 et 4,1 milliards d'années.

Amazonien :

Les activités d'érosions actuelles sont essentiellement liées à une activité hydrologique glaciaire et/ou éolienne. La surface subie notamment une oxydation importante. La minéralogie secondaire la plus récente correspond majoritairement à des oxydes de fer (Bibring et al, 2006).

L'activité hydrologique des 3 derniers milliards d'années est réduite. Bien que quelques réseaux fluviatiles soient datés durant cette période, ils semblent avoir été formés suite à des conditions locales et ponctuelles (i.e. activité volcanique, Mangold et al, 2010). Le volcanisme reste actif jusqu'à ces derniers ~100-200 millions d'années notamment dans les régions Tharsis, Elysium et Syrtis (Robbins et al, 2011).

Hespérien :

En remontant le temps jusqu'à 3,7-3,0 milliards d'années, l'activité fluviatile est plus importante. Des événements de grandes ampleurs seraient favorisés par d'intenses épisodes volcaniques ou des changements d'obliquité causant la formation de vallées de débâcles.

Les réseaux fluviatiles dont l'activité précède ces vallées de débâcles sont en fin de fonctionnement ou immatures (indices morphologiques : Andrews-Hanna and Lewis, 2011 ; Hynek et al, 2010). Les nappes phréatiques sont peu approvisionnées en eau, ce qui conduit à un faible écoulement en surface et favorise les milieux évaporitiques. Il faut remonter jusqu'à l'Hespérien Ancien (ou EH pour Early Hesperian), pour que la planète montre une importante activité des réseaux fluviaux. L'activité volcanique aurait alors conduit à l'enrichissement en soufre de l'atmosphère. C'est à cette période que la majorité de la surface actuelle du dôme de Tharsis se forme. La minéralogie d'altération se trouve affectée par l'environnement évaporitique et la présence importante de soufre (Gendrin et al, 2006). Les sulfates sont les minéraux les plus souvent formés (Bibring et al, 2006, Chevrier et al, 2007). Les dépressions topographiques se remplissent alors de ces sulfates : Valles Marineris, ainsi que des cratères d'impacts (Andrews-Hanna and Lewis, 2011).

La Noachien :

La transition entre le Noachien et l'Hespérien est marquée par une recrudescence de l'activité volcanique. Celle-ci pourrait être liée à des panaches mantelliques. Les dates proposées pour l'arrêt de la dynamo font encore débat (~4,1 à ~3,7 milliards d'années, i.e. Lillis et al, 2008 ; Milbury et al, 2011), mais certaines études penchent pour un arrêt de la dynamo durant cette période de transition.

Il est également souvent proposé qu'un changement climatique global se mette en place faisant passer la planète d'un climat chaud et humide à un climat aride et froid (Bibring et al, 2006).

La croûte datant du Noachien constitue une partie conséquente de la croûte actuellement visible en surface (Tanaka et al, 2005). L'activité volcanique y serait importante et concentrée sur le dôme de Tharsis bien qu'il en reste peu de trace actuellement (Solomon & Head, 1982 ; Johnson and Phillips, 2005). Cette période comporte également un grand nombre de traces d'activité d'altération aqueuse autant du point de vue morphologique que minéralogique. De nombreuses vallées fluviatiles et des lacs sont datés de cette période. Le grand nombre de cratère permet en effet l'existence de ces lacs en formant un creux topographique propice à la récupération des eaux de surface. Certaines vallées fluviatiles ont

parfois pu avoir une activité épisodique (Kraal et al, 2008) tandis que d'autres semblent avoir eu une activité sur plusieurs milliers d'années (Barnhart et al, 2009). L'existence de ces vallées fluviales est permise par des précipitations importantes (pluie et/ou neige) dans les terrains élevés où les vallées sont présentes. De nombreux réseaux d'ordre élevé et parfois très long pouvant atteindre plusieurs milliers de kilomètres de long se sont développés (Mangold et al, 2012). Leur morphologie permet d'estimer qu'ils ont fonctionnés pendant une longue période à l'échelle géologique. L'estimation des débits et leur morphologie évoque un climat terrestre de type aride. Ces réseaux fluviaux alimentent parfois des lacs. D'autres lacs se développent par résurgence de nappe phréatique (Wray et al., 2011 ; Fassett and Head, 2008a, Fassett and Head, 2011, Hynek et al., 2010, Irwin et al., 2005, Irwin et al., 2011, Howard et al., 2005). L'existence de ce cycle hydrologique complexe avec précipitations, ruissellement et stagnation dans des lacs nécessite une atmosphère plus dense, humide et chaude que l'atmosphère actuelle. Toutefois, ce cycle pourrait avoir été intermittent.

L'hémisphère nord formant un immense creux topographique depuis la mise en place de la dichotomie crustale, l'hypothèse de l'existence d'un océan dans cette région a été émise (i.e. Head et al, 1998). Les modifications importantes subies par la topographie, la morphologie et la minéralogie de cette période ont effacées les indices d'une possible existence de l'océan (Baker et al, 1991 ; Parker et al, 1993 ; Carr & Head, 2003 ; Head et al, 1998 ; Boyce et al, 2005 ; Wyatt & McSween 2002 ; Di Achille & Hynek, 2010 ; Malin et al, 1999). Néanmoins, certaines de ces études proposent un trait de côte à une altitude pratiquement constante sur d'importante distance. Cependant, la plupart des études proposent un âge plus tardif pour cet océan (Hespérien Récent : 3.1 Ga : Tanaka et al., 2005, Werner and Medvedev, 2011). De plus, l'existence d'une atmosphère riche en CO_2, nécessaire au climat du Noachien, aurait dû alors conduire à la formation massive de carbonates qui n'ont toujours pas été détecté dans l'hémisphère nord.

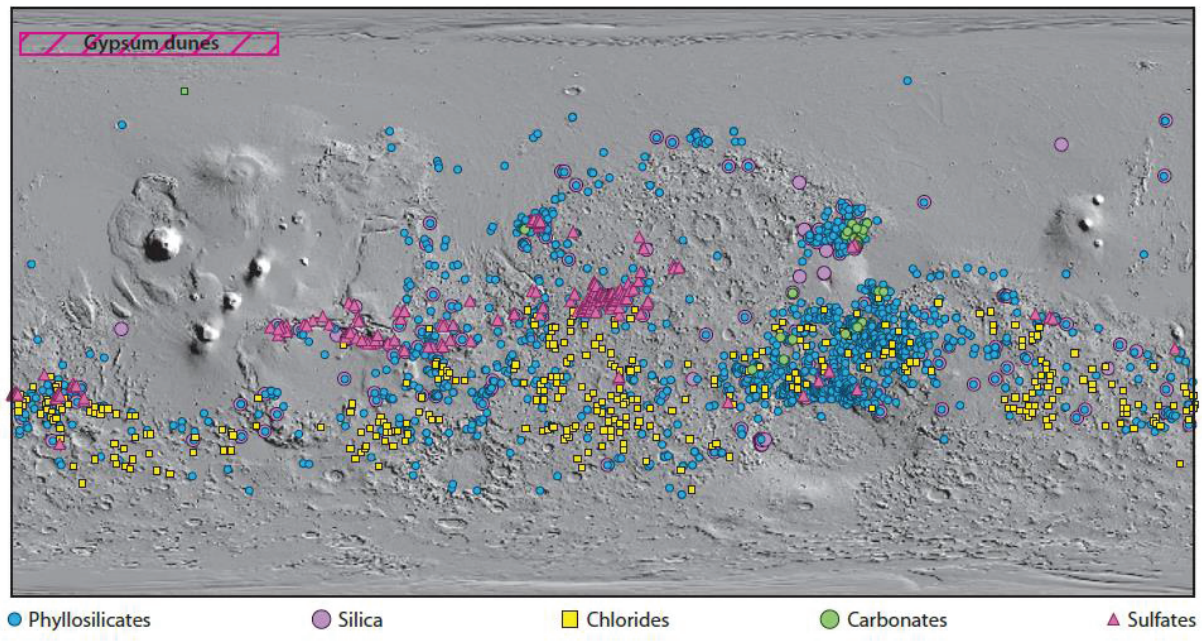


Figure 30 : Distribution globale de classes majeures des minéraux hydratés sur Mars. Les détections de phyllosilicates sont compilées depuis Ehlmann et al, 2011 et Carter et al, 2013 et sont présentes sur la plupart des affleurements de la croûte Noachienne. La distribution des autres minéraux secondaires sont régionales et locale.

Les détections de silice hydratée sont de Carter et al, 2013. Les détections de chlorides sont d'Osterloo et al, 2010. Les détections de carbonates sont d'Ehlmann et al, 2008b et de Niles et al, 2014. Les détections de sulfates sont de Murchie et al, 2009a ; Milliken et al, 2010, Ackiss & Wray, 2012 et de Carter et al, 2013. (Figure 4 de Ehlmann & Edwards 2014)

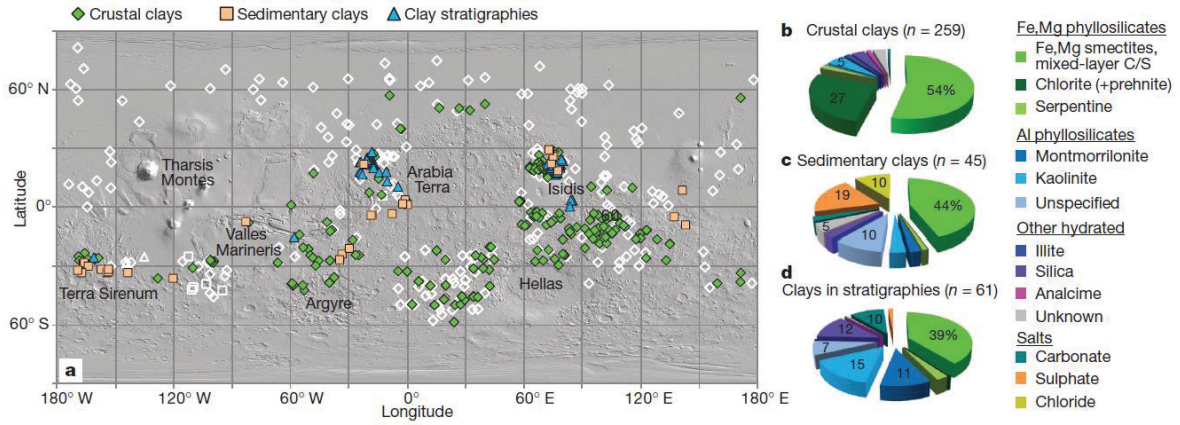


Figure 31 : a : Distribution et diversité des argiles sur Mars constituée d'images CRISM révélant la présence d'argile regroupées par les contextes géologiques et surimposé sur une carte présentant le relief. b, c et d : pourcentage des fréquences de détection de l'altération, groupées pour contextes géologiques. Le pourcentage représente la surface de couverture.

Les cartes globales établit par plusieurs études et résumées sur la Figure 30 montrent que l'altération conduit majoritairement à la formation de phyllosilicates, notamment de phyllosilicates ferromagnésiens de type nontronite, saponite, chlorite, vermiculite, serpentine, etc ainsi que des phyllosilicates alumineux tel la montmorillonite ou des micas lors de l'altération aqueuse de la croûte basaltique. La Figure 30 est une revue relativement récente des détections de minéraux hydratés à la surface de Mars détectée par les instruments CRISM et OMEGA. Les détections de phyllosilicates peuvent se distinguer en 3 types d'affleurements : des stratigraphies avec une probable altération *in situ*, des cratères d'impact et des unités dans des bassins sédimentaires (Figure 31, Ehlmann et al, 2011).

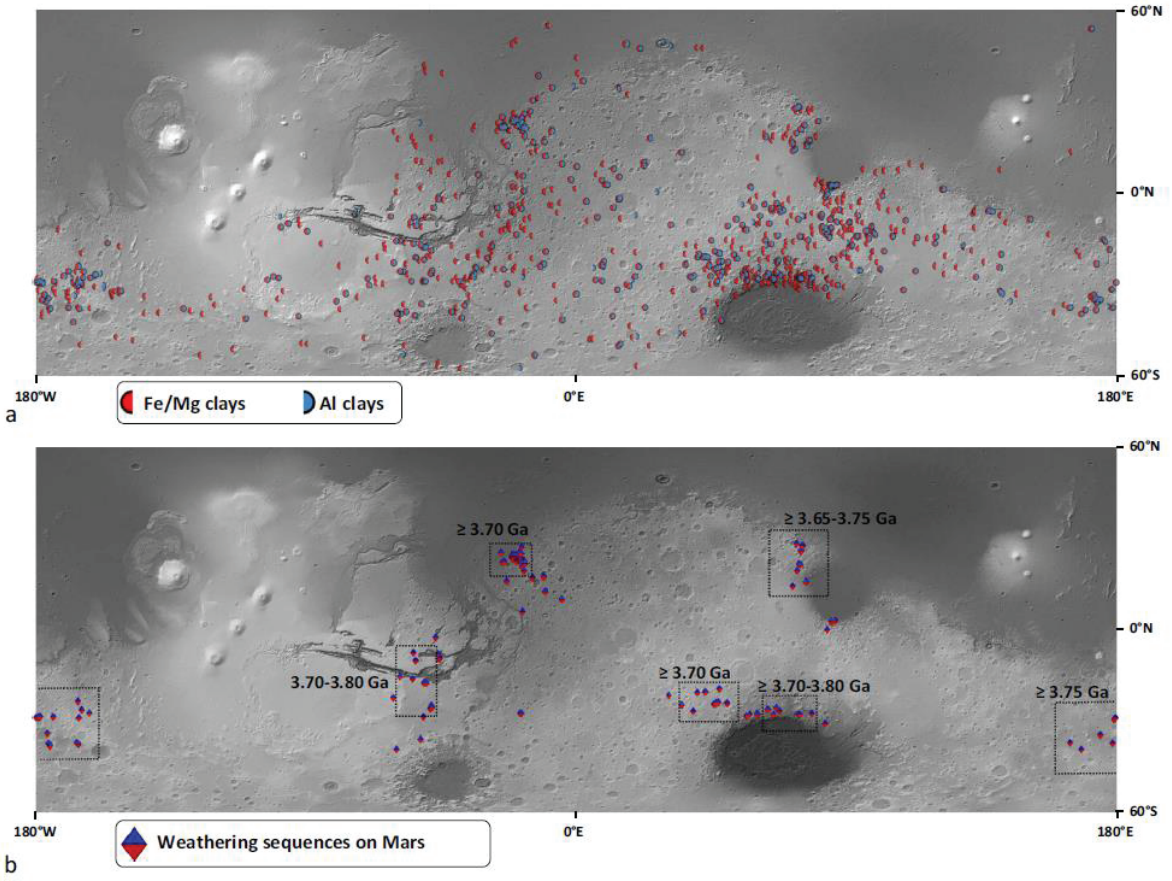


Figure 32 : a. Carte globale des argiles ferromagnésiens (en rouge) et alumineux (en bleu) détectés avec CRISM. b. Localisation des 120 sites où la séquence d'altération (argiles alumineux sur argiles ferromagnésiens) ont été identifié sur Mars jusqu'à aujourd'hui. Les cadres indiquent l'âge vraisemblable de l'altération (Figure 1 de Carter et al, 2015).

Carter et al, 2015 établit une revues exhaustives des stratigraphies de phyllosilicates ferromagnésiens par des phyllosilicates alumineux (Figure 32). Ce type d'altération est typique d'un climat chaud et humide. Les précipitations altèrent la croûte pour former les phyllosilicates ferromagnésiens, la continuité des précipitations altère ensuite les phyllosilicates ferromagnésiens en phyllosilicates alumineux. Les ions de magnésium et de fer, plus lourds, se concentrent dans les couches plus profondes laissant des phyllosilicates proches de la surface enrichit en aluminium. Les couches de phyllosilicates ferromagnésiens peuvent représenter plusieurs centaines de mètres de roche basaltique en brèches ou stratifiés. Dans la région de Mwarth Vallis, les argiles sont plutôt riches en fer (i.e. nontronite, Poulet et al, 2005 ; Bishop et al, 2008 ; Loizeau et al, 2010) tandis que dans Nili Fossae et Tyrrhena Terra les argiles sont plutôt riches en magnésium (Loizeau et al, 2012 ; Carter et al, 2013).

Dans les couches les plus profondes/anciennes de la croûte aujourd'hui rendues accessibles via divers événements géologiques, la minéralogie secondaire détectée comprend, en plus des phyllosilicates ferromagnésiens (notamment des chlorites), des carbonates, de la prehnite, de la silice hydratée, de l'illite/muscovite. Parmi les phyllosilicates ferromagnésiens, en plus de ceux habituellement rencontrés, ces affleurements crustaux comportent également des détections de serpentine interprétées comme étant le produit d'une altération aqueuse à haute température d'un protolith riche en olivine (Ehlmann et al, 2010). Bien que certains

cratères sont proposés comme étant des sites d'hydrothermalisme post-impact (Marzo et al., 2010), la plupart des détections dans des cratères concernent la structure centrale, les flancs et la couverture d'éjecta des cratères. Ce qui permet d'exclure l'hydrothermalisme post-impact (cf Bultel et al, 2015 pour une explication détaillée). Il semble donc qu'une activité hydrothermale ait également marquée la Mars primitive. Cette altération est abordée plus en détail dans la suite du manuscrit.

Un bombardement météoritique intense : le « *Late Heavy Bombardment* » ou le Grand Bombardement Tardif marque également cette période. Il s'agit d'une période d'environ 100 à 200 millions d'années où les impacts météoritiques sont plus nombreux. Sur Mars, cette période a marqué le paysage du Pré-Noachien jusqu'à la fin du Noachien (entre 4,0 et 3,8 milliards d'années).

Le Pré-Noachian :

La période pré-Noachienne concerne tout ce qui précède l'impact ayant formée le bassin d'impact d'Hellas (4,08 à 4,11 milliards d'années : Frey et al, 2006 ; Werner, 2008). Elle démarre avec l'accrétion de la planète. Le champ magnétique de la planète est encore actif grâce à la dynamo et une magnétosphère protège alors la planète et son atmosphère. Cependant un flux solaire important combiné à un bombardement météoritique intense provoque une perte de l'atmosphère primitive. La composition de cette atmosphère primitive devait être riche en CO_2 si l'on se réfère à l'histoire connue des atmosphères primitives de la Terre et de Vénus. Ce qui conduit plusieurs études à proposer d'une part des processus d'échappement atmosphérique (i.e. Lammer et al, 2013) et d'autre part à soupçonner la présence importante de CO_2 stocké dans la croûte à l'heure actuelle. Ce serait également durant cette période que la dichotomie Nord-Sud se met en place. Aucunes roches de surface ne restent de cette période. Toutes les structures de plus petit ordre de grandeur que la dichotomie ont été effacées mais il semble que l'activité volcanique fût intense et que le dôme de Tharsis est était en partie formée durant cette période.

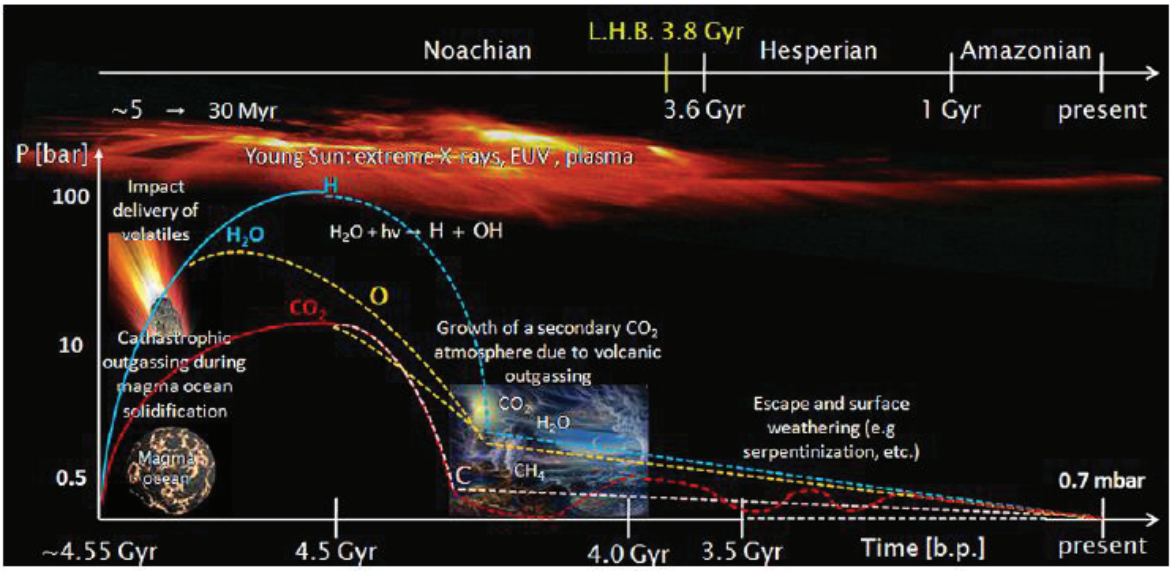


Figure 33 : Synthèse sur l'évolution de l'atmosphère de Mars (Figure 14 de Lammer et al, 2013)

La Figure 33 synthétise l'évolution de l'atmosphère martienne. La formation de cette atmosphère commence lors de l'accrétion de la planète lorsque, entre autre, hydrogène, eau, dioxyde de carbone et oxygène sont dégazés entre ~4,55 et 4,5 milliards d'années. Divers processus entraîne par la suite l'échappement de l'atmosphère. L'activité volcanique étant toujours importante, le dégazage des éléments précédemment cités continu et l'atmosphère est donc en partie maintenue car renouvelée. Des mécanismes d'échappement atmosphérique vers l'espace et de stockage dans la croûte sont alors envisagés pour expliquer la diminution de l'atmosphère jusqu'à aujourd'hui.

Il semble que la quantité d'eau est globalement diminuée tout au long de l'histoire de la planète depuis la période de transition entre le Noachien et l'Hespérien. La diminution progressive de la densité de l'atmosphère suite à la disparition de la magnétosphère protectrice semble jouer un rôle non négligeable dans l'évolution de la planète depuis plus de 3,8 milliards d'années (Figure 34).

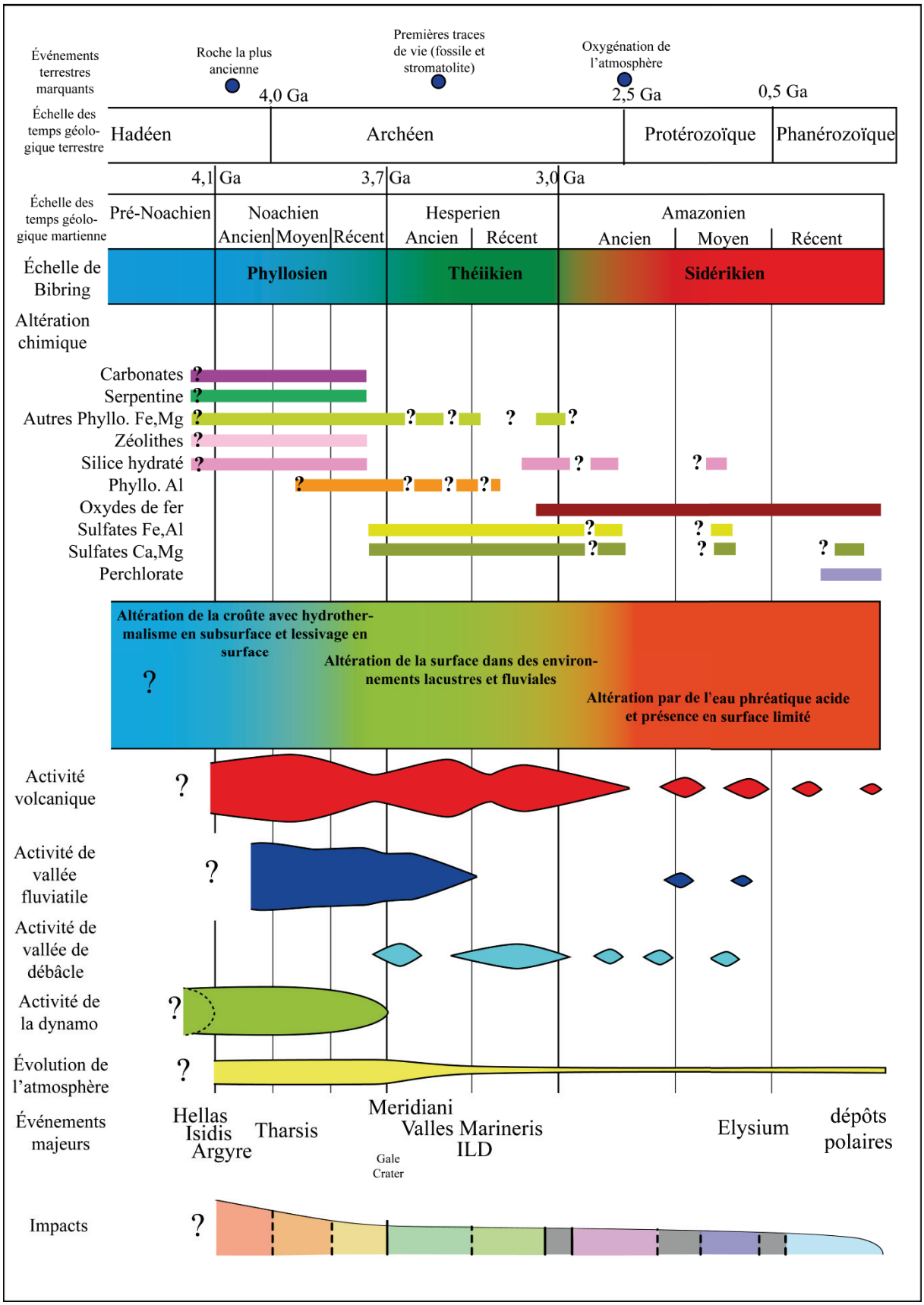


Figure 34 : Synthèse de l'histoire géologique de Mars.

L'étendu de nos connaissances actuelles sur l'histoire de Mars confirme que la planète a subit une altération aqueuse importante au début de son histoire. L'évolution de la planète suggère une diminution progressive de la quantité d'eau liquide disponible au cours de son histoire. Malgré la quantité de glace d'eau importante aujourd'hui détectée sur Mars, cela ne suffit pas à expliquer la morphologie aujourd'hui visible à la surface de la planète. La mise en place de la morphologie observée nécessiterait une quantité d'eau plus importante. Il semble donc que la quantité d'eau a fortement diminuée. Il est également acquis qu'une atmosphère différente de celle actuelle a existée pour mettre à l'équilibre de l'eau liquide pendant une longue période, l'hypothèse d'une atmosphère riche en CO_2 et/ou en d'autres éléments est notamment avancée (Polack et al, 1987). Différentes hypothèses sont proposées pour l'atmosphère passée de Mars mais aussi pour la diminution de la quantité de volatile (eau et CO_2 notamment) de la planète. On retiendra que l'échappement atmosphérique uniquement dû à la disparition de la magnétosphère ne semble pas suffisant (Lammer et al, 2013).

De toute l'histoire géologique martienne, c'est la période primitive qui semblent la plus intéressante en terme de potentiel exobiologique. En effet, la présence d'une magnétosphère encore active, d'une atmosphère plus dense permettent une protection de la surface. De plus la quantité d'eau disponible en surface, une eau qui peu de surcroit être liquide, est alors aussi importante que jamais dans le reste de l'histoire de la planète. L'apport important de matière organique par l'intense bombardement météoritique augmente également le potentiel exobiologique de la croûte martienne à cette période.

L'un de ces éléments les plus importants qui peut être étudié est la minéralogie secondaire formée par l'altération aqueuse.

En effet, la présence de serpentine et de carbonate est rapportée par de nombreuses études (détaillées dans la suite du manuscrit). Or, la formation de serpentine s'accompagne de la formation de dihydrogène lui-même produit par l'oxydation du fer associée à la formation de serpentine. Ce dihydrogène peut soit servir d'énergie pour des organismes, soit être utilisé avec du carbone pour former du méthane. Ce gaz étant une molécule organique de base pour la vie. Les carbonates témoignent de la présence de carbone et des conditions clémente pour la formation des briques élémentaires de la vie.

La serpentine et les carbonates sont donc deux constituants clefs pour la compréhension du potentiel exobiologique de Mars et de l'émergence de la vie sur Terre.

De plus, la serpentine constitue un piège efficace pour le stockage d'eau et les carbonates un piège important pour le stockage de CO_2. En effet, l'eau peut représenter pour la serpentine près de 14% de son poids. Ainsi, la serpentinisation et la carbonatation de la croûte martienne sont donc deux processus essentiels dans la compréhension de l'évolution de la disponibilité de l'eau et du CO_2 dans l'histoire géologique de Mars.

3. La serpentinisation et la carbonatation martienne : état de l'art

De la serpentine riche en fer et des carbonates ont été identifiés séparément dans des météorites martiennes. Les missions des atterrisseurs et rovers ont permis l'identification de carbonates sur un affleurement datant du Noachian, une identification plus tard confirmée par

un orbiteur. La serpentine reste non identifiée à l'heure actuelle par les atterrisseurs et rovers mais plusieurs études rapportent son identification par des orbiteurs. Les carbonates, ont été détectés à plusieurs reprises par des orbiteurs. Ces observations sont décrites plus en détails dans cette section.

3.1. Les détections de carbonates

3.1.1. Dans la poussière :

Des carbonates sont présents dans la poussière martienne. Une étude propose en effet d'expliquer les données TES par une composante mineure de carbonates de l'ordre de 2 à 5%. Cette étude concerne des mesures orbitale dans l'Infra-Rouge Thermique (TIR) par TES (Thermal Emission Spectrometer : Bandfield et al, 2003). La présence d'une absorption vers 6,5 µm, synonyme d'une vibration d'une liaison C-O affectée par la présence de magnésium, est en effet détectée dans la poussière martienne. L'interprétation proposée est donc la présence de 2 à 5% de magnésite dans cette poussière.

Or, les études portant sur les résultats acquis par les MER (*Mars Exploration Rovers*) et notamment par l'instrument Mini-TES (*Miniature Thermal Emission Spectrometers* : Christensen et al, 2004) permet d'affirmer que la poussière est répartie de façon uniforme minéralogiquement ainsi qu'au niveau granulométrique à la surface de la planète.

Bien que la composante de carbonates dans la poussière apparaisse faible, lorsque l'on considère que cela est valable pour toute la poussière martienne, cela peut représenter un stockage non négligeable de CO_2 atmosphérique soit environ 1 à 3 bars d'après Bandfield et al, 2003.

Cependant, l'interprétation de Bandfield et al, 2003 est remis en cause par Lane et al, 2004 qui propose que le pic vers 6,5 µm peut être expliqué par la présence de sulfate de fer hydraté. Néanmoins, l'étude de Lane et al, 2004 précise que l'intensité du pic détecté par TES est plus significatif de la présence de carbonate que de sulfate.

3.1.2. Dans le pergélisol :

Le rover Pheonix a effectué des analyses sur le sol martien notamment via son instrument TEGA (*Thermal and Evolved Gas Analyzer* : Smith et al, 2009b) et l'instrument WCL (*Wet Chemistry Laboratory* : Boynton et al, 2009 et Kounaves et al, 2010a). Les données suggèrent dans ces études que des carbonates soient présents dans le sol. L'interprétation serait de 3 à 6% de calcite, ankérite, dolomite et/ou d'un autre carbonate riche en calcium.

Cependant, ces carbonates peuvent avoir plusieurs origines : (1) l'interaction entre l'eau détectée sur le site d'échantillonnage et l'atmosphère actuelle ; (2) la présence de carbonates dans la poussière martienne ou enfin (3) provenant d'un affleurement non identifié.

3.1.3. Dans un affleurement crustal :

L'analyse de l'affleurement Comanche dans Gusev Crater rapporté par Morris et al, 2010 propose la présence de carbonates ferromagnésien à hauteur de 16 à 34%. Ces carbonates hydrothermaux seraient associés à une forte présence d'olivine : environ 40%. Cet

affleurement Noachien composé de roches massives à stratifiées présente de multiples phases d'altération hydrothermale (sulfates et opale). Les mesures obtenues via APXS (*Alpha Particule X-Ray Spectrometer*) et MB (Spectromètre *Mössbauer*) coïncident toutes avec la présence de carbonates.

De plus, la présence de carbonate dans cet affleurement a été confirmée par des mesures orbitales de Carter & Poulet, 2012 via l'instrument CRISM (*Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars*).

Cette détection de carbonates par CRISM dans Gusev cratère n'est pas la seule. En effet, de multiples études proposent d'expliquer les données acquises par CRISM par la présence de carbonates. Ainsi, Elhmann et al, 2008 et 2009 ; Michalski & Niles 2010 ; Wray et al, 2011 ; Bishop et al, 2012 et Korn et al, 2015 interprètent leurs résultats par des mélanges de carbonates et de smectites ferromagnésiennes. Les contextes géologiques de ces détections bien que tous crustaux sont variables : cratères d'impacts (Elhmann et al, 2008 et 2009 ; Michalsky & Niles, 2010), système de faille (Elhmann et al, 2008 et 2009), croûte altérée exposée par une activité plus récente (Bishop et al, 2012 et Korn et al, 2015). Néanmoins, toutes les études concluent sur la nature hydrothermale et crustale de ces carbonates magnésien, ferromagnésien ou ferro-calcique selon les détections et sur leurs associations à des phyllosilicates ferromagnésiens.

3.1.4. Dans les météorites :

Les météorites Lafayette et ALH84001 présentent toutes deux une composante riche en carbonates hydrothermaux. Les carbonates détectés dans la météorite ALH84001 (Mittlefehldt et al, 1994; Treiman et al, 1995) serait une solution solide de magnésite-sidérite-calcite-rhodocrosite. Tomkinson et al, 2013 rapporte la présence de saponite ferreuse (Fe^{2+}) et de smectites riches en fer associées à la présence de carbonates dans Lafayette.

La datation retenue pour la formation des carbonates de la météorite ALH84001 est celle de Borg et al, 1999, de 3,9 à 4,0 milliards d'années. La coexistence de carbonates et de phyllosilicates tend à considérer une altération aqueuse en surface avec une pression partielle de CO_2 d'environ 50 mbars (Bridges et al, 2011). La quantité de Fe^{2+} nécessite un pH<7 et la température de formation de la sidérite est estimé à 25°C.

Toutes ces détections de carbonates (mesures in situ, orbitales, sur des météorites) posent des questions sur la carbonatation de la croûte martienne et de ses conséquences sur l'évolution géologique de Mars. Cette carbonatation est-elle ancienne, récente ? Concerne-t-elle plusieurs types de roches crustales ? Dans quelles conditions a-t-elle eu lieu ? La carbonatation est-elle anecdotique ou a-t-elle pu être lourde de conséquence pour l'histoire géologique martienne ?

3.2. Les détections de serpentine

3.2.1. Par des mesures orbitales :

La détection de serpentine est rapportée pour la première fois par Ehlmann et al, 2009 dans Nili Fossae. Cette détection, comme les suivantes, est effectuée par spectro-imagerie

infrarouge via l'instrument CRISM. Michalsky & Niles 2010 propose ensuite la présence de serpentine dans un cratère d'impact. Bishop et al, 2012 propose également des mélanges de serpentine et de chlorite pour expliquer la données acquises par CRISM dans Lybia Montes. Carter et al, 2012 proposent enfin de multiples détections crustales de serpentine. La serpentine est toujours détectée en association avec d'autres phyllosilicates ferromagnésiens incluant : talc, chlorite et divers smectites.

3.2.2. Dans les météorites :

Changela et Brigdes, 2011 et Hicks et al, 2014 rapportent la détection de mélanges de serpentine riche en fer et de smectites dans les nakhlites. Les résultats de Changela et Brigdes, 2011 indiquent une formation des phyllosilicates dans un environnement avec un pH proche du neutre à une température inférieure à 150°C avec un rapport eau sur roche entre 1 et 10 dans Lafayette et moindre dans les autres nakhlites.

Bien qu'aucune détection *in situ* de serpentine n'ait été effectuée à ce jour, plusieurs études de la croûte martienne Noachienne et des nakhlites proposent une serpentinisation partielle et mineure de la croûte. La serpentine est toujours associée à des smectites et/ou des chlorites et n'est parfois détectée qu'en mélange avec ces minéraux. L'absence de détection *in situ* peut s'expliquer par le fait que le contexte concerné par la détection de serpentine n'a jamais été l'objet de mission *in situ*.

Les carbonates et la serpentine seraient donc des constituants, au moins mineurs, de l'altération crustale par hydrothermalisme. En témoignent, les multiples détections par diverses méthodes. Cependant, les conditions de carbonatation et de serpentinisation sont encore mal contraintes. Les conditions de température, la question du protolith ou de la quantité d'eau et de CO_2 nécessaire sont encore débattus. Des éléments de réponse sont apportés par la modélisation géochimique parfois couplé à des expériences en laboratoire et l'étude d'échantillon.

3.3. Apport de l'étude de la carbonatation et de la serpentinisation pour la compréhension de l'histoire géologique de Mars

3.3.1. La serpentinisation

Afin de modéliser la serpentinisation il est nécessaire de connaître les principaux facteurs influençant ce processus. Cette réaction décrit l'hydratation de silicates ferromagnésien : olivine et pyroxène :

$$30\left(Fe_{0,2},Mg_{1,8}\right)SiO_4+41H_2O=15\left(Fe,Mg\right)_3Si_2O_5\left(OH\right)_4+9Mg\left(OH\right)_2+2Fe_3O_4+2H_{2,aq}$$

olivine + eau = serpentine + brucite+ magnétite +hydrogène

$$15\left(Fe_{0,2},Mg_{1,8}\right)_2Si_2O_6+19H_2O=9\left(Fe,Mg\right)_3Si_2O_5\left(OH\right)_4+Fe_3O_4+H_{2,aq}+12SiO_{2,aq}$$

pyroxène + eau = serpentine + magnétite +hydrogène +silice acqueuse

Comme le montre ces équations, la serpentinisation de l'olivine et/ou du pyroxène conduit à la formation d'oxyde (magnétite) ou d'hydroxyde (brucite). En combinant les travaux expérimentaux, les études d'échantillons et la modélisation. Il est possible de ressortir les principaux paramètres sur lesquels repose la serpentinisation.

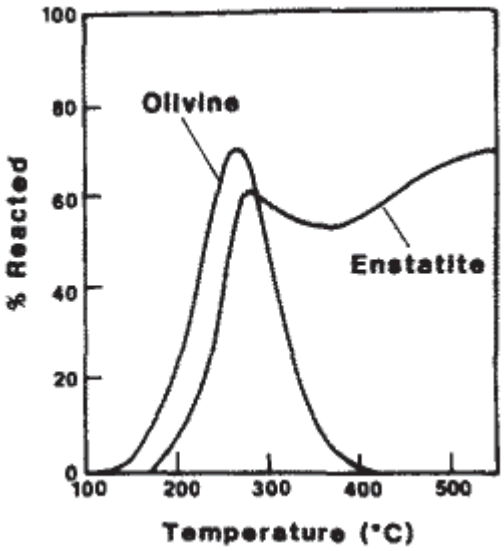


Figure 35 : Figure 6 de Janecky & Seyfried, 1986. Taux de dissolution de la forstérite et de l'enstatite en fonction de la température après 6 jours de réaction avec de l'eau. Les résultats proviennent des travaux expérimentaux de Martin & Fyfe, 1970

D'après Martin & Fyfe 1970, l'efficacité de la conversion de l'olivine (forstérite) et de l'enstatite dépend surtout de la température. Or, l'efficacité de la formation de serpentine par hydratation de l'olivine est maximum à environ 275°C (pour la forstérite) tandis que l'efficacité de la formation de serpentine par hydratation de l'enstatite (pyroxène riche en magnésium) est maximum vers cette même gamme ainsi qu'à une température supérieure à 400°C. En fonction de la Figure 35, il est possible de déterminer une gamme de température pour laquelle l'hydratation de l'olivine et du pyroxène est la plus efficace. Cette gamme est estimée à 250-300°C.

D'après Frost & Beard 2007, l'efficacité de la serpentinisation repose principalement sur l'activité de la silice. Ce paramètre représente la capacité de l'élément considéré (ici de la silice) à réagir dans le milieu et aux conditions considérées. En effet, une faible activité de la silice favorise la déstabilisation du clinopyroxène (pyroxène riche en calcium) et diminue la stabilité de la serpentine riche en fer. La déstabilisation du clinopyroxène conduit à l'enrichissement en calcium du fluide ce qui a pour effet d'élever le pH du fluide et donc de favorisé les conditions réductrices du milieu. Cet effet, associé à la diminution de la stabilité de la serpentine riche en fer, conduit à la favorisation de l'oxydation du fer contenu dans l'olivine et le pyroxène pour former des oxydes de fer (i.e. magnétite). Le tout renforçant encore les conditions réductrices du milieu et donc renforce l'efficacité de la serpentinisation. Les auteurs déduisent également qu'il est préférable d'avoir un fort rapport (Mg+Fe)/Si dans une roche pour favoriser la serpentinisation.

La température, l'activité de la silice mais aussi indirectement le comportement du fer sont ainsi des facteurs clefs pour la serpentinisation. Klein et al, 2009 note également que le

pourcentage de fer de la serpentine et que le comportement du fer durant la serpentinisation est fonction de la température et du rapport eau sur roche du système.

C'est donc sur ces paramètres que la modélisation de la serpentinisation repose principalement.

3.3.2. La carbonatation

Comme expliqué précédemment, la carbonatation est un processus qui est considéré pour justifier la diminution de la quantité de CO_2 disponible durant l'évolution de Mars. Il a donc été étudié pour d'abord décrire le stockage de CO_2 par la croûte. Puis lorsque les missions martiennes ont démontrées l'absence de carbonatation massive de la croûte martienne. D'autres auteurs ont tenté de justifié la non carbonatation de la croûte.

Ces différentes études nous apprennent que la carbonatation de la croûte martienne est possible sous certaines conditions et qu'elle s'accompagne nécessairement de la formation de phyllosilicates ferromagnésiens.

Entre autre, Griffith & Shock, 1995, qui a modélisé l'altération de SNC à des températures entre 150 et 250°C à différentes pression partielles de CO_2, précise que la carbonatation est plus efficace à faible température (inférieur à 150°C) pour une atmosphère similaire à celle actuelle sur Mars (6 mbar de pCO_2). Les auteurs ajoutent qu'à une température supérieure à 150°C, la pression partielle de CO_2 doit être augmentée pour favoriser la carbonatation.

Plus récemment, Chevrier et al, 2007 étudie la carbonatation et la formation de phyllosilicates ferromagnésiens. L'étude déduit que l'équilibre de carbonates suppose que les phyllosilicates soient formés à basse pCO_2. Puisque la formation de smectite riche en fer dépend des conditions d'oxydo-réduction, l'équilibre entre les carbonates et les smectites ferromagnésiennes est fonction de l'abondance en fer. Lorsque seul les smectites magnésienne se forment, l'équilibre est alors indépendant du pH. Ainsi, la formation de smectites riches en fer rend l'équilibre plus pH-dépendant. Cela permet d'expliquer la formation plus favorable de smectites riches en fer à forte pression partielle de CO_2 et fort pH ainsi qu'à faible pression partielle de CO_2 et faible pH. La formation de smectite riche en fer étant également favorisée par une forte activité de la silice, l'effet est alors inverse pour les carbonates.

Ainsi, les études sur la modélisation de la carbonatation de la croûte martienne ne concluent pas toujours que la carbonatation soit possible et certaines études parviennent à justifier l'absence de carbonates. Les paramètres clefs de la carbonatation sont alors la température, la pression partielle de CO_2 mais aussi l'activité de la silice.

Cependant aucun modèle ne permet aujourd'hui de décrire les assemblages minéralogiques martien comportant serpentine et/ou carbonates. Les conditions de carbonatation et de serpentinisation de la croûte martienne ne donc pas encore contrainte.

Une autre méthode pour l'étude de la serpentinisation et la carbonatation permet de mieux contraindre ces processus. Il s'agit de l'étude de système de serpentinisation et de carbonatation actif sur Terre. Au moins deux types de contextes sont aujourd'hui documentés. Des sites marins et des sites continentaux. La grande majorité concerne des affleurements de

croûte mafique d'autres de manteau ou de croûte ultramafique. Les principaux contextes sont présentés dans la sous-section suivante.

3.4. La serpentinisation et la carbonatation sur Terre

3.4.1. Les sites marins

Bien qu'il existe des sites hydrothermaux sur toutes les rides océaniques, seuls des sites de la ride atlantique sont ici décrit. Ils permettent à eux seuls de ressortir les principales caractéristiques de ces systèmes. Ils concernent des environnements mafiques à ultramafiques de hautes à faibles températures.

Site de roche ultramafique et de hautes températures : l'exemple de Rainbow

Le site Rainbow est situé sur le segment Amar de la ride atlantique (Charlou et al, 2002). Dans un contexte de roches ultramafiques, il présente un fluide hydrothermal de haute température : 351 à 365°C ; de pH acide : 2,8 ; de forte concentration de chlore : 750 $mmol.kg^{-1}$ et de faible concentration de silice : 6,9 $mmol.kg^{-1}$. Les taux de soufre sont faibles tandis qu'il présente de fort taux de H_2, CH_4 et CO lorsque l'on compare à d'autres fluides hydrothermaux le long de la ride atlantique. La production de H_2 est liée à la serpentinisation de l'olivine et de l'orthopyroxène.

Site de roche ultramafique de basses température : l'exemple de Lost City

Le site hydrothermal de Lost City situé dans la ride atlantique dans la zone de l'Atlantis Tranform Fault sur le massif de l'Atlantis (Kelley et al, 2005). Il concerne une interaction entre le manteau ultramafique (serpentinite et/ou peridotite) et l'eau de mer. Les températures varient entre 40°C et 90°C et le pH de 9 à 11. La présence de serpentine et de carbone y est très importante. Les carbonates constituent ce que l'on nomme les cheminées blanches ou les fumeurs blancs (*white smokers*). La présence de talc et chlorite est décrites avec celle de serpentine. Le site présente de fort taux de H_2 et de méthane.

Site de roche basaltique et de moyennes températures : les exemples de Lucky Strike et de Menez Gwen

Les sites hydrothermaux de Lucky Strike et Menez Gwen témoignent d'interactions entre l'eau de mer et une roche basaltique. Les températures du site de Lucky Strike varient de 170°C à 324°C. Le site de Menez Gwen quant à lui est à température constante vers 285°C.

Les sites marins de serpentinisation sont donc parfois associés à de la carbonatation et concernent des protoliths mafiques à ultramafiques pour des interactions à des températures variés (40-365°C). Ils sont tous liés à de fort taux de production de dihydrogène et de méthane.

3.4.2. Les sites continentaux du Bouclier Précambrien

Dans les sites du bouclier du Précambrien au Canada, en Fennoscandie et en Afrique du Sud des études montrent que du H_2 est produit ou a été produit par serpentinisation. Au Canada et en Finlande, des affleurements de l'Archéen de roches ultramafiques sont serpentinisées. Il semblerait qu'un processus de serpentinisation est, sur le long terme, produit

ce H_2 menant également à la production abiogénique de composés organiques. Ces milieux très fracturés présentent d'importantes circulations de fluides. Les gaz et l'eau de ces milieux ont été analysés plus abondamment que les phases d'altération minérale. Néanmoins, MacKenzi & Canil, 1999 rapporte la serpentinisation et/ou la carbonatation partielle (20 à 70% d'altération) des échantillons étudiés. Cette source de H_2 semble aujourd'hui encore trop souvent sous-estimée. Sherwood-Lollar et al, 2014 estime cette contribution à $0.36–2.27x10^{11}$ moles par ans soit autant que les systèmes marins.

3.4.3. Les sources thermales continentales

Divers sites continentaux alimentés par une source de chaleur et de l'eau météorique permettent la serpentinisation et la carbonatation de roches ultramafiques (i.e. l'Oman : Boulart et al, 2013 ; Le Yellowstone : Spear et al, 2005 ; Lidy Hot Springs : Chapelle et al, 2002) et basaltique (i.e. La Columbia River : Stevens et McKinley, 1995). Ses sites sont reconnus comment étant des sources importantes d'émission de H_2 et/ou de CH_4 considérés comme analogues aux sites marins.

Tous ces sites, qu'ils soient marins ou continentaux, de hautes ou de basses températures, concernant des interactions avec des roches basaltiques ou ultramafiques, peuvent être considérés comme étant des analogues des milieux dans lesquels la vie a émergée sur Terre il y a plus de 4 milliards d'années.

3.5. Intérêt exobiologique de la carbonatation et de la serpentinisation

Une des raisons pour lesquelles la serpentinisation et la carbonatation sont étudiées repose sur le fait que ces processus sont liés à l'émergence de la vie sur Terre et donc à la possibilité de vie sur Mars.

En effet, il est possible de définir les éléments nécessaires pour que la vie émerge : la présence d'énergie afin de catalyser les réactions chimiques, la matière organique comme base pour la constitution du vivant et les nutriments nécessaires à la reproduction des organismes. L'eau est généralement ajoutée à cette triptyque puisqu'elle représente le solvant facilitant le plus les réactions chimiques liées au vivant. Or, serpentinisation et carbonatation peuvent être reliés à tous ces éléments.

3.5.1. L'énergie

L'énergie nécessaire à l'émergence de la vie peut venir de plusieurs sources. La lumière du Soleil a longtemps était considérée comme un élément indispensable à la vie mais cela n'est plus le cas aujourd'hui. Gargaud et al, 2012 ou encore Brock et al, 2012 montrent que l'énergie peut être apportée sous d'autres formes et notamment le H_2. Or, l'un des procédés les plus efficaces pour produire cette molécule est l'oxydation du fer fortement liée à la serpentinisation (i.e. McCollom et Bach, 2009). La présence de serpentine implique généralement la présence d'oxyde de fer mais aussi parfois de fer oxydé dans la structure de la serpentine. Cela coïncide avec de forte concentration en dihydrogène permettant un apport énergétique pour le vivant.

3.5.2. La matière organique

Le dihydrogène n'a pas comme seule fonction d'apporter de l'énergie, il peut également s'associer avec du carbone pour former en premier lieu du méthane. Or, ce méthane est la première étape permettant par la suite de former des chaînes carbonées plus complexes (comportant plus d'un carbone). C'est ce que l'on nomme matière organique et qui constitue la base de la vie telle qu'on la conçoit à l'heure actuelle. La présence de carbonates est un indice déterminant permettant de confirmer la présence de carbone dans le système en assez forte quantité, ce qui, comme énoncé précédemment, est indispensable pour former le méthane.

3.5.3. L'eau et les nutriments :

Ni les carbonates, ni la serpentine ne comportent dans leurs compositions respectives des éléments étant classiquement utilisés comme des nutriments. Cependant, la serpentine comme tout phyllosilicates est composée de feuillets entre lesquelles de l'eau peut être stockée. Généralement, cette eau concentre avec elle des éléments (phosphate notamment) pouvant être utilisés comme nutriment. L'eau et les nutriments qu'elle comporte sont stockés dans la serpentine et peuvent relativement facilement être mis à disposition d'organisme vivant.

Il est souvent affirmé que la matière organique peut également se positionner dans ces interstices et que la vie pourrait émerger directement dans ces espaces interfolliaires mais aucune étude ne parvient à montrer que cela est réellement envisageable. Néanmoins, la mise à disposition, la facilité de stockage et la préservation sur le long terme d'eau, de nutriments et de matières organique dans les phyllosilicates reste un atout important pour le potentiel exobiologique de la serpentine.

La serpentine et les carbonates sont donc, à juste titre, qualifiés d'intérêt exobiologique. Ils permettent à eux seuls d'envisager l'existence d'un environnement habitable apportant la triptyque : énergie-matière organique-nutriment, ainsi que l'eau, considérée comme indispensables à l'émergence de la vie.

4. Problématiques et approches

La serpentinisation et la carbonatation sont des processus encore peu explorés dans des environnements martiens tels qu'ils sont vus aujourd'hui. Les détections de serpentine et de carbonates ne sont pas nombreuses sur Mars. Une grande quantité de données n'a pas encore été exploitée sachant que les détections de serpentine et de carbonates sont très difficiles à réaliser. De ce fait, la caractérisation des affleurements et des milieux de serpentinisation et de carbonatation est encore très incomplète. Les conditions de serpentinisation et de carbonatation sont donc encore mal contraintes.

L'une des raisons pour la faible documentation sur la serpentinisation et la carbonatation consiste en la difficulté à confirmer les détections de ces minéraux. En effet, le rapport signal sur bruit des données de spectro-imagerie censées révéler ces détections ne permet pas toujours de différencier la serpentine de certains carbonates et/ou de confirmer des absorptions caractéristiques très fines et très faibles. En outre, très peu d'outils automatiques

d’analyse des données de spectro-imageries sont capables de mettre en évidence les signatures de serpentine et de carbonates.

La première étape de notre travail consiste donc à améliorer notre capacité de détection de serpentine et de carbonates. Des outils de traitements de données efficaces sont ainsi développés. Leur description est faite dans le second chapitre de ce manuscrit.

Une fois la méthodologie bien établie et son efficacité démontrée, les données de spectro-imagerie CRISM seront analysées pour détecter des affleurements comportant des serpentines et des carbonates. Ces données associées à l’analyse de celle d’imagerie permettront l’analyse globale des résultats dans le chapitre trois. Un grand nombre d’image CRISM sont alors à étudiées pour quantifier dans l'espace et dans le temps la serpentinisation et de la carbonatation martienne. Les affleurements sont étudiés en détails par spectro-imagerie et leur contexte géologique analysé.

Néanmoins, ces analyses ne permettent pas de connaitre les conditions de température, la quantité relative d’eau et de roche, la pression partielle de CO_2 ou encore la nature de la roche mère altérée. Afin de mieux contraindre les conditions de serpentinisation et de carbonatation tels que ses processus sont perçus au vu des résultats du chapitre 3, la modélisation géochimique est utilisée et ses résultats sont présentés dans le chapitre 4.

Enfin, au vu de notre compréhension de la carbonatation et de la serpentinisation de la croûte martienne, le chapitre 5 présentera des hypothèses quand à aux rôles de ses processus dans l’histoire géologique martienne.

Chapitre II
Données et méthodes pour l'analyse de la surface de Mars

Ce chapitre présente les outils utilisés pour l'étude de l'altération de la surface Mars. Les multiples jeux de données utilisés sont décrits. Certains de ces jeux de données nécessitent des chaines de traitements avant de pouvoir être exploités. Les données de spectro-imagerie étant le principal type de données utilisées, des outils de traitement et de réduction de données spécifiques ont été développés dans cette thèse. L'outil de traitement principal (CoTCAT) a fait l'objet d'une publication dans la revue JSTARS (« *Journal of Selective Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing* »). Avant d'être utilisés dans les chapitres suivants, ces traitements et algorithmes de réduction de données sont décrits et abondamment testés dans ce chapitre.

1. La spectroscopie de réflectance.

1.1. Le rayonnement électromagnétique

La spectroscopie étudie la lumière émise et/ou renvoyée par le matériel étudié. La lumière est un rayonnement électromagnétique qui peut être définie comme une onde ou un flux de particules ou d'énergie. Selon sa définition de flux d'énergie, elle est décrite comme une transmission d'énergie par paquet : des *quanta* de lumière ou photons (Einstein, 1905; Planck, 1901). Chaque photon contient une énergie proportionnelle à la fréquence correspondante. Selon sa définition en tant qu'onde, elle correspond à une oscillation couplée entre le champ magnétique et le champ électrique qui se propage simultanément. Chaque onde étant caractérisée par une fréquence *f* et une longueur d'onde λ reliées par l'équation (1) :

$$\lambda = \frac{c}{f} \tag{1}$$

Où « *c* » est la vitesse de la lumière dans le vide (e.g. environ 299792458 mètres par seconde).

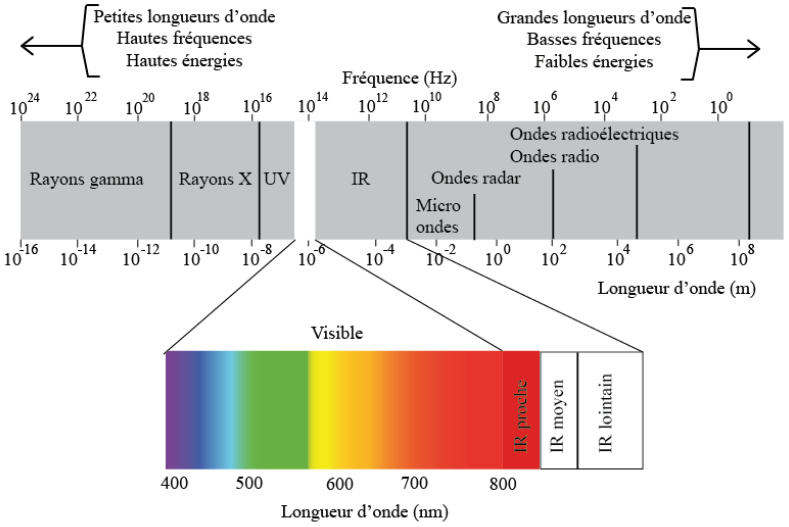


Figure 36: Spectre électromagnétique. Le travail présenté dans ce manuscrit porte sur le domaine visible, proche infrarouge et infrarouge moyen.

La décomposition du rayonnement électromagnétique selon les gammes de longueur d'onde est présentée par la Figure 36. Il couvre différents niveaux d'énergie. Le rayonnement à courtes longueurs d'onde, hautes fréquences et hauts quantas énergie est représenté par les rayons gamma. Le rayonnement à grandes longueurs d'onde, basses fréquences et faibles quanta d'énergie est représenté par les ondes radioélectriques. Les domaines concernés par ce manuscrit sont ceux du visible et du proche infra-rouge (0,4µm à 4,0µm) et de l'infra-rouge moyen de 7µm à 14µm.

1.2. Spectroscopie de réflectance

À l'origine, la spectroscopie a été utilisée pour comprendre les couleurs et la source des changements de couleurs de la matière. Pour qu'un objet renvoi une couleur, il doit être éclairé. Une source de lumière émet des photons dont le déplacement peut être représenté comme un rayon qui entre en contact avec la matière. Il y a alors interaction entre les photons et la matière. Cette dernière renvoie ensuite un rayonnement vers l'observateur qui perçoit alors l'objet d'une certaine couleur correspondant à l'interaction lumière-matière.

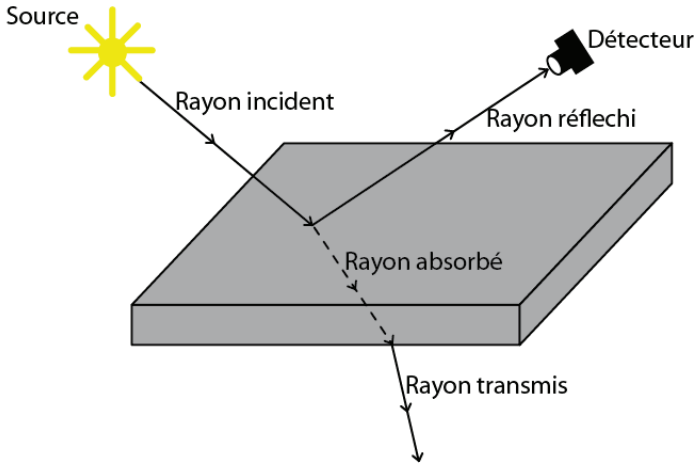


Figure 37 : Schéma illustrant l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et une surface.

La Figure 37 illustre un exemple d'interaction entre une source lumineuse transmettant par un rayon incident des photons sur une surface. Il en résulte un rayon absorbé, un rayon transmis et un rayon réfléchi que le détecteur récoltera dans le cas de spectroscopie de réflectance. Il existe plusieurs grandeurs caractérisant l'interaction lumière-matière, leurs mesures constituent la spectroscopie. Ces grandeurs l'absorption, l'émission et la réflexion dans l'ultraviolet (0,2µm à 0,4µm) le visible (0,4µm à 0,8µm) et l'infra-rouge (0,8µm à environ 5µm).

La suite de cette section présente ce qui se produit depuis l'émission du rayon incident jusqu'à la détection des photons réémis par la surface.

1.2.1. Source de lumière et émissivité

La source d'un rayonnement électromagnétique correspond à une agitation thermique des particules. Le rayonnement électromagnétique est donc fonction de la température de l'émetteur de ce rayonnement. La source de lumière dans notre cas est principalement le Soleil qui est considéré comme un corps noir, c'est-à-dire qu'il absorbe tout rayonnement reçu à toutes les longueurs d'onde sans pour autant changer de température. Comme le montre la Figure 38, le spectre en irradiance du Soleil est très proche d'un spectre de corps noir (les différences étant dues à la composition du Soleil). L'irradiance (ou émittance) permet de mesurer l'éclairement d'une surface. Autrement dit cela représente la puissance émise par unité de surface. Ici c'est l'éclairement de la Terre par le Soleil sans tenir compte de l'atmosphère terrestre à une distance Terre-Soleil moyenne. Lorsque cette lumière est dirigée

dans une direction particulière par une unité de surface on parle alors de luminance ou de radiance. Tous ces flux dépendent également de la température du corps.

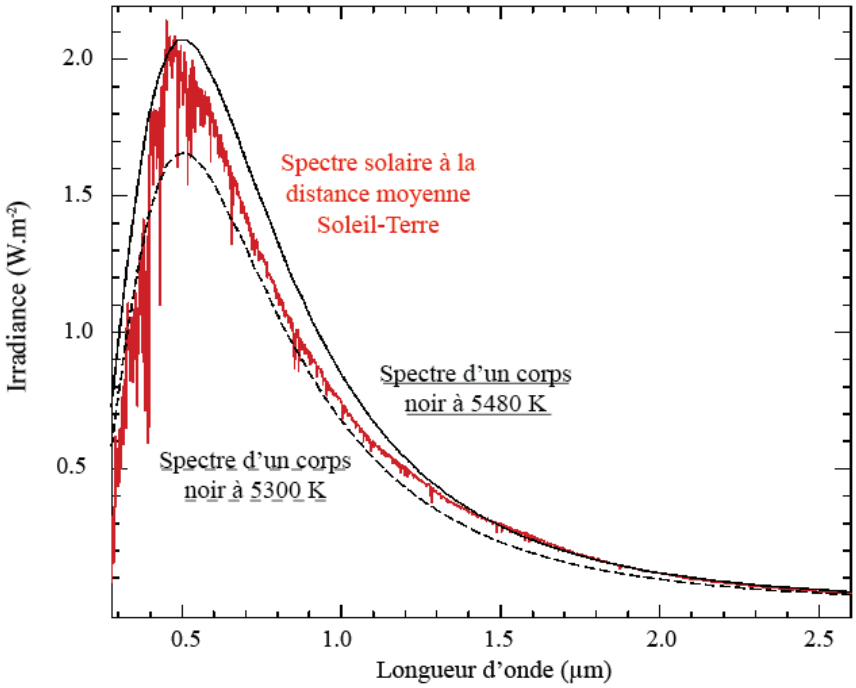


Figure 38 : Comparaison entre un spectre de corps noir à 5300 Kelvin et un spectre du Soleil à une distance moyenne Soleil-Terre. Le spectre du Soleil est le spectre de référence ASTM G173-03 (Gueymard et al., 2002). Les spectres de corps noir ont été modélisés à partir du spectre du Soleil.

Dans le cas d'un objet qui n'est pas un corps noir. On peut établir un rapport mettant alors en valeur sa différence avec un corps noir afin de caractériser cet objet, ce rapport, c'est l'émissivité. Elle représente la capacité d'un matériau à émettre de l'énergie par rayonnement. Elle correspond au rapport entre l'énergie rayonné par un matériau et l'énergie rayonnée par un corps noir à la même température. Un corps noir étant un matériau qui absorbe tout rayonnement reçu à toutes les longueurs d'onde, son émissivité est égal à 1 et tout matériau a une valeur d'émissivité inférieur à 1. L'émissivité est sans dimension et est noté ε. L'approximation faisant du Soleil un corps noir permet de considérer une émission de référence par température pour étudier les matériaux considérés.

On suppose également que les photons émient par le Soleil se propagent en lignes droites parallèles (lumière collimaté) jusqu'à leur rencontre avec une matière avec qui ils interagissent.

1.2.2. L'interaction entre le rayonnement et la matière

Lorsqu'un rayon rentre en contact avec un milieu différent duquel il se propageait précédemment, il est confronté à un nouvel indice de réfraction. Cet indice est propre à chaque milieu et décide du comportement du rayon lorsqu'il entre en contact avec la surface. Ceci est décrit par l'équation suivante :

$$m = n - jK \qquad (2)$$

Où *m* est l'indice de réfraction, *n* est la partie réel de l'indice, *j* équivaut à $(-1)^{1/2}$ et *K* est la partie imaginaire de l'indice (aussi appelé coefficient d'extinction). La valeur de *m* permet de connaître le comportement du rayon. Le rayon peut alors être réfléchi, diffracté, transmis ou absorbé.

La réflexion

Le rayon est en partie réfléchit suivant les lois de l'optique géométrique décrite partie 1.6. Lorsque l'angle d'incidence et de réflexion sont égaux, le rayonnement est entièrement réfléchi vers l'observateur. Le rayon réfléchit ne contient aucune information sur la nature de la surface, on parle alors de réflexion spéculaire. Au contraire, si le matériau laisse traverser une partie du rayonnement, il y aura interaction entre les photons et la matière.

La diffraction

Ce phénomène n'est pertinent que pour les particules isolées. Il est considéré comme négligeable lorsque l'on considère un ensemble de particule (i.e. : régolite, poudre) (Hapke, 1993).

La transmission

Dans ce cas, le rayonnement peut soit être transmis par réfraction selon les lois de l'optique géométrique soit être absorbé. C'est ce dernier phénomène qui nous intéresse puisqu'il offre une grande interaction rayonnement-matière.

L'absorption

La propagation de lumière dans un milieu est alors décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-kx} \qquad (3)$$

Où *I* est l'intensité observée, I_0 est l'intensité originale de la lumière, *k* est un coefficient d'absorption et x la distance traversé à travers le milieu. Le coefficient d'absorption est relié à l'indice de réfraction par l'équation suivante :

$$k = \frac{4\pi K}{\lambda} \qquad (4)$$

Où λ est la longueur d'onde de la lumière. Une partie du rayonnement peut également être diffracté.

La section suivante décrit les processus physique causant les absorptions. Ce sont ces dernières qui permettent l'étude de la composition de la surface martienne. L'analyse des données de spectro-imagerie passe par l'identification précise des absorptions et par la compréhension des processus causant ces absorptions.

1.3. Les processus électronique et vibrationnel

L'étude du processus d'absorption dans le cadre de la spectroscopie de réflectance permet de comprendre la couleur de minéraux, l'occupation des sites par les ions, les états d'oxydation et la concentration des éléments. On distingue deux types de processus causant les absorptions optiques visibles sur les spectres de minéraux dans les domaines électromagnétiques sur lesquels ce manuscrit ce concentre.

(1) Les absorptions électroniques dû à la présence d'éléments de transition d'ions (e.g. Fe, Mn, Ti, Cr, Co, Ni, Cu). Leurs différents états d'oxydation causant une absorption de la lumière (Figure 39). (2) Les transitions vibrationnelles fondamentales et leurs harmoniques.

1) Les absorptions électroniques s'expliquent par des éléments de transitions dans le champ cristallin d'un minéral (Hunt and Salisbury, 1970). Il peut s'agir d'un transfert d'électron d'une orbitale *d* à un autre niveau d'énergie lors de l'interaction avec un ligand présent dans la solution ou dans le minéral. Il peut s'agir d'anions (i.e. $O2^-$, HO^-, Cl^-) ou de molécules polaires (H_2O). Ces anions créent autour des cations de ces éléments de transition un champ électrostatique par leur nuage électronique, appelé improprement « champ cristallin ». Les ligands peuvent donner des électrons pour former une liaison iono-covalente avec le cation métallique. Selon le nombre d'électrons 3*d* dont l'ion dispose, les interactions entre le cation métallique et ses ligands ne sont pas les mêmes. Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3*d* sont dégénérés (e.g. elles sont de même énergie). Si l'on soumet cet atome à un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées.

Dans l'exemple du fer, la transition concernant le Fe^{2+} concerne un électron qui passera d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur, cela sera l'inverse pour le Fe^{3+}.

La transition électronique peut également avoir lieu entre deux cations proches de degrés d'oxydation différents (i.e. Fe^{2+}- Fe^{3+} à Fe^{2+}-Ti^{4+} dans le saphir bleu). On parle de transfert de charge métal-métal.

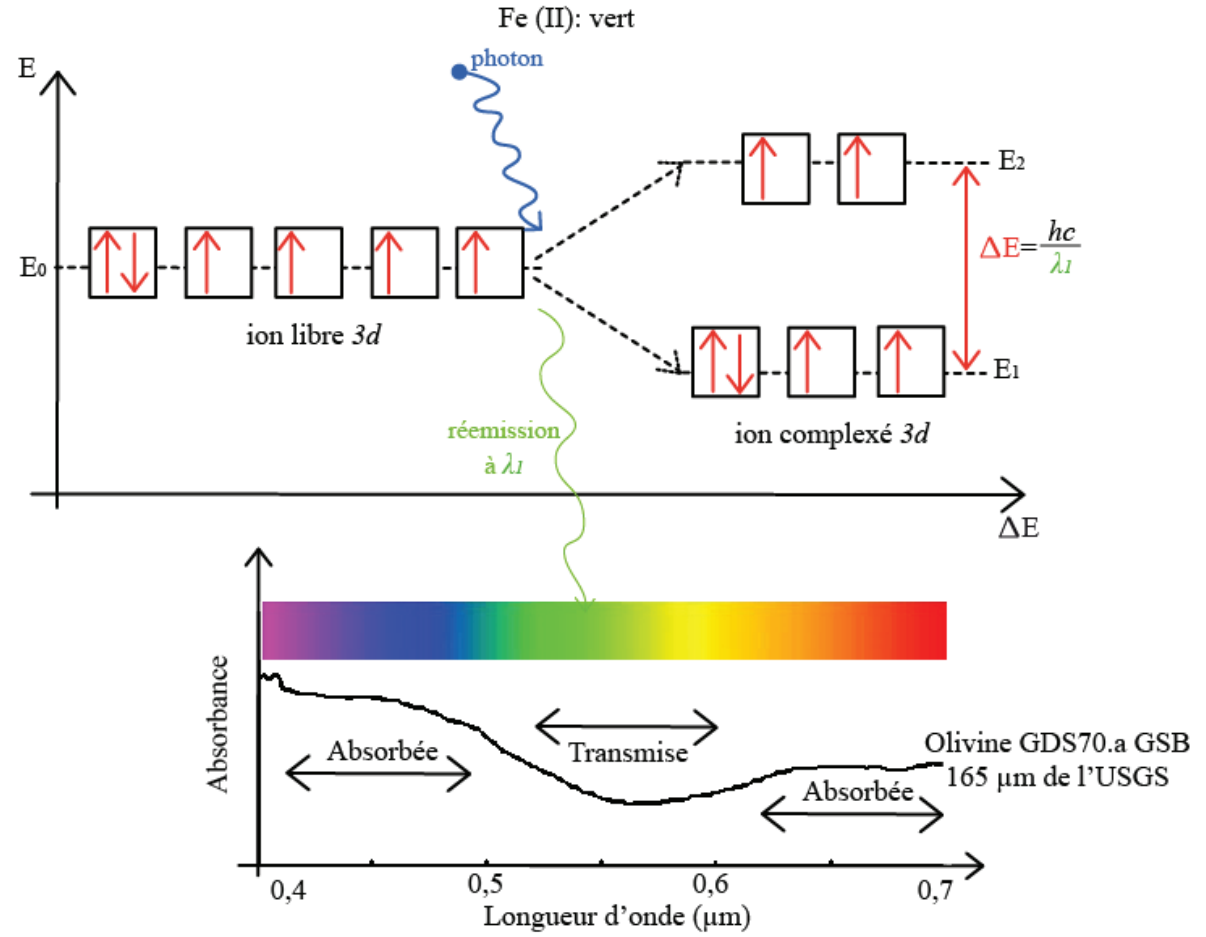


Figure 39 : haut : Variation de l'état des éléments en abscisse et variation de l'énergie en ordonnée. Un ion libre de fer (à gauche, représenté par 5 cases noires) contient 6 électrons (flèches rouges) avant l'interaction avec un photon (en bleu). Celui-ci cause la complexation de l'ion. La variation d'énergie permet à deux électrons d'être « promus » vers un état excité (à droite). La réémission de la lumière vers la longueur du vert (en vert) se traduit avec la partie basse de la figure. Bas : spectre en absorbance d'un échantillon d'olivine (issu de l'USGS) de couleur verte. Les couleurs bleus (~450 nm) et rouges (~700 nm) sont absorbées alors que le vert (~550 nm) est transmis.

Le cas de la transition du Fe^{3+} est d'intérêt pour la spectroscopie visible puisqu'il nécessite requiers une énergie plus importante que le champ cristallin, la bande d'absorption correspondante dans l'ultraviolet s'étend dans le domaine du visible causant une forte absorption dans le violet et s'étendant jusqu'au rouge ou au jaune. De même le cas de la transition du Fe^{2+} cause une absorption dans le vert.

Il est donc possible d'expliquer la couleur d'un minéral par une transition électronique au cours de laquelle un électron change de niveau d'énergie. Soit hν l'énergie du photon ou de la lumière incidente, h est la constante de Planck, si la valeur de hν correspond à l'écart d'énergie entre les niveaux énergétiques concernés par la transition, l'électron va absorber l'énergie hν et passer au niveau d'énergie supérieure soustrayant la lumière de fréquence ν au rayon incident. La lumière réfléchie qui devrait être blanche est alors réduite de la couleur correspondante à la fréquence ν et le minéral apparaît coloré.

Ce processus permet d'identifier de nombreux minéraux riches en fer en spectroscopie VNIR comme les minéraux mafiques (olivine, pyroxène), les phyllosilicates, les sulfates ou les oxydes.

2) Le processus vibrationnel des liaisons moléculaires peut être de trois types (ou modes) de vibration : étirement (« stretching »), flexion (« bending ») ou une combinaison des deux (Figure 40). L'étirement peut être symétrique ou asymétrique. Les modes de vibration peuvent être dans ou hors du plan des liaisons concernées. On parle de vibration fondamentale lorsque la transition concerne un état fondamental et un premier état excité, pour les états supérieurs, on parle d'harmoniques de transition vibrationnelle.

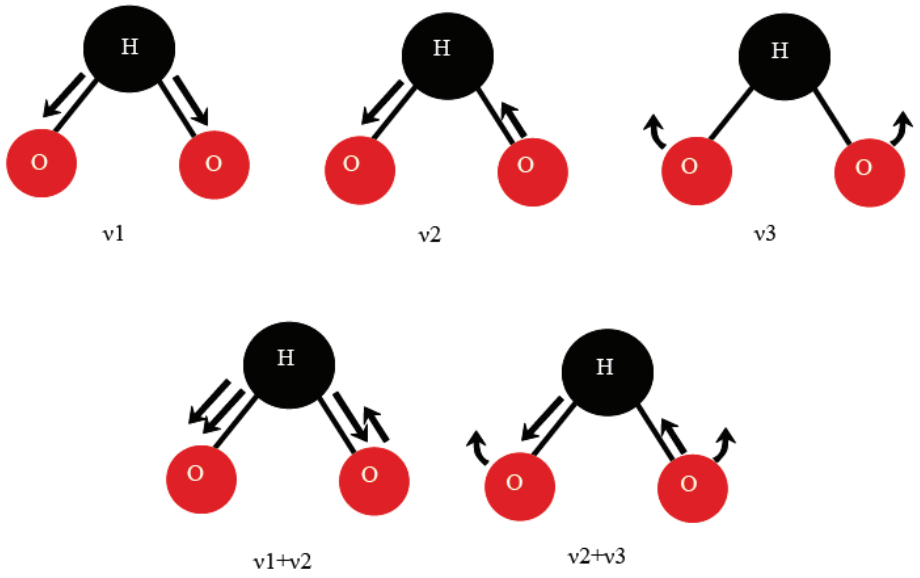


Figure 40 : Schéma des modes de vibration de molécule. L'exemple d'une molécule d'eau est utilisé. a) étirement symétrique (v1) b) étirement asymétrique (v2) c) flexion (v3) d) combinaison d'étirement symétrique et asymétrique (v1+ v2) e) combinaison d'étirement asymétrique et de flexion (v2+ v3).

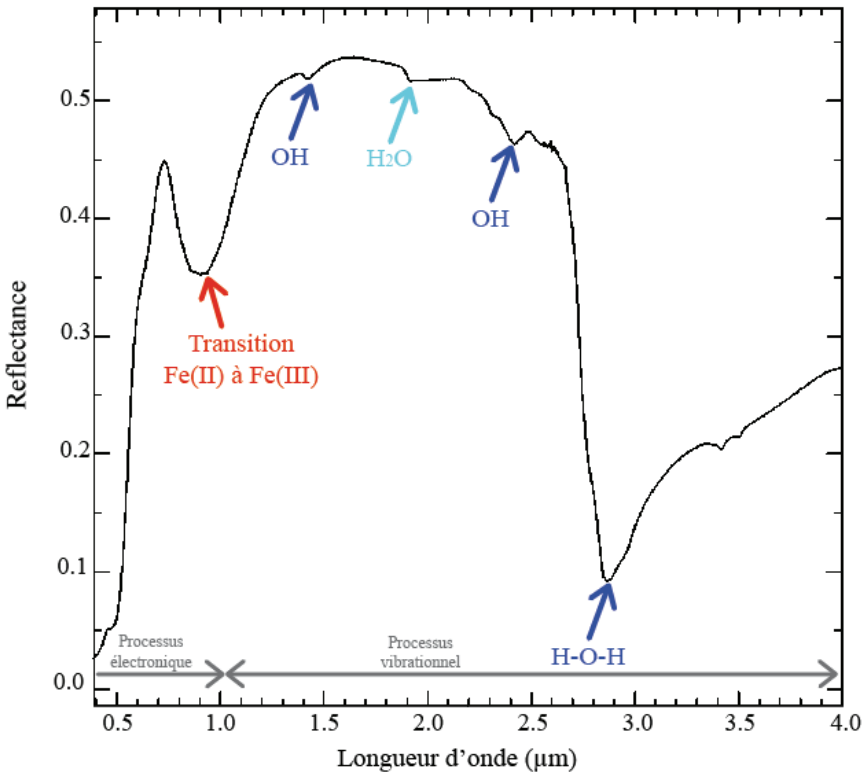


Figure 41 : Spectre d'akaganéite, un hydroxyde de fer. Un processus électronique est visible à 0,9µm : transition Fe(II)-Fe(III). Les vibrations des liaisons Fe-OH sont liées aux absorptions à 1,4µm et 2,47µm. Les vibrations de la molécule d'eau sont liées aux absorptions à 1,9µm et à 3,0µm

La Figure 41 présente l'exemple d'un spectre en réflectance d'un oxyhydroxyde de fer, l'akaganéite (β-$FeO_{1-a}(OH)_{1+a}X_a$ ou $Fe(III)O_{1-a}(OH)_{1+a}X_a$ où X est souvent un Cl^-). Ce minéral présente des absorptions liées aux deux processus présentés précédemment : une transition électronique Fe^{3+} (vers 0,92 µm), des absorptions vibrationnelles de type métal-OH (vers 1,4µm et vers 2,47µm) ainsi que des absorptions liées à l'eau structurale (vers 1,9 µm et vers 2,9µm). Les absorptions vers 1µm et vers 3µm influence l'enveloppe générale du spectre.

L'enveloppe générale du spectre (ou son continuum) est également liée aux propriétés physique intrinsèques du minéral (i.e. : texture, taille de grain). Les bandes d'absorptions associées au continuum permettent d'analyser les propriétés physico-chimiques de la surface concernée. L'analyse du spectre est principalement basée sur la position et la forme des absorptions.

1.4. Les processus vibrationnels des liaisons OH et CO.

Les données martiennes permettent à l'heure actuelle de sonder la surface dans le domaine du visible, du proche infrarouge et dans l'infrarouge thermique. L'eau et les groupements OH ou CO étant principalement recherchés à la surface de Mars dans cette étude, leurs principales caractéristiques dans les domaines accessibles via les données martiennes sont détaillées dans la suite de cette section.

1.4.1. Les vibrations de la molécule d'eau isolée :

L'étirement symétrique (ν_1) induit une absorption à 2,738µm, l'étirement asymétrique une absorption à 2,6625µm (ν_3), la flexion dans le plan des liaisons concernées à 6,629µm (ν_2), Le mode associant l'étirement symétrique et asymétrique (ν_{1+3}) induit une absorption à environ 1,4µm, la combinaison ν_{2+3} est liée à l'absorption à environ 1,9µm (Hunt and Salisbury (1970), Hunt and Salisbury (1971), Hunt *et al.* (1971a,b, 1972, 1973)).

1.4.2. Les vibrations des liaisons métal-OH :

Le radical OH seul n'a qu'une vibration : l'étirement ν_{OH}, l'absorption fondamentale est à environ 2,78µm et la première harmonique à environ 1,4µm. Dans le proche infra-rouge, les liaisons métal-OH subissent un étirement ν_{OH} et une flexion de la liaison métal-OH. Cette dernière est liée à une absorption située à environ 2,2-2,3µm dont la position exacte dépend du métal associé (c.f. Clark et al., 1990)

1.4.3. Les vibrations des liaisons métal-CO :

Il y a quatre modes fondamentaux pour l'ion CO_3^{2-} actifs dans l'infrarouge. Une flexion hors du plan (ν_2) près de 11.36µm. Un étirement en doublet dégénéré antisymétrique (ν_3) près de 7,0µm. Une flexion dans le plan en double dégénéré (ν_4) près de 14µm. Ces modes fondamentaux ont des harmoniques entre 1,8µm et 2,6µm. Près de 1,85-1,87µm : $\nu_1 + 3\nu_3$; près de 1,97-2,00µm : $2\nu_1 + 2\nu_3$; près de 2,12-2,16µm : $3\nu_1 + 2\nu_4$ ou $\nu_1 + 2\nu_3 + \nu_4$; près de 2,30-2,35µm : $3\nu_3$ et près de 2,50-2,55µm : $\nu_1 + 2\nu_3$ (Bishop et al., 2012; Clark et al., 1990; Gaffey, 1984; Hunt and Salisbury, 1970). Les positions de ces harmoniques varient en fonction du métal associé.

Les positions de ces absorptions ne sont pas affectées par la taille des grains qui ne changent que la profondeur des absorptions. Les ratios des profondeurs des absorptions restent stables. Cela permet de s'affranchir partiellement de la taille des grains de la surface considérée pour l'analyse du signal puisque la position des absorptions et leur profondeur respectives sont les critères principaux des analyses spectrales. La bande 5 à environ 2,0µm fait exception puisqu'elle ne montre aucun changement. D'autres harmoniques sont rapportés vers 3,4-3,5µm et 3,8-3,9µm par de multiples auteurs (Bishop et al., 2012; Clark et al., 1990; Gaffey, 1984; Hunt and Salisbury, 1970; Schroeder et al., 1962) sans que l'on puisse identifier les modes qui en sont responsables avec certitude.

1.5. Mesure de l'interaction rayonnement-matière

La grandeur mesurée correspond au rayonnement solaire réfléchie dans une direction donnée combinée à la contribution de la surface. Les capteurs utilisés pour analyser le signal émis par l'interaction entre la lumière émise et un matériau mesurent le flux de photon pour chaque longueur d'ondes. Le signal reçu doit être traduit en réflectance en prenant en compte les paramètres physiques décrits précédemment et des paramètres instrumentaux.

Une fonction de transfert, calibrée précédemment, est utilisée pour effectuer la conversion. Deux caractéristiques doivent être prises en compte. (1) Le "*dark current*" (ou courant d'obscurité) : qui correspond au signal capturé en absence de flux lumineux. Il est dû au rayonnement thermique. (2) Le "*flat field*" (ou sensibilité spectrale) qui décrit les variations de réponse du détecteur lors d'un rayonnement monochromatique.

La mesure de la réflectance en fonction de la longueur d'onde donne une courbe avec la réflectance en ordonnée et la longueur d'onde en abscisse que l'on nomme spectre de réflectance. De 0,4 µm jusqu'à environ 3 µm, le signal correspond au flux solaire réfléchi par la surface, au-delà de 3-3,2 µm, c'est l'émission thermique de la planète qui devient dominante.

1.6. Géométrie d'observation

La mesure de l'interaction rayonnement-matière dépend également de la configuration entre la source lumineuse, l'observateur et la cible. Pour chaque mesure d'interaction, il est nécessaire de connaître cette configuration, on définit alors une géométrie d'observation.

Concernant les instruments de spectroscopie embarqués par un orbiteur, il est nécessaire de connaître la position relative de l'orbiteur, du Soleil et de la surface observée au moment de l'observation pour corriger les mesures effectuées.

L'observation se définit comme l'analyse du rayonnement résultant d'une interaction rayonnement-matière en un point sur une surface. Trois grandeurs principale permettent de caractérisé une observation : (1) l'angle d'incidence, (2) l'angle d'émergence et (3) l'angle de phase (Figure 42).

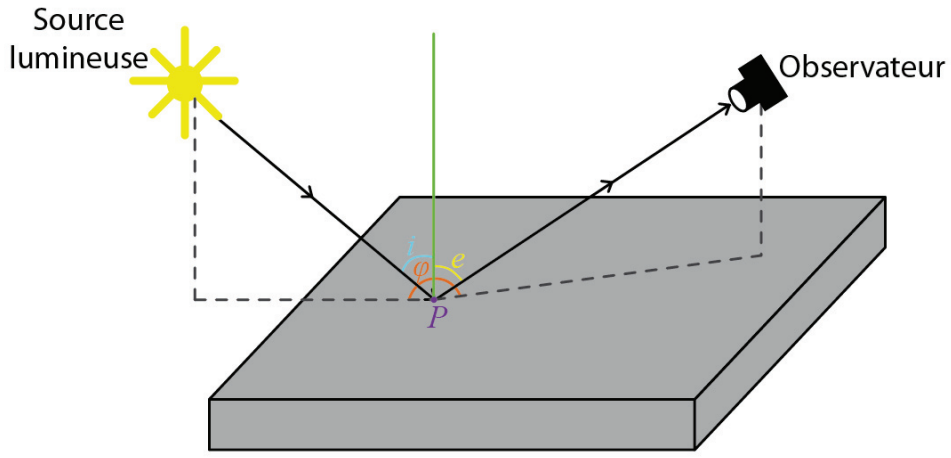


Figure 42: Schéma illustrant la géométrie d'une observation, P correspond au point d'interaction rayonnement-matière. La demi-droite verte correspond à la normale à la surface du point d'interaction.

(1) L'angle d'incidence, noté *i*, correspond à l'angle entre la source lumineuse et la normale à la surface du point d'interaction. (2) L'angle d'émergence, noté *e*, correspond à l'angle entre la normale à la surface du point d'interaction et l'observateur. (3) L'angle de phase, noté φ, correspond à l'angle entre la source lumineuse et l'observateur.

Une modification de la géométrie d'observation modifie donc les angles définis précédemment. Cela conduit à une modification de la mesure de l'interaction. Pour comparer des mesures de spectroscopie il faut se défaire de ce facteur. Pour cela il est possible soit de

conserver toujours une même géométrie d'observation soit de s'affranchir de la dépendance de la géométrie d'observation. Cette problématique est plus largement développée dans la section décrivant les limites de l'interprétation de la spectro-imagerie.

1.7. La spectro-imagerie par télédétection

1.7.1. Le principe

Le début de ce chapitre s'est évertué à expliquer ce qu'est la spectroscopie. Cette discipline est extrêmement répandue en géologie pour l'étude d'échantillon. Malheureusement, lorsqu'il s'agit de l'étude des surfaces planétaire telle que Mars, Il est nécessaire d'étudier la nature des roches à distance. La spectroscopie doit donc se faire par télédétection. C'est-à-dire que le spectromètre est embarqué par satellite. Or, il reste encore une différence entre l'étude de l'échantillon et l'étude d'une surface planétaire inaccessible au géologue. Ce dernier tient généralement l'échantillon dans ses mains et avant d'utiliser la spectroscopie pour comprendre ce qu'il voit. Il voit. Il observe. Il décrit ce que son principale outil de spectroscopie, ses yeux, lui permet de voir. La spectroscopie par télédétection doit également permettre de visualiser la surface étudiée. La spectroscopie est donc couplée à l'imagerie. C'est la spectro-imagerie par télédétection. Si l'imagerie de l'instrument n'est pas suffisante, elle doit être couplé à d'autres instruments pour complété la vision de l'objet imagé.

Cette double méthode associe la spectroscopie présentée précédemment et l'imagerie. La caractérisation physico-chimique d'une surface est associée à la visualisation de la surface échantillonnée.

Cette méthode consiste dans l'acquisition d'une image acquise à chaque longueur d'onde échantillonnée. Chaque pixel contient donc une mesure de réflectance pour chaque longueur d'onde échantillonnée. Cela forme un spectre de réflectance pour chaque pixel de l'image (Figure 43).

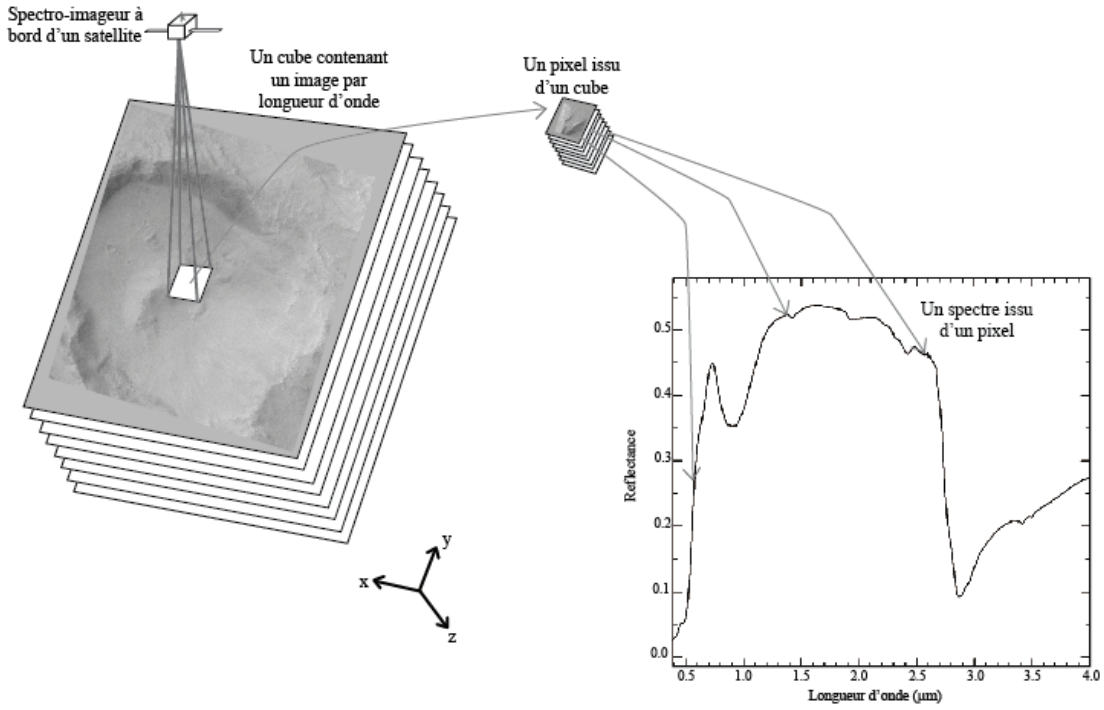


Figure 43 : Schéma illustrant le principe de spectro-imagerie.

Les capteurs qui sont couramment utilisés sont de type CCD (Charged Coupled Device). Ils forment un ensemble de détecteurs indépendants (pixel) regroupés en matrice ou en barrette qui analyseront une portion de la surface observée.

L'acquisition peut s'opérer par deux méthodes différentes l'une dites en *« whiskbroom »* l'autre dites de *« pushbroom »*. Le premier permet l'acquisition de chaque spectre successivement via un miroir à balayage. Le second permet l'acquisition de spectres sur une ligne d'une image à l'aide d'une barrette de détecteurs (Figure 44)**.**

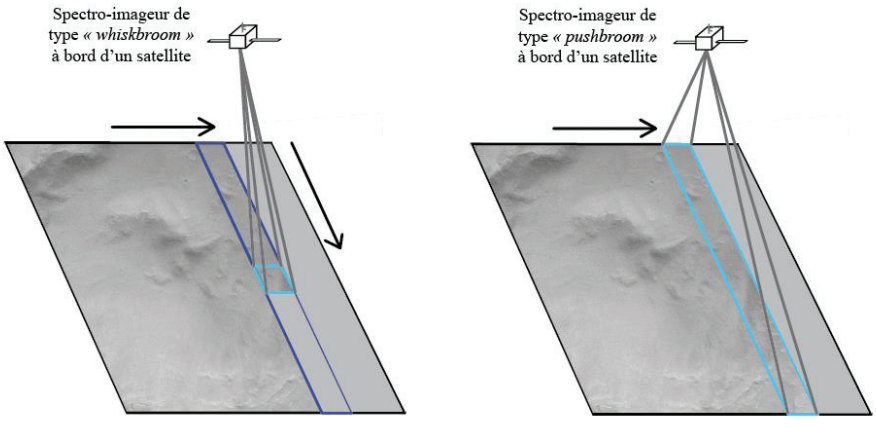


Figure 44 : Gauche: Illustration d'une acquisition de type *« whiskbroom »*. Le rectangle bleu clair représente la portion de surface acquise par le spectro-imageur. Droite : Illustration d'une acquisition de type *« pushbroom »*. Le rectangle bleu clair représente la portion de surface acquise par le spectro-imageur.

1.7.2. La complexité l'interprétation du signal enregistré par spectro-imagerie

Le passage de l'étude d'un échantillon à l'étude d'une surface planétaire nécessite de prendre en compte des phénomènes intrinsèques à la méthode d'acquisition. Jusque-là, le rayon incident considéré ne rentre en contact qu'avec la surface à étudier. Or, lorsque l'objet d'étude est une surface planétaire, le rayon doit traverser une atmosphère avant d'interagir avec l'objet d'étude. Les effets à prendre en compte sont l'atmosphère et les aérosols, la poussière, la rugosité de la surface, la granulométrie, les mélanges, la couverture de la surface, la transition entre lumière réfléchie et énergie émise, le lignage et le bruit instrumental.

Atmosphère & Aérosols

Avant de rentrer en contact avec la surface, les photons se diffusent en premier lieu dans l'atmosphère avec qui ils interagissent. Le spectre de réflectance contient donc une contribution atmosphérique. Or, la composition de l'atmosphère et des aérosols est hétérogène lorsque l'on considère la planète dans son ensemble. Il est donc extrêmement compliqué de corriger cet effet. La contribution de l'atmosphère et des aérosols est donc encore présente dans le spectre qui est étudié. La Figure 45 présente les domaines spectraux affectés par cette contribution.

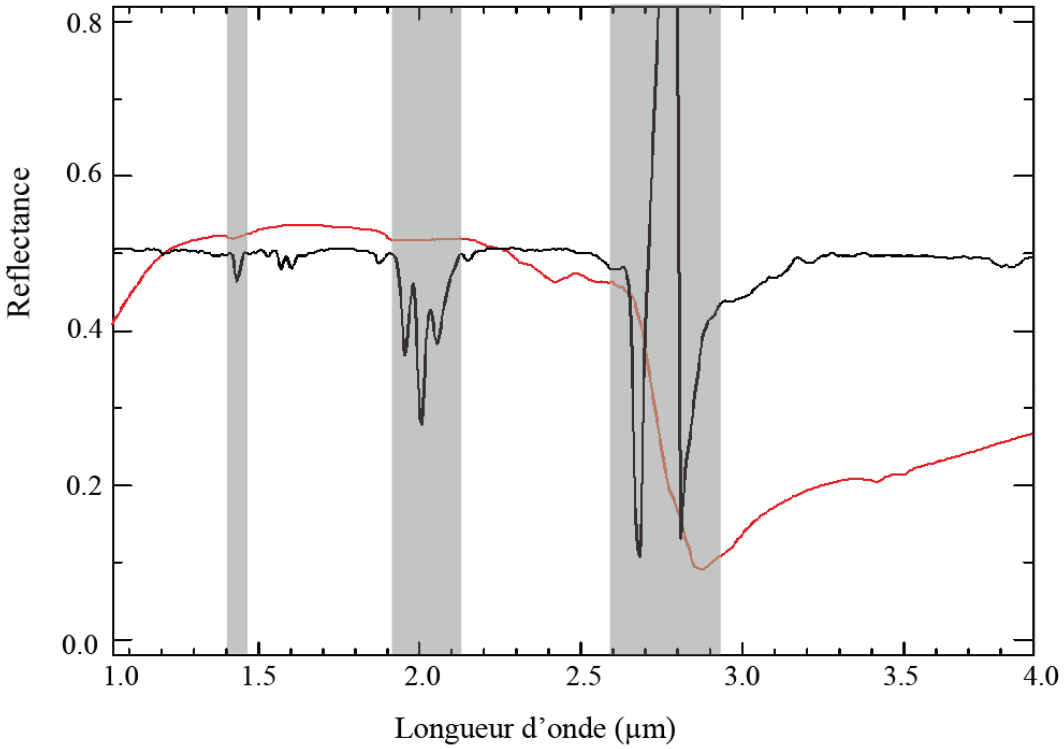


Figure 45 : Comparaison d'un spectre d'akaganéite (en rouge) et d'atmosphère (en noir). Le spectre d'atmosphère est dérivé de l'image CRISM FRT0000B7DA. Vers 1,5 µm ; 2,0 µm et 2,6-2,9µm, l'atmosphère rend très difficile l'accès à l'information sur la surface. Les zones grisées correspondent aux susceptibles d'être fortement affectées par la contribution atmosphérique.

L'absorption de l'akaganéite à 1,4 µm qui est présente pour la plupart des minéraux hydraté est affectée par l'absorption de l'atmosphère dans cette zone du spectre. Il en est de même pour les absorptions à 1,9 µm et 2,9 µm affectées par les larges et profondes absorption à 2,0 µm et 2,7 µm de l'atmosphère. Les zones grisées sur la Figure 45 sont donc des zones du spectre difficile à interpréter.

La poussière

Lorsque la lumière atteint la surface, un autre facteur gêne l'interaction entre la lumière et la roche que le spectroscopiste planétaire souhaite étudier. En effet, une grande partie de la surface de la planète est recouverte de poussière. Il est possible qu'une grande partie des photons interagissent avec cette poussière avant de d'atteindre la surface de l'affleurement visé. Une partie non négligeable du spectre de réflectance est donc constitué de la contribution de la poussière. Pour corriger et limiter cette contribution, la méthode généralement utilisé est celle de la division du spectre par un spectre que l'utilisateur pense constituer presque exclusivement de la contribution de la poussière. Ce spectre est généralement plat et toujours sans fines absorptions. Son utilisation comme dénominateur dans la division (nommé ratio dans la suite du manuscrit) permet de mettre en valeur les absorptions plus fines correspondant à la minéralogie de l'affleurement visé.

Malgré cette méthode certaines surfaces trop recouverte de poussières ne peuvent pas être étudié par un imageur hyperspectral. Un critère définit par (Ody et al., 2012) est utilisé durant cette thèse pour trier les données CRISM et ne pas travailler sur des données dont la surface échantillonnée est trop « poussiéreuse » (Figure 46). Ce critère a été défini sur les données OMEGA à partir de l'absorption présente à 0,86 µm d'oxyde de fer constituant la poussière. On estime qu'une région jugé poussiéreuse à l'échelle d'OMEGA l'est également à l'échelle de CRISM.

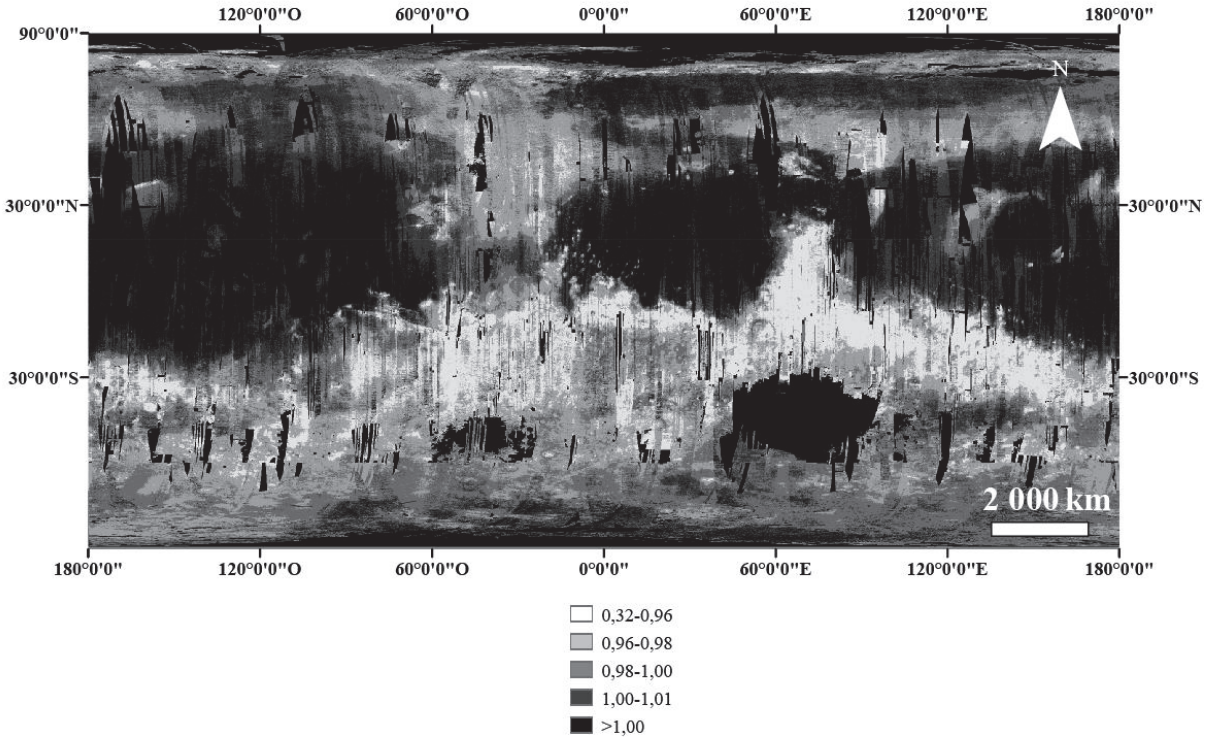


Figure 46 : Carte de critère de poussière modifiée d'après la carte établie par Ody et al., 2012. Les zones sans données sont cartographiées en noir.

Lorsque ce critère est supérieur à 1, la surface ne peut pas être étudiée par le biais de la spectro-imagerie. Les zones les plus susceptibles d'être analyser par la spectro-imagerie sont celle avec une valeur de critère entre 0.32 et 0.96. Ces zones font donc partie des zones

comportant le plus de détections de minéraux d'intérêts. Il est important de garder en tête que ce biais lors de l'interprétation de carte de globale de détection par spectro-imagerie.

La rugosité de la surface

Une fois que les photons atteignent la surface d'intérêt, différents propriétés physiques de la surface influent sur le trajet des photons et donc sur le signal renvoyé par la surface. En effet, la réflexion de la lumière par la surface varie en fonction de structure de la surface au niveau granulaire. En d'autres termes, la texture de la surface influence la direction principale prise par les photons lors de la réflexion. Cela fait varier la réflectance mesurée. Cependant, la texture de la surface échantillonnée est, a priori, inconnue par l'utilisateur. Une hypothèse de travail est donc posée : la surface se comporte comme une surface lambertienne. Cela signifie que la lumière est réfléchie de façon isotopique et dépendra uniquement de la réflectance de la surface et de l'angle d'incidence.

Au vue des études menée par (Johnson et al., 2006), cette approximation est valable pour la surface martienne. Elle n'entraîne qu'une erreur sur la profondeur des absorptions mais pas sur leur position. Cette approximation interdit d'utiliser les données pour une quantification du matériel détecté. Cependant elle n'empêche pas l'analyse qualitative sur signal.

La granulométrie (Figure 47)

La taille des grains est une autre propriété physique ayant une influence sur la mesure de réflectance d'un matériel. En effet, la capacité d'un matériel à diffuser et à absorber un matériel dépend du chemin parcouru par le rayonnement dans le matériel. Plus la taille du grain est importante, plus la longueur du chemin parcouru par le photon est importante. Sa probabilité d'être absorbé n'en est que plus importante. L'absorption est donc plus importante. À l'inverse, plus la taille de grain est faible, plus le chemin parcouru par le photon dans le matériel est petite, plus sa probabilité d'être absorbé diminue. L'absorption est donc plus faible.

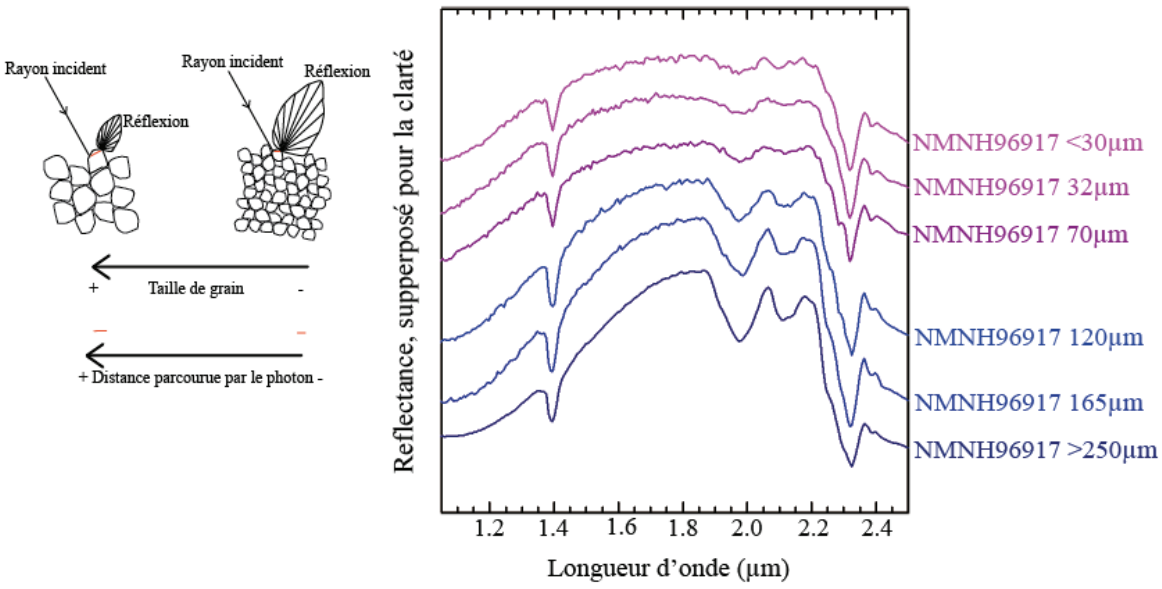


Figure 47 : a) Schéma de l'interaction d'un rayonnement avec une surface à gros grain et à petit grain. La distance parcourue en fonction de la taille de grain est symbolisé par un trait rouge. La différence de diffusion

entre les deux surfaces est illustrée par les faisceaux noirs. b) Des spectres de serpentine (source : USGS) dont la taille de grain de l'échantillon varie. Celle-ci est indiquée à droite du spectre. Elle augmente de haut en bas.

Les mélanges spatiaux et intimes

Jusqu'ici les limites de la spectro-imagerie concerne le trajet entre l'émission et la surface à investigué ou les propriétés physique du matériau. Mais ce ne sont pas les seules limites. L'une des limites concerne à la fois la caractéristique de la cible et la résolution de l'instrument. En effet, bien qu'un spectre permette d'identifier un minéral en particulier, dans la nature, les roches sont constituées d'un ensemble de minéraux. Or, la résolution des instruments de spectro-imagerie ne permet pas d'étudier une roche, minéral par minéral. Le signal ne sera alors plus celui d'un minéral mais celui d'un ensemble de minéraux. Dans le cas d'un spectro-imageur, la surface échantillonnée correspond toujours à ce type de cas. On parle alors de mélanges spatiaux. On les distingue des mélanges intimes. Ce dernier correspond à un photon qui traverse différents milieux avant d'être réfléchi.

Dans le cas de mélange spatial, le spectre résulte d'une combinaison linéaire des différents signaux. Tandis que dans le cas de mélange intime, il s'agit d'une convolution des différents signaux. Il faut donc tenir compte de l'influence de plusieurs signaux lors de l'interprétation d'un spectre.

Dans le cas de l'instrument CRISM, la résolution spatiale étant d'environ 12 m/pixel, le signal est toujours un mélange de signaux de plusieurs minéraux. L'interprétation doit tenir compte du faut que les absorptions peuvent correspondre à différents minéraux. La Figure 48 représente les deux cas de mélange auxquels le spectroscopiste est confronté avec des minéraux d'intérêt de notre étude. La roche considérée dans ce cas est constitué d'au moins deux minéraux chlorite et serpentine (mélange très commun dans la nature). Dans le cas du mélange linéaire (ou spatial), la surface échantillonnée recouvre les deux types de surfaces. Au lieu de retourner un signal pur de chlorite ou un signal pur de serpentine, l'information du pixel comportera une partie du signal serpentine et une partie du signal chlorite. Alors que dans le cas du mélange intime, le flux de photons se propage à la fois dans la chlorite et dans la serpentine. Le signal réémit comporte donc à l'information de la chlorite et de la serpentine La part de chaque signal étant décidé par la longueur du trajet dans chaque minéral.

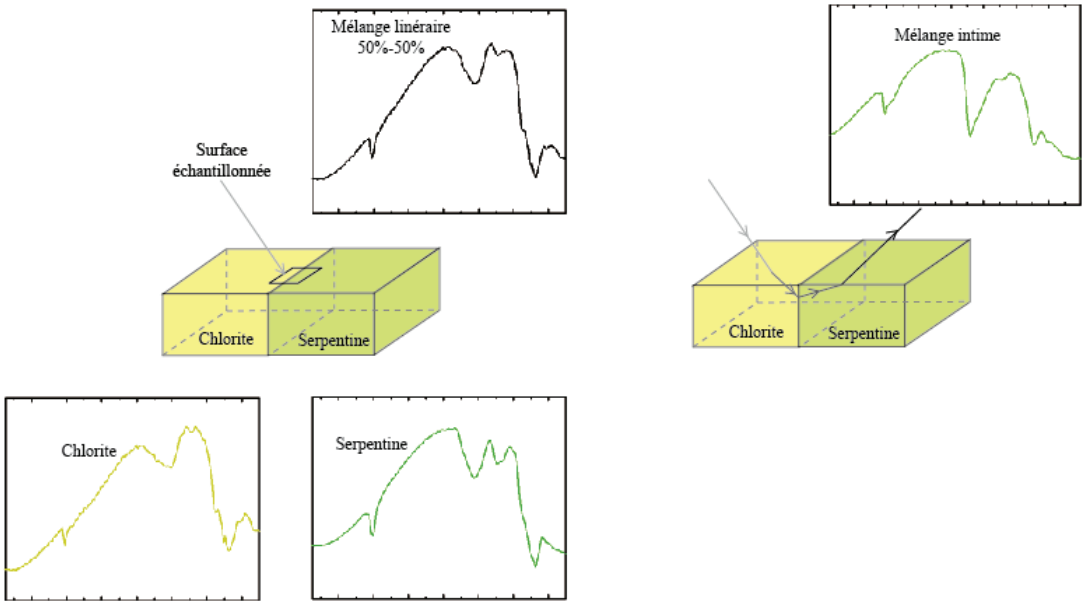


Figure 48 : Schéma illustrant les mélanges spatiaux et intimes. a) Cas d'un mélange spatiale entre une chlorite et une serpentine. Le spectre individuelle sont présentés: en jaune pour la chlorite et en vert pour la serpentine. Le résultat d'un mélange spatial ou linéaire est présenté en noire (mélange linéaire). b) Cas d'un mélange intime, le rayon passe par les deux surfaces (chlorite et serpentine), le résultat est présenté par le spectre vert annoté mélange intime.

Cette particularité de la méthode concerne la majeure partie des résultats à interpréter. Le signal de spectro-imagerie acquis par satellite est généralement comparé à un spectre de laboratoire acquis la plupart du temps sur un minéral presque pur. Il y a souvent des différences qui peuvent s'expliquer par des mélanges.

Couverture de la surface martienne

Comme nous l'avons vue précédemment, la poussière limite la surface qui peut être analysée par spectro-imagerie par télédétection. En effet, la totalité de la surface de la planète ne peut pas être couvert. L'interprétation des détections faites doit toujours se faire en comparaison à la proportion de surface réellement couverte. Or, la totalité de la surface de la planète est loin d'être couverte par l'instrument en mode hyperspectrale. Seule une partie de la surface est couverte par une observation CRISM hyperspectrale et la densité d'observations est extrêmement variable sur l'ensemble de la surface de la planète. Les Figures Figure 49 et Figure 50 montrent cette densité.

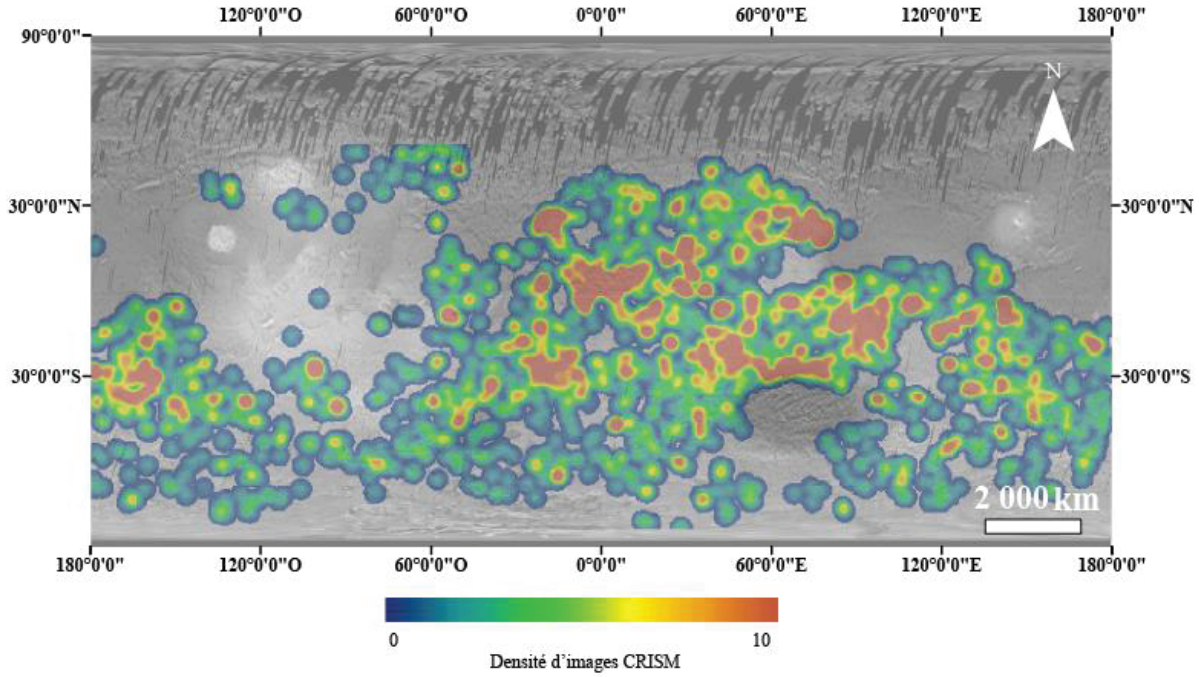


Figure 49 : La densité d'image CRISM sur une surface donnée.

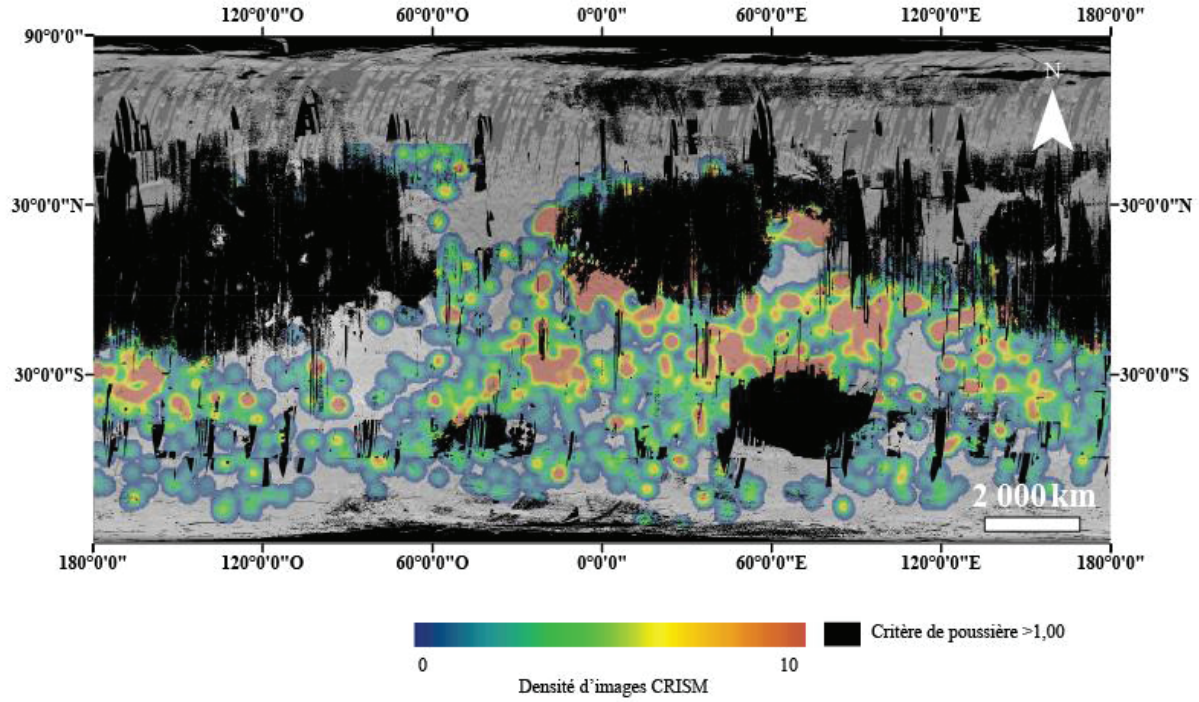


Figure 50 : La densité d'image CRISM sur une surface donnée en ne tenant pas compte des zones « poussiéreuse » d'après le critère d'Ody et al 2012 établi d'après les données OMEGA.

La Figure 49 montre la densité d'image CRISM couvrant la surface de la planète. Des régions comme Mwarth Vallis ou Nili Fossae sont intensivement couverte alors que les plaines du Nord ou Chryse Planitia sont peu couvertes. La probabilité pour détecter des surfaces hydratées est donc plus importante sur les premières que sur les secondes. Lorsque l'on ajoute les zones considérées comme trop poussiéreuses pour l'investigation par CRISM

(Figure 50), un biais observationnelle se dessine. C'est un critère à prendre en compte pour quelconque tentative d'interprétation de carte globale.

Les limites de la spectro-imagerie décrite jusqu'ici concernent l'environnement d'acquisition de donnée, les propriétés de la surfaces (des propriétés physique jusqu'aux spécificités de la surface martienne). Les limites décrient dans la suite de cette section traitent des particularités de l'instrument utilisé. Les deux premières limites concernent tous les instruments de spectro-imagerie, le dernier ne concerne que l'instrument CRISM.

Transition lumière réfléchie et énergie émise dans le thermique

À partir d'une certaine longueur d'onde, l'énergie thermique émise par la surface devient supérieure à la lumière réfléchie. La Figure 51 montre les spectres de plusieurs corps montrant ce phénomène. Les planètes ont deux pics dans leurs spectres, celui à courte longueur d'onde est dû à la lumière réfléchie par la planète. Celui à grande longueur d'onde concerne l'émission thermique (estimé à partir du corps noir et de la température effective de la planète).

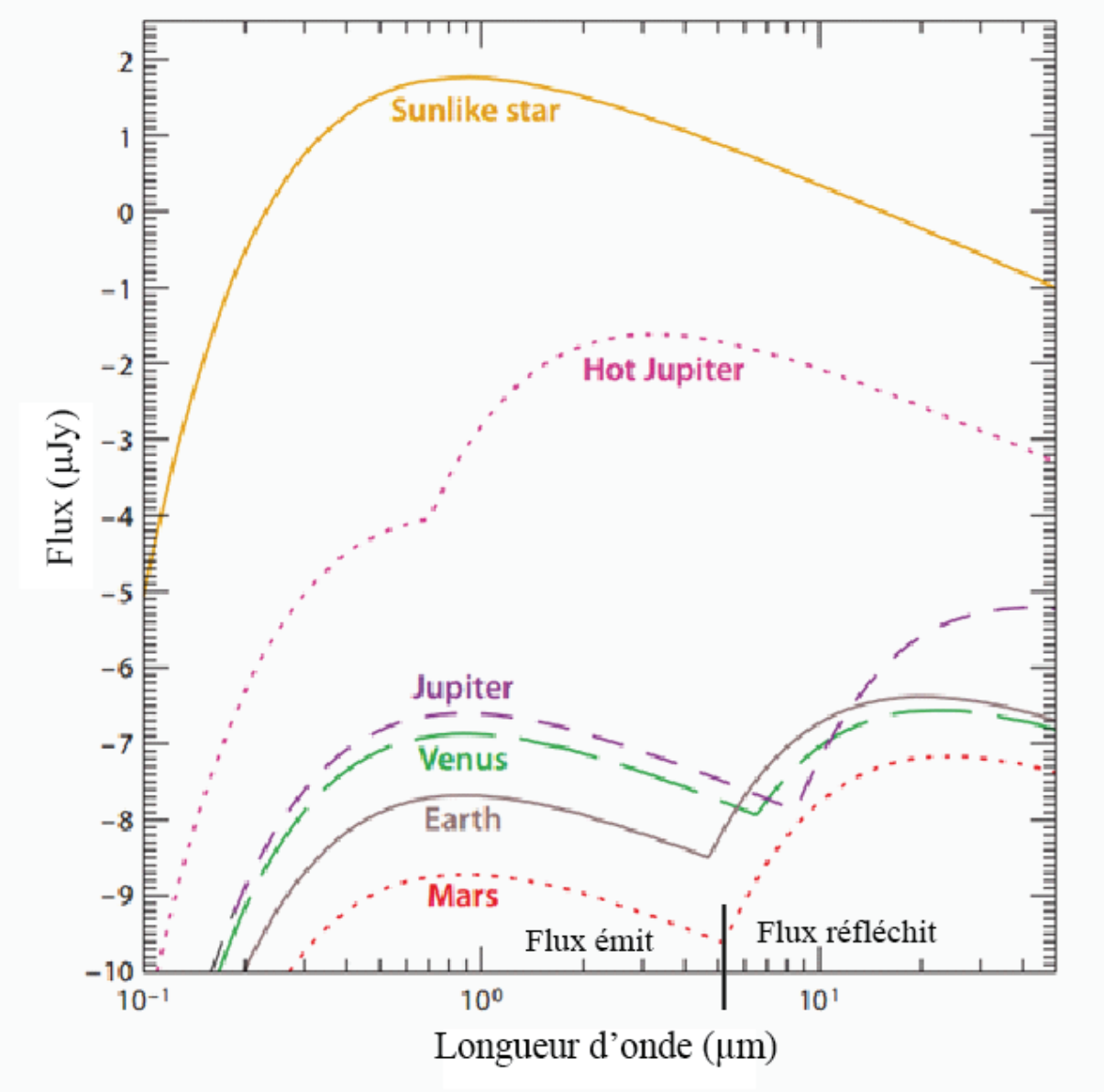


Figure 51 : Figure d'après Seager & Deming, 2010. Le flux du corps noir est de : 10^{-26} W.m^{-2}.Hz^{-1}. Le Soleil est représenté par un corps noir à 5750K. Une Jupiter « chaude » et les planètes Jupiter, Vénus, La Terre et Mars sont représentées.

Pour Mars, cette transition s'effectue aux environs de 3,0 µm. Les données entre 3 et 3,3 µm sont souvent non interprétables.

Le « striping » ou lignage

Le lignage ou « *spectral smile* » est un artefact bien connue dans les données de spectro-imagerie acquissent par balayage (Mouroulis et al., 2000). Cet effet est causé par une distorsion optique dans le détecteur menant à une réponse spectrale non-uniforme de l'instrument en fonction de la position de la colonne sur l'image (Ceamanos and Douté, 2010; Mouroulis et al., 2000 pour une description complète). Ce bruit est colonne-dépendant, ce qui oblige à travailler colonne par colonne sur pour appliquer un traitement à un cube pour ne pas augmenter par dispersion le biais induit par ce bruit. Ce bruit est dit multiplicatif car le signal bruité résulte d'une convolution avec le signal original et ce bruit.

Bruit instrumentale de CRISM

Comme expliqué dans (Parente et al., 2010), le bruit dans les données CRISM a deux raisons principales (1) Le lignage (décrit précédemment). (2) La dégradation du système de refroidissement des CCD (Charged Coupled Device): Le bruit s'ajoute au signal original et dépend d'une variation de température du détecteur, il est donc qualifié de bruit noir additif. À cause de la dégradation du système de refroidissement des CCD, le S/B diminue avec le temps rendant difficile l'interprétation des spectres.

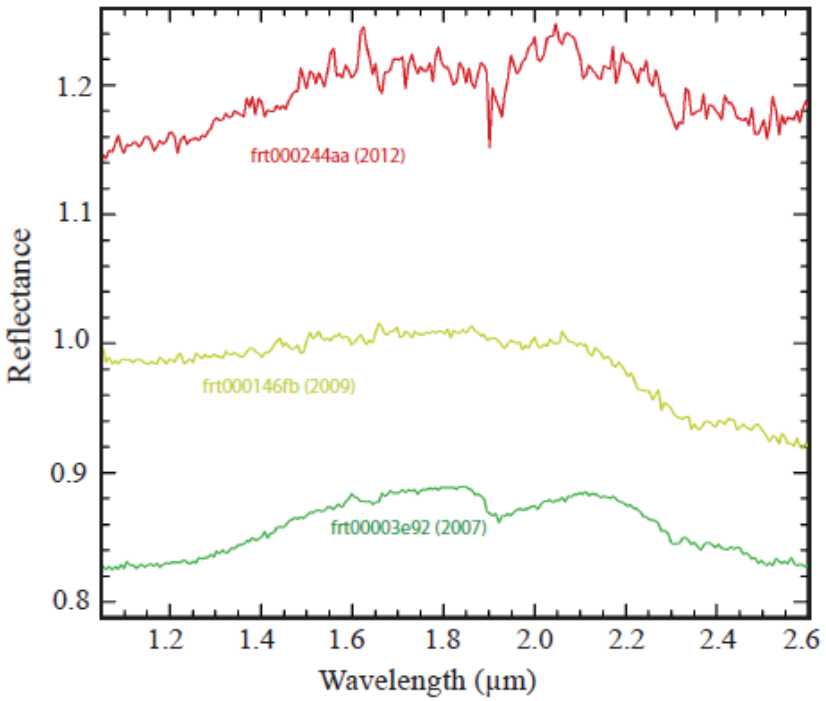


Figure 52 : Spectres ratiosiés de trois images CRISM différents. Pour le cube frt00003e92, les coordonnées du numérateur sont x : 211 et y : 35 et le dénominateur x : 211 et y : 180. Pour le cube frt000146fb, les coordonnées du numérateur sont : x : 268 et y : 91 et le dénominateur : x : 268 et y : 277. Pour le cube frt000244aa, les coordonnées du numérateur sont : x : 338 et y : 126 et le dénominateur : x : 338 et y : 264. Les années d'acquisition sont données avec les identifiants des images. Le spectre vert a des absorptions centrées à 1,9µm ; 2,3µm et 2,5µm typique d'un minéral hydraté type phyllosilicates. Le spectre jaune ne montre pas de centres clairs pour ses absorptions vers 1,9µm ; 2,3µm et 2,5µm ce qui rend difficile l'identification du minéral responsable. Le spectre rouge a des possibles absorptions près de 1,9µm ; 2,1µm ; 2,3µm et 2,5µm mais le bruit ne permet pas d'identifier un minéral.

Ce phénomène est illustré par la Figure 52. Un spectre ratioisé est présenté pour des images acquise en 2007, année de la mise en orbite de MRO, en 2009 et en 2012. Ces trois spectres présentés correspondent à des affleurements de Mars connues pour comporter des signatures de minéraux hydratés. On observe clairement le nombre de valeurs atypiques qui augmentent avec le temps. Cela confirme la dégradation des capteurs.

Bilan des biais affectant un spectre CRISM

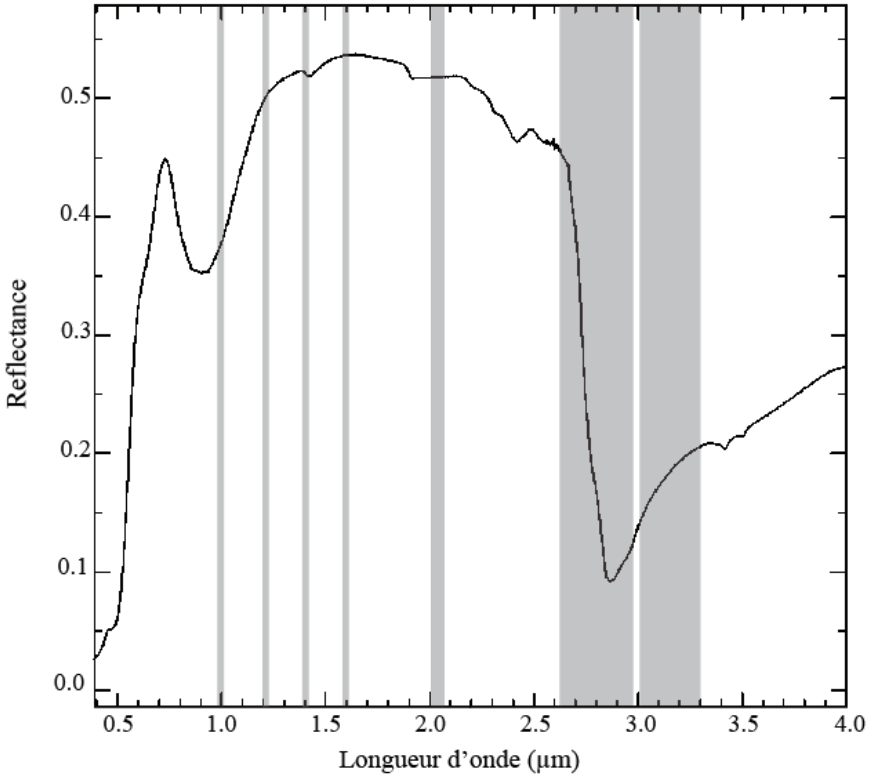


Figure 53 : Spectre d'akaganéite décrit précédemment. Les régions grisées du spectre correspondent aux différents artefacts listés dans cette partie. À 1,0µm, la transition entre les deux parties du spectre (visible et proche infra-rouge) peut entraîner un décalage. À 1,2µm et 1,6µm des artefacts instrumentaux sont présent. À 1,4 µm, 2,06 µm et entre 2,6 µm et 3,0µm la contribution rémanente de l'atmosphère peut être présente en cas de mauvaise correction. À 3,0-3,3µm, la transition entre la réflectance et l'émission thermique ainsi que la contribution atmosphérique rémanente peuvent donner un artefact.

La Figure 53 résume les multiples artefacts affectant un spectre de donnée CRISM. Les domaines spectraux grisés ne peuvent pas être utilisées pour étudier les surfaces échantillonnées.

Outre ces domaines, les absorptions présentes sur les spectres ne peuvent pas être reliées à une quantification du matériel détecté à cause des différents biais listés précédemment. Toutes études de spectro-imageries dans ce manuscrit est donc avant tout qualitatif.

Afin d'être plus confiant sur les interprétations des données de spectro-imagerie, le rapport signal sur bruit est calculé sur certaines des données. Des méthodes de débruitages ont également été développées durant cette thèse pour permettre la détection de minéraux dont le signal peut être complexe à interpréter.

Calcul du S/B

Notre but est d'utiliser notre estimation du S/B pour tester l'efficacité de notre chaîne de traitement présenté en (5.2). Précisément, ces tests doivent permettre de savoir si notre chaîne de traitement permet de retirer uniquement du bruit et non pas un signal important. L'estimation du S/B doit donc être indépendante de notre chaîne de traitement.

Le S/B dans CRISM est estimé pour quantifier le bruit dans les données CRISM afin de tester notre chaîne de traitement sur un même ordre de grandeur de bruit.
(Parente et al., 2010) et (Schmidt et al., 2014) ont tous deux proposés une estimation du bruit en fonction du *dark current*. C'est-à-dire des données acquises lorsqu'aucun photon n'entre dans les détecteurs. Le bruit indiqué dans ce cas est dépendant de la période pendant laquelle la mesure est acquise est pourrait n'être représentative que ce cette période d'acquisition. Cependant notre but est d'estimer une gamme de S/B pour le plus de données CRISM possible.

Le S/B est défini par (Swayze, 2003) comme le rapport entre la moyenne du signal et l'écart type du signal. Pour estimer le S/B dans les données CRISM, l'équation suivante est donc utilisée (Curran and Dungan, 1988)

$$SNR(\lambda) = \frac{\overline{R(\lambda)}}{\sigma_\lambda} \qquad (5)$$

La médiane du signal $\overline{R(\lambda)}$ est calculée pour chaque pixel en considérant une médiane sur une fenêtre de 15x15 pixels. Puis une médiane est également obtenue sur 39 longueurs d'onde. L'écart type est calculé sur une fenêtre de 11 valeurs de réflectance (σ_λ). La taille des fenêtres spectrales et spatiales sont déterminé pour réduire le plus possible le temps de calcul tout en étant assez grande pour être le plus indépendant possible des absorptions présentent sur les images.

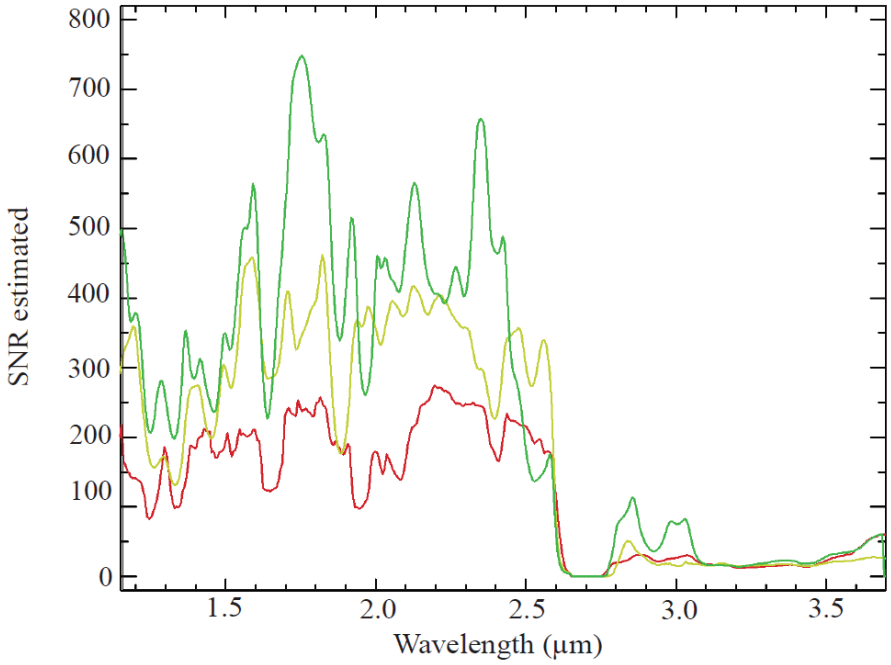


Figure 54 : S/B obtenue par l'équation (5). Le S/B est calculé en fonction de la longueur d'onde sur une colonne de détecteur de trois images CRISM différentes acquissent respectivement en 2007 (spectre vert), en 2009 (spectre jaune) et en 2012 (spectre rouge). La moyenne du S/B sur toutes les longueurs d'onde de frt00003e92, frt000146fb, frt000244aa sont respectivement 168,6 ; 152,2 et 109,7.

La Figure 54 présente le S/B estimé pour les images CRISM de la Figure 54. Ce résultat confirme la dégradation du S/B au cours du temps. On peut noter un S/B très faible après 2,6 µm. Les longueur d'onde supposément affecté par un artefact (1,2 ; 1,6 et 3,0 à 3,3 µm) montre toutes un S/B plus faible que les longueurs d'onde voisine. Un faible S/B est également observé à des longueurs d'onde clefs pour discriminé les minéraux hydratés. Par exemple, le S/B diminue aux alentours de 1,9µm pour l'image CRISM frt00003e92 acquise en 2007 (Figure 54). En réalité, cela est dû à la forte abondance de minéraux hydratés sur cette image. Les minéraux hydratés présentent une forte absorption à 1,9µm à cause de la présence d'eau/ Puisque la réflectance est réduite à cette longueurs d'onde, le bruit relatif semble augmenter. Cela signifie qu'un faible S/B ne correspond pas forcément à un signal altéré par du bruit.

D'après la Figure 54, le meilleur S/B observé dans les données CRISM est aux alentours de 800, alors que le S/B le plus faible est aux alentours de 5 en fonction du canal. Les tests sur notre chaîne de traitement se limitent donc à une gamme de S/B de 5 à 1000 concernant le bruit artificiellement ajouté aux spectres de librairie.

Les histogrammes du bruit pour tous les canaux sur tout le cube et par pixel (x : 50 ; y : 50) sont produits pour trois images CRISM pour tester la non-linéarité du bruit (Figure 55). D'après l'équation (5), l'hypothèse d'une symétrie entre le bruit positif et négatif peut être faite. C'est cependant impossible de tester cette hypothèse ici à cause d'un S/B basé sur un calcul d'écart type. Les longueurs d'onde 2,65 à 2,79 sont exclues des calculs car elles ne représentent qu'un important artefact atmosphérique en termes de réflectance (4 à 6 fois l'ordre de grandeur que les plus grandes valeurs de bruit présenté ici). Le moment d'ordre 4 est calculé. Le coefficient de platitude de Fisher (ou kurtosis, K dans la Figure 55) étant positif, la distribution du bruit est plus large qu'une distribution Gaussienne (super-gaussienne ou leptokurtique), la queue contient plus d'observation et une grande partie des valeurs sont éloignées de la médiane. Le coefficient d'asymétrie de Pearson (ou skewness, S dans la Figure 55) étant positif, la distribution est centré à droite.

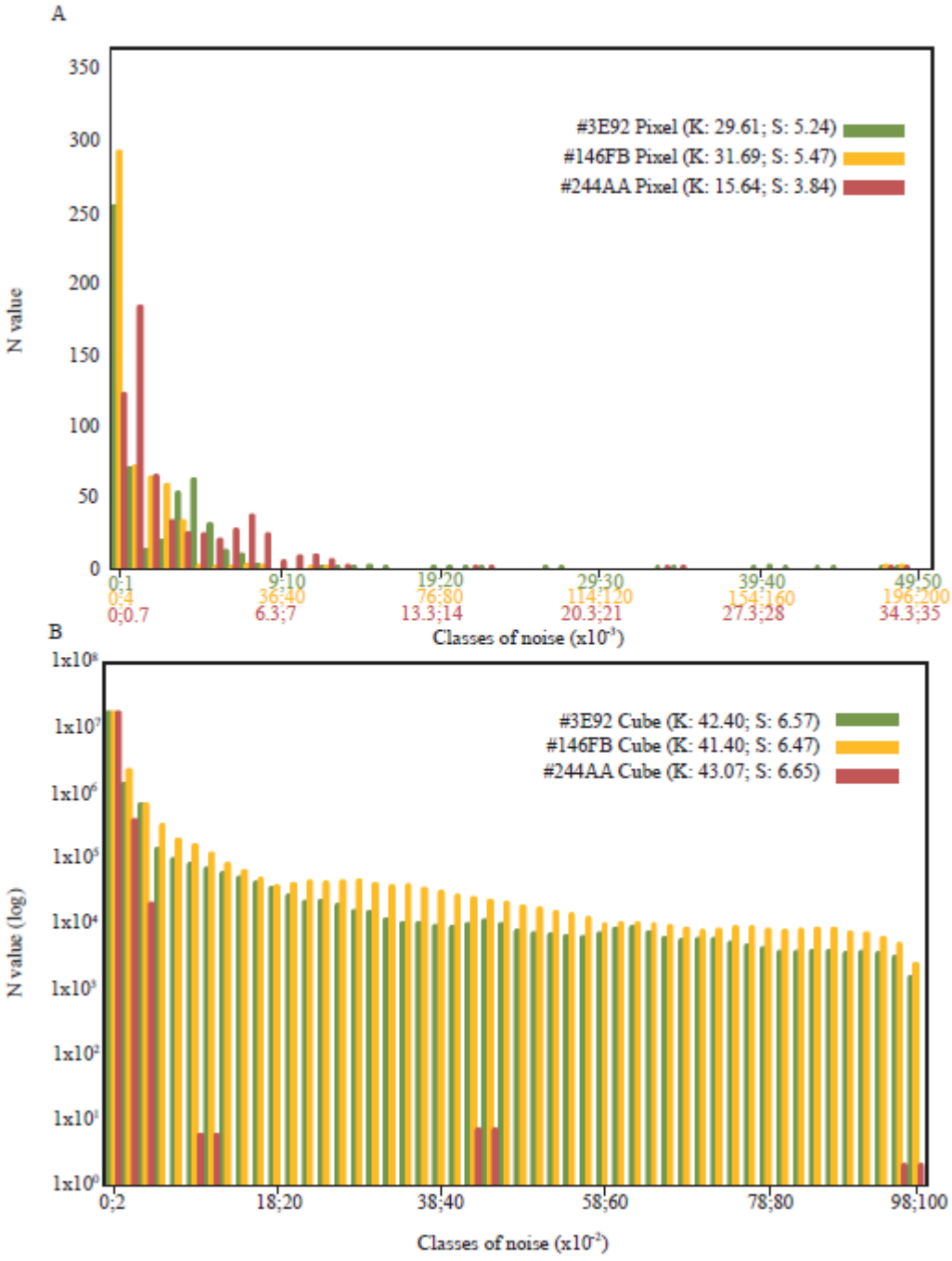


Figure 55 : Histogramme du bruit sur toutes les bandes pour un pixel (x: 50 et y: 50) et pour tout un cube pour les cubes frt0003e92 (#3e92), frt000147fb (#147fb) et frt000244aa (#244aa). Les nombre K et S mis entre parenthèses sont respectivement la kurtosis et la skweness. Le nombre de classe est le même pour tous les histogrammes (50). Chaque histogramme a une taille de classe différente. En abscisse, les différentes couleurs correspondent à celles utilisées pour les histogrammes.

La compréhension de la composition minéralogique n'est que l'un des éléments permettant au géologue planétaire de comprendre l'histoire géologique de la surface. Afin de contraindre une évolution des processus affectant une surface ou pour situer dans l'histoire géologique d'une surface la formation d'une phase minéralogique, il est nécessaire d'apporter une contrainte chronologique.

2. Datation des surfaces planétaires

La datation des surfaces planétaires, peut être basée sur des relations de superposition et de recoupement d'un terrain par un autre. Elle peut également se baser sur les populations de cratères sur une surface donnée que l'on fait correspondre à un âge absolu. Cette correspondance entre densité de cratères et âge absolu s'appuie sur des données lunaires acquises lors du programme Apollo (Figure 56).

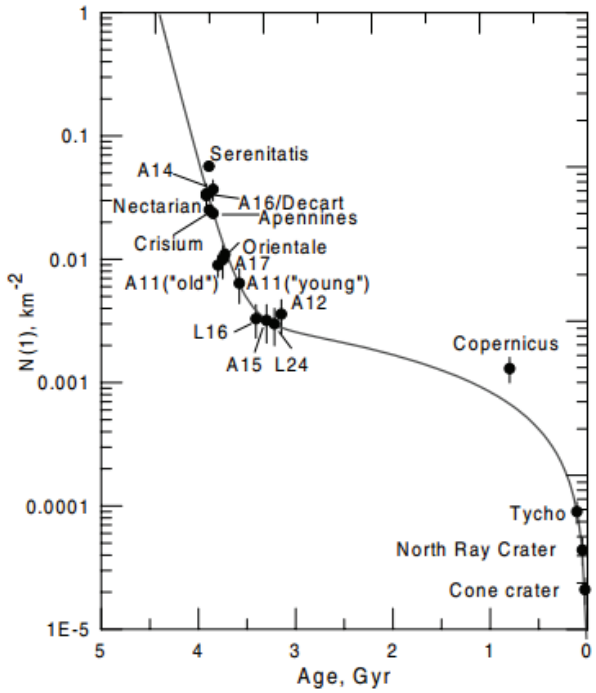


Figure 56 : Chronologie lunaire tracée à partir des âges absolus des échantillons et des comptages de cratères associés (de Neukum et al, 2001).

Des échantillons revenus des missions Apollo ont été datés par datation isotopique puis, les densités de cratères des sites de prélèvements ayant été étudiées, les datations absolues ont été corrélées aux densités de cratères.

Des fonctions de production de cratères ont ainsi été construites. Elles correspondent à un nombre de cratère formé par unité de surface en fonction des diamètres de cratère en fonction du temps. Une fonction de production propre à un âge est appelé isochrone (Figure 57).

La détermination d'une chronologie d'une surface planétaire est donc basée sur un modèle lunaire. Ces modèles ne sont valables que pour la Lune. C'est en tenant compte de la position de Mars dans le système solaire et de sa proximité avec la ceinture d'astéroïdes que l'on peut adapter ces modèles pour la surface Martienne. Les fonctions de productions d'Hartmann (Hartmann, 2005) dont un exemple est présenté en Figure 57 sont utilisées durant ce manuscrit. Il s'agit de productions théoriques de cratères d'impact par unités de surface et unités de temps.

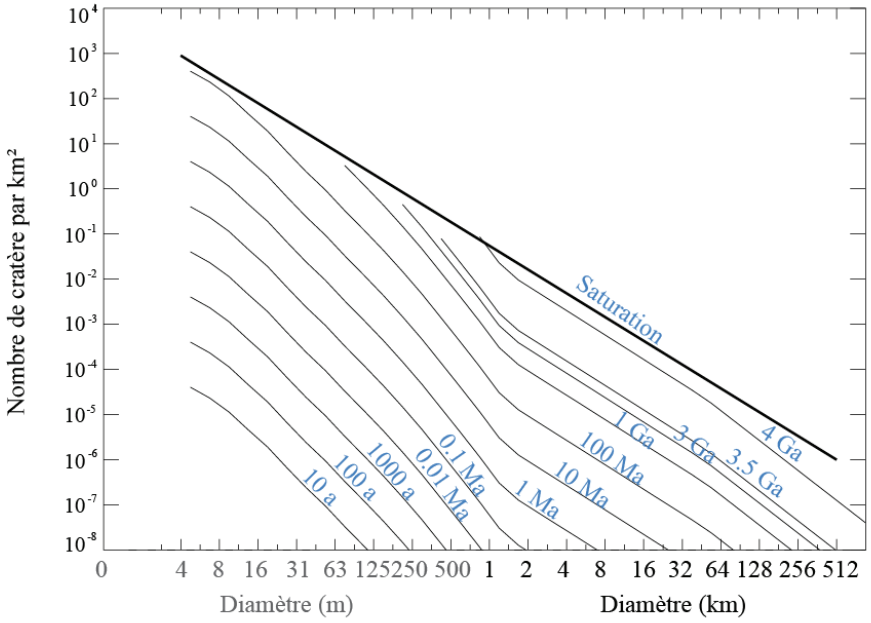


Figure 57: Nombre de cratères par kilomètres carrés en fonction du diamètre des cratères (d'après les fonctions de production de Hartmann, 2005).

Pour dater une surface étudiée, il faut délimiter l'unité géologique à dater. Cette délimitation se fait par observation de la morphologie. Les cratères sont alors comptabilisés par classe de diamètre. Les comptages sont ensuite reportés sur un graphique comme celui de la Figure 57. L'histoire géologique de l'unité peut alors être lue. La droite de saturation peut parfois être atteinte pour certaines classes de diamètre. En effet, lorsque le nombre de cratères par unité de surface dépasse un certain seuil, tout cratère formé se superpose et efface les traces d'un cratère déjà présent. Le nombre de cratères n'augmente alors plus avec l'âge. Ce sont les cratères de petit diamètre qui sont atteint en premier par ce phénomène pour un âge donné.

La Figure 58 illustre la chronologie Martienne déduite de l'équation reliant la densité de cratère et l'âge de la surface établit par Ivanov, 2001 (équation (6)). Deux courbes sont présentes. Celle au trait fin est définie par les comptages effectués par Hartmann (2001). L'autre est celle définie par Neukum et al, 1983 qui a donnée l'équation (6). C'est cette courbe qui est utilisé dans le manuscrit puisqu'elle seul permet de s'appuyer sur une équation.

$$N(1) = 2.68\times10^{-14}\left(e^{6.93T} - 1\right) + 4.13\times10^{-4}T \qquad (6)$$

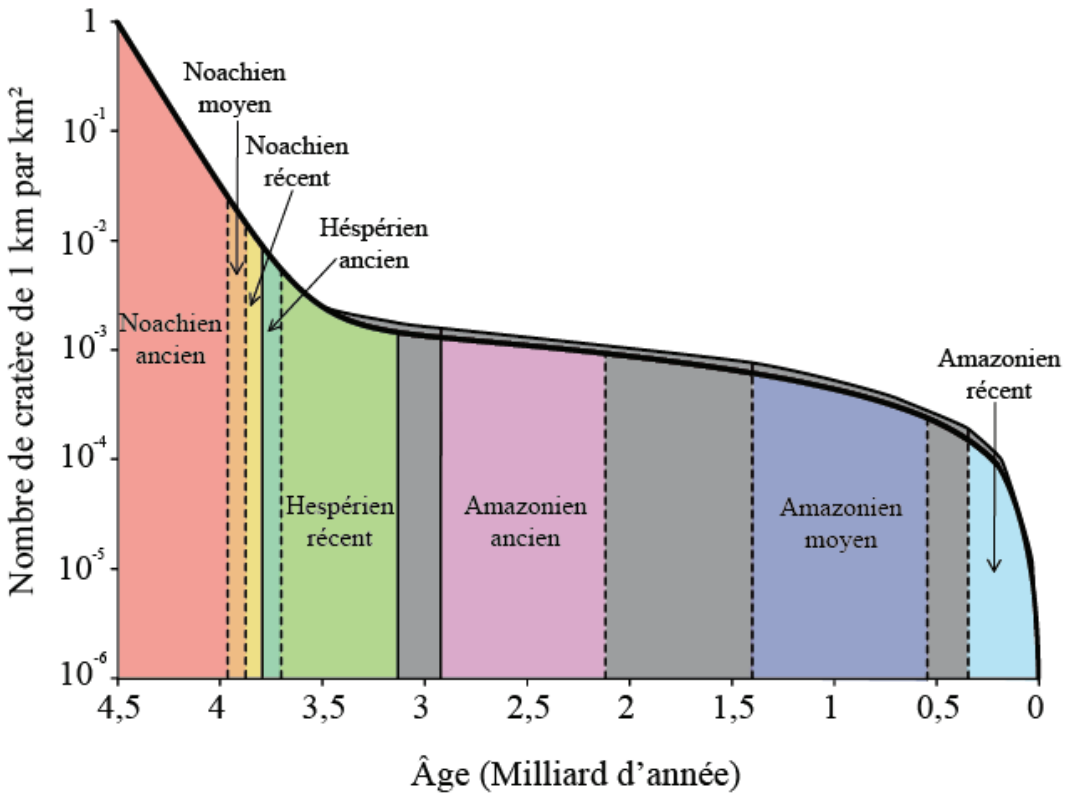


Figure 58: Chronologie martienne décrite par le nombre de cratère de 1 kilomètre de diamètre par kilomètre carré en fonction de l'âge de la surface. Redessiné à partir de l'équation (6). Les aires grisées correspondent aux incertitudes sur les limites des périodes martiennes.

La Figure 60 illustre un exemple de comptage de cratère sur une unité géologique. Cette dernière est ici un cratère. L'objectif est de déterminer un âge de formation du cratère. La surface enregistrant l'événement de cratérisation peut être divisée en deux grandes unités : la couverture d'éjecta et le fond du cratère. Le comptage est ici effectué sur le fond du cratère. () En effet, un comptage sur la couverture d'éjecta est source de nombreuses approximation. (1) Tous les cratères présent sur la surface recouverte par les éjecta doivent être remplit par les éjecta pour que l'âge de cette surface soit remis à zéro. Or, parfois la couche d'ejecta n'est pas assez épaisse pour recouvrir les cratères. (2) Des cratères secondaires peuvent se former lors du dépôt des éjecta.

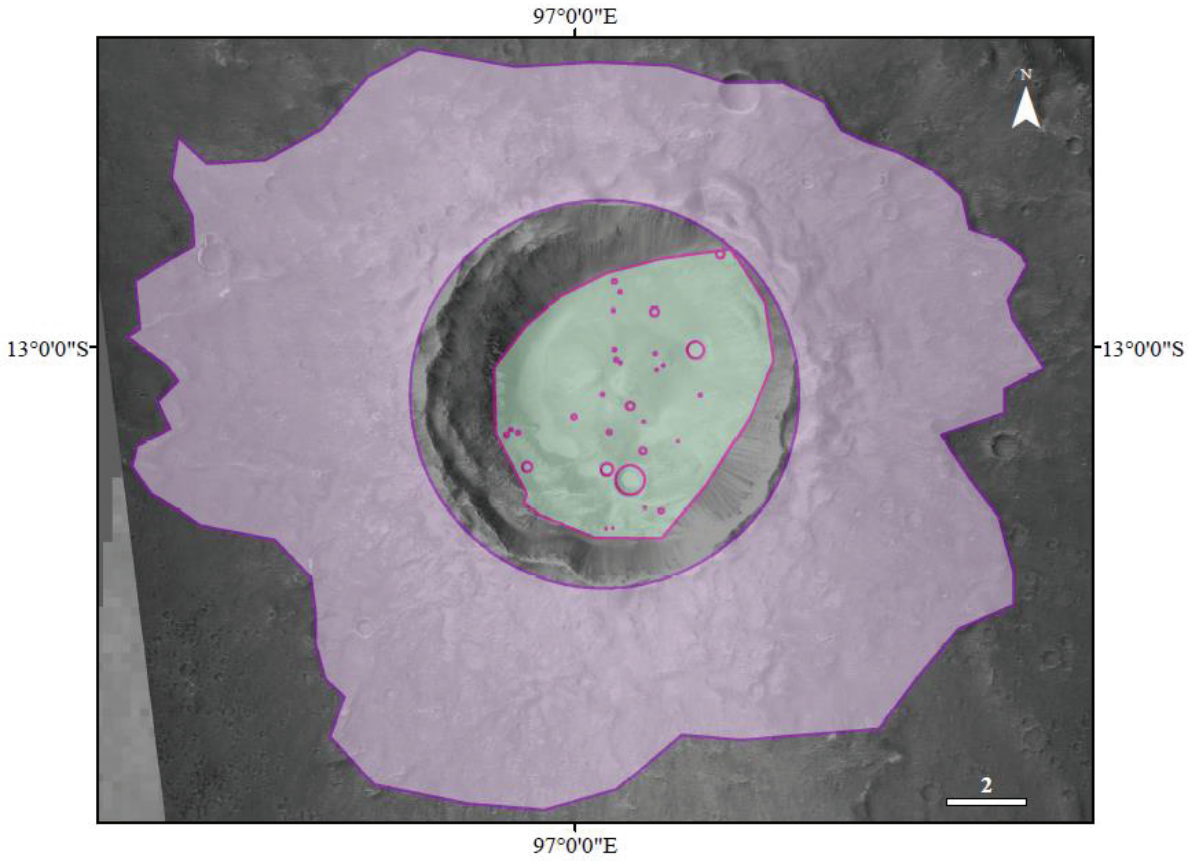


Figure 59 : Différentes zones de comptage sur un cratère. Le fond du cratère en magenta et les éjecta en mauve.

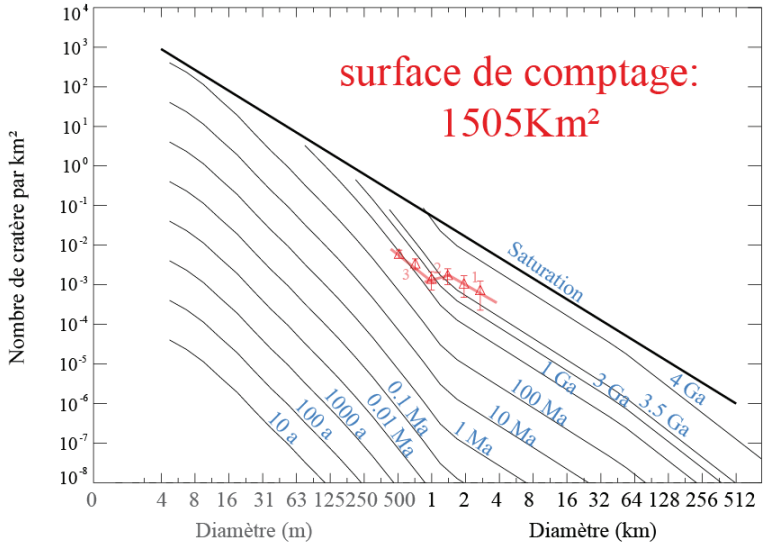


Figure 60: Comptage sur cratère N de la base de données de Bultel et al, 2015. Les comptages sont représentés par les triangles rouges. Les portions de droites décrites dans le texte sont en traits rouge numéroté de 1 à 3.

Le comptage illustré sur la Figure 60 est effectué sur une unité de 1505 kilomètre carré de surface. Sur la Figure 60, les points définissent une courbe que l'on interprète en la lisant de droite à gauche. Elle peut être divisée en trois portions de droite distinctes décrivant trois phases d'évolution de la surface. La surface est au moins aussi ancienne que 3,7 milliards d'années, un événement d'effacement de cratère doit avoir affecté la surface entre cet âge et -

3 milliards d'années pour modifier la pente. Un autre événement de resurfaçage moins efficace affecte la surface dans troisième partie de la courbe jusqu'à -1 milliard. Le cratère a donc un âge minium estimé à environ 3.7 milliards d'années.

L'âge déterminé est celui du plus ancien événement de resurfaçage enregistré par la surface du fond du cratère qui est considéré comme âge de formation du cratère. Or, après sa formation, un fond de cratère peut être affecté par un resurfaçage dû aux glissements de terrains depuis les murs du cratère. Les glissements de terrains n'affectent que les bords du fond du cratère. Éviter cette zone peut suffire à limité l'incertitude qui en découle. Néanmoins, l'âge déterminé ne peut être considéré comme l'âge exact de cratérisation mais comme un âge minimal de formation du cratère ou comme âge maximal du dernier événement de resurfaçage.

3. Contexte des détections à partir de la combinaison de données orbitales

Les jeux de données utilisés sont issus de plusieurs instruments embarqués à bord d'orbiteurs martiens. Les données altimétrique MOLA et les données des imageurs CTX et HiRISE sont utilisées pour connaitre la topographie et analyser la morphologie. TES, THEMIS, OMEGA et CRISM sont des imageurs hyperspectraux dont les données renseignent sur la minéralogie de surface. La combinaison des données d'imagerie et de spectro-imagerie permet de réaliser des interprétations géologiques.

3.1. Les données altimétriques MOLA : Mars Orbiter Laser Altimeter

MOLA est un altimètre laser embarqué sur le satellite MGS (Mars Global Surveyor). L'altitude de la surface est calculée à partir du temps que met une impulsion laser émise par l'instrument pour faire l'aller-retour entre l'instrument et la surface. Un point est acquis tous les 300 mètres environ le long de chaque orbite. La précision verticale est d'environ 1 mètre (Smith et al., 2001).

Les orbites du satellite étant quasi-polaires et elliptiques, les profils sont pratiquement Nord-Sud et la distance entre chaque point de mesure est plus importante lorsque l'on se rapproche de l'équateur.

La couverture n'est pas globale mais l'interpolation des données acquises permet la construction d'un modèle numérique de terrain. Il s'agit d'une image couvrant la totalité de la surface martienne et constitué de pixel comportant comme information l'altitude interpolée. La résolution spatiale à l'équateur est d'environ 460m/pixel tandis qu'elle atteint 115m/pixel aux pôles.

3.2. Les données d'imagerie CTX : ConteXT Camera

L'instrument CTX (Malin et al., 2007) est un imageur visible embarqué sur le satellite MRO (Mars Reconnaissance Orbiter). Sa résolution spatiale est d'environ 6 m/pixel. Il permet d'acquérir des images d'environ 30 km de large pour plus de 40 km de long. La couverture de la surface de la planète est quasi-globale. Ces données sont utilisées pour une analyse régionale de la géologie.

Ces données peuvent être récupéré sur le site internet « Mars Orbital Data Explorer » (http://ode.rsl.wustl.edu/mars/) ou sur via l'application MarsSI (https://emars.univ-lyon1.fr/emars-gwt-4.0/). Cette dernière permet également de procéder à la calibration nécessaire pour pouvoir être intégrées les données à un Système d'Information Géographique. Cette calibration comprend une correction photométrique et un géoréférencement.

3.3. Les données d'imagerie HiRISE : High Resolution Imaging Science Experiment

L'instrument HiRISE (McEwen et al., 2007) est un imageur VIS/NIR embarqué sur le satellite MRO. Il permet d'acquérir des images monochromatiques (proche infra-rouge: 0,79 to 1,1 μm) d'environ 6x12 km avec une résolution d'environ 0,25 m/pixel avec une image centrale de 1x12 km constituée de 3 canaux différents (rouge: 0,4 à0,58 μm et bleu-vert: 0,57–0,83 μm). Cette dernière permet de construire des images en fausses couleurs.

La couverture par cet instrument est très limitée mais une image HiRISE est généralement associée aux acquisitions de spectro-imagerie de haute résolution. Ces données sont utilisées pour une analyse géologique très précise.

Ces données peuvent être téléchargées sur le site internet « Mars Orbital Data Explorer » ou sur via l'application MarsSI. Cette dernière permet également de procéder à la calibration nécessaire pour pouvoir être intégrées les données à un Système d'Information Géographique. Cette calibration comprend une correction photométrique et un géoréférencement.

3.4. TES : Thermal Emission Spectrometer

TES est un spectromètre embarqué sur Mars Global Surveyor (MGS). Il utilise à l'aide de 3 capteurs différents : un premier dans le visible et l'infrarouge (un interféromètre), un bolomètre mesurant la radiance et enfin un troisième mesurant la réflectance solaire. Il mesure l'émissivité de la surface.

L'interféromètre couvre le domaine de l'infrarouge de 5,8 μm à 50 μm avec une résolution spectrale de (0,1 μm à 0,2 μm). Le bolomètre, un capteur à bande large, mesure la radiance sur un seul canal de 5,1 à 150 μm. Un troisième capteur mesure la brillance de l'énergie solaire réfléchi dans le domaine spectrale de 0,3 μm à 2,9 μm (Christensen et al., 1992; Christensen et al., 2000a; Christensen et al., 2000b). Le rapport signal sur bruit >400 à 1000 cm^{-1} et 270 K et la résolution spatiale de 3 kilomètres permet une d'étudier la morphologie de structures géologique.

L'ensemble des capteurs formant l'instrument permettent de déterminer et de cartographier la minéralogie de la surface ainsi que d'en étudier les propriétés thermophysiques; d'étudier la composition, la taille des particules, la distribution spatiale et temporelle de la poussière atmosphérique; d'étudier les nuages de CO2 et d'eau ainsi que les calottes polaires.

En particulier, la mesure dans l'infrarouge thermique permet de caractériser des propriétés thermiques des matériaux, (e.g. : un comportement différent en fonction de la température propre à des caractéristiques physiques des matériaux). On parle d'inertie thermique. Les principaux facteurs influençant l'inertie thermique sont la taille de grains et le

degré d'induration. Plus l'induration ou la granulométrie augmente, plus le matériel garde la chaleur accumulée durant la journée, plus sa température de nuit est importante, plus l'inertie thermique mesurée est importante. Indirectement, cela permet de connaître la proportion de poussière présente sur la surface échantillonnée.

Uniquement les cartes globales de détections publiées sont utilisées dans ce manuscrit.

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

L'instrument OMEGA est un imageur hyperspectrale à bord de Mars Express. Il permet d'acquérir des images dans le domaine du visible et le proche infrarouge sur 352 canaux de 0,35 à 5,1 µm. Il est constitué de deux voies optiques : (1) la voie VNIR (« *Visible and Near InfraRed* ») et (2) la voie SWIR (« *Short Wavelength InfraRed* »). (1) la voie VNIR couvre le domaine spectrale entre 0.35 et 1 µm. Le mode d'acquisition est le « *pushbroom* ». (2) la voie SWIR comprend deux barrettes de détecteurs : SWIR-C et SWIR-L. Elles couvrent respectivement les domaines allant de 0,9 µm à 2,7 µm et de 2,5 µm à 5,1 µm. Le mode d'acquisition est le « *whiskbroom* ». Sa résolution spatiale varie de 300 mètres à 5 kilomètres en fonction de l'altitude d'acquisition.

La calibration des données OMEGA comprend la conversion en radiance puis en réflectance du comptage numérique de photon. Le rapport signal sur bruit est supérieur à 100 sur l'ensemble du domaine spectral couvert. La couverture de cet instrument est globale. Uniquement les cartes globales de détections publiées sont utilisées dans ce manuscrit.

3.6. THEMIS : THermal Emission Imaging System

THEMIS (THermal Emission Imaging System) est un imageur multispectral permettant d'analyser à la fois : la morphologie, la composition et les propriétés physiques de la surface martienne. Cet instrument possède neuf canaux dans l'infrarouge thermique entre 6,78µm et 14,88 µm, et cinq canaux dans le visible et le proche infrarouge entre 0,42µm et 0,86 µm.

Les données THEMIS sont constituées de trois jeux d'images différents : les images infrarouges, à 100 m/pixel, acquises de jour ou de nuit, et les images visibles, de 18 à 35 m/pixel (Christensen et al., 2004). Les images infrarouges couvrent des surfaces d'environ 30 km de large pour 100 km de long et présente une couverture globale de la surface de la planète

Type de données	Résolution	Nombre de bande	Gamme spectrale
(TIR) THEMIS infrarouge Jour	100 m/pixel	10	6,78–14,88 µm
(TIR) THEMIS infrarouge Nuit	100 m/pixel	10	6,78–14,88 µm
(VNIR) THEMIS visible	18-35 m/pixel	5	0,42–0,86 µm

Tableau 2 : Tableau résumant les caractéristiques des données THEMIS.

Les images de acquises de nuit par l'instrument THEMIS permettent de contraindre l'inertie thermique de la surface. Ces images sont à plus haute résolution que les données TES (100 m/pixel pour THEMIS, contre 3 km/pixel pour TES). Cela permet une analyse plus locale qu'avec les données TES. Les données THEMIS couvrent la quasi-totalité de la surface de la planète, ce qui permet l'étude régionale à relativement haute résolution spatiale. Une carte globale avec les données acquises de nuit et une autre avec les données acquises de jour sont disponibles.

3.7. CRISM : Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars

3.7.1. Description de l'instrument

L'instrument CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) est un imageur hyperspectrale faisant partie de la mission Mars Reconnaissance Orbiter qui est en orbite autour de Mars depuis 2004. Le mode d'acquisition choisit pour cet instrument est le *pushbroom*, c'est-à-dire qu'une barrette de détecteurs balaye la surface (Figure 44). Il permet l'acquisition de données dans le domaine visible (VIS : 0,362 µm à 1,0 µm) via le capteur S (pour Short Wavelength) et le domaine proche infrarouge (NIR : 1,0 µm à 3,92 µm) via le capteur L (pour Long Wavelength). Ensemble, ces données sont nommées VIS-NIR ou VNIR. L'instrument permet l'obtention de différents types de données selon la résolution spectrale ou spatiale, la taille de la surface échantillonnée et en fonction de l'objectif scientifique (atmosphère, surface ciblée ou cartographie). Seuls les modes concernés par les surfaces ciblées ou la cartographie sont évoquées dans ce manuscrit.

3.7.2. Types de données acquises par CRISM

Les deux résolutions spectrales différentes sont le multispectrale (19 longueurs d'onde échantillonnées dans le visible pour 55 dans le proche infrarouge) et l'hyperspectrale (107 longueurs d'onde échantillonnées dans le visible pour 438 dans le proche infrarouge). La résolution spatiale varie de 15-19 mètres par pixels à 200 mètres par pixels.

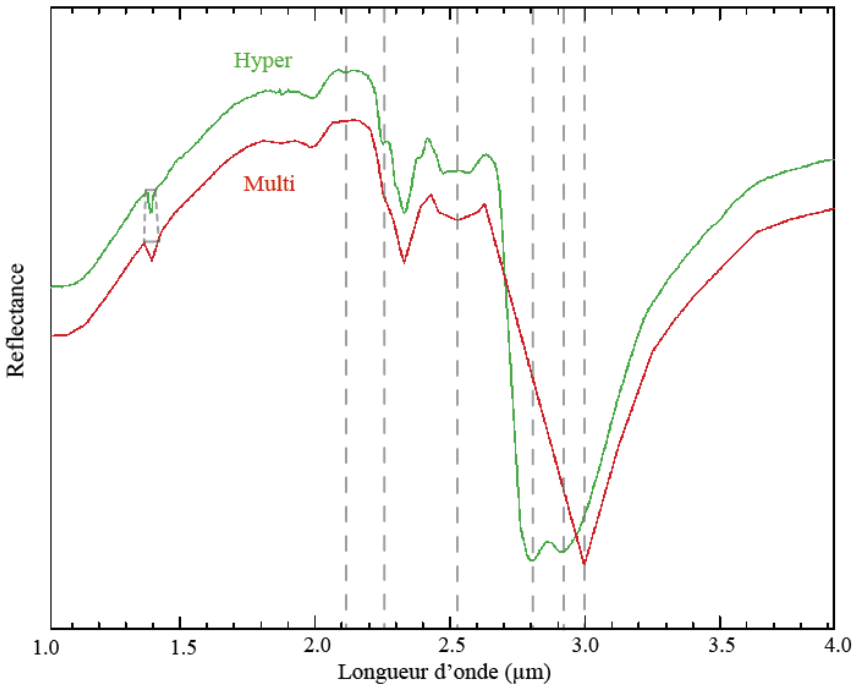


Figure 61 : Comparaison entre un spectre à la résolution de CRISM en multispectrale (en rouge) et en hyperspectrale (vert)

La Figure 61 présente une comparaison entre un spectre de librairie rééchantillonné aux résolutions multispectrale (en rouge) et hyperspectrale (en vert) de CRISM. L'absorption près de 1,4 µm est élargie en multispectrale par rapport à l'hyperspectrale. Les absorptions près de 2,1 µm et 2,25 µm, présentent dans l'hyperspectrale, disparaissent dans le multispectrale. La double absorption, complexe, près de 2,5 µm dans l'hyperspectrale devient une simple absorption large dont le centre est placé à 2,53 µm dans le multispectrale. La double absorption près de 2,8-2,9 µm dans l'hyperspectrale devient simple et est décalé à 2,0 µm dans le multispectrale.

La résolution dégradée des données multispectrale empêche leur utilisation pour une cartographie régionale de différentes espèces minérales ne se différenciant que très légèrement dans le domaine du proche infra-rouge. Leur analyse n'est donc pas privilégiée dans ce manuscrit.

Les données CRISM hyperspectrales apportant une bonne résolution spectrale et spatiale à l'étude de la composition de la surface pour des affleurements crustaux, elles sont intensément étudiées dans ce manuscrit.

Mode	Mode de mesure		Résolution spectrale (nombre de canaux)		Résolution spatiale (m/pixel)				Taille de l'empreinte au sol (km)	Objectif scientifique principal		
	À piston	À balayage	VNIR	IR	20	40	100	200		Ciblé	Cartographie	Atmosphère
FRT	X		107	438					~10x10	X		X
HRL	X		107	438					~10x20	X		X
HRS	X		107	438					~10x8	X		X
MSP		X	19	55					~10x45 ; ~10x180 ; ~10x540		X	
MSW		X	19	55					~10x45 ; ~10x180 ; ~10x540		X	
MSV		X	90	0					~10x45 ; ~10x180 ; ~10x540		X	

Tableau 3: Résumé des caractéristiques des différents types de données CRISM utilisé au cours de la thèse

Le Tableau 3 présente les différents types de données CRISM utilisées. On distingue les données multispectrales des données hyperspectrales qui ont des caractéristiques différentes pour remplir deux objectifs complémentaires.

Les données multispectrales (MSV, MSW et MSP) sont acquises par balayage (« pushbroom ») sans l'utilisation des pistons. Les MSP (« Multispectral Survey ») couvrent 19 canaux dans le visible et 55 dans l'infrarouge et ont une résolution spatiale de 200 m/pixel. Les MSW (« Multispectral Window ») couvrent également 19 canaux dans le visible et 55 dans l'infrarouge pour une résolution spatiale de 100 m/pixel. Les MSV couvrent 90 canaux dans le visible uniquement à une résolution spatiale de 100 m/pixel. Les données multispectrales sont utilisées pour cartographier des régions pouvant représenter 450 à 5400 km. Elles ne permettent pas d'analyser la minéralogie à l'échelle de petits affleurements avec une bonne résolution. Pour cela, ce sont les données hyperspectrales qui sont préférées (FRT, HRS et HRL).

Les données FRT (« Full Resolution Targetted ») sont des cubes couvrant une surface d'environ 10x10 km à résolution spatiale maximale (~20 m/pixel). Les données HRS (« Half Resolution Short ») couvrent légèrement réduite de 10x8 km de surface à une résolution spatiale dégradée (~40 m/pixel). Les données HRL (« Half Resolution Long ») couvrent une surface plus large de 10x20 km à une résolution spatiale dégradée (~40 m/pixel). Ces données sont dites « targetted » car elle cible un objet particulier à la surface. Contrairement aux autres spectro-imageurs présentées précédemment, les données CRISM sont utilisées pour investiguer un affleurement de taille réduite et non pas une région dans son ensemble.

En contrepartie des bonnes résolutions spatiales et spectrales des données hyperspectrales, le pourcentage de la surface imagée via ce type de donnée reste faible. En effet, les données hyperspectrales (FRT, HRS et HRL) couvrent environ 6% de la surface de Mars alors que les images multispectrales couvrent la quasi-totalité de la surface de la planète. Les données hyperspectrale si elles s'adaptent bien à l'analyse précise d'affleurement de tailles réduite ne permettent pas ou en tout cas limite l'analyse globale (à l'échelle de la planète par exemple) de l'occurrence de certaines phases minérales. Cependant cette même analyse n'est pas

possible non plus via les données multispectrales dont les résolutions spatiale et spectrale ne permettent pas l'étude de phases minérales dont les caractéristiques sont proches.

En théorie, le rapport signal sur bruit (S/B) de l'instrument varie en fonction du domaine spectral (Murchie et al., 2007) : supérieur à 300 entre 0,5 et 2,5 μm ; d'environ 425 à 2,3 μm et environ 100 pour le reste du spectre.

Les données d'imagerie permettent donc de visualiser les surfaces dont la minéralogie est investiguée par les données de spectro-imagerie. Il est parfois nécessaire de combiner l'analyse morphologique avec l'analyse minéralogique pour confirmer les interprétations géologiques. Pour faciliter cette combinaison, les données sont généralement rassemblées au sein d'un système d'information géographique.

4. Les données combinées dans le Système d'Information Géographique :

Plusieurs jeux de données sont combinés au sein d'un système d'information géographique afin d'analyser les données dans leur contexte géographique et géologique. Parmi ces données certaines permettent d'estimer l'altitude : MOLA (Mars Orbiter Laser Altimeter) d'étudier la morphologie et la composition à l'échelle globale : TES (Thermal Emission Spectrometer) et OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité) ou de visualiser la géologie dans un contexte régionale (CTX : ConteXt Camera), d'autres de connaitre la morphologie d'affleurements locaux (HiRISE : High Resolution Imaging Science Experiment).

Pour étudier la géologie Martienne à la fois l'échelle globale, à l'échelle régionale ou de façon locale, il faut combiner toutes ces données. Cette section présente la méthode employée pour combiner ces données sous un Système d'Information Géographique.

Auparavant, ces données doivent être téléchargées, calibrées et géoréférencées (ou projetées). L'équipe eMars dispose d'une application permettant de faire tout cela.

MarsSI (Mars Système d'Information) permet de visualiser les données existantes. Il est possible de sélectionner les données pertinentes pour l'étude envisagée. Puis, de lancer le téléchargement de ces données. Certaines doivent être calibrées et géoréférencées. La calibration consiste en une correction photométrique et radiométrique.

Données Martiennes	Disponible MarsSI	Disponible sur PIGWAD (USGS)	Calibration via MarsSI	Projection via MarsSI
TES		X		
OMEGA	X		X	X
CTX	X		X	X
HiRISE	X		X	X
CRISM	X		X*	X
THEMIS	X		X	X
MOLA	Visualisation uniquement	X		

Tableau 4 : Tableau des données martiennes. *Les données CRISM dispose d'une chaîne de traitement particulière dans MarsSI mis au point par Thollot, 2012, cette calibration reste optionnelle.

Le Tableau 4 résume la disponibilité des données martiennes via l'application MarsSI.

Les données MOLA une fois téléchargées ne nécessite pas de calibration particulière. Les données TES peuvent être téléchargées via le site PIGWAD de l'USGS (liens).

Le travail présenté dans ce manuscrit se focalisant sur un grand nombre d'affleurement à l'échelle de CRISM, HiRISE et CTX, ce sont ces données qui ont été le plus souvent utilisé. Les données THEMIS ont parfois été utilisées pour compléter l'étude sur la composition menée avec CRISM.

5. Outils d'analyse de donnée de spectro-imagerie

Les données de spectro-imagerie sont celle principalement utilisé durant la thèse car elles seules permettent de contraindre la composition de la surface étudiée. Cependant, le niveau signal sur bruit ne permet pas toujours de retirer des données suffisamment d'information. Afin d'améliorer l'efficacité du traitement et de la réduction de données, de nouveaux outils sont développés. Ces outils sont également tester pour montrer que la cartographie de l'altération de la surface étudiée est facilitée.

5.1. Divers méthodes de débruitage utilisés dans la communauté

La première étape consiste donc au débruitage des données. Pour séparer le bruit du signal dans les données CRISM, plusieurs procédés ont déjà été proposés. La Fraction de Bruit Maximum (ou MNF : Maximum Noise Fraction, (Green et al., 1988) est une méthode couramment utilisé pour exclure le bruit des données hyperspectrales. Cette méthode a été utilisé pour traiter des données de spectro-imagerie similaire à CRISM (i.e. : Green and Boardman, 2000 pour Airborne Visible/ Infrared Imaging Spectrometer : AVIRIS, Griffin et al., 2005 pour Hyperion, Massé, 2010 pour Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité : OMEGA). La MNF consiste en deux opérations de réduction de données linéaires consécutives. La première est basée sur une estimation du bruit dans les données représentées par une matrix de corrélation. Une décorrélation et un rééchantillonnage du bruit

dans les données sont effectuées. La seconde opération est une PCA (Analyse de Composante Principale) sur les données pondérées par le bruit. La MNF dépend de projections linéaires qui ne permettent pas détection les *spikes* et le bruit non-linéaire. Or, cela représente une part importante du bruit dans les données CRISM. Cette méthode n'est donc pas préférée pour le traitement du bruit dans les données CRISM.

L'équipe CRISM a développé une boite à outils nommé CAT (CRISM Analysis Toolkit) pour pré-traiter les données CRISM, la version utilisée dans ce manuscrit est la 7.2.1. Cet outil permet d'appliquer une correction photométrique. Puis, une correction atmosphérique est appliquée en estimant la contribution atmosphérique par la division d'un spectre acquis à la base du sommet d'Olympus Mons par un spectre acquis au sommet d'Olympus Mons. CAT inclus également CIRRUS, (CRISM Iterative Recognition and Removal of Unwanted Spiking) est un outil développé par (Parente, 2008). CIRRUS permet de réduire le bruit dans les données CRISM (Seelos et al, 2009). Il consiste en deux étapes principales. Le *despike* ou dépointage qui retire les valeurs isolées en forme de pointe sur le spectre et le *destripe* ou délignage qui corrige un effet dépendant des détecteurs. Le dépointage travaille sur une fenêtre mobile de 3 canaux sur le spectre. La réflectance mesurée est considérée comme une valeur atypique si (1) le signe de la différence entre le canal considéré avec ses voisins diffère et (2) si la magnitude est plus grande qu'un paramètre ajustable. Pour chaque canal, le délignage retire le bruit dépendant des détecteurs (Parente, 2008).

Un outil alternatif (OCAT) a été développé par (Carter et al., 2013b) pour traiter les données OMEGA et CRISM. En premier lieu, pour corriger la variation de la réflectance, (Carter et al., 2013b) utilise une Transformée de Fourier Rapide (ou FFT pour Fast Fourier Transform) sur une fenêtre glissante de 10 canaux pour lisser les discontinuités. Dans un second temps, les valeurs de réflectances sont considérées comme des valeurs atypiques si (1) elles sont plus importantes qu'un seuil basé sur la relative variation entre les données brutes et les données résultant du lissage précédent et (2) si un point d'inflexion est détecté. La correction appliquée est alors celle de l'interpolation des plus proches voisins. L'algorithme est appliqué de façon itérative ; une première fois avec un seuil de 4% et une deuxième fois avec un seuil de 2%. Ensuite, sur une fenêtre mobile de 15x15 pixels sur le centre de l'image, pour chaque canal, si 50% des pixels ont une valeur atypique, le canal est fléché comme atypique sur l'ensemble de l'image et est reconstruit à travers une interpolation linéaire. Finalement, dans une dernière étape, une fenêtre mobile de 15x15 pixels est utilisé sur tout le cube. Si un pixel présente une variation relative de plus de 30% entre l'image brute et l'image obtenue avec l'étape précédente, alors il est fléché comme atypique et est remplacé par une valeur interpolée. L'algorithme est appliqué automatiquement sur chaque canal du cube.

Plus récemment, (Parente et al, 2014), a proposé une méthode de réduction du bruit associée premièrement à une moyenne sur colonne et deuxièmement à un dépointage par voisinage. La première étape estime le bruit colonnes-dépendant spécifique aux détecteurs et retire ce bruit par soustraction. Cette méthode est basée sur un modèle de la contribution surfacique obtenue par DISORT (Discrete Ordinative Radiative Transfer, (Parente et al., 2010 et références associées). La deuxième étape estime qu'une région spectrale est atypique si l'intensité différentielle est plus grande que 115% que la moyenne de l'intensité différentielle. Puis, les valeurs atypiques sont corrigées au regard des pixels voisins non-affectés dans la

même région de l'image. Cette dernière étape peut avoir l'effet d'un mélange spatial, elle ne sera donc pas préférée dans notre travail.

Nous proposons une méthode complémentaire à CAT et alternative à OCAT et à la méthode (Parente et al, 2014) pour traiter les données CRISM. Notre méthode s'opère dans le domaine spectral des données CRISM.

5.2. CoTCAT : Complément pour *CRISM Analysis Toolkit :*

Afin d'améliorer la visualisation des phases minérales détectés, une chaîne de traitement a été mise au point. L'idée est d'augmenter le rapport signal sur bruit des données en détériorant le moins possible le signal et en évitant les mélanges spatiaux.

En effet, une méthode couramment utilisée par la communauté de spectro-imagerie consiste à effectuer une médiane ou une moyenne du signal sur plusieurs pixels. Cette méthode permet d'augmenter la partie « signature minérale » du signal contenu sur plusieurs pixels voisins en réduisant le bruit théoriquement différent sur chaque pixel. Cependant cela nécessite que l'affleurement présente une minéralogie homogène sur plusieurs pixels avec une signature bien plus importante que le bruit lui-même. Les absorptions proches du bruit ou présente sur trop peu de pixel n'est plus visible. Cette méthode ne permet donc que d'investiguer la signature majoritaire sur des affleurements de plus de d'un pixel (plus de 100m² dans le cas de CRISM). L'outil que nous présentons permet d'améliorer le signal en réduisant prudemment le bruit. Le fonctionnement de cet outil ainsi que les tests effectués pour vérifier son efficacité sont décrits dans cette partie.

Nous avons nommé cet outil CoTCAT pour Complement To CRISM Analysis Toolkit. En effet, cette chaîne de traitement se veut être un complément de CAT. Il est donc nécessaire d'appliqué le CRISM Analysis Toolkit avant d'utiliser notre chaîne de traitement. La correction atmosphérique, le délignage et ainsi que le dépointage de CAT appliqué aux données (comme décrit au 4), CoTCAT peut être appliqué.

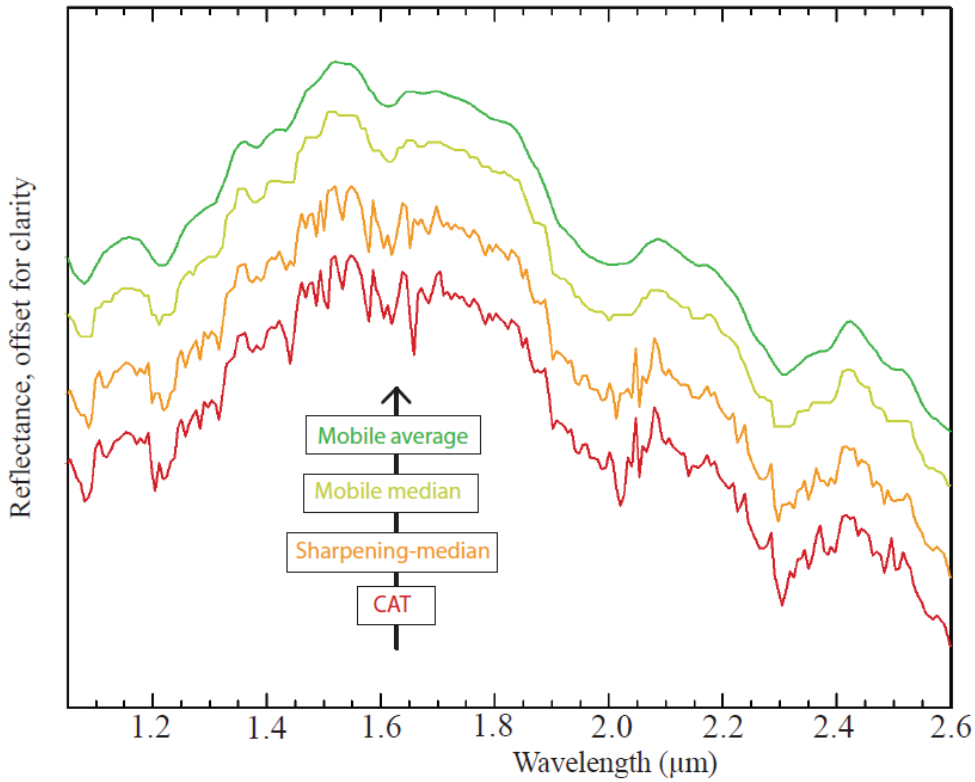


Figure 62 : Les différentes étapes ed CoTCAT. Le spectre rouge est obtenue après avoir utilisé CAT sur le cube (hrl000119c7 : en non-projeté, les coordonnées sont : x : 212 et y : 36). Le spectre orange est pour l'étape sharpening médiane, le spectre jaune pour l'étape médiane mobile et le spectre vert à l'étape moyenne mobile.

CoTCAT consiste en une succession de trois filtres s'appliquant pixel par pixel. Le premier filtre est appelé l'ébarbeur-médiane ou *sharpening-médian*. Le deuxième filtre est une médiane mobile et enfin, le dernier filtre est une moyenne mobile.

La moyenne mobile est utilisé pour lisser le signal, cependant, ce filtre est sensible aux valeurs isolées (*spike*). Une médiane mobile doit alors être appliquée auparavant. Ce type de filtre est en effet supposé être moins sensible aux valeurs isolées. Un filtre ébarbeur-médiane est appliqué en premier lieu. Sa fonction est de détecter les valeurs isolées pour les remplacer (D'Agostino, 1986).

Ce filtre est le moins sensible aux valeurs isolés permettant l'application des filtres lisseurs (médiane et moyenne mobiles) en minimisant l'impact des valeurs isolés. Les filtres sont donc appliqués du moins au plus sensibles.

Le filtre ébarbeur-médiane détecte les valeurs aberrantes en comparant les valeurs de réflectances à la longueur d'onde n avec les valeurs incluses entre $n-5$ et $n+5$. Les valeurs sont triées en ordre croissant dans un tableau. Deux barrières sont définies comme limite inférieure et supérieures comme suit :

$$LwL = LwQ - 1.5 \times InQ \qquad (7)$$

$$UpL = UpQ + 1.5 \times InQ \qquad (8)$$

LwQ, InQ, UpQ sont respectivement le quartile inférieur, l'interquartile et le quartile supérieur. Les valeurs en dehors de ces limites sont fléchées comme valeurs aberrantes. Elles sont ensuite remplacées par une médiane réalisée sur une fenêtre de 5 valeurs (de $n-2$ à $n+2$). La médiane mobile utilisée pour lisser le spectre est appliquée sur par une fenêtre glissante de

5 valeurs. Enfin, la moyenne mobile est appliquée sur une fenêtre glissante de 5 valeurs également. Les canaux 1 à 4 ainsi que les 4 derniers canaux ne subissent pas de traitement, leurs valeurs originales sont conservées. La combinaison de ces filtres est présentée en Figure 62 sur un spectre de donnée CRISM obtenu après avoir appliqué le CAT comme expliqué précédemment. Le spectre vert de la Figure 62 résulte de l'entière chaîne de traitement, c'est un bon exemple montrant la réduction du bruit dans les données CRISM.

5.3. Outils d'analyses supplémentaires

5.3.1. Les différents ratios

La contribution résiduelle de l'atmosphère, les conditions météorologiques lors de l'acquisition, la présence de poussière et l'existence d'artefacts instrumentaux gênent l'étude des images CRISM FRT/HRL. La méthode des ratios est utilisée pour retirer ces contributions.

Lors de l'application d'un ratio. Il faut diviser le signal du pixel d'intérêt à un signal qui ne comporte que les signaux considérés comme du bruit qui sont présent sur tous les spectres du cube.

Le spectre utilisé comme dénominateur n'est pas totalement neutre, il contient l'information de la composition de la poussière qui peut correspondre à une signature minérale. Dans le cas où cette signature est visible sur le dénominateur et si aucun autre dénominateur ne peut être utilisé alors il faut tenir compte des artefacts engendrés.

La méthode courante est d'utiliser comme dénominateur un spectre jugé par l'utilisateur spectralement neutre. Quand cela est possible ce spectre est choisi dans la même colonne de détecteur que le spectre visé (le numérateur) (Carter et al., 2013a; Ehlmann et al., 2009). Cette méthode a le désavantage d'être manuel et est source de biais. En effet, certains pixel sur cette colonne peuvent comporter un signal concernant la surface ce qui entrainerait la formation de fausses absorptions qui provoquerait des erreurs d'interprétation. Nous travaillons ici sur différents procédés automatiques de ratios pour les images CRISM FRT/HRL.

Le ratio médian global

En premier lieu, est présenté l'utilisation d'un spectre médian sur la totalité du cube comme dénominateur pour chaque spectre du cube. Cette opération est décrite par l'expression (9) avec *i* la ligne du pixel considéré, *j* sa colonne. $D_{i,j}$ est le spectre à la position *i,j* : le numérateur. $\tilde{D}_{i,j}$ est le spectre médian sur la totalité du cube utilisé comme dénominateur. $D'_{i,j}$ est le spectre résultant de la division à la position *i,j*. Cette méthode automatique retire le bruit dépendant de l'observation comme la contribution atmosphérique.

$$D'_{i,j} = \frac{D_{i,j}}{\tilde{D}_{i,j}} \qquad (9)$$

Cependant, cette méthode retire aussi la contribution spectrale moyenne de l'image. Cette contribution qui est perdue pourrait s'avérer utile pour la mise en valeur de signature spectrale particulière. Cela peut aussi cacher une part importante du signal. Cette méthode ne tient pas non plus compte du fait que chaque colonne de l'image est acquisse par un détecteur différent alors que cela peut entrainer un biais. En effet, la réponse des détecteurs varie en fonction de la position de la colonne sur l'image (confer : effet smile part. 1.7.1.0).

Le ratio médian par colonnes

Une autre méthode consiste à appliquer le ratio colonne par colonne. Le dénominateur n'est plus le spectre médian sur la totalité du cube mais sur l'ensemble d'une seule colonne, donc d'un seul détecteur. Cette méthode est censée permettre le retrait de l'effet « smile » (Ehlmann et al., 2009; Murchie et al., 2007; Thollot et al., 2012). L'opération est exprimée par l'équation (10). La position de la ligne dans l'image est *i* ; *j* est la position de la colonne dans l'image. $D'_{i,j}$ est le spectre résultant de la division à la position *i,j*. $D_{i,j}$ est le spectre divisé à la division *i,j* : le numérateur. $\tilde{D}_j$ est le spectre médian sur la colonne *j* du cube utilisé comme dénominateur.

$$D'_{i,j} = \frac{D_{i,j}}{\tilde{D}_j} \qquad (10)$$

Le désavantage de cette méthode est que le spectre médian sur chaque colonne peut ne pas être spectralement neutre et engendrer un biais. Nous avons donc développé un outil automatique qui recherche le spectre le plus neutre sur chaque colonne de détecteur. Cet outil est nommé « ratios sélectifs » dans la suite du manuscrit.

Le ratio sélectif

Ce ratio est, lui aussi, appliqué colonne par colonne afin d'éviter l'effet de « smile ». Sur chaque colonne, le spectre avec le moins de variation de réflectance (Sc dans l'équation 1.13) canal par canal est sélectionné comme dénominateur pour la colonne considérée. Un spectre présentant peu de variation est un spectre qui ne présentera pas d'absoorption significative pouvant biaiser le résultat du ratio. Dans cette équation, D est le signal étudié à la colonne *i* et à la ligne *j* ayant la réflectance *k*. Sc correspond à la somme de la différence de la réflectance canal par canal. Le Sc minimale est donc le pixel pour qui le signal comporte le moins de variation de réflectance.

$$S_c = \sum_{k=0}^{nb} \left| D_{(i,j,k)} - D_{(i,j,k+1)} \right| \qquad (11)$$

La Figure 63 montre les résultats des différentes techniques de ratios pour un même pixel de l'observation CRISM frt0000862b centré sur une structure centrale d'un cratère dans Tyrrhena Terra (Mars) où des phases hydratées sont été détectées. Nous observons que sur les quatre types de ratio, la contribution rémanente de l'atmosphère Martien centrée à 2,0 µm est retirée. La combinaison des absorptions près de 1,9 µm ; 2,3 µm et 2,5 µm est présente quelques soit le ratio utilisé. Cette combinaison d'absorption peut être interprété comme une

signature de phyllosilicates ou de carbonates (Bishop et al., 2008; Clark et al., 1990; Gaffey, 1987, 1984; Hunt et al., 1993). La forme globale du spectre est différente dans le cas du ratio sélectif. L'absorption près de 1µm due à la transition électronique Fe^{+2}-Fe^{+3} (Clark et al., 1990) est plus profonde, alors que l'absorption près de 2,7-2,9 µm (Clark et al., 1990; Salisbury et al., 1971) causant la chute de la réflectance après 2,2 µm n'est pas présente sur ce spectre. L'artefact près de 1,2 µm est seulement observé sur le spectre de médiane globale. L'artefact près de 1,6 µm est seulement observé seulement sur le spectre de ratio manuel et probablement sur le ratio de médiane globale. Une comparaison des différents ratios nous permet de conclure que toutes les méthodes présentées sont efficaces en termes de mise en valeur des signatures d'altération minérale. Bien que leurs utilisations pour l'interprétation de la forme globale du spectre peut être fortement influencé par le choix du dénominateur (Murchie et al., 2007). Nous concluons que la méthode de ratio sélectif est robuste pour la détection de minéraux hydratés alors que cela reste difficile pour les minéraux mafiques dont la détection est fortement influencée par la forme globale du spectre. Le travail de ce manuscrit se concentrant sur les minéraux hydratés, les ratios sélectif et de médiane par colonne sont les plus souvent utilisés.

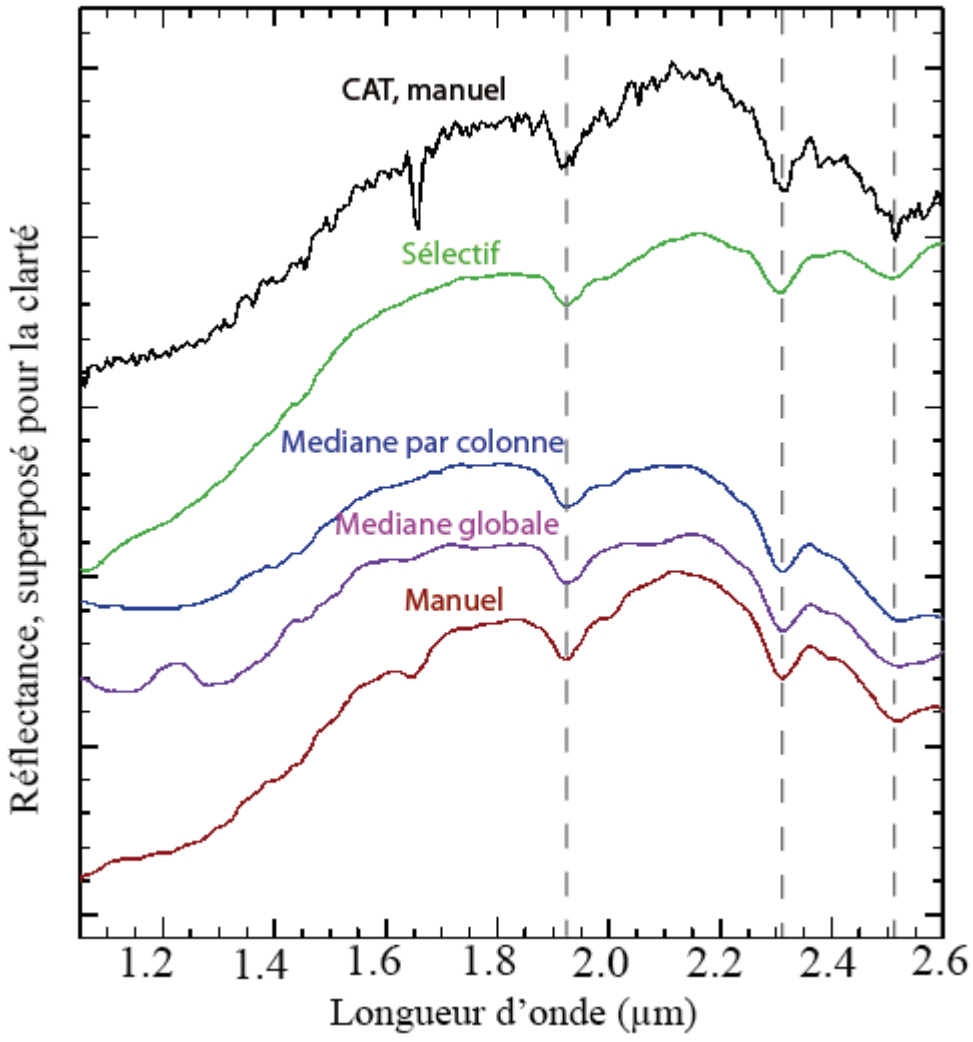


Figure 63 : Résultat des différents méthodes de ratios appliqué à l'image CRISM frt0000862b aux coordonnées x: 354 y: 262 [moyenne sur 5x5 pixels]. Les lignes en pointillé sont positionnées à 1,92 µm, 2,305 µm et 2,51 µm. Un spectre obtenu après l'application de CAT et un ratio manuel est montré en noir pour comparaison (CAT, manuel), le dénominateur utilisé est aux coordonnées x: 354 y: 77 [moyenne sur 5x5 pixels].

5.3.2. Retrait de continuum

Pour étudier une absorption, il est nécessaire de connaitre la position de son centre. Or, cette position est influencée par ce que l'on appelle un continuum. Le continuum est contraint par (1) les propriétés physiques du matériel observé et (2) par des absorptions secondaires présente à cause de mélange de signal. C'est pourquoi il est nécessaire de retirer le continuum à un spectre avant de définir un centre d'absorption de manière précise. Certains des outils d'analyse utilisés et décrit dans ce manuscrit nécessite que cette opération soit effectuée. Cette sous-section présente la procédure en détail. Le continuum est défini par l'équation d'un segment entre les épaules des absorptions comme suit :

$$R_C = a \times \lambda_C + b \quad (12)$$

$$a = \frac{R(r\lambda) - R(l\lambda)}{\lambda_{r\lambda} - \lambda_{l\lambda}} \quad (13)$$

$$b = R(l\lambda) - a\lambda_{l\lambda} \quad (14)$$

Où R(rλ) est la réflectance à l'épaule droite, R(lλ) est la réflectance à l'épaule gauche, $\lambda_{r\lambda}$ la longueur d'onde à l'épaule droite et $\lambda_{l\lambda}$ la longueur d'onde à l'épaule gauche. Notre outil peut être appliqué sur un tout un cube ou un groupe de cube. L'expression du retrait du continuum est décrite par l'équation suivante :

$$R_{final} = \frac{R_{data}}{R_C} \quad (15)$$

5.3.3. Outils pour mettre en évidence les tendances

Les minéraux d'altération tels que les phyllosilicates et les carbonates ont des combinaisons d'absorptions près de 2,3-2,5 µm qui leurs sont propres et qui les caractérisent. Les combinaisons de centre d'absorptions sont différentes pour les carbonates et les phyllosilicates (Figure 64, (Bishop et al., 2008; Gaffey, 1987, 1984)). En première approximation, il est donc possible de les discriminer en déterminant la position du centre de ces absorptions après avoir retiré le continuum.

Nous avons développé un outil qui fonctionne en plusieurs étapes : (1) il détecte et tient le compte des pixels, qui, dans le cube étudié, comporte leurs absorptions principales près de 2,3-2,5 µm ; (2) il retire le continuum (comme présenté au 5.3.2) et détermine les centres des absorptions ; (3) ensuite, le nombre de pixels est reporté sur un graphique combinant les positions des centres d'absorption près de 2,3 en fonction des positions des centres d'absorption près 2,5 µm (Figure 64).

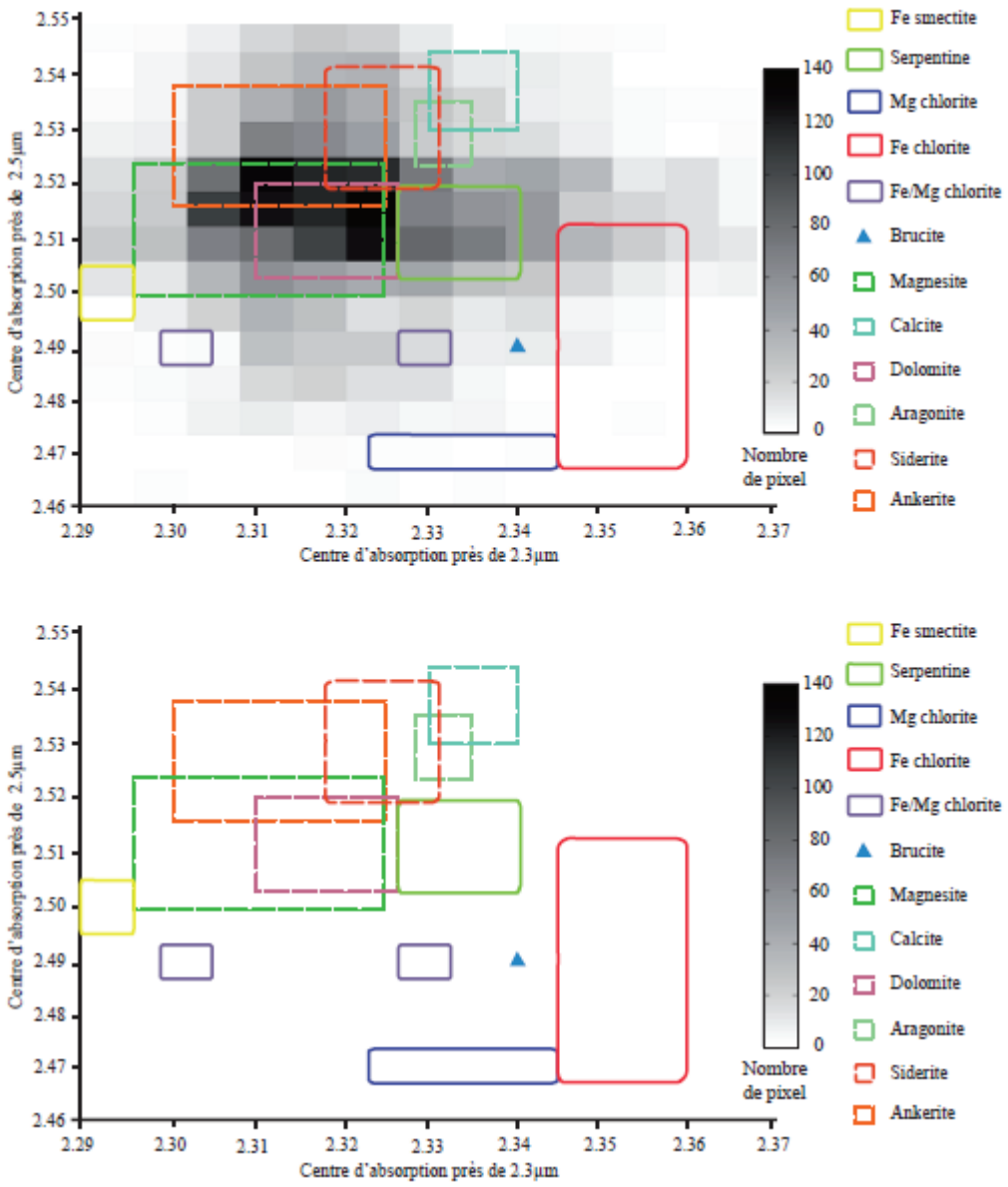


Figure 64 : Position du centre de l'absorption près de 2,3 µm en fonction de la position du centre de l'absorption près de 2,5 µm. En haut : sur des données CRISM En bas : avec les zones théoriques.

L'outil de tendance peut être appliqué sur un cube CRISM, une portion de cube CRISM, un groupe de cube CRISM ou une liste de cube CRISM. Pour chaque entité étudiée, autant de fichiers .txt par zone de graphique sont créés. Ils contiennent les coordonnées des pixels comptabilisés.

Cet outil permet d'appréhender la tendance globale de la minéralogie présente dans un cube ou un groupe de cube étudié. Il ne permet cependant pas de conclure sur la minéralogie présente mais peut être largement utilisé comme un guide pour l'analyse spectrale. Dans la Figure 64, les rectangles en pointillés représentent les carbonates alors que les rectangle avec les lignes pleines représente les phyllosilicates. Dans cet exemple, les carbonates semblent être la minéralogie dominante plutôt que les phyllosilicates.

Une version améliorée a été mis au point pour différencier une plus grande gamme de minéralogie. Ce deuxième outil de tendance fonctionne sur le même principe pour des absorptions entre 1,8µm et 2,35µm en fonction d'une absorption entre 2,25µm et 2,55µm.

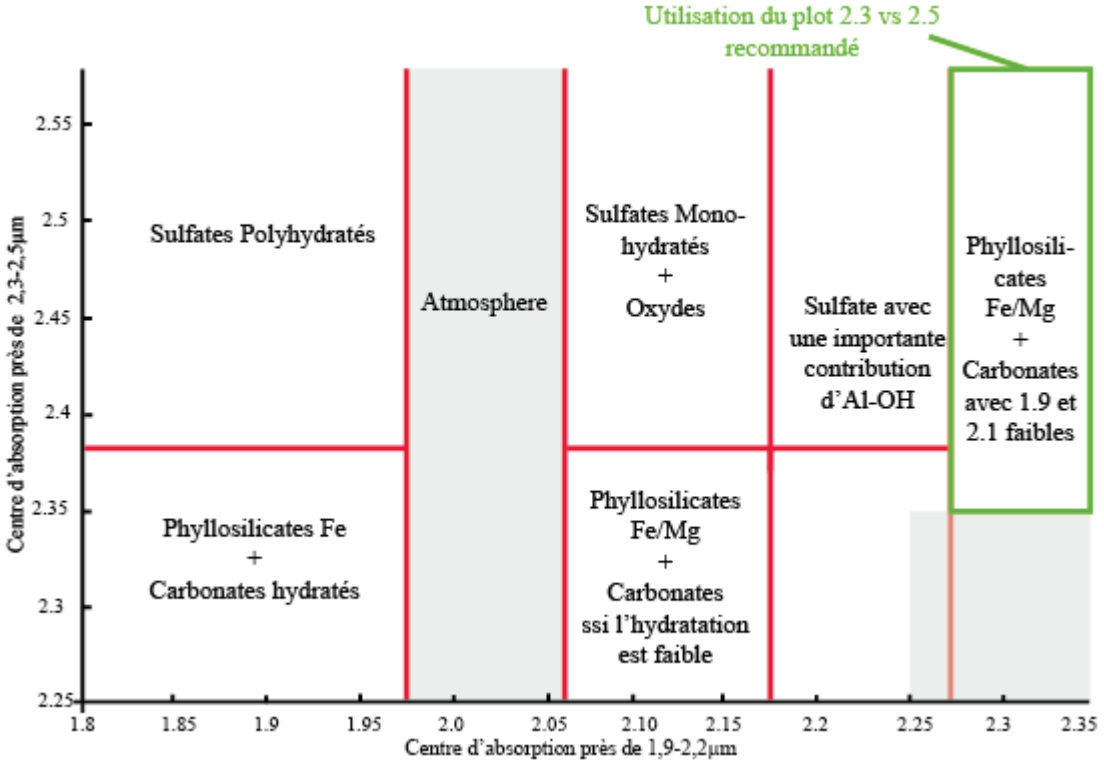


Figure 65 : Position de centre d'absorption entre 1,8µm et 2,35µm en fonction de la position du centre d'absorption entre 2,25µm et 2,55µm.

Ce second outils de tendance permet de notamment de différencier les sulfates monohydratés des sulfates polyhydratés dont la principale différence est l'absorption présente à 2,1 µm pour les sulfates polyhydratés. Les sulfates présentant une importante absorption due à un groupement Al-OH auront une absorption profonde entre 2,2 µm et 2,25 µm ce qui permet également de les mettre à part sur la Figure 65. Les carbonates altérés et les phyllosilicates ayant des absorptions plus importantes à 1,9µm ; 2,3µm et 2,5µm, il est également possible de définir une zone sur la Figure 65 pour eux. La zone grisée vers 2,0 µm indique une zone pour les spectres ayant comportement une contribution atmosphérique importante. Cet outils permet de visualiser rapidement quelles sont les différents minéraux présent sur un cube ou un groupe de cube.

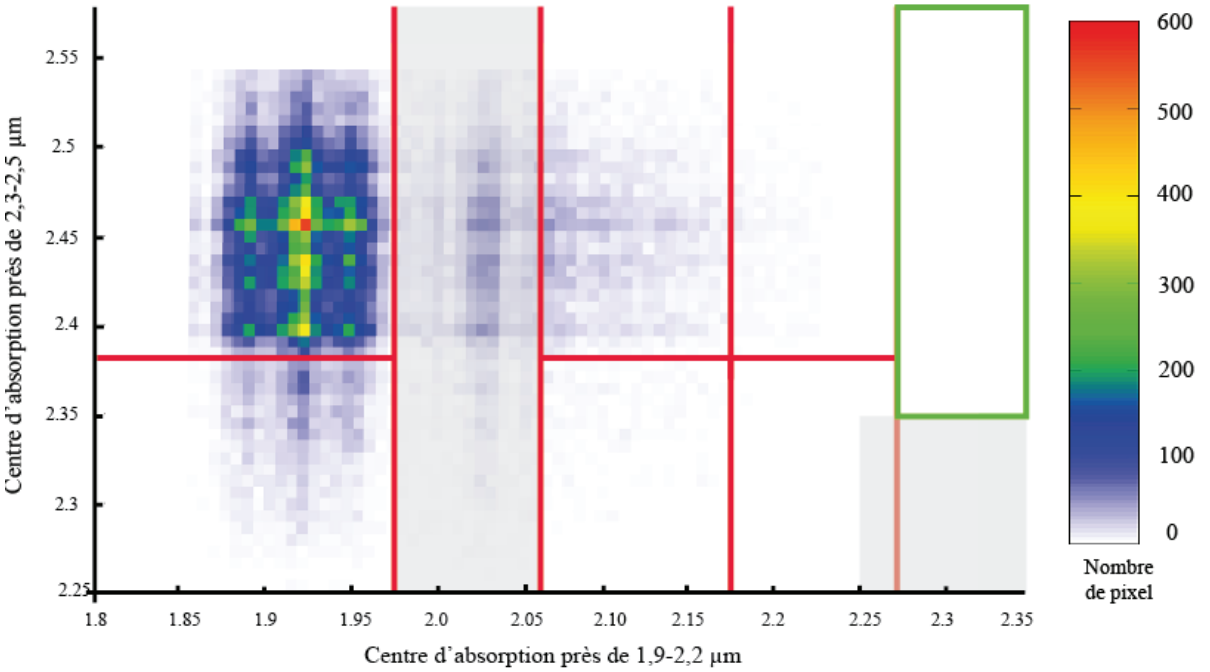


Figure 66: Position de centre d'absorption entre 1,8µm et 2,35µm en fonction de la position du centre d'absorption entre 2,25µm et 2,55µm. Utilisation de l'outil sur le cube #b7da.

La Figure 66 illustre un exemple de l'application de l'outil de tendance sur un cube CRISM (FRT000B7DA). Bien que la plupart des pixels semblent comporter des signatures de sulfates polyhydraté, d'autres sulfates monohydraté semblent être présent ainsi que des phyllosilicates.

5.3.4. Les critères spectraux

Afin d'automatiser la recherche d'absorption caractéristique sur un grand nombre données, des critères spectraux sont déterminés. Une démonstration des capacités théoriques des critères utilisés dans ce manuscrit est présentée dans la partie 104

Les critères spectraux correspondent à des rapports mathématiques caractérisant les bandes d'absorption d'un spectre afin de repérer plus facilement un minéral dans un cube de donnée. Ils représentent une méthode analytique simple et facile d'utilisation couramment utilisée dans la communauté (Pelkey et al., 2007).

La valeur du critère correspond au rapport entre les valeurs de réflectances au centre de la bande et sur les deux épaulements d'une absorption. Chacune des réflectances est multipliée par un coefficient qui permet de prendre en compte l'asymétrie de la bande d'absorption (Figure 67). Ce coefficient est fixé à 1 lorsque l'asymétrie est faible ou lorsque le critère est censé détecté une absorption de forme variable.

Ces deux rapports sont sans unité. Des cartes d'une profondeur de bande donnée peuvent être obtenues par l'application du calcul de ces critères sur chaque pixel d'un cube de donnée de spectro-imagerie.

Ces cartes indiquent la distribution spatiale d'une caractéristique spectrale, ce qui permet de cartographier l'abondance relative d'un constituant à travers la région couverte par le cube. Très souvent, la combinaison de plusieurs critères est nécessaire pour permettre

d'identifier la présence d'un minéral. En effet, pour confirmer la présence d'un minéral, plusieurs absorptions doivent être présentent. Il est donc nécessaire d'associé plusieurs critères qui concernent souvent chacun une seule absorption.

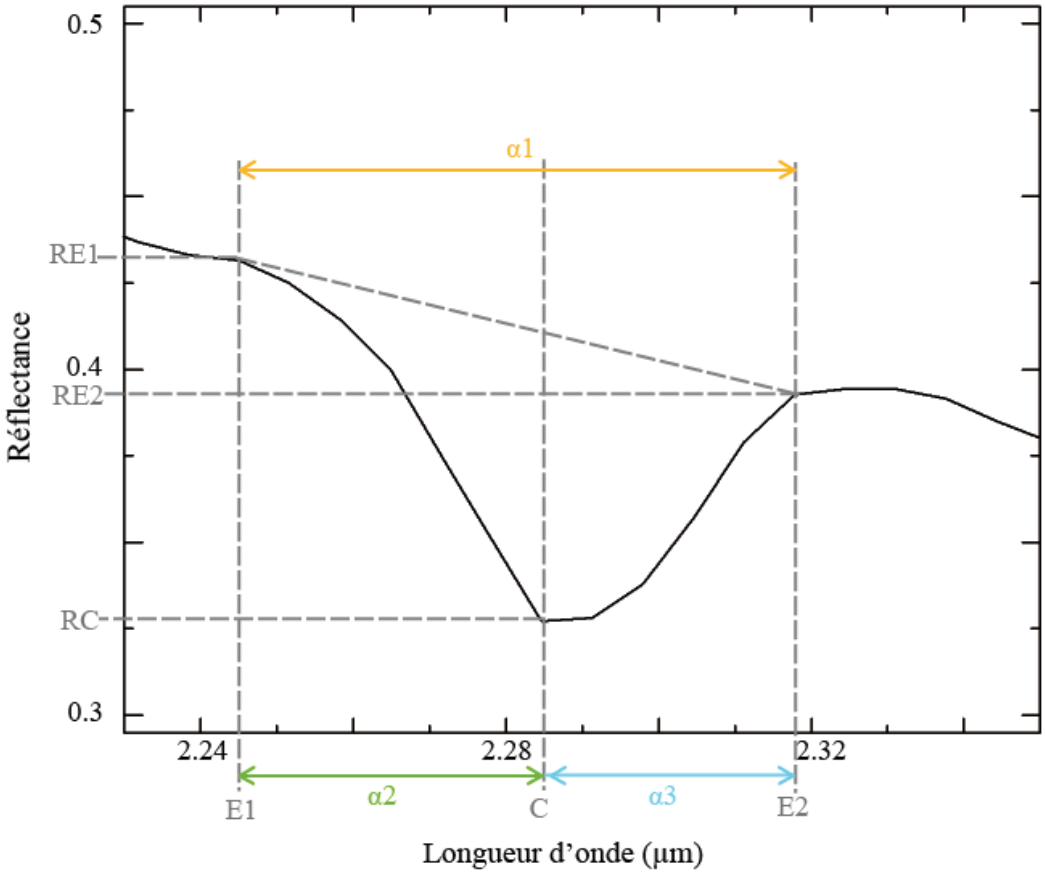


Figure 67 : calcul de profondeur de bande (cf : équation (16)).

La Figure 67 permet d'écrire l'équation (16). "D" est le résultat du critère, "E1" est la longueur d'onde de l'épaulement de gauche, "E2" est la longueur d'onde de l'épaulement de droite, "C" est la longueur d'onde du centre de l'absorption, "RE1" est la réflectance de l'épaulement de gauche, "RE2" est la réflectance de l'épaulement de droite, "RC" est la réflectance du centre de l'absorption. "α1", "α2" et "α3" correspondent aux différences entre les longueurs d'ondes indiquées sur la Figure 67.

$$D = 1 - \frac{RC}{\alpha 2 / \alpha 1 * RE1 + \alpha 3 / \alpha 1 * RE2} \quad (16)$$

Les critères utilisés dans ce manuscrit sont listés dans le Tableau 5.

Nom du critère	Équation correspondant au critère
BD138	$1-\left\{\frac{[R(1.3883)*0.5+R(1.3817)*0.5]}{[R(1.3621)*0.75+R(1.4146)*0.25]}\right\}$
BD140	$1-\left\{\frac{[R(1.4409)*0.7+R(1.4606)*0.3]}{[R(1.3489)*0.5+R(1.5198)*0.5]}\right\}$
BD175	$1-\left\{\frac{[R(1.7501)+R(1.7567)]}{[R(1.6908)+R(1.7633)]}\right\}$
BD210	$1-\left\{\frac{[R(2.0864)+R(2.1128)]}{[R(2.1459)*2]}\right\}$
BDAlPhy	$1-\left\{\frac{[R(2.2054)*2]}{[R(2.1327)+R(2.2318)]}\right\}$
S2245	$1-\left\{\frac{[R(2.2517)+R(2.2384)]}{[R(2.2649)+R(2.2120)]}\right\}$
S227	$1-\left\{\frac{[R(2.2781)*2]}{[R(2.2318)+R(2.28478)]}\right\}$
BD230	$1-\left\{\frac{[R(2.3045)+R(2.3508)]}{[R(2.2252)+R(2.4104)]}\right\}$
BD231	$1-\left\{\frac{[2*R(2.3112)]}{[R(2.2186)+R(2.3310)]}\right\}$
BD232	$1-\left\{\frac{[2*R(2.3244)]}{[R(2.2980)+R(2.3575)]}\right\}$
BD238	$1-\left\{\frac{[R(2.3906)*2]}{[R(2.3575)+R(2.4237)]}\right\}$
OSP2 adapté d'Ody et al., 2013	$OSP2=\frac{\frac{(R(1.69)+R(1.70))}{2}}{\frac{(R(1.01)+R(1.21))}{20}+0.45\times(R(1.36)+R(1.5))}$
BDCb35	$1-\left\{\frac{[R(3.4171)*0.65+R(3.4836)*0.35]}{[R(3.3373)*0.75+R(3.6833)*0.25]}\right\}$
BDCb	$1-\left\{\frac{[AVG1]}{[R(3.6034)]}\right\}$ AVG1=Median$[R(3.8033);R(3.81);R(3.8167);R(3.83);R(3.8367);R(3.8433);R(3.85)]$

Tableau 5 : Liste de critères spectraux

Les critères BD138 et BD140 permettent de savoir si l'absorption vers 1,40 µm est plus proche de 1,38 µm ou de 1,40 µm. Cela permet en théorie de différencier les groupements Mg-OH (1,38 µm) et Fe-OH (1,41 µm). Le critère BD175 permet de mettre en valeur la présence d'une absorption à 1,75 µm, ce qui permet de détecter certains sulfates. Le critère BD210 permet de mettre en valeur l'absorption entre 2,09 µm et 2.12 µm de la serpentine et certains carbonates. Les critères S2245 et S227 permettent de localiser une absorption présente sur certains spectre de chlorite et de serpentine vers 2,24 µm et sur les carbonates hydratés à 2,27 µm. Les critères BD231, BD232 permettent de savoir si une absorption présente vers 2,3 µm est plus proche de 2,31 µm ou de 2,32 µm ce qui permet de discriminer les phyllosilicates riche en magnésium (2,31 µm à 2, 35 µm) ou en fer (2,28 µm à 2, 31 µm). Ces deux derniers critères peuvent être utilisés après avoir regardé le résultat du

critère BD230 qui permet de savoir si une absorption est présente vers 2,3 µm. Le critère BD238 permet de mettre en valeur une absorption présente à 2,38 chez certaine smectites ferro-magnésienne. Le critère OSP2 est adapté du critère du même nom d'Ody, 2013. Les critères BDCb35 et BDCb permettent respectivement de vérifier l'existence d'une absorption vers 3,5 µm et vers 3.9 µm caractéristiques des carbonates. Tous ces critères ont été testés sur des spectres de librairie (confere 3.4.5.b))

5.3.5. Tests d'efficacités

Test d'efficacité de CoTCAT et des ratios :

(i) *Test de CoTCAT*

Afin de tester CoTCAT, des cubes de données synthétiques sont générés à partir de spectres de laboratoire. Les spectres de la librairie RELAB sont utilisés. Ils sont rééchantillonnés aux mêmes longueurs d'onde que CRISM. Un bruit artificiel est ensuite rajouté pour reproduire le S/B des données CRISM (5 à 1000 environ). Le bruit est défini par une distribution normale (gaussienne) de nombres pseudo-aléatoire avec une moyenne de 0 et un écart-type de 1. Un coefficient aléatoire (λ dans l'équation 1.19) est utilisé afin d'augmenter l'aspect imprévisible du bruit ajouté comme indiqué par l'équation suivante :

$$N = \frac{R \times \lambda}{\alpha \times D} \quad (17)$$

Où N est une matrice d'une colonne de même taille que la fonction bruit ; D est la donnée ; R est la table de valeurs générées aléatoirement de même dimension que D ; λ est un coefficient également généré aléatoirement insérer une variation du bruit ajouté à chaque canal ; α dépend du S/B qui doit être ajouté, lequel est estimé par l'équation 1.19. Le bruit est ajouté à la donnée suivant l'équation (18) où D_f est la donnée bruité, D_i est la donnée initiale et N le bruit.

$$D_f = D_i + N \quad (18)$$

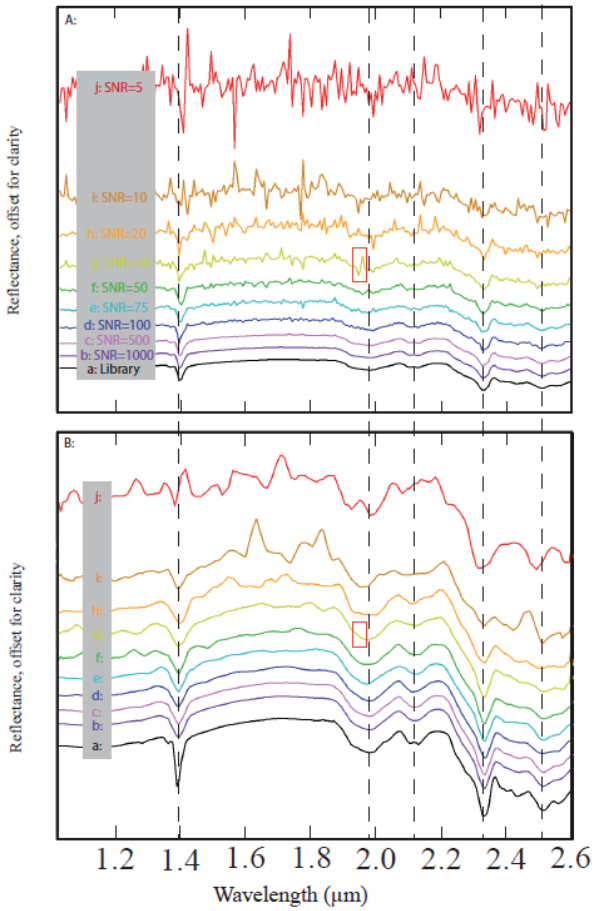


Figure 68 : A: a: spectre de librairie de la serpentine (de RELAB : SERPENTINE C2CR01). Le spectre de librairie est bruité avec un S/B de 1000 (b), 500 (c), 100 (d), 75 (e), 50 (f), 30 (g), 20 (h) and 10 (i), 5 (j). B : Résultat de l'application de CoTCAT. Les lettres identifient les spectres bruités. Les lignes verticales en pointillées, montrant les positions des absorptions caractéristiques de la serpentine, sont positionnées à 1,39µm; 1,98µm; 2,1µm; 2,32µm and 2,51µm. La rectangle rouge sur le spectre g met en valeur la présence d'un pic vers le bas suivit par un pic vers le haut sur le spectre bruité.

CoTCAT est appliqué sur les spectres bruités et le résultat est comparé aux spectres originaux. Le but est de tester si les absorptions proches du niveau du bruit sont modifiées ou effacées par le traitement de données. La Figure 68 présente le cas d'un spectre de laboratoire de serpentine artificiellement bruité dont les absorptions caractéristiques sont étroites et peu profondes. Dans le domaine 1,0-2,6µm, la serpentine a cinq absorptions. Celle près de 1,39 et 1,9µm sont dues à la présence de l'hydroxyle OH (King, 1989). Deux absorptions sont faible : une entre 2,09 et 2,15 µm est centrée à 2,12 est dû à l'étirement et à la flexion de la liaison Mg-OH. Sa profondeur dépend du type de serpentine et de la taille de grain (King, 1989). L'autre est près de 2,51µm est aussi dû à l'étirement et à la flexion de la liaison Mg-OH (Hunt, 1977). Sa profondeur et sa largeur dépendent du type de serpentine. L'absorption principale est entre 2,32 et 2,34 µm et est dû à la combinaison de l'étirement de OH et de la flexion de la liaison Mg-OH. Le maximum de réflectance après 2,32µm est aux alentours de 2,365µm. L'absorption près de 2,1µm peut parfois être absente en cas faible taille de grain et de faible degrès de serpentinisation (King, 1989; Van Der Meer, 1995). Après l'application de

CoTCAT, la fine absorption du spectre de la serpentine centrée à 2,32 µm est conservée à la même position mais est légèrement élargie par le procédé de nettoyage. Le rectangle rouge sur la Figure 68 sur le spectre avec un S/B de 30 qu'à 1,96µm, la succession d'un pic négatif et d'un pic positif peut être effacé par le filtrage et ne pas gêner la reconstruction du signal. Les absorptions plus petites que le niveau du bruit sont perdues. Les autres sont réduites par le lissage et élargie par le filtrage mais il reste facile d'identifier avec certitude la serpentine jusqu'à un S/B de 30. La Figure 69 illustre un exemple du spectre de magnesite sélectionné pour ses larges absorptions. Dans la région spectrale entre 1,0 et 2,6µm, la magnésite a quatre absorptions principales : près de 1,4µm et près de 1,9 µm dû à la présence d'eau et près de 2,31µm et 2,51 µm dues à l'étirement et la flexion (vibration fondamentale) de la liaison C-O (Gaffey, 1987). Après l'application de CoTCAT, toutes les absorptions sont élargies et lissées mais elles sont toujours reconnaissables jusqu'à un S/B de 20.

Il est nécessaire de garder à l'esprit que cet élargissement et que ce lissage ainsi que la partie *sharpening* de CoTCAT peut être source de perte de signal. Par exemple, le doublet vers 2,1µm du spectre de librairie de la serpentine est perdu (Figure 68). Ces tests sur CoTCAT montrent qu'il peut être appliqué pour des données avec un S/B aussi faible que 20 en gardant à l'esprit que le filtrage peut retirer une partie du signal.

Cela signifie également que toute tentative de quantification de minéral détecté est impossible. En effet, si une partie du signal est perdu, une absorption est moins profonde sur le spectre traité que sur le spectre original. Or, la profondeur de l'absorption est proportionnelle au pourcentage du signal correspondant au minéral responsable de l'absorption. Donc, si une absorption est réduite d'un facteur inconnu, il est impossible de retourner à ce pourcentage. Sachant que le S/B de CRISM est censé être supérieur à 100 au minimum (Murchie et al., 2007), alors que l'estimation du S/B (de la partie *76*) est compris dans une gamme entre 5 et 1000 en fonction de la longueur d'onde.

Le S/B moyen pour les données CRISM présentées aux Figures 52 et 54 allants de 110 à 169.

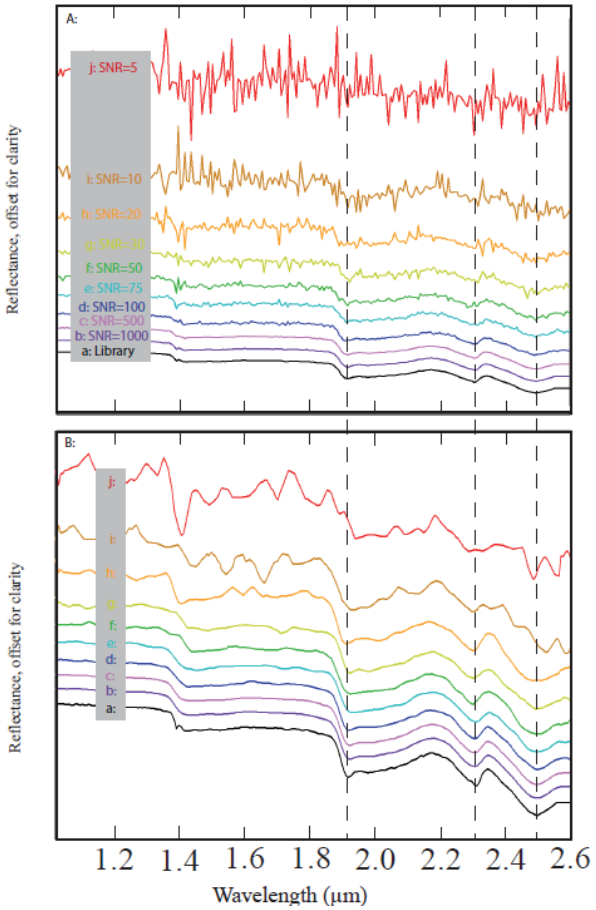


Figure 69 : A: a: Spectre de librairie de magnesite (de RELAB: MAGNESITE F1CC06B). Le spectre de librairie est bruité avec un S/B de 1000 (b), 500 (c), 100 (d), 75 (e), 50 (f), 30 (g), 20 (h) and 10 (i), 5 (j). B: Résultats de l'application de CoTCAT. Les lettres identifient les spectres bruités. Les lignes verticales en pointillées, montrant les positions des absorptions caractéristiques de la serpentine, sont positionnées à 1,91µm; 2,30µm and 2,51µm.

Avec un S/B inférieur ou égal à 50, CoTCAT mène à la construction de "fausse" absorption comme vers 1,3µm sur le spectre f de la Figure 68B. Néanmoins, ce genre de fausse absorptions est isolées sur un pixel, ce qui est un critère pour l'interprété plutôt comme du bruit que comme une absorption.

Pour évaluer le biais possiblement induit par l'application de CoTCAT, le coefficient de variation de la moyenne quadratique (CV(RMSD) est calculé dans l'équation (19)) entre un cube synthétique avant le bruitage et après le bruitage puis le débruitage. La Figure 70A. montre le CV(RMSD) sur un cube synthétique représenté par une échelle de couleur. L'évolution du CV(RMSD) en fonction du S/B pour la magnésite est montrée sur la Figure 70B. Cela représente le profile en y acquis de A à B sur la Figure 70. Le S/B décroit de bas en haut de l'image, le CV(RMSD) se comporte de façon contraire. La plus haute valeur du CV(RMSD) est aux alentours de 0,14 (ou 14%). Pour les minéraux mafiques avec de larges absorptions, le CV(RMSD) est logiquement nul pour les spectres propres. Cependant, la magnésite et la serpentine présentant une absorption plus fine ont une valeur de CV(RMSD) faible (plus faible que 0,01 ou 1%) mais non-nulle pour un spectre propre. Cela peut s'expliquer par un élargissement des absorptions par le filtrage. La CV(RMSD) est plus

grande que 0,1 uniquement sur la zone de S/B égale à 5. Cela signifie que sur le reste de l'image, la reconstruction du signal est au moins à 90% identique au signal initial.

$$CV(RMSD) = \frac{\sqrt{\sum_{i=0,j=0,k=0}^{ns,nl,nb} \left(R_{(i,j,k)} - D_{(i,j,k)}\right)^2}}{\overline{R_{(i,j,k)}}} \quad (19)$$

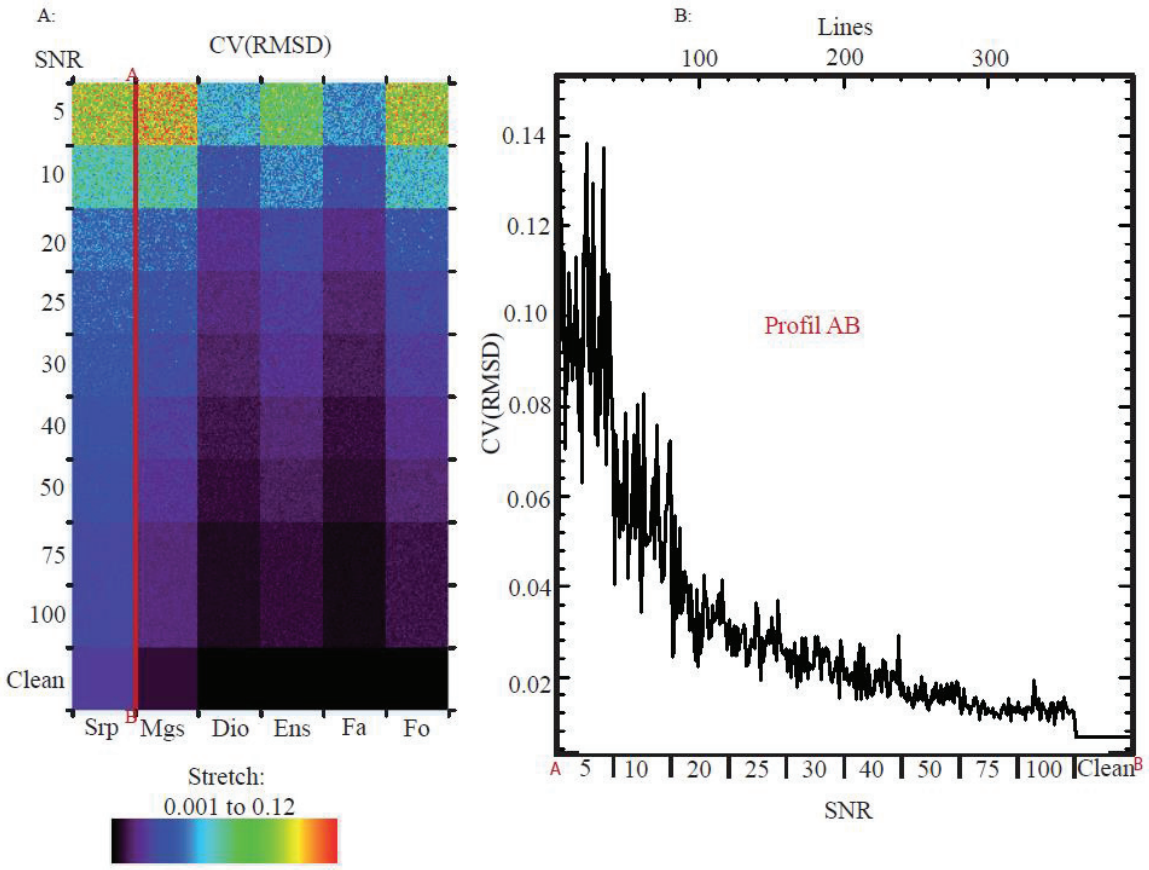


Figure 70 : A: Valeur de CV(RMSD) sur un cube synthétique avec les spectres de libraire de serpentine (Serp), magnésite (Mgs), diopside (Dio), enstatite (Ens), fayalite (Fa), forstérite (Fo). Chaque minérale est représenté sur 40 colonnes et 400 lignes. Le bruit est ajouté avec différent S/B. Ce dernier varie de 5 à 100 tous les 40 lignes. B : profil en y de la CV(RMSD) tracé de A à B comme présenté en A).

(ii) *Test à l'aide des critères spectraux:*

Le défi de la réduction de bruit dans les données CRISM réside dans le fait de nettoyer suffisamment le signal pour permettre la détection des minéraux clefs présents à la surface. L'identification minérale et leur cartographie peut être effectuée via la définition de critères spectraux relatifs à chaque minéraux. L'équipe CRISM (Viviano-Beck et al., 2014) ainsi que d'autres auteurs (Carter et al., 2013b) ont proposés des critères spectraux. Utilisé individuellement ou en combinaison, ils mènent à l'identification de la minéralogie des données CRISM mais aussi et surtout à leur cartographie. Nous nous proposons de comparer l'utilisation de cartes réalisées avec des critères spectraux avec et sans l'application de notre

chaine de traitement de débruitage du signal. Cette comparaison est effectuée à la fois sur des données synthétiques et sur des données CRISM.

(a) Sur des données synthétiques :

Nous avons construit des cubes synthétiques avec des spectres CRISM. Ces spectres sont auparavant mis à l'échelle des données CRISM, c'est-à-dire que les réflectances sont renseignées pour les mêmes canaux (e.g. elles ont la même dimension en abscisse). Les spectres de laboratoire sont ensuite artificiellement bruités à différents S/B (rapport signal sur bruit : 5, 10, 20, 25, 30, 40, 50, 75, 100, 500, 1000) selon la méthode décrite précédemment. Les spectres de librairies sélectionnés l'ont été pour un large panel de caractéristiques. La serpentine est sélectionnée pour ses fines absorptions présentes sur 3 canaux. La magnésite est sélectionnée pour ses larges absorptions sur 15 canaux. Les minéraux mafiques tels que le diopside, l'enstatite, la fayalite et la forstérite sont sélectionnés pour leurs absorptions extra-larges sur environ 70 canaux. Au final, le cube synthétique est constitué de portions d'égales S/B de 40 lignes chacune avec un minéral différent toutes les 40 colonnes (cf : Figure 71 et Figure 72).

Nous présentons ici les tests portant sur deux critères spectraux. Le premier sur un critère spectral se concentrant sur les absorptions extra-large du spectre de l'olivine, le second critère concernant une absorption fine centrée à 2,31 µm diagnostique de certains minéraux hydratés. La présence d'olivine et de minéraux hydratés a été rapportée à la surface de Mars via l'analyse de données CRISM (Ody, 2012).

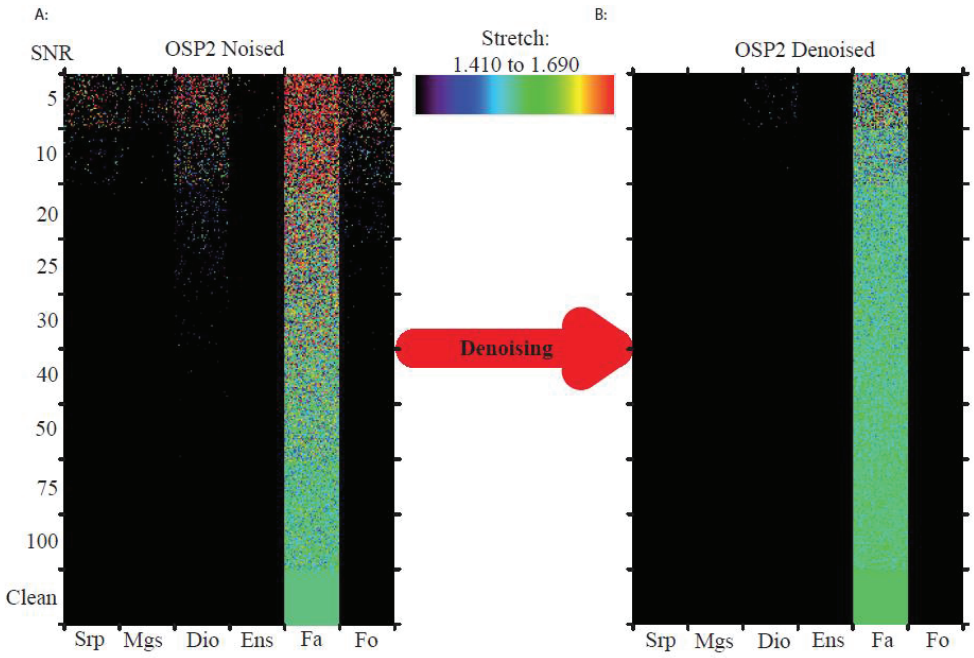


Figure 71 : A: Carte de couleur avec le critère OSP2 sur un cube synthétique avec les spectres de librairie de serpentine (Serp), magnesite (Mgs), diopside (Dio), enstatite (Ens), fayalite (Fa) et forstérite (Fo). Chaque minéral est présent sur 40 colonnes et 400 lignes. Le bruit est ajouté aux spectres de librairie à différents S/B. Ce dernier varie de 5 à 100 toutes les 40 lignes. B : Même carte de couleur après le débruitage. Le même étirement de l'histogramme est appliqué pour l'échelle de couleurs.

La Figure 71 illustre le résultat obtenu avec l'utilisation du critère OSP2 provenant de (Ody et al., 2012) utilisé pour détecter l'olivine et plus précisément : la fayalite, une olivine riche en fer, en se basant sur la profondeur de l'absorption à 1,0 µm. Le produit finale résultant du rééchantillonnage des valeurs de l'histogramme est défini comme suit : une valeur minimale déterminée par (Ody et al., 2012) est utilisée comme valeur seuil afin d'éviter les fausses détection d'olivine riche en fer et une valeur maximale correspondant à la valeur maximale observée.

$$OSP2 = \frac{\frac{(R(1.69)+R(1.70))}{2}}{\frac{(R(1.01)+R(1.21))}{20}+0.45\times(R(1.36)+R(1.5))} \quad (20)$$

Concernant les données bruitées, les plus hautes valeurs du critère sont observées sur la zone à serpentine et à magnesite à des valeurs de S/B égales ou inférieurs à 10. Sur la zone à diopside : à des valeurs de S/B inférieurs ou égales à 30, sur l'enstatite à des valeurs de S/B égales à 5 et sur la zone à olivine riche en magnésium (forstérite) : à des valeurs de S/B inférieurs ou égales à 20. Toujours concernant les données bruitées, la profondeur de l'absorption de l'olivine riche en fer qui est évaluée par le critère, est sous-estimée et est supposée être autour de 1,55lorsque l'on se base sur la caractéristique initiale du spectre de librairie. Cependant, dans le cas présent, le critère rapporte des valeurs comprises entre 1,4 et 2,27. Sur les données débruités, les plus hautes valeurs du critère sont restreintes sur la zone à diopside pour une valeur de S/B de 5. Pour ce qui est de la zone à olivine riche en fer, la profondeur de l'absorption est mieux estimée. Les valeurs de critères oscillent entre 1,4 et 1,7. La valeur maximale estimée étant 1,7 dans le cube traité par CoTCAT, alors que dans le cube non traité la valeur maximale est de 2,27. L'erreur maximale passe donc de 0,72 à 0,13.

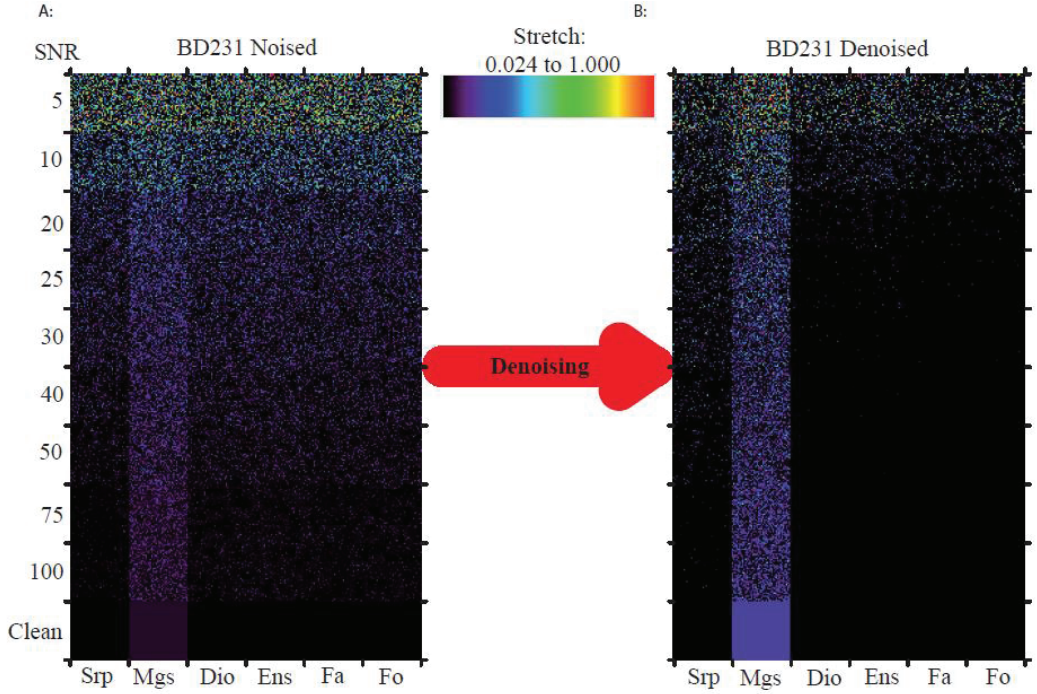


Figure 72 : A: Carte de couleur avec le critère BD231 sur un cube synthétique avec les spectres de librairie de serpentine (Serp), magnesite (Mgs), diopside (Dio), enstatite (Ens),

fayalite (Fa) et forstérite (Fo). Chaque minéral est présent sur 40 colonnes et 400 lignes. Le bruit est ajouté aux spectres de librairie à différents S/B. Ce dernier varie de 5 à 100 toutes les 40 lignes. B : Même carte de couleur après le débruitage. Le même étirement de l'histogramme est appliqué pour l'échelle de couleurs.

La Figure 72 illustre le résultat obtenu via l'utilisation du critère BD231 qui est un marqueur de la présence d'une absorption à 2,31 µm comme suggéré par (Bultel et al., 2015).

$$BD231 = 1 - \frac{2 \times R(2.3118)}{R(2.2781) + R(2.3508)} \quad (21)$$

L'absorption est présente sur le spectre de librairie de la magnésite mais pas sur le spectre de la serpentine ni sur les spectres de minéraux mafiques. Les plus hautes valeurs du critère BD231 sont attendues uniquement sur les colonnes comportant les spectres de magnesite. Le rééchantillonnage de l'histogramme des valeurs appliquées est déterminé par l'analyse des résultats obtenue via l'utilisation du critère sur les données propres. Ce rééchantillonnage est supposé éviter les fausses détections. Sur le cube bruité, bien que la présence de magnésite soit attestée par les valeurs du critère, des valeurs importantes sont présentes sur les zones d'autres minéraux, ce qui pourrait entrainer des erreurs de cartographie. La présence de ces hautes valeurs augmente à mesure que le S/B diminue. Les différents minéraux présents dans ce cube synthétique sont concernés par ces « fausses » hautes valeurs de critères. Après l'utilisation de CoTCAT, les « fausses » hautes valeurs de critère sont supprimées sur les zones des minéraux mafiques jusqu'à des valeurs de S/B de 20 et partiellement supprimées sur des valeurs de S/B plus faibles. Sur les colonnes de serpentine, elles sont supprimées jusqu'à des valeurs de S/B de 50 et sont partiellement supprimées sur des valeurs de S/B plus faibles.

La réduction du bruit grâce à CoTCAT est particulièrement efficace pour la cartographie par critères spectraux des fines absorptions comme pour BD231. Or, les absorptions fines sont une caractéristique partagée par la plupart des minéraux d'altération. La réduction du bruit des données CRISM est donc judicieuse. La surface de Mars imagée par CRISM a subie d'intense processus liés à l'eau et une cartographie rigoureuse des minéraux d'altération est requise pour permettre la caractérisation des environnements passés de Mars et effectuer des études géologiques.

(b) Sur des données CRISM :

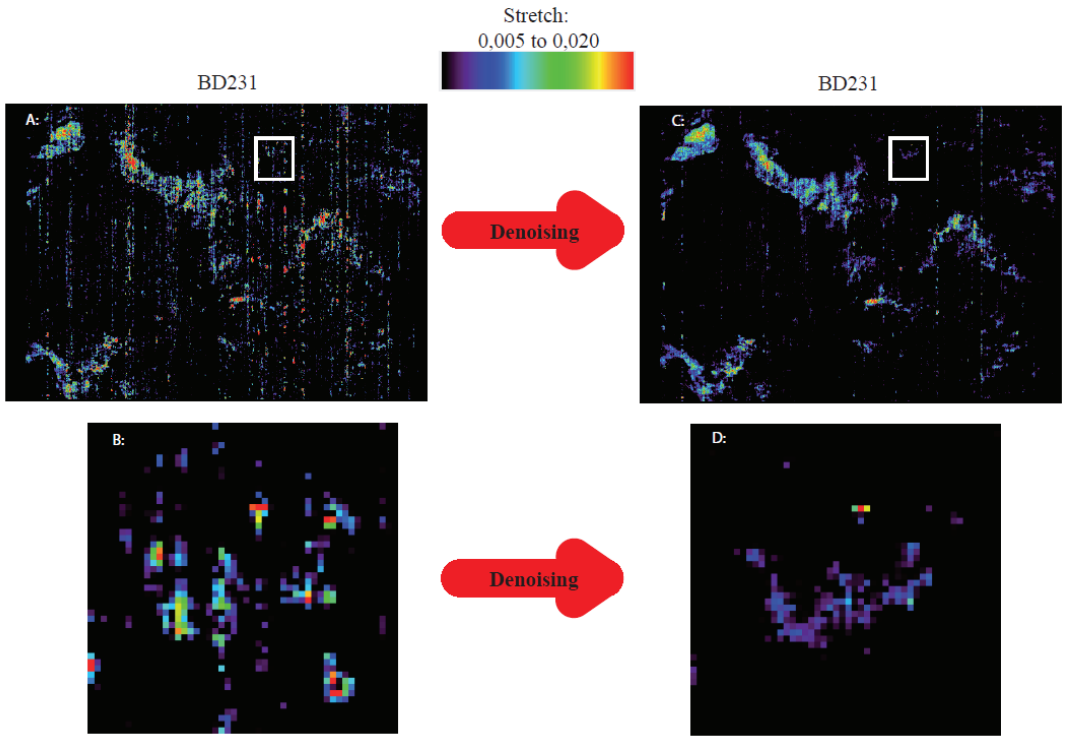


Figure 73 : A: Carte de couleur avec le critère BD231 sur l'image CRISM frt00018800 après l'utilisation de CAT. B : agrandissement sur le carré blanc sur A. B: Carte de couleur avec le critère BD231 sur l'image CRISM frt00018800 après l'utilisation de CoTCAT. D : agrandissement sur le carré blanc sur C.

Nous avons appliqué notre chaine de traitement (CoTCAT) sur trois différents types de ratios sur les images CRISM. La Figure 73 illustre un exemple sur un cube de type FRT (Full Resolution Targetted : Cible Haute Résolution) acquis en 2010. Nous utilisons ici le critère BD231 (équation 21).

Sur l'image traitée uniquement avec CAT (Figure 73A), des colonnes ressortent à cause d'un bruit rémanent dépendant d'un détecteur par colonne. Cela rend difficile la cartographie minérale précise (Figure 73C). Après le traitement, le bruit sur les colonnes est supprimé (Figure 73C) et il est plus simple d'identifier les bordures des affleurements enrichies en des minéraux particuliers (Figure 73D). Le bruit rémanent, est expliqué par l'hypothèse d'une indépendance du bruit pixel-à-pixel.

(c) Comparaison de deux images CRISM :

Pour évaluer l'efficacité de CoTCAT, nous comparons les données acquises à deux ans d'écart sur un même affleurement comportant des minéraux hydratés. Des tels couples de données sont rares. Lorsqu'elles existent, les conditions d'acquisition ne sont pas nécessairement les mêmes : le nombre de photons reçu, la configuration atmosphérique et la présence de poussière dans la zone ciblée. Cela mène à différentes valeurs de réflectance, une différente efficacité de la correction atmosphérique et un continuum différent. Malgré ces différences, la plus récente donnée acquise souffre d'une augmentation du niveau de bruit par rapport aux données plus anciennes. Nous tentons de comparer un couple de données CRISM dans le cadre de l'utilisation de notre chaîne de traitement.

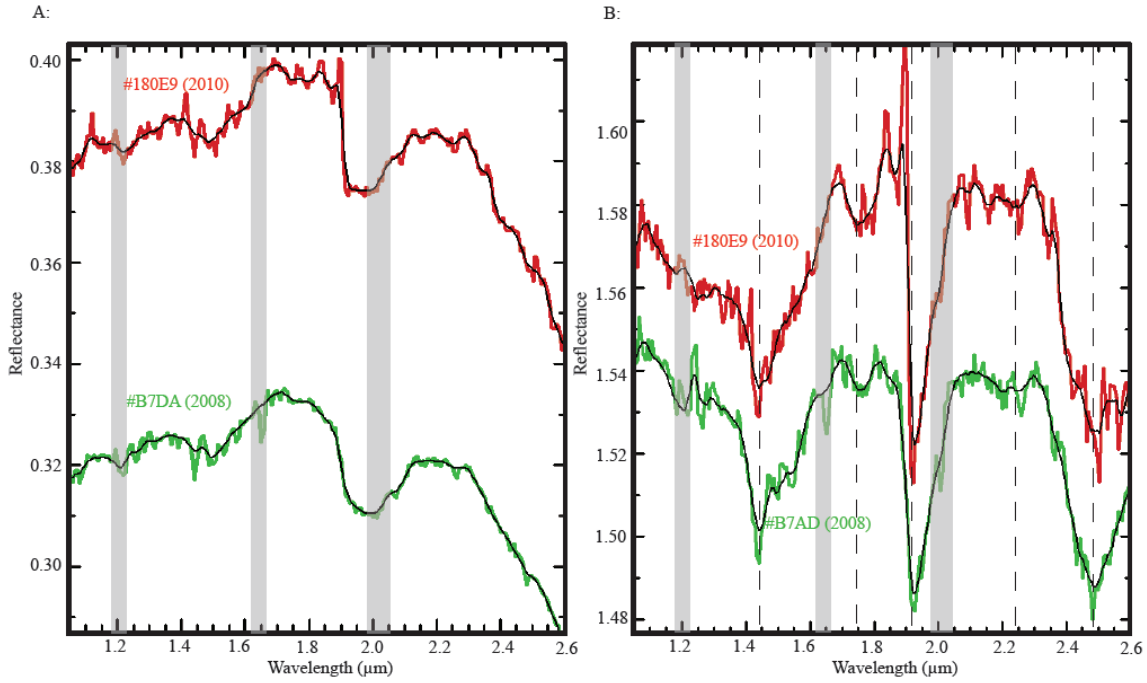


Figure 74 : A: Le spectre rouge est de l'image CRISM frt000180e9 après l'application de CAT au coordonnées x:337 et y:369 sur 3x3 pixels. Le spectre noir qui le recouvre est acquis aux mêmes coordonnées sur la même image après l'application de CoTCAT. Le spectre vert est de l'image CRISM frt0000b7da après l'application de CAT aux coordonnées x:274 et y:343 sur 3x3 pixels. Le spectre noir qui le recouvre est acquis aux mêmes coordonnées sur la même image après l'application de CoTCAT. Les aires grisées correspondent à des artefacts (at 1,2; 1,6 and 2,0 µm). B : les mêmes spectres que « A » mais ratiosié par leurs colonnes respectives.

La Figure 74 illustre l'étude de deux images CRISM FRT sur Noctis Labyrinthus. Les angles d'émergences des deux observations sont respectivement 97,5° (FRT0000B7DA) et 79,1° (FRT000180E9). La Figure 74 montre la comparaison de deux spectres obtenus via une moyenne de 3x3 pixels sur un même affleurement. Les images FRT000B7DA date de 2008 alors que l'image FRT000180E9 date de 2010. Les données brutes obtenues après l'utilisation de CAT sont en couleurs (FRT000180E9 en rouge et FRT000B7DA en vert). Les spectres noirs sont obtenus après l'utilisation de CoTCAT. Thollot et al., 2012 rapporte les détections d'un sulfate de calcium (bassanite et/ou de gypse) et la possible détection de zéolite de calcium ou de sulfate de magnésium sur l'observation la plus ancienne. Nous étudions un affleurement qui est supposé porter une forte signature de gypse (sulfate de calcium). Ce minéral est caractérisé par les absorptions à 1,45 µm ; 1,75 µm et 1,94 µm ; une faible absorption près de 2,2 µm ainsi qu'une forte absorption aux alentours de 2,5 µm (Thollot et al., 2012)

Les deux spectres non-ratioisés (Figure 74A) montre une absorption près de 1,45 µm cachée par une contribution atmosphérique près de 1,5 µm. Les absorptions près de 1,75 et 2,2 µm sont visibles mais sont plus importantes sur l'observation la plus récente. L'absorption près de 1,94 µm ainsi que la chute de la réflectance aux alentours de 2,4 µm sont présent sur les deux observations. Nous montrons sur la Figure 74B les spectres ratioisés obtenus avec un ratio par médiane colonne-à-colonne. Les absorptions près de 1,45 µm ; 1,75 µm and 1,94 µm sont présentes sur les deux spectres. L'absorption faible aux alentours de 2,2 µm est

également présente sur les deux spectres. La forte absorption près de 2,5 µm est présente sur les deux spectres et est dans les deux cas centrée à 2,49 µm. L'interprétation pour les deux spectres serait la même : un sulfate de calcium (probablement du gypse). La différence des deux observations vient du dénominateur différent utilisé pour le ratio ainsi que d'une contribution de l'atmosphère différente.

CoTCAT permet une meilleure visualisation des absorptions utilisées pour l'interprétation et facilite ainsi l'identification minérale.

Les Figures 75 et 76 montrent la cartographie de l'absorption près de 1,75 µm avec le critère BD175 (équation(22)) sur les deux observations CRISM utilisées ici pour la comparaison. Les Figure 75A et 76A sont obtenues après l'utilisation de CAT et d'un ratio par médiane sur colonne. Les Figures 75C et 76C sont obtenue après l'utilisation de CAT suivit de CoTCAT avec un ratio par médiane sur colonne. Un agrandissement montre l'affleurement d'intérêt. Le même rééchantillonnage de l'histogramme des valeurs est utilisé avec le même critère. Nous distinguons clairement la présence de bruit plus importante dans le cas de l'observation CRISM la plus récente (Figures 75C et 76C). Sur la Figure 75, l'affleurement avec une forte absorption près de 1,75 µm peut être différencié du bruit alors que cela devient plus difficile sur la Figure 76. L'utilisation de CoTCAT permet une meilleure mise en valeur de l'affleurement d'intérêt.

$$BD175 = 1 - \frac{R(1.7501) + R(1.7567)}{R(1.6908) + R(1.7633)} \quad (22)$$

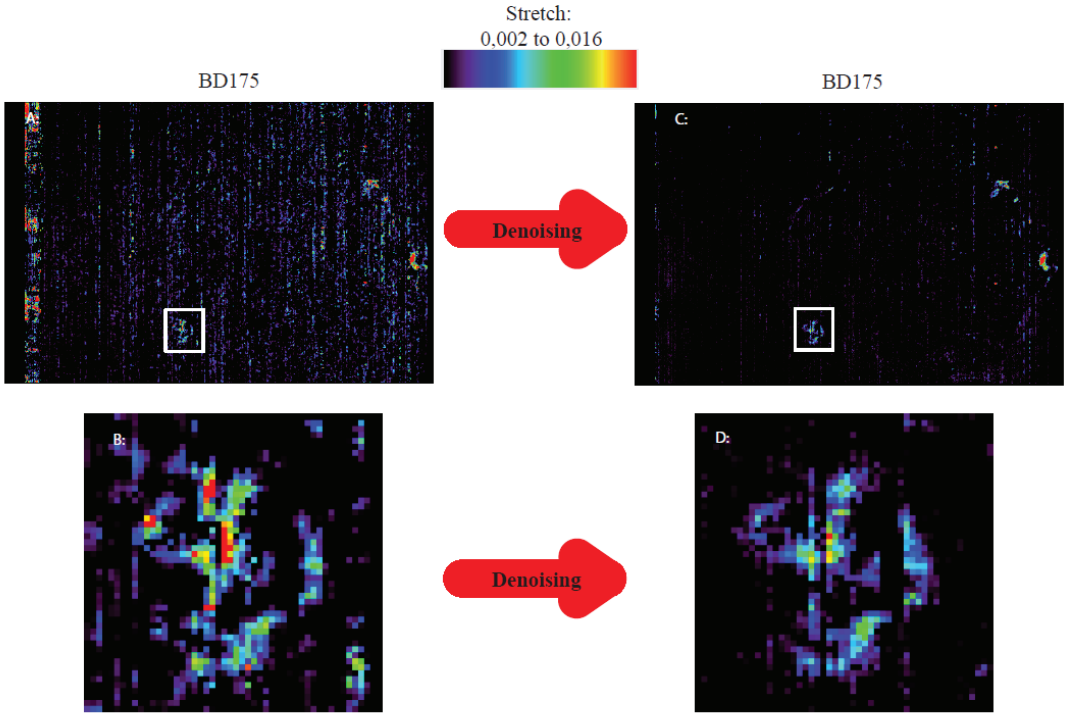


Figure 75 : A: Carte de couleur avec le critère BD175 sur l'image CRISM frt0000B7DA après l'utilisation de CAT. B : agrandissement sur le carré blanc sur A. B: Carte de couleur avec le critère BD175 sur l'image CRISM frt0000B7DA après l'utilisation de CoTCAT. D : agrandissement sur le carré blanc sur C

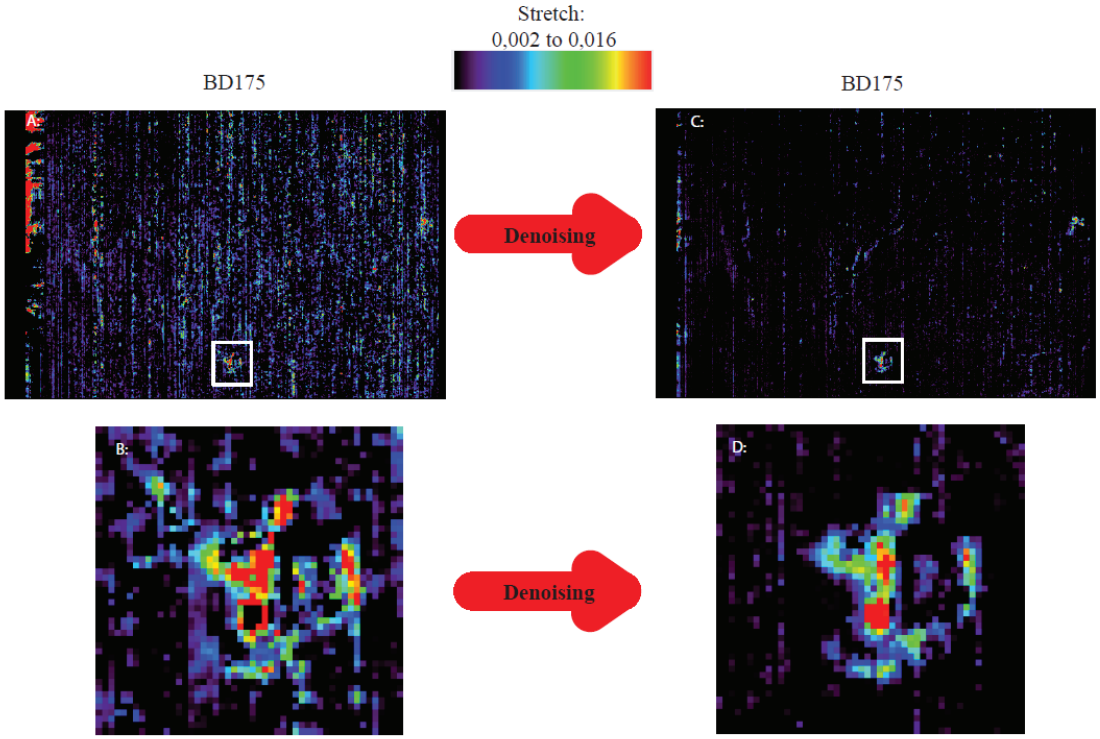


Figure 76 : A: Carte de couleur avec le critère BD175 sur l'image CRISM frt000180E9 après l'utilisation de CAT. B : agrandissement sur le carré blanc sur A. B: Carte de couleur avec le critère BD175 sur l'image CRISM frt000180E9 après l'utilisation de CoTCAT. D : agrandissement sur le carré blanc sur C

La comparaison des deux observations CRISM sur un même affleurement à deux ans d'écart illustre parfaitement la pertinence de l'utilisation de CoTCAT.

(iii) *Test des critères spectraux :*

Les critères spectraux présentés précédemment sont testés sur des cubes synthétiques. Le cube synthétique comporte 50 lignes et 200 colonnes. Les minéraux mafiques (pyroxènes et olivines) représentent la majorité des pixels. Le reste est composé de phyllosilicates, carbonates, sulfates et oxydes de fer. Ils ont été sélectionnés pour leurs diversités d'absorption par rapport aux critères testés mais aussi en fonction de la minéralogie présente sur les images CRISM dont l'analyse est rapportée dans ce manuscrit.

Nom des minéraux	Abréviation	Nom du spectre
Diopside	-	CLINOPYROXENE/DIOPSIDE C1PP09
Enstatite	-	ORTHOPYROXENE/ENSTATITE C5PE32
Fayalite	-	FAYALITE C3PO59
Forsterite	-	FORSTERITE C1PO52
Serpentine	Srp	SERPENTINE C2CR01
Chlorite	Chl	CHLORITE LACL14
Nontronite	Nnt	NONTRONITE CCJB26
Chlorite-Serpentine	Chl-Srp	Chlorite_Serpentine BR93-22B
Saponite	Spt	SAPONITE LASA52
Vermiculite	Vmc	VERMICULITE LAVE01
Kaolinite	Kaol	KAOLINITE CCJB25
Dolomite	Dol	DOLOMITE F1CC05B
Magnésite	Mgs	MAGNESITE F1CC06B
Hydromagnésite	Hmgs	HYDROMAGNESITE KACB28A
Aragonite	Arg	ARAGONITE KACB02B
Calcite	Clc	CALCITE CAGR01
Sidérite	Sdr	SIDERITE CAGR03
Ankérite	Akr	ANKERITE KACB01A
Jarosite	Jrs	JAROSITE C1092F53
Magnétite	Mt	MAGNETITE LAMG03
Goethite	Gth	GOETHITE C1092F54
Prochlorite	Pchl	Prochlorite SMR-14.c <30u

Tableau 6: Tableau listant les spectres utilisés dans le cube synthétique

Le Tableau 6 liste les minéraux dont les spectres sont incorporés dans les cubes synthétiques, les noms officiels des spectres et les abréviations utilisées sur les figures.

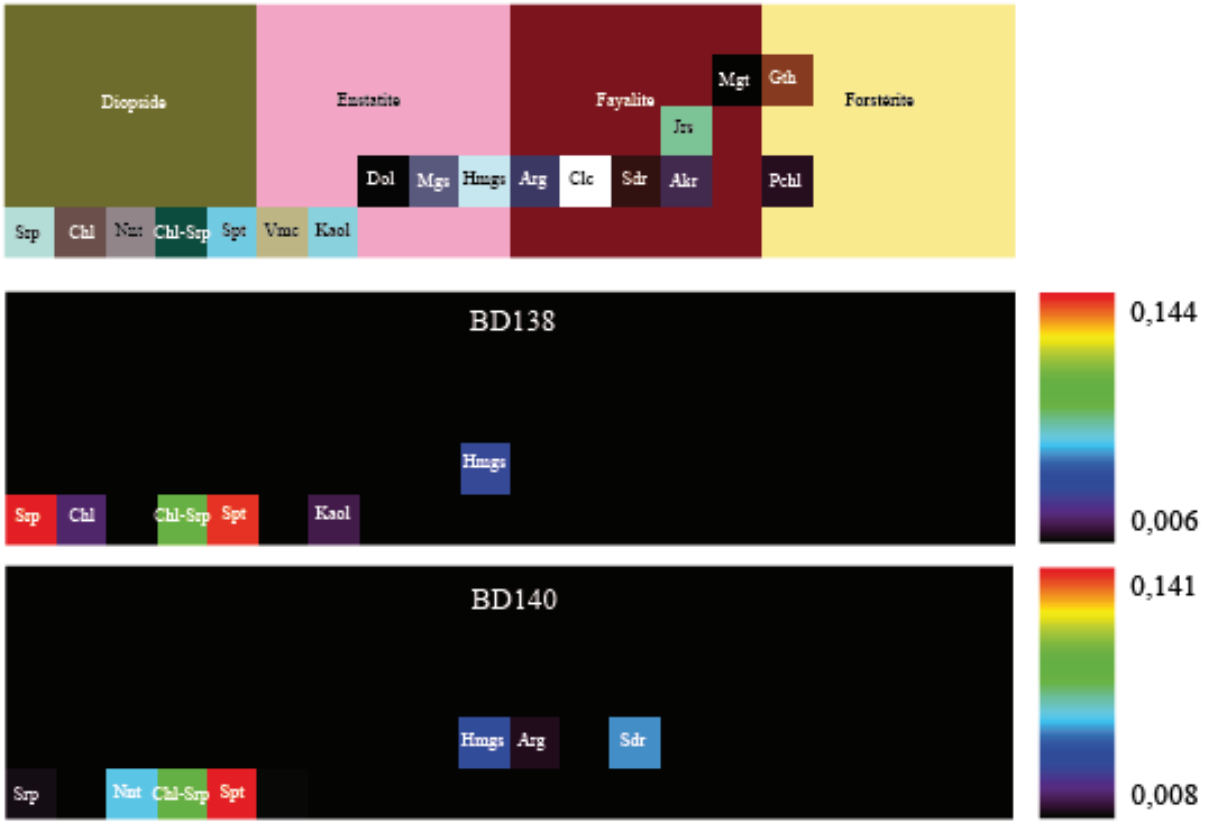


Figure 77 : a) Composition colorée sur le cube synthétique R : canal 230 V : canal 75 B : canal 10. b) Carte colorée par le critère BD138 le rééchantillonnage de l'histogramme des couleurs est indiqué avec l'échelle colorée à droite. c) Carte colorée par le critère BD140 le rééchantillonnage de l'histogramme des couleurs est indiqué avec l'échelle colorée à droite.

La Figure 77a) présente le cube synthétique avec une composition colorée (R : canal 235 ; V : canal 75 ; B : canal 10). La Figure 77b) présente le résultat de l'application du critère BD138. Ce critère mesure la profondeur de bande de l'absorption centrée à 1,38µm. Les espèces détectées sont (par ordre décroissant de résultat de critère) la serpentine, la saponite, le mélange chlorite-serpentine, l'hydromagnésite, la chlorite et la kaolinite. c) présente le résultat de l'application du critère BD140. Ce critère mesure la profondeur de bande de l'absorption centrée à 1,40µm. Les espèces détectées sont (par ordre décroissant de résultat de critère) la saponite, le mélange chlorite-serpentine, la nontronite, la sidérite, l'hydromagnésite, l'aragonite et la serpentine.

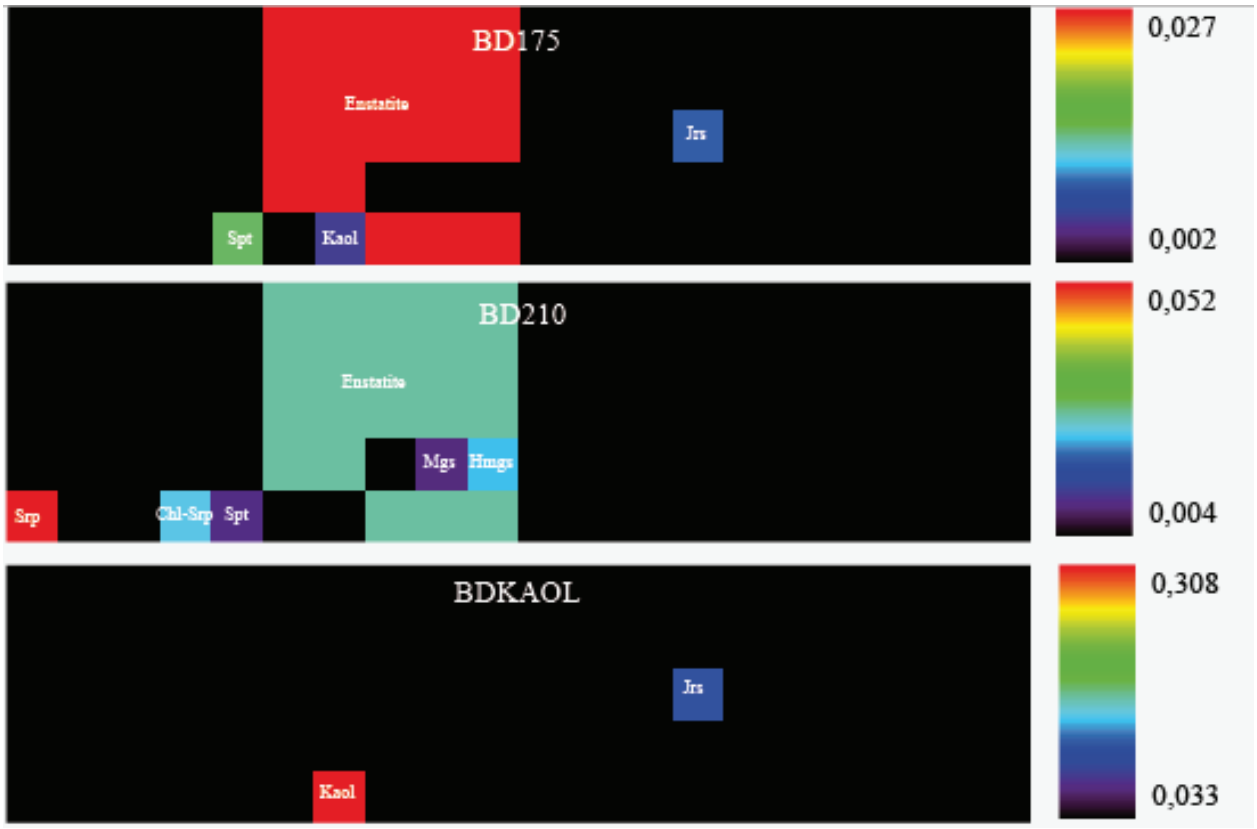


Figure 78 : a) Carte colorée par le critère BD175 le rééchantillonnage de l'histogramme des couleurs est indiqué avec l'échelle colorée à droite. b) Carte colorée par le critère BD210 le rééchantillonnage de l'histogramme des couleurs est indiqué avec l'échelle colorée à droite. c) Carte colorée par le critère BDKAOL le rééchantillonnage de l'histogramme des couleurs est indiqué avec l'échelle colorée à droite.

La Figure 78a) présente le résultat de l'application du critère BD175. Ce critère mesure la profondeur de bande de l'absorption centrée à 1,75µm. Les espèces détectées sont (par ordre décroissant de résultat de critère) l'enstatite, la saponite, la jarosite et la kaolinite. La Figure 78b) présente le résultat de l'application du critère BD210. Ce critère mesure la profondeur de bande de l'absorption centrée à 2,10µm. Les espèces détectées sont (par ordre décroissant de résultat de critère) la serpentine, l'enstatite, le mélange chlorite-serpentine, l'hydromagnésite, la saponite et la magnésite. La Figure 78c) présente le résultat de l'application du critère BDKAOL. Les espèces détectées sont (par ordre décroissant de résultat de critère) la kaolinite et la jarosite.

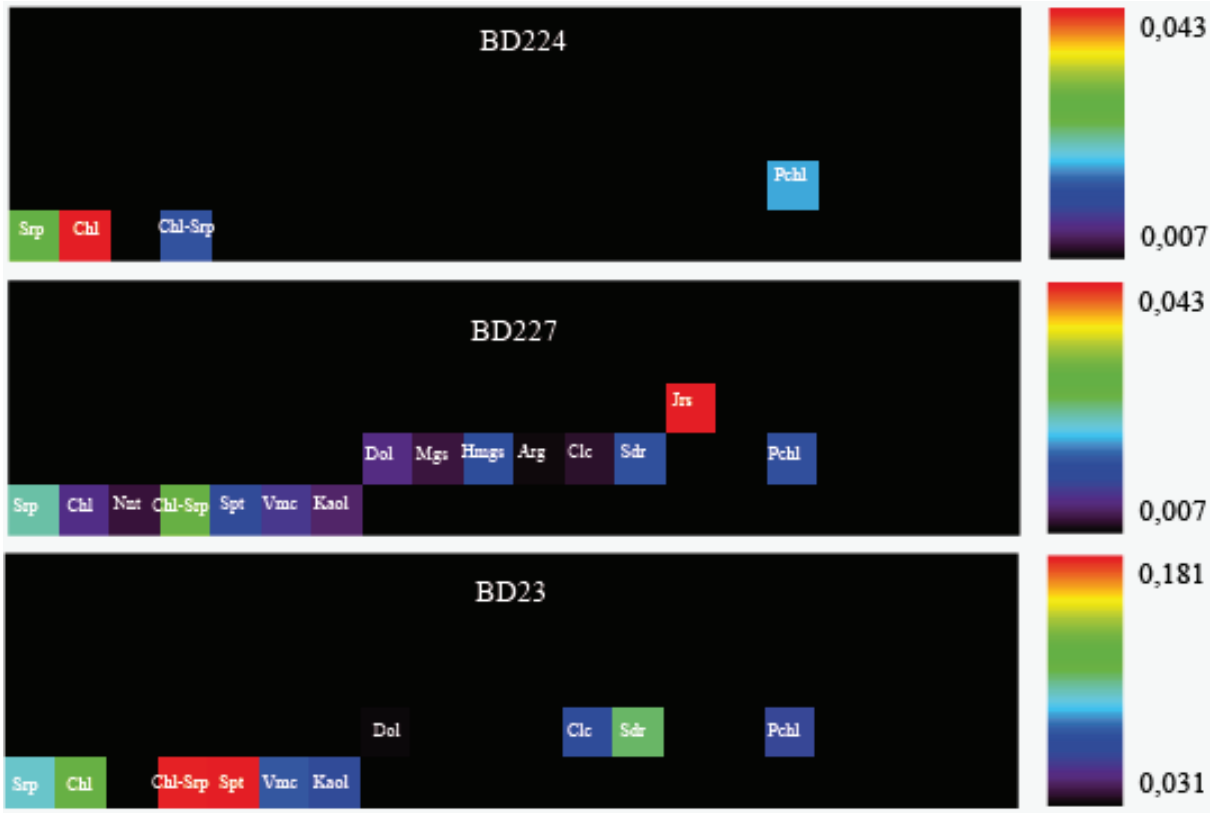


Figure 79 : a) Carte colorée par le critère S224 le rééchantillonnage de l'histogramme des couleurs est indiqué avec l'échelle colorée à droite. b) Carte colorée par le critère S227 le rééchantillonnage de l'histogramme des couleurs est indiqué avec l'échelle colorée à droite. c) Carte colorée par le critère BD23 le rééchantillonnage de l'histogramme des couleurs est indiqué avec l'échelle colorée à droite.

La Figure 79a) présente le résultat de l'application du critère S224. Ce critère mesure la profondeur de bande de l'absorption centrée à 2,245µm. Les espèces détectées sont (par ordre décroissant de résultat de critère) la chlorite, la serpentine, la prochlorite et le mélange chlorite-serpentine. La Figure 79b) présente le résultat de l'application du critère S227. Ce critère mesure la profondeur de bande de l'absorption centrée à 2,275µm. Les espèces détectées sont la jarosite, tous les phyllosilicates ainsi que tous les carbonates. La Figure 79c) présente le résultat de l'application du critère BD23. Ce critère mesure la profondeur de bande de l'absorption centrée entre 2,30µm et 2,34µm. Les espèces détectées sont : tous les phyllosilicates excepté la nontronite ainsi que la sidérite, la calcite et la dolomite.



Figure 80 : a) Carte colorée par le critère BD2310 le rééchantillonnage de l'histogramme des couleurs est indiqué avec l'échelle colorée à droite. b) Carte colorée par le critère BD2320 le rééchantillonnage de l'histogramme des couleurs est indiqué avec l'échelle colorée à droite. c) Carte colorée par le critère BD2380 le rééchantillonnage de l'histogramme des couleurs est indiqué avec l'échelle colorée à droite.

La Figure 80a) présente le résultat de l'application du critère BD2310. Ce critère mesure la profondeur de bande de l'absorption centrée à 2,31µm. Les espèces détectées sont : tous les phyllosilicates excepté la nontronite ainsi que tous les carbonates. La Figure 80b) présente le résultat de l'application du critère BD2320. Ce critère mesure la profondeur de bande de l'absorption centrée à 2,32µm. Les espèces détectées sont : tous les phyllosilicates excepté la nontronite ainsi que tous les carbonates excepté l'hydromagnésite et la magnésite. La Figure 80c) présente le résultat de l'application du critère BD2388. Ce critère mesure la profondeur de bande de l'absorption centrée à 2,388µm. Les espèces détectées sont : l'hydromagnésite, la jarosite et tous les phyllosilicates excepté la serpentine, la chlorite et la prochlorite.

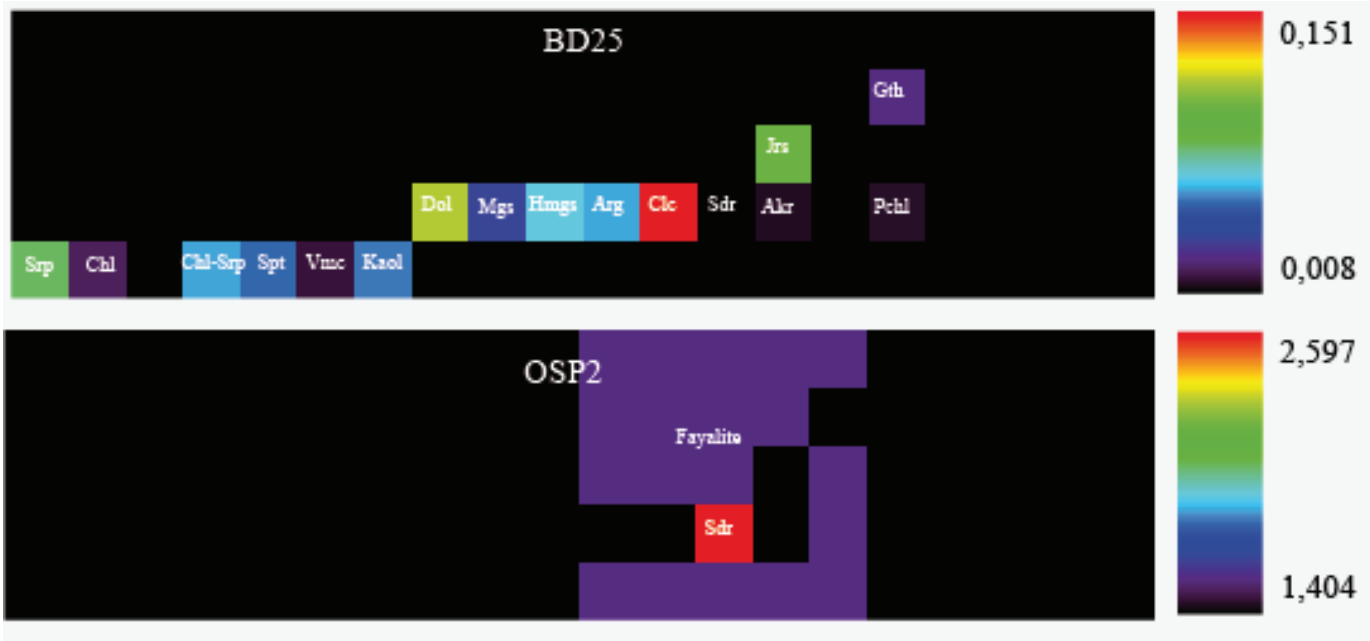


Figure 81 : a) Carte colorée par le critère BD25 le rééchantillonnage de l'histogramme des couleurs est indiqué avec l'échelle colorée à droite. b) Carte colorée par le critère OSP2 le rééchantillonnage de l'histogramme des couleurs est indiqué avec l'échelle colorée à droite.

La Figure 81a) présente le résultat de l'application du critère BD25. Ce critère mesure la profondeur de bande de l'absorption centrée entre 2,50µm et 2,54µm. Les espèces détectées sont : tous les phyllosilicates excepté la nontronite ainsi que tous les carbonates, la jarosite et la goethite. Le spectre de sidérite n'a pas une définition complète de son absorption à 2.5 (l'épaulement à 2.55 n'est pas présent) c'est pourquoi il n'apparaît pas ou très peu avec ce critère. La Figure 81b) présente le résultat de l'application du critère OSP2, adapté de Ody et al., 2012. Ce critère mesure la profondeur de bande de l'absorption centrée vers 1,00µm. Les espèces détectées sont : la fayalite et la sidérite.

Les critères BD138 et BD140 peuvent donc être utilisés pour discriminer les phyllosilicates magnésiens et les phyllosilicates ferreux mais également pour détecter des traces d'altération sur les spectres de carbonates. Le critère BD175 peut être utilisé pour confirmer la détection de jarosite, il faut cependant rester prudent car la saponite, la kaolinite et l'enstatite peuvent ressortir également. Ce critère doit donc être combiné à un autre pour confirmer la détection de jarosite ou d'autres sulfates. Le critère BD210 peut être utilisé pour détecter la serpentine, les mélanges chlorite-serpentine, la saponite la magnésite et l'hydromagnésite. Il est en générale bien adapté à la détection d'une absorption lié à la vibration des liaisons Mg-OH. Il fait également ressortir l'enstatite parce qu'il utilise deux fois le même épaulement pour palier à un artefact présent sur l'épaulement de 2,00µm dans les spectres CRISM. Il doit donc être combiné à un autre critère pour confirmer une détection. Le critère BDKAOL est très efficace pour la détection des phyllosilicates alumineux. La jarosite ressort également. Combiner ce critère à un autre sera donc judicieux pour discriminer les phyllosilicates alumineux et les sulfates. Le critère S224 est efficace pour détecter les phyllosilicates ferro-magnésien comportant également de l'aluminium (vibration AlX-OH où X=Fe ou Mg). Il peut se combiner aux critères de détection des phyllosilicates ferro-

magnésien pour discuter de l'intégration d'aluminium dans leur structures. Le critère S227 permet de détecter une altération des carbonates (absorption près de 2,28µm) et fait également ressortir les spectres présentant une absorption large près de 2,30µm. Il ne doit être utilisé qu'avec une combinaison de plusieurs critères. Il n'est utilisé dans ce manuscrit que pour les cas d'étude d'affleurement de carbonates présentant une altération ou en mélange avec une phase hydraté pour confirmer l'hydratation du carbonate. Les critères BD23, BD2310 et BD2320 permettent de détecter phyllosilicates et carbonates en générale. La comparaison des valeurs pour les critères BD231 et BD232 permet d'aider la discrimination entre les phyllosilicates plutôt ferreux (absorption centrée vers 2,29 µm) ou magnésien (absorption centrée vers 2,32 µm). Le critère BD238 permet de détecter la plupart des smectites magnésiennes et ne doit être utilisé qu'en combinaison d'un autre critère pour confirmer la détection de smectite magnésienne. Le critère BD25 peut être utilisé pour détecter des phyllosilicates et des carbonates en générale. Il doit être utilisé en combinaison d'un autre critère pour discriminer les différents spectres mis en valeur par ce critère. Le critère OSP2 permet de détecter l'olivine riche en fer mais aussi les minéraux ferrique (comportant du Fe^{3+}).

(iv) *Tests des outils de tendances*

(a) Cube synthétique

Nous présentons ici les tests de l'outil de tendance que nous avons développé pour mettre en valeurs les combinaisons d'absorption près de 2,3-2,5 µm. Ces tests sont réalisés à la fois sur des cubes synthétiques constitués de spectres de librairie ainsi que sur des images CRISM. Le cube hyperspectral synthétique présenté sur la figure est composé de 10000 pixels avec 100 pixels de dolomite, 100 de chlorite riche en fer et 100 de chlorite ferro-magnésienne. Les autres pixels portent les signatures de fayalite, forstérite, diopside ou enstatite (des minéraux mafiques qui ne comportent pas d'absorption près de 2,3 et 2,5 µm). Les pixels de dolomite et de chlorite riche en fer sont détectés dans les aires prévues sur le graphique. La chlorite ferro-magnésienne est, elle, à proximité de l'aire pour un chlorite Mg#50.

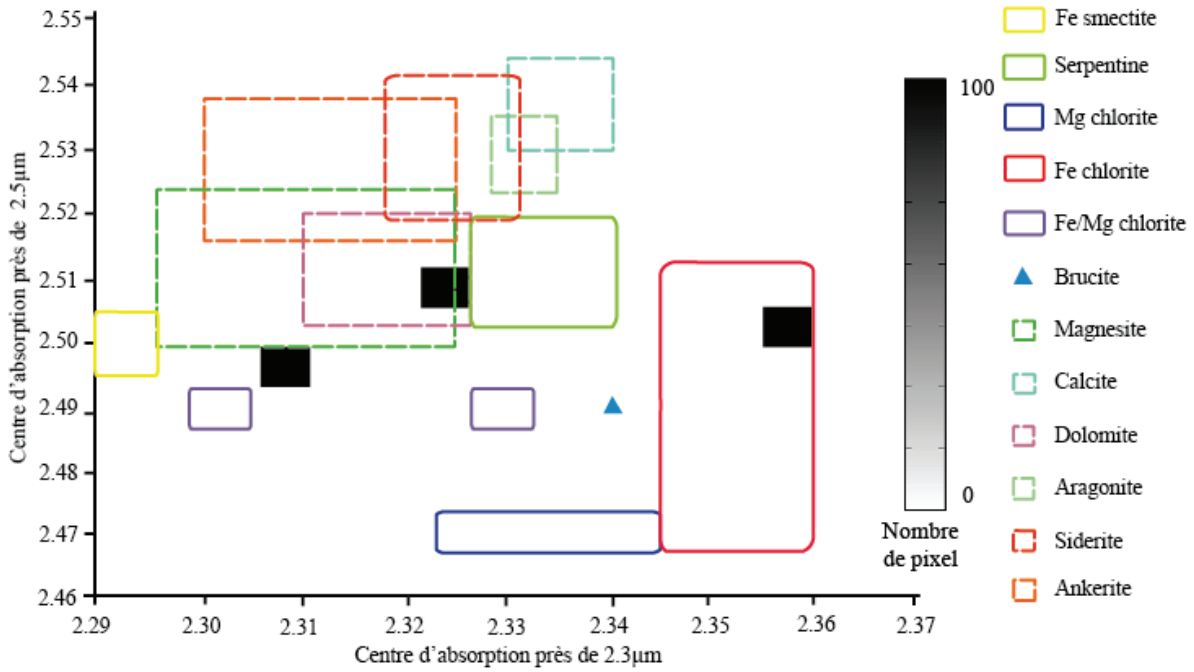


Figure 82 : Position du centre de l'absorption près de 2,3µm en fonction de la position du centre de l'absorption près de 2,5µm pour un cube synthétique avec 100 pixels de dolomite, 100 pixels de chlorite Fe, 100 pixels de chlorite Fe-Mg et 7700 pixels de minéraux mafiques. Le nombre de pixels est indiqué par l'échelle de gris.

(b) Cube CRISM

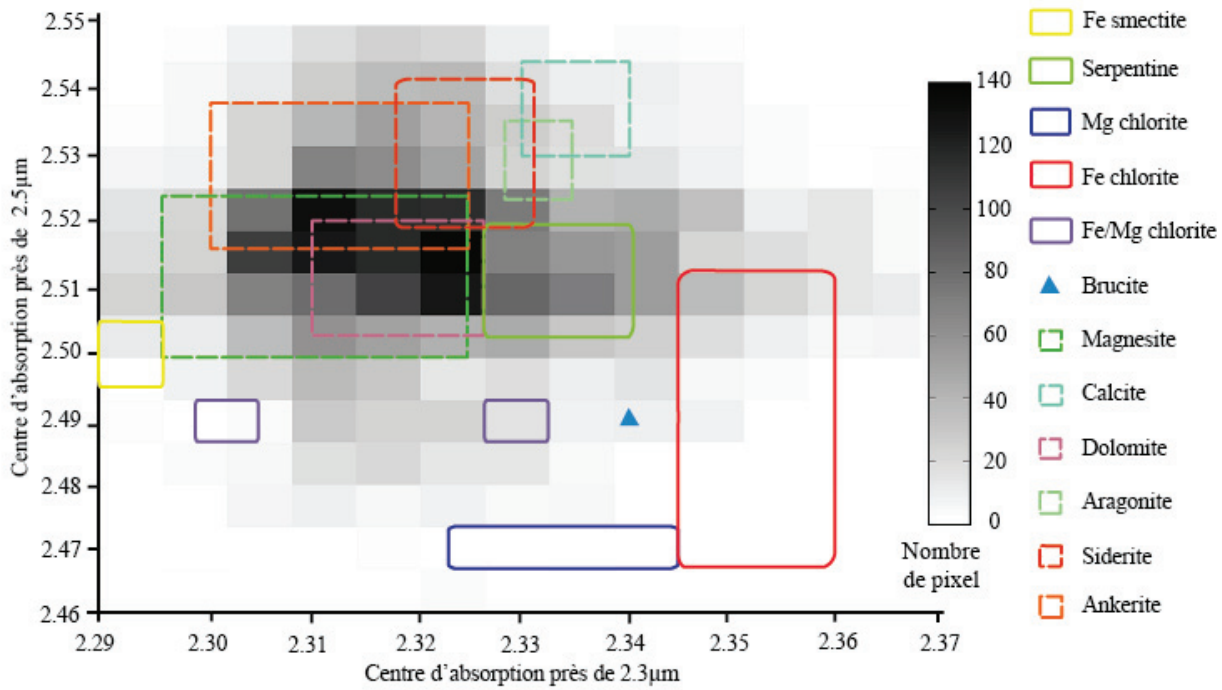


Figure 83 : Position du centre de l'absorption près de 2,3µm en fonction de la position du centre de l'absorption près de 2,5µm pour le cube CRISM (hrl000067b5). Le nombre de pixels est indiqué par l'échelle de gris.

La

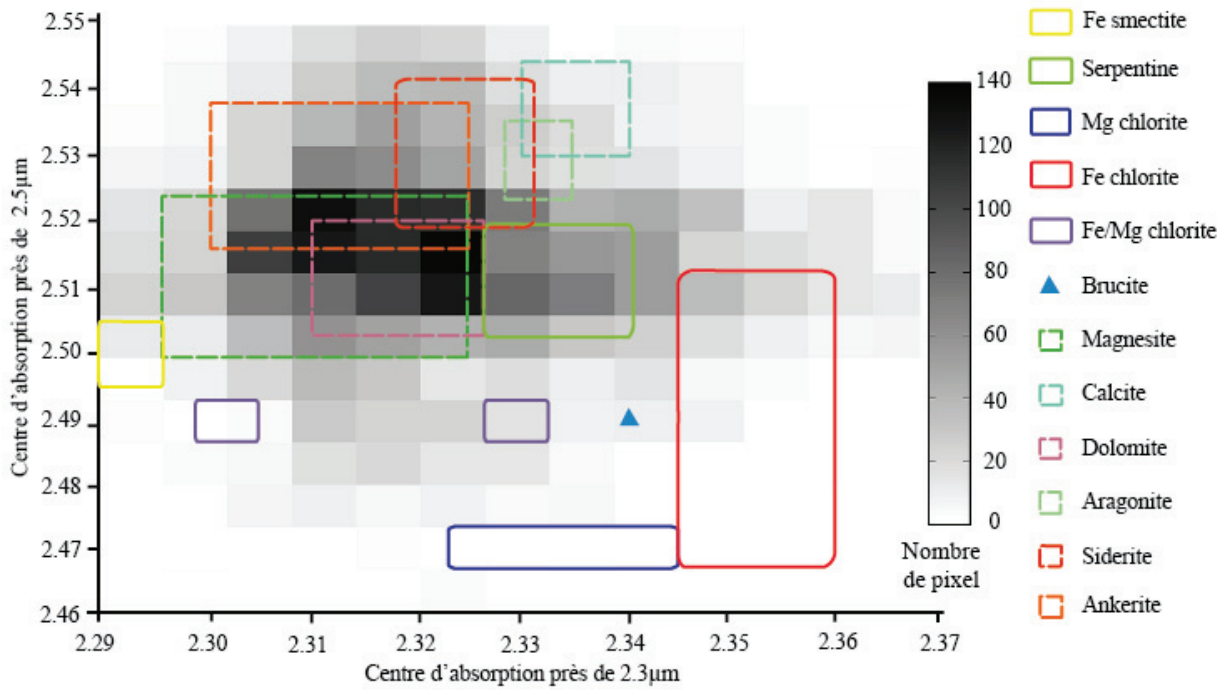


Figure 83 est un exemple d'application de l'outil de tendance sur un cube CRISM entier dont le résultat a été mis en graphique. Les mélanges présents dans l'image étudiée ne permettent pas d'affirmer avec certitude de la présence de certaine phase minérale pure. En revanche, il possible que des mélanges serpentine-chlorite riche en fer et phyllosilicates-carbonates soient présent. Ces tendances doivent être confirmées par d'autres outils d'analyse comme les critères spectraux ainsi que par l'analyse des spectres dont les coordonnées s'affichent dans les fichiers *.txt* générés par l'outil de tendances.

6. Conclusion

Les données d'imagerie telles que CRISM et THEMIS utilisées dans ce manuscrit permettent donc d'apporter des informations sur la composition minéralogique de la surface. Tandis que les données CTX, HiRISE et MOLA permettent d'apporter des informations sur le contexte géologique (morphologie, topographie).

Ces données sont combinées dans un système d'information géographique après avoir été téléchargées et calibrées via MarsSI. Leur analyse dans un SIG permet de montrer des corrélations entre la morphologie, la composition minéralogique et les altitudes. Cela permet d'avancer des hypothèses quant à l'histoire géologique de Mars.

Des outils ont été développés pour améliorer la qualité des données et faire ressortir des résultats. Les limites de ces outils ont été testées et leur utilité pour la détection de serpentine et de carbonates a été démontrée.

C’est par l’utilisation de ces méthodes et de la combinaison de données sous système d’information géographique que les résultats présentés au chapitre suivant sont acquis et interprétés.

Chapitre III
Les affleurements crustaux : détections de serpentine et de carbonates dans la croûte Martienne

Comme il a été expliqué précédemment, l'étude de la surface de Mars donne accès à son évolution géologique. L'apport combiné de l'étude des météorites martiennes, qui sont les seules échantillons disponibles de Mars à l'heure actuelle, et des sites d'atterrissage des rovers et atterrisseurs martiens a permis de réaliser des analyses aussi précises que diverses. Dont les conclusions ont été présentées au chapitre I. La formation de carbonates durant le Noachien semble possible d'après les études sur les météorites Lafayette et ALH84001 et l'étude de deux affleurements distincts par Phoenix et Spirit. La serpentine n'a été observée que dans des nakhlites associées à des smectites riches en fer. Ni la serpentinisation, ni la carbonatation ne semble avoir été importantes ou prédominantes à une époque particulière sur Mars. Cependant ces résultats ne concernent qu'une partie extrêmement limité de la surface de Mars.

Les résultats obtenus par télédétections permettent une étude plus complète de la croûte martienne. Des spectro-imageurs ont permis une analyse globale de la composition de la croûte et ont permis de proposer une évolution depuis sa formation jusqu'à aujourd'hui. Il est aujourd'hui établit que l'altération au Noachien est dominé par la formation de phyllosilicates parfois associé à la formation de carbonates. Néanmoins, l'altération primitive de la croûte n'est pas encore totalement contrainte. Parmi cette altération deux processus sont soupçonnés d'avoir joués un rôle important dans la période primitive de la planète. En effet, l'importante présence d'olivine détectée par OMEGA laisse supposer que son altération ait conduit à la formation de serpentine voir de carbonates en présence d'une atmosphère riche en CO_2. Ces deux processus, carbonatation et serpentinisation, ont pu affecter la croûte la plus profonde (qui est parfois aussi la plus ancienne) de la planète.

L'objectif de ce travail est de contraindre l'altération primitive de la croûte martienne en se concentrant sur les processus crustaux. Ce travail s'effectue principalement via l'analyse des données CRISM. Le nombre important de données acquises depuis le début de la mission en 2007 permet l'étude de nombreux affleurement de la croûte.

Bien que la totalité des résultats obtenus sur l'ensemble de la croûte sont présentés et analysés dans ce chapitre, deux régions sont décrites plus en détails, elles font l'objet de la rédaction de deux articles qui sont inclus dans ce chapitre. Enfin la totalité des observations effectuées est présentée sur une carte globale en fin de chapitre.

1. Répartition globale des affleurements crustaux ciblés par des observations CRISM:

1.1. La sélection des données

Afin de se focaliser sur les processus d'altération de la croûte, il est nécessaire de sélectionner les données qui sont susceptibles de les mettre en évidence. Pour cela, des critères sont établit sur la nature des affleurements ainsi que sur certaines caractéristiques concernant l'accès à l'information par spectro-imagerie via la télédétection.

Puisque notre étude concerne l'altération primitive de la croûte, elle se focalise les affleurements dits crustaux. Un affleurement est ici considéré comme crustal si les minéraux qui y sont détectés se sont formés *in situ* par altération. Cela permet de considérer l'étude de l'altération de la croûte en subsurface mis à l'affleurement postérieurement. Cette sélection élimine les affleurements des dépôts fluviatiles ou lacustres. L'interprétation concernant la nature de l'affleurement est justifiée par son analyse morphologique à l'aide des données d'imagerie (présentées au chapitre 2). Deux types de structures permettent d'avoir accès à la croûte profonde/ancienne. Il s'agit des cratères d'impact et des systèmes de failles et des vallées.

Les cratères d'impacts agissent comme des forages naturels qui excavent des couches plus profondes. Dans un cratère d'impact, on distingue : les éjectas, le mur, le fond et le pic central (Melosh, 1989, Figure 84). La présence d'une structure centrale est conditionnée par un diamètre du cratère suffisamment important. Les cratères sans structure centrale sont appelés les cratères simple en opposition aux cratères complexes qui peuvent présenter un pic central ou alors des anneaux concentriques dans un cas plus extrême. On parle de diamètre de transition pour passer d'un cratère simple à un cratère complexe. Ce diamètre de transition est fonction du corps planétaire considéré. Sur Mars, le diamètre de transition est d'environ 6 à 7 kilomètres. Comme l'illustre la colonne stratigraphique schématisée, ces différentes parties permettent l'accès à différentes profondeurs de la croûte. La partie du mur donne accès aux couches les plus proches de la surface. La couche d'éjecta est constituée du matériel présent dans le mur et sur le fond du cratère. La structure centrale est celle qui donne accès à la partie la plus profonde de la croûte. C'est donc les cratères présentant un pic central intact qui sont favorisés pour l'étude de la croûte via les cratères d'impact.

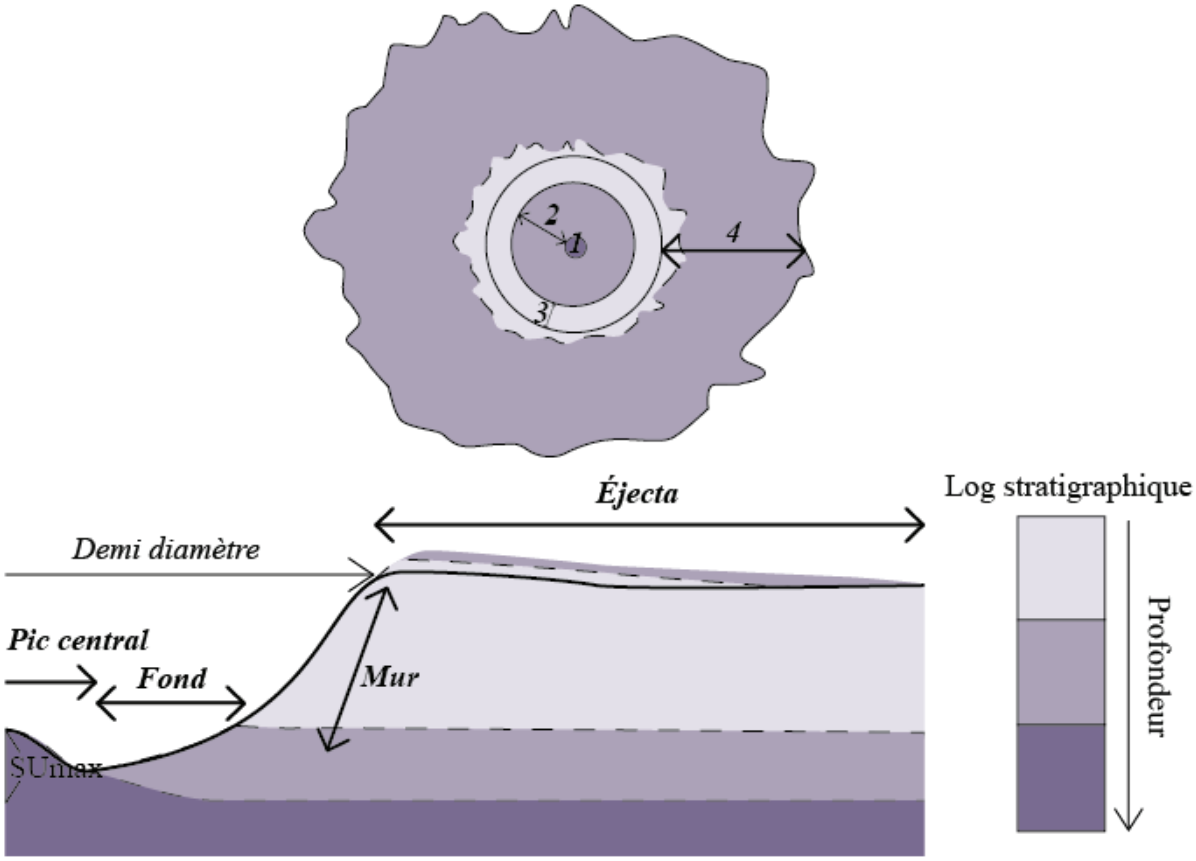


Figure 84 : En haut : Vue du dessus d'un cratère avec 1 : la structure centrale ; 2 : le fond du cratère ; 3 : Le mur ou les flancs du cratère et 4 : la couche d'éjecta. En bas :. Demi-coupe d'un cratère et log stratigraphique montrant la profondeur relative d'où sont issue les différentes parties d'un cratère.

Les systèmes de failles normales ou inverses permettent également de constituer des affleurements crustaux. Des successions d'horst et de graben comme à Nili Fossae ou Valles Marineris sont donc considérées comme des régions présentant des affleurements crustaux à étudier.

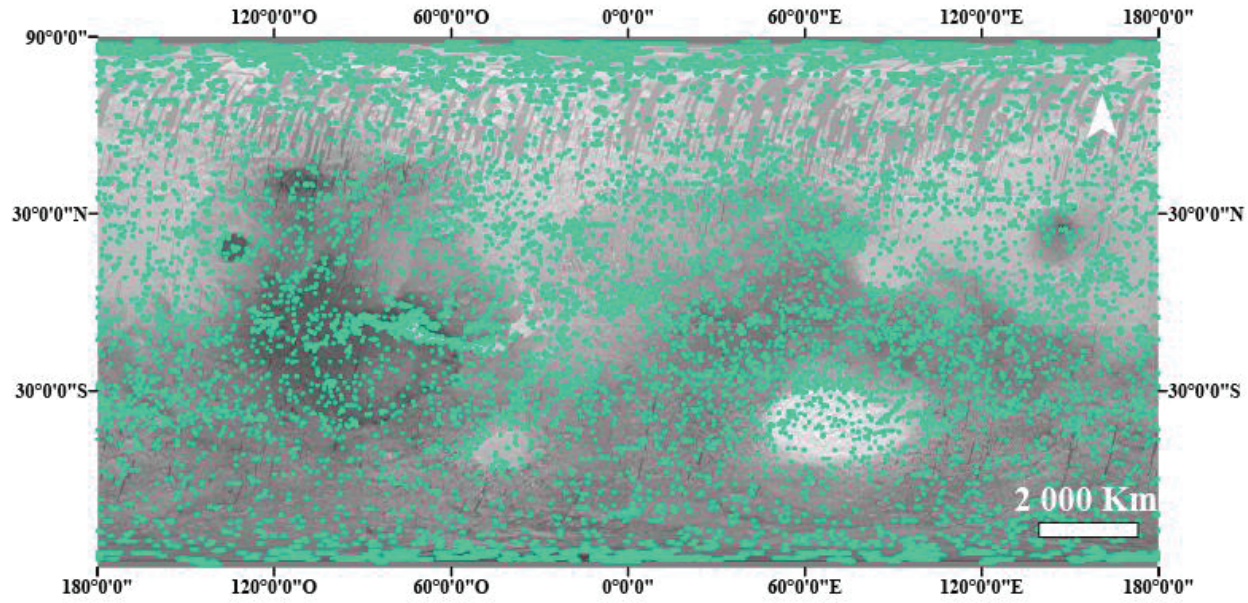


Figure 85 : La totalité des images CRISM disponibles sont en vert. L'image en fond est la carte globale MOLA.

Cette mise à l'affleurement ne suffit pas toujours à l'accessibilité à l'information sur l'altération de la croûte. L'activité géologique succédant à la mise à l'affleurement peut effacer ou cacher l'histoire géologique précédemment enregistrée. En effet, les affleurements sont généralement des anomalies topographiques locales (buttes et dépressions) que l'activité géologique tend à effacer. Les pics centraux ou les horsts, qui sont des anomalies topographiques positives (bosses), et sont sensibles à l'érosion. De plus, ces structures peuvent se situer dans des dépressions (anomalies topographiques négatives) comme les grabens et les cratères d'impact qui sont généralement comblées par la formation de dépôts sédimentaires ou volcaniques postérieurs à la mise à l'affleurement. Une activité d'érosion doit alors toucher ces dépôts de remplissage pour rendre accessible les affleurements crustaux à l'étude par télédétection sans pour autant les éroder eux-mêmes. Ces considérations rendent rares les affleurements à étudier qui nécessitent une mise à l'affleurement récente sans être soumis à une érosion actuelle trop importante. Une fois les affleurements crustaux sélectionnés, il faut qu'ils soient imagés par l'instrument CRISM pour permettre de les considérer dans notre étude. La Figure 85 montre la totalité des images CRISM disponibles aujourd'hui. Il est également nécessaire que rien n'obstrue le signal. Comme expliqué précédemment, les spectro-imageurs IR n'accèdent qu'aux premiers micro-mètres de la surface. Or de la poussière recouvre une grande partie de la surface de la planète sur une épaisseur suffisante pour empêcher d'avoir accès à l'information concernant la surface. Les données acquises sur la surface recouverte par la poussière ne peuvent donc pas conduire à l'investigation de l'altération de la croûte. La Figure 86 restreint donc les données disponibles en fonction de la présence de poussière via un critère établi par Ody et al, 2012. Ainsi, on évite de regarder les données acquises dans des zones considérées comme poussiéreuse via ce critère

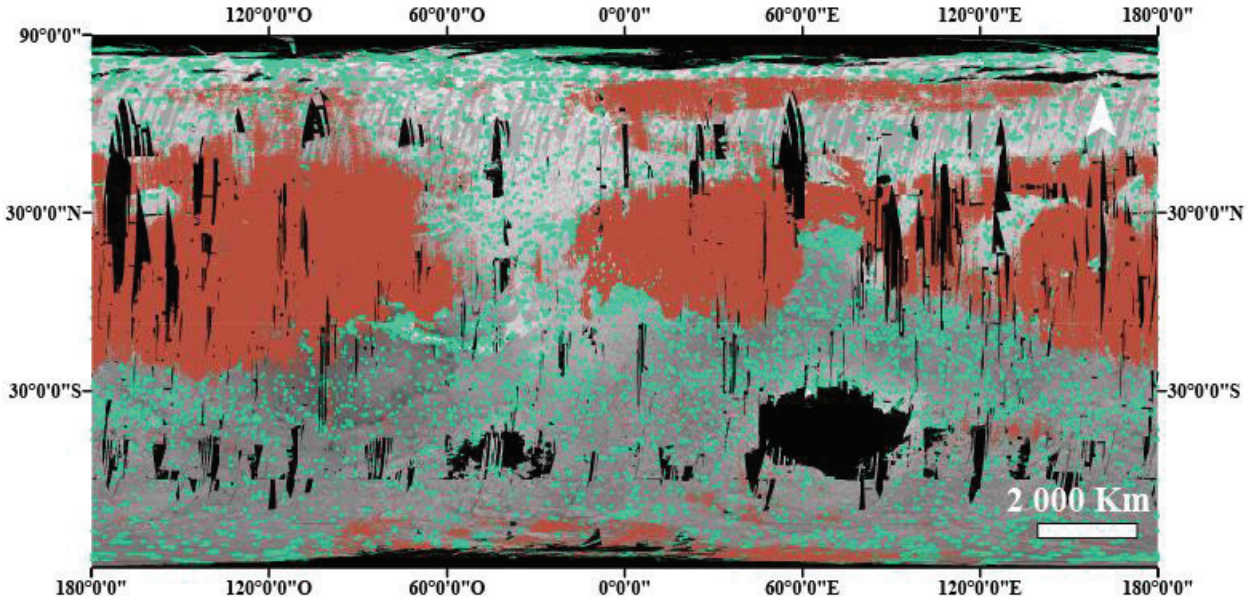


Figure 86 : Les images CRISM disponibles sont en vert. Les zones en rouge sont considérées comme trop poussiéreuses d'après notre critère (défini dans le texte). L'image en fond est la carte globale MOLA.

Autre facteur masquant l'information d'intérêt : la présence de glace passée ou présente. En effet, l'érosion glaciaire a pu accélérer l'effacement de l'enregistrement des épisodes géologiques qui intéressent notre étude. En conséquence, les détections en deçà de -30° nord et au-delà de 30° nord (terrains plus favorables aux dépôts glaciaires saisonniers) sont très rares. Bien que l'on continue de considérer les données CRISM de ces zones, la difficulté de détection est à prendre en compte dans l'interprétation des résultats.

Enfin, les terrains Noachiens sont privilégiés pour l'étude de l'altération primitive. La Figure 87 présente donc les données disponibles sur les terrains Noachiens respectant les critères décrit précédemment. Les terrains volcaniques Noachiens sont également écartés des terrains à étudier en raison du faible nombre de détections documentés dans les études précédentes (Carter et al, 2012).

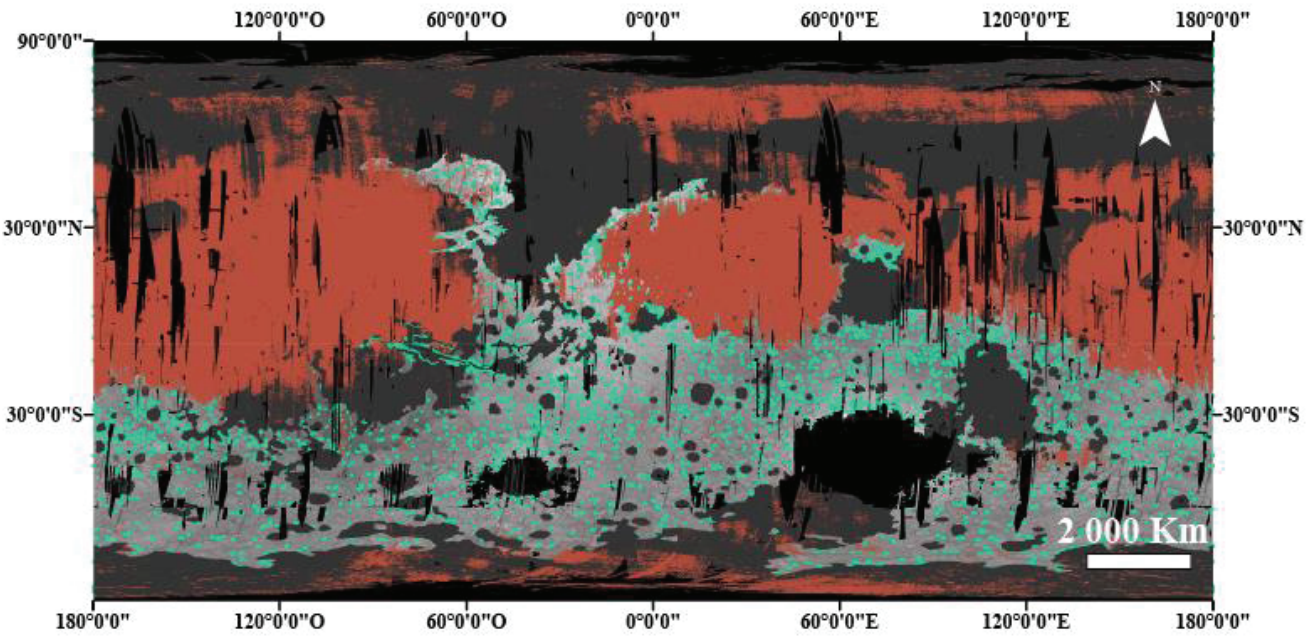


Figure 87 : Les images CRISM disponibles sont en vert. Les zones en rouge sont considérées comme trop poussiéreuses d'après notre critère (défini dans le texte). Les zones en noire sont plus jeunes que le Noachien. . L'image en fond est la carte globale MOLA.

Les données CRISM disponibles sur des affleurements crustaux respectant l'ensemble de ces critères sont donc sélectionnées pour l'étude de l'altération de la croute martienne. La Figure 88 présente les différentes régions qui sont étudiées en détails dans la suite du manuscrit. Ces zones sont celles où se concentrent les détections de serpentine et de carbonates effectuées au cours de la thèse.

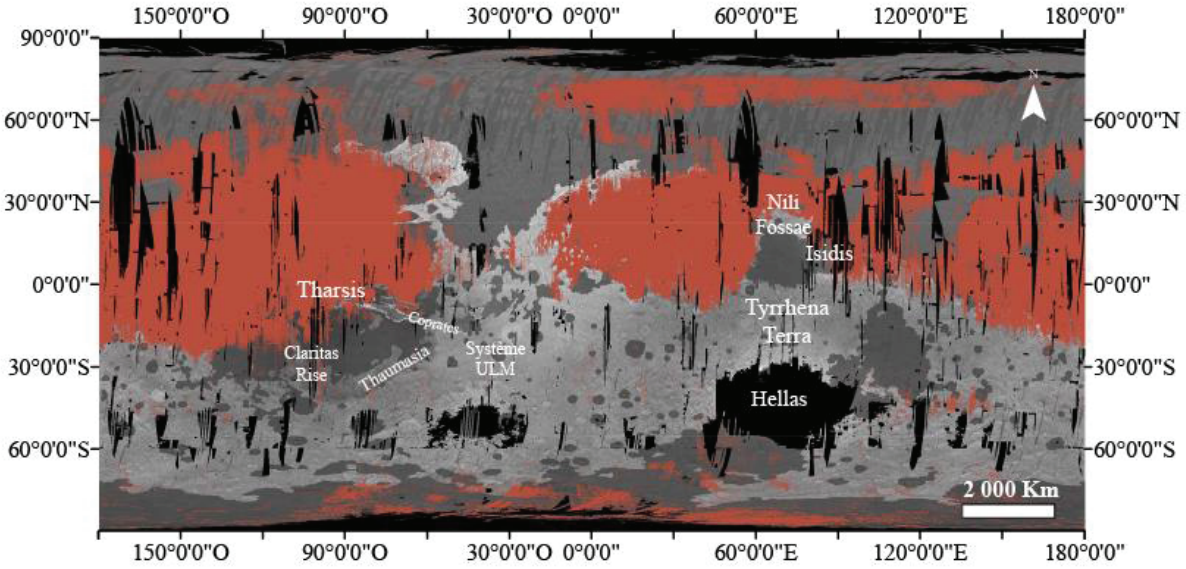


Figure 88 : Carte des régions étudiées en détails dans le chapitre 3.

1.2. Les critères des différentes classes minérales

Les absorptions propres aux minéraux détectés durant ce travail sont présentées en détails dans les sections 2 et 3 de ce chapitre. La Figure 89 résume brièvement les caractéristiques prises en compte pour l'identification des phases minérales correspondantes.

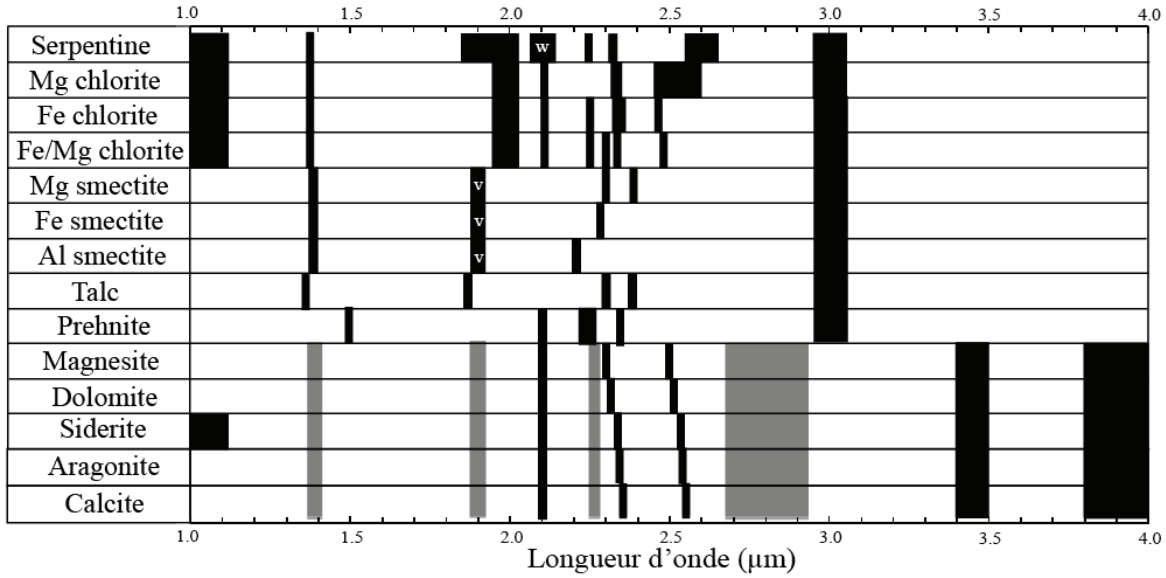


Figure 89 : Synthèse des absorptions caractéristiques de 1 µm à 4 µm des minéraux détectés durant notre étude. Les zones noires montrent la présence d'une absorption caractéristique. Les zones grises indiquent des absorptions supplémentaires parfois présentes pour les carbonates hydratés ou altérés. Les lettres « w » et « v » indiquent les formes des absorptions.

La Figure 89 montre donc que chaque classe minérale correspond à des caractéristiques précises. Cela suppose qu'il suffit de les retrouver dans un spectre pour confirmer une identification. Cependant, la pratique n'est pas aussi simple. Comme expliquer dans le chapitre 2, les données de spectro-imagerie montre plutôt des mélanges que des phases pures. Des caractéristiques de deux phases pures sont donc parfois évoquées pour une seule classe spectrale décrite. Cela compliquant la confirmation d'une identification pour certains cas, des détections sont qualifiées de « possibles ». Des critères précis ont été définis pour qualifier la certitude d'une identification.

1.3. Critères de confiance pour les détections de carbonates :

Cela a été appliqué pour les détections de carbonates souvent liés à des détections de minéraux hydratés, ce qui complique la lecture d'un spectre. En effet, des signatures de groupements hydroxyles s'ajoutent à des signatures de groupements CO_3^{2-}.

La Figure 90 présente le cas d'un spectre de carbonate pur ainsi que le cas d'un carbonate mélangé à une signature d'hydratation. Un carbonate altéré peut contenir la signature correspondant à une vibration d'une liaison métal-OH vers 2,27 µm et 2,47 µm, une autre concernant la présence d'inclusion d'eau à 1,9 µm et entre 2,7 et 2,9 µm mais aussi une absorption liée à l'oxydation de fer ou de manganèse vers 1 µm. Ceci conduit à d'importantes similitudes avec les spectres de phyllosilicates ferromagnésiens. Le principal critère de différenciation est donc le domaine spectral entre 3,0 et 4,0 µm. Les carbonates,

contrairement aux phyllosilicates, présentent une combinaison d'absorptions vers 3,45 et vers 3,85 µm. Un carbonate est donc définitivement détecté lorsqu'il présente ces deux absorptions, et n'est considéré que probable lorsqu'il présente une absorption certaine à 3,85 µm uniquement.

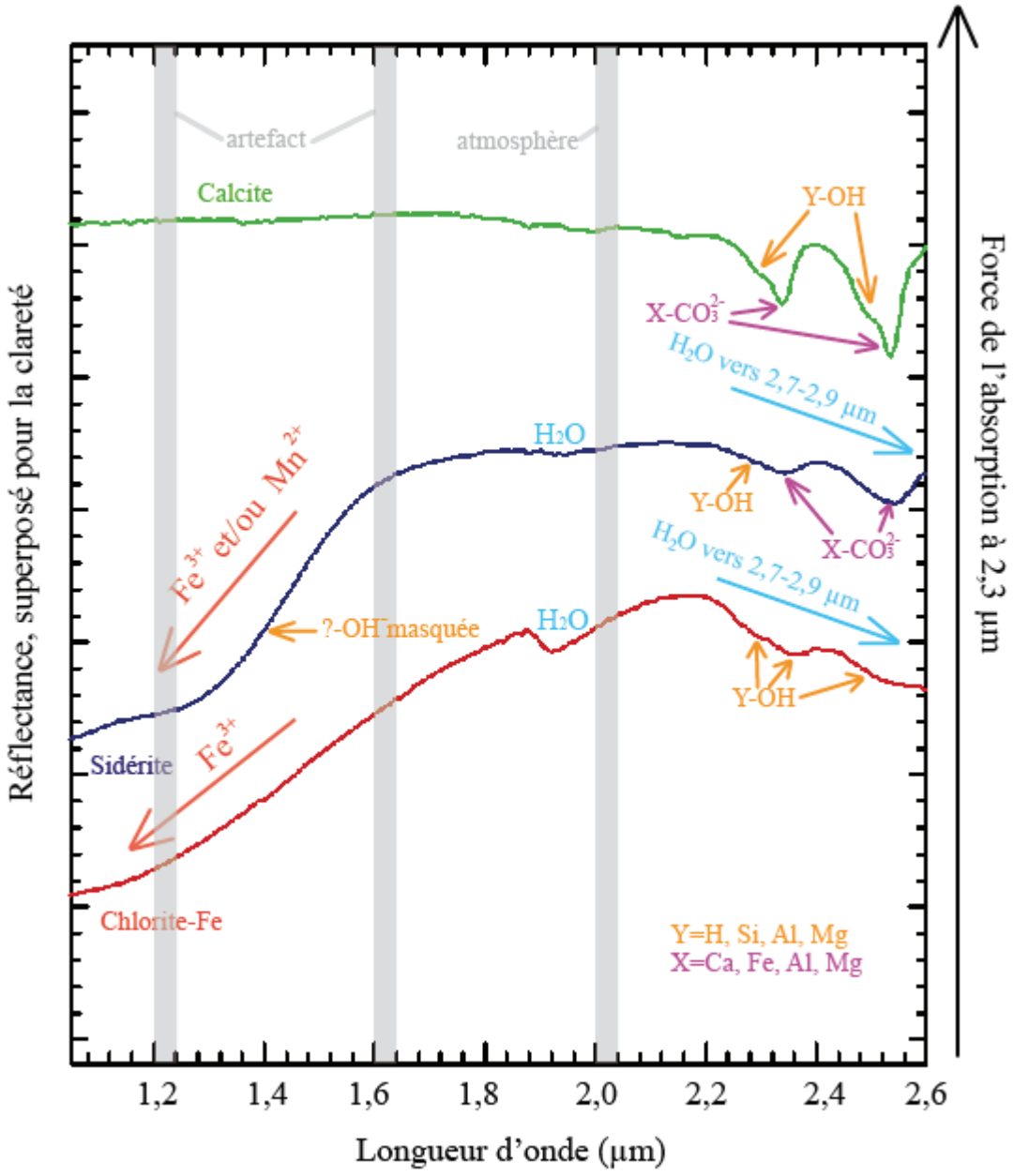


Figure 90: Réflectance en fonction de la longueur d'onde (µm). Les spectres sont de la librairie USGS et de la librairie RELAB (spectre bleu : sidérite, spectre vert : calcite, spectre rouge : chamosite). Les causes des différentes absorptions sont indiquées.

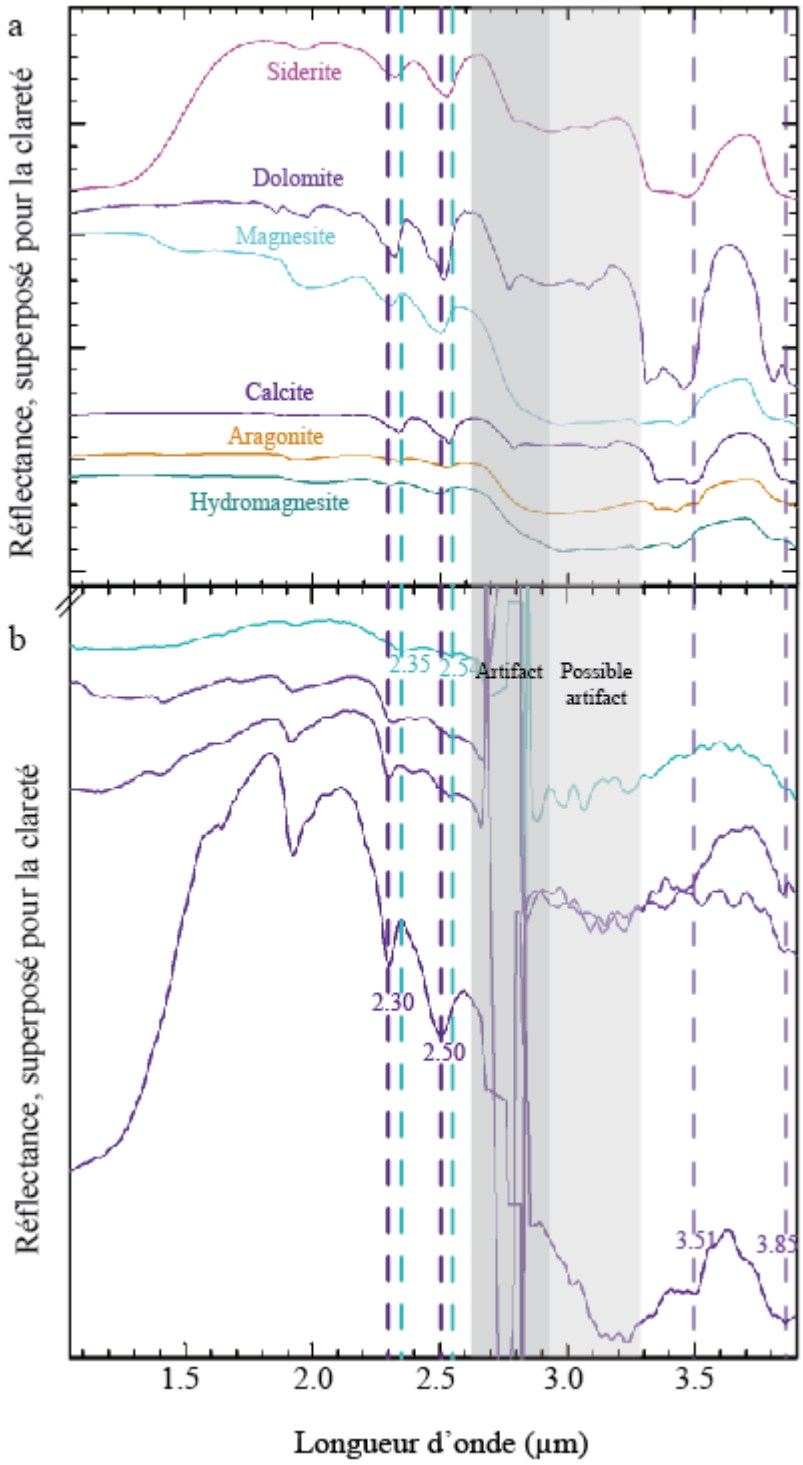


Figure 91 : a : spectres de la libraire RELAB : Siderite NAGR03; Dolomite F1CC05B; Magnesite LACB06A; Calcite BKR1JB549; Aragonite KACB02A; Hydromagnesite LACB28A. b : spectres CRISM de bas en haut : #1 X:135 Y:104 [3x3 AVG] frt00003e12 ; #2 X:128 Y:179 [3x3 AVG] frt00008236 ; #3 X:395 Y:146 [3x3 AVG] frt00008e5d ; #4 X:315 Y:280 [3x3 AVG] frt000096b6. Les traits sont situés à 2,30µm ; 2,35µm ; 2,50µm ; 2,55µm ; 3,51 µm et 385 µm. Les zones grises désignent des zones affectées par des artefacts.

La Figure 91 présente différents spectres interprétés comme des mélanges de phases hydratés avec des carbonates ou des possibles carbonates. Les spectres 1 et 2 sont classés comme des carbonates puisqu'ils présentent des absorptions certaines à 3,5 et 3,85 µm tandis

que les spectres 3 et 4 qui ne présentent pas d'absorption vers 3,5 µm ne sont classés que comme possible carbonates. Il est possible qu'une faible proportion de carbonates par rapport à la phase hydratée puisse expliquer l'absence ou la faiblesse de l'absorption vers 3,5 µm. Ces critères de confiances pour la détection de carbonates sont appliqués sur toutes les images CRISM étudiées.

2. Description des détections par région

Cette sous-section propose de présenter les détections par région en incluant les articles publiés ou en révision. Certaines de ces régions ont déjà été étudiées par d'autres auteurs et notre analyse des mêmes données n'indique pas de différences notables d'interprétation. Cependant, afin de pouvoir discuter de toutes les détections de serpentine et de carbonates sur les affleurements crustaux, ces régions sont tout de même présentées.

Les deux premières régions présentées ici ont fait l'objet de rédaction d'article qui soit déjà publié soit en cours de préparation. Il s'agit d'une vaste région entre les bassins d'impact d'Isidis et d'Hellas et du plateau de Tharsis, plus précisément de sa bordure sud qui traverse Valles Marineris vers Coprates Chasma.

Trois autres régions sont ensuite présentées : Nili Fossae, Libya Montes et le système ULM (Uzboï, Ladon et Morona) élargi (comprenant Nirgal et Her Desher Valles). La zone de Nili Fossae a été utilisée pour confirmer notre capacité à détecter la serpentine et les carbonates grâce aux outils de traitement et de réduction de données développés présentés au chapitre 2.

Le Tableau 7 résume les spectres présentés dans ce chapitre et le Tableau 8, les analyses d'images CRISM réalisées durant ce travail.

2.1. Entre les bassins d'impact d'Isidis et d'Hellas

2.1.1. Contexte de l'étude

Les terrains élevés entre les bassins d'impact d'Isidis et d'Hellas présentent plusieurs particularités qui nous ont conduites à les choisir pour une étude préliminaire de la serpentinisation et de la carbonatation de la croûte martienne.

La première raison repose sur la détection par OMEGA de l'olivine. Ce minéral mafique étant le plus favorable à la serpentinisation et la carbonatation, le détecter dans une région en grande quantité permet de supposer de son altération et donc de la présence de serpentine et de carbonates.

La seconde raison est que la croûte exposée par les cratères d'impact sur ces terrains datés du Noachien doit pouvoir témoigner de la période d'altération primitive de la croûte, période jugée favorable à la serpentinisation et la carbonatation.

Notre étude porte donc sur les cratères d'impact de cette région. Les résultats sont publiés dans un article paru en 2015 dans Icarus : Bultel et al, 2015. Pour étudier les données de spectro-imagerie CRISM, l'outil CoTCAT présenté dans Bultel et al, 2015 est utilisé. Les détections de possibles serpentine, de carbonates, de chlorite et de smectites confirment l'hypothèse à la racine de notre démarche.

Les détections sont présentes sur la couverture d'éjecta, les flancs et les structures centrales lorsqu'elles sont présentes et imagées. Le scénario d'altération avant l'impact

semble donc être préférer à celui d'une altération post-impact. L'investigation des relations entre la taille des cratères, leurs âges, les altitudes pré-impacts et les associations minéralogiques détectés permet de confirmer cette première interprétation.

L'estimation de l'altitude/profondeur pré-impact des affleurements altérés permet de reconstruire une pseudo-coupe. Cette dernière suggère que la croûte de la région a pu être altérée sur 7 kilomètres d'épaisseur.

Deep alteration between Hellas and Isidis Basins.

B. Bultel (1), C. Quantin (1), M. Andreani (1), H. Clenet (1) and L. Lozac'h (1).

(1) Laboratoire de Géologie de Lyon: Terre, Planètes, Environnements, Université Lyon 1, ENS Lyon, CNRS UMR 5271, Villeurbanne, 2, rue Raphaël Dubois, 69622 Villeurbanne cedex, France

2.1.2. Abstract

Recent investigations of alteration of Martian crustal outcrops suggest putative crustal hydrothermal systems, which are favorable environments for the emergence of life. In this study, we perform an analysis of the CRISM targeted observations covering crustal outcrops in the region between the Hellas and Isidis basins with the goal of investigating the alteration phases. Over the wide studied region, we detect the presence of possible serpentines, chlorites, smectites and carbonates. These detections occur within ejecta blankets, crater walls and central uplifts of impact craters. We investigate the relation between the observed associations of minerals and the ages of the impact craters assessed by crater count. No clear relation is observed. We also investigate the relationship between the group of detected mineral and the pre-impact depth of the studied outcrops assessed from the size of the impact craters. This method allows us to reconstruct the pre-impact cross-section. We suggest that alteration of the first 7 kilometers of the crust between the Hellas and Isidis basins may have undergone alteration processes.

2.1.3. Introduction

Characterization of fluid-rock interactions on Mars is crucial to further understand the potential habitability of the planet. OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité) and CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) hyperspectral imagers onboard the Mars Express (MEX) and Mars Reconnaissance Orbiter (MRO), respectively, have widely detected hydrated minerals and carbonates that are evidence of alteration processes [e.g.: Bibring et al., 2006; Carter et al., 2013; Ehlmann et al., 2008; Michalski and Niles, 2010]. A wide range of geological contexts host these alteration clues. The most promising detected alteration phases as concerns the emergence of life are the putative hydrothermal phases such as serpentine and carbonates [Ehlmann et al., 2010; Michalski and Niles, 2010; Michalski et al., 2013]. The detection of serpentine is a first order discovery considering our knowledge of Mars evolution. Indeed, serpentinization occurs in a hydrothermal context leading to the production of H_2, which may be a suitable source for the development of life [Ehlmann et al., 2010; Sherwood Lollar et al., 2007]. Moreover,

serpentine contains around 14% water and may have been a very efficient way to store water through early Martian history [Quesnel et al., 2009].

These detections of possible hydrothermal phases all lie in crustal outcrops [Ehlmann and Mustard, 2012] such as canyons walls or chasma walls or large impact craters. These contexts may suggest a phase of subsurface hydrothermal processes in the early Noachian times [Ehlmann et al., 2011]. A review of alteration minerals detected so far in crustal outcrops is further addressed. In this paper we define hydrothermalism as an alteration of a rock by a circulation of a fluid driven by a gradient of temperature.

Both Murchie et al. [2009] and Flahaut et al. [2012] highlight exposures of low-calcium pyroxene (LCP)-rich crust in the western parts of Valles Marineris. These exposures are overlaid by a phyllosilicates-rich layer about 1 km thick. Putative chlorite [Murchie et al., 2007] and smectite [Flahaut et al., 2011] have been reported. Quantin et al., [2012] observed alteration phases such as smectite and putative serpentine in central peaks of impact craters around Valles Marineris, suggesting that the crust of western Valles Marineris may have undergone hydrothermal processes. Still in the same region, the study of the ejecta blanket of Chia crater in Juventae Chasma by [Ehlmann et al., 2010] confirmed the existence of buried phyllosilicates with associations of minerals constitute of Fe/Mg smectite, chlorite and serpentine.

Nili Fossae is another region of Mars where the deep crust is exposed [Brown et al., 2010; Ehlmann et al., 2008, 2009; Mustard et al., 2009; Viviano et al., 2013]. This complex system of horsts, grabens and faults is probably a consequence of the formation of the Isidis impact basin. Where the dark-toned cap-rock is eroded, a banded rock unit rich in olivine and LCP is exposed. Outcrops present various degrees of alteration without any stratigraphic coherence and show signatures of Mg to Fe/Mg smectites, serpentine, talc, chlorite, prehnite and locally Mg-carbonates (most probably magnesite), kaolinite and a mixture of silica-zeolite or silica-polyhydrated sulfate. An investigation of the craters around Nili Fossae reveals a further alteration phase of crustal outcrops [Ehlmann et al., 2009], for example, chlorites and prehnite are the most reported phases. In a 50 km impact crater west of Nili Fossae, a micaceous phase such as illite or muscovite is also detected. Over topographic ridges within Antoniadi basin and in craters around Antoniadi basin, zeolite (analcime) is detected. The widespread presence of Fe/Mg smectite is interpreted as an evidence of water-rock interaction at regional scale during early Mars. The alteration to Mg-carbonate and kaolinite in Nili Fossae postdates the Isidis impact [Ehlmann et al., 2009] and is interpreted to be a result of post-impact hydrothermal processes. The authors note that a controlling factor for production of Mg-carbonate or kaolinite appears to be the nature of the protolith. The kaolinite could result from a leaching of phyllosilicates removing the heaviest ions (Mg, Fe and Ca) or it could result from hydrothermalism implying fluids such as for Mg-carbonates. These alteration processes may exist both at the surface and in the subsurface. The hydrothermal process scenario is supported by the presence of serpentine [Ehlmann et al., 2009 and reference therein]. The authors interpret the chlorite and prehnite detected in both central peaks and ejecta blankets in the Isidis region as evidence of subsurface alteration [Ehlmann et al., 2009]. Analcime and hydrated silica also detected in the Isidis region can be formed during weathering reactions or from hydrothermal activity. The distinctive mineral associations can be caused by variations in the thermodynamics of the hydrothermal process.

[Brown et al., 2010] propose a large period of hydrothermalism and a mixing of Mg-carbonates with Ca and or Fe-carbonates to explain particular features in some carbonate spectra. The chloritization and the carbonation in the Nili Fossae region are investigated by Viviano et al., 2013. This study supports the hypothesis of Brown et al. [2010] of a hydrothermal period lasting from the Noachian to the Hesperian. During the Noachian, the crust is altered in Fe/Mg smectite and the olivine-rich unit is chloritized. The formation of Isidis by an impact process would be the heat source for the subsequent chloritization and the serpentinization. The carbonation of serpentine and the formation of talc would then follow. The source of the CO_2 for the carbonates could be a buried layer of H_2O-CO_2 ice or a CO_2-rich atmosphere [Changela and Bridges, 2010]. During the early Hesperian, Syrtis Major volcano would provide the heat source for buried diagenesis. Both scenarios (from Ehlmann et al., 2009b and Brown et al., 2010) are consistent with a period of serpentinization followed by a period of carbonation of the Noachian crust.

Besides chasma walls, the deep crust is also visible at the surface due to impact crater exhumation. Spectral investigations of craters by several authors show evidences of alteration minerals, including carbonates and phyllosilicates. The craters investigated by Ehlmann et al., [2010] exhibit spectra similar to Fe/Mg smectite, chlorite and probably serpentine. The putative serpentine is present on central peaks, crater walls and ejecta blankets, suggesting that the mineral pre-dates the excavation. Wray et al. [2011] report detections of Fe/Ca-carbonates in and around Huygens crater while Michalski and Niles, [2010] also find Fe/Ca-carbonates associated with various phyllosilicates (saponite, vermiculite, chlorite, prehnite-pumpellyite and kaolinite) in the central peak of Leighton crater. The most likely scenario for these alterations phases is hydrothermal processes predating the impact.

Studies of the craters in Tyrrhena Terra by Fraeman et al., [2009], Carter et al. [2013] and Loizeau et al. [2012] reveal the presence of vermiculite, Fe/Mg smectite, chlorite and locally prehnite, zeolite, opaline and hydrated silica. These mineralogical associations, when present in the central peak of the impact may be explained by impact-induced hydrothermal processes (as shown by Marzo et al. [2010]) or subsurface hydrothermalism. The timing of the alteration process is still an ongoing issue.

Fe/Mg smectite is the most dominant alteration phase observed on the surface of Mars, but we expect the serpentinization and the carbonation to be more ubiquitous [Quesnel et al., 2009; Chassefière et al., 2013; Niles et al., 2012] as the early crust of Mars is ultramafic (high Fe,Mg/Si ratio) [Skok et al., 2012] and as the early atmosphere may have been more dense in CO_2 than today [Pollack et al., 1987].

We perform an analysis of the crustal outcrops imaged by CRISM in a key region of Mars where: 1) the dust coverage is low, 2) the crustal outcrops are largely imaged by CRISM, 3) mafic minerals have been detected in abundance (i.e.: Ody et al., 2012) and 4) volcanoes or impact related thermal events may have occurred. This region is bounded to the south and north by the Hellas and Isidis Basins and by Hesperian lavas to the east (136°E) and Syrtis to the west (57°E). We present the data processing method then the mineral detections and their distribution. We discuss our results in terms of mineralogical associations as well as geographic distribution, outcrop exposure age and crustal cross-section. Our results inform on the water-rock interaction that transpired in the crust in this region of Mars.

2.1.4. Geological setting and crustal outcrops between Hellas and Isidis Basins

Figure 1 illustrates the studied area, which lies from latitude -2° N to -30° N and from longitude 57°E to 136°E between the Isidis and Hellas impact basins. The studied area is bordered by two volcanic regions: Syrtis Major Planum, dated from late Noachian to early Hesperian, and Hesperian Planum (3.7 to 2.2 Gy) [Tanaka et al., 2013]. The region between the Hellas (4.0-4.15 Gy) and Isidis (3.8–3.9 Gy) impact basins corresponds to units ranging from Noachian to Hesperian ages and so represents a large area exposing the oldest terrains of Mars [Tanaka et al., 2013]. The crust has a thickness ranging between 40 and 70 km [Neumann et al., 2004].

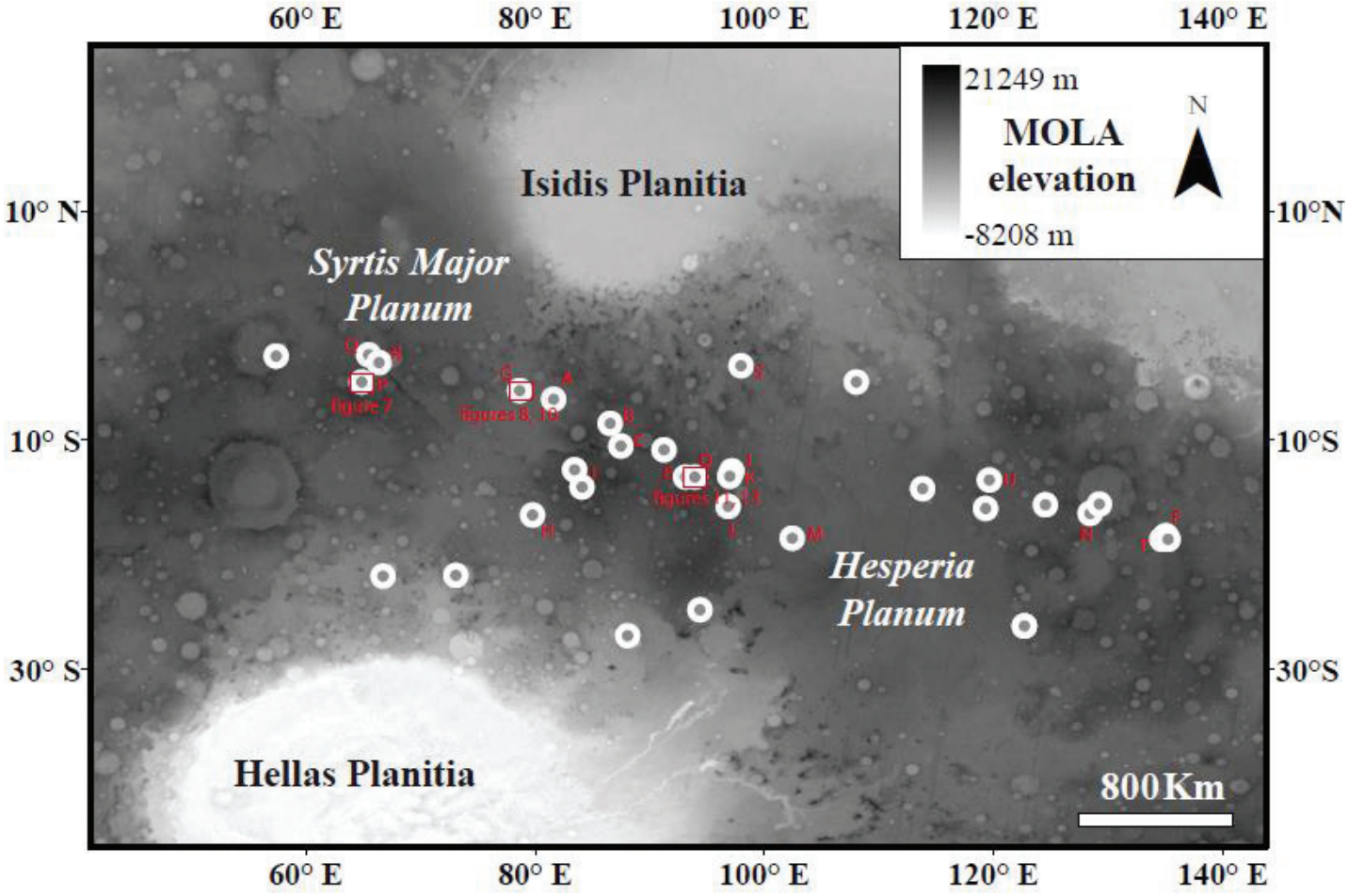


Figure 1 : Regional context. MOLA topography is shown with major physiographic provinces labeled and the locations of analyzed craters indicated in white. The locations of figures 7, 8, 10, 11 and 13 are also shown.

Investigated by OMEGA, TES (Thermal Emission Spectrometer) and THEMIS (Thermal Emission Imaging System), the surface of the studied region presents an olivine-rich layer [Ody, et al., 2013; Poulet et al., 2007; Rogers and Fergason, 2011; Rogers, 2011]. In terms of alteration products, studies report detections of phyllosilicates [Carter et al., 2013; Fraeman, 2009; Loizeau et al., 2012] in impact craters using CRISM data. Carbonates have been detected at the northern border of our investigation area in Libya Montes [Bishop et al., 2013;

Ehlmann et al., 2008], in Leighton crater [Michalski and Niles, 2010] and around Huygens crater [Wray et al., 2011]. Glotch and Rogers [2013] report detections of lime (CaO), periclase (MgO), portlandite ($Ca(OH)_2$), and brucite (MgO) near Syrtis Major. The authors propose an interaction between carbonates and lava flow to explain their detections. It suggests carbonation followed by a volcanic activity.

Unfortunately, unlike Nili Fossae or Valles Marineris, there is no vertical transect allowing the investigation of crustal stratigraphy in Tyrrhena Terra. Therefore, we focus our study on impact craters which are used as a natural drill to look at a deeper and/or older crust. Over the studied area, about 200 impact craters have been targeted by CRISM. We exclude from this study the crater affected by significant sediment filling, lava filling, liquid flow, formation of large impact basins and significant erosion. Table 1 presents the impact craters with alteration signatures that we analyzed in this study. The diameters of the studied craters range from 6 to 80 km allowing us to assess a wide range of sampling depth.

Craters	Diameter (km)	Age (Gy)	Name CRISM	Longitude	Latitude (°N)	Mineral detection					Outcrop location				Figures
						Al-phyllosilicate	Fe/Mg-Smectite	Chlorite	Serpentine	Carbonates	Ejecta blanket	Walls	Floor	Central peak	
A	15	0.5	hrl0000d721	81.62646	-6.40275	Wall only					-	X		X	
B	14	3	frt000146fb	86.643365	-8.53422						-	X		-	
C	15	?	frt00017999	87.525055	-10.512165						-	X		X	
D	22	1	hrl00013f70	93.72993	-13.43089						X	X		X	Figure 11 and 12
			hrl00017e2f	93.703605	-13.257595						X	X		X	Figure 11 and 12
			hrl000119c7	93.8756	-13.223075						X	X		X	Figure 11 and 12
			frt0018b2e	93.851215	-13.35283						-	-		X	Figure 11 and 12
E	19	3.5	frt000136bc	93.573635	-13.43943						-	-		X	
			frt000173e0	93.549925	-13.25963						-	-		X	
			frt0000b3a5	93.358095	-13.16135						X	-		-	
F	10	?	hrl00009963	134.9758	-18.673915						X	X	-	-	
			hrl0000837d	135.04394	-18.62903						X	X		X	
			hrl00005271	134.887805	-18.807895						X	-	-	-	
G	35	1	hrl000067b5	78.687455	-5.623815						-	X		X	Figures 8, 9 and 10
H	22	2	frt0000527c	79.85553	-16.483215						-	X		X	
I	26	3(±1)	frt0000b5ab	83.5305	-12.573785						-	-		X	
J	15	2(±1)	frt0001811b	97.15134	-12.69941						X	X		X	
K	10	2(±1)	frt000147e9	97.038445	-13.006485						X	X		X	
L	39	2(±1)	hrl000082e8	96.86784	-15.75432						-	-		X	
M	23	?	frt00008f60	102.441015	-18.48024						-	-		X	
N	56	3.75	frt00009cf8	128.400275	-16.388045						-	-		X	
P	29	1	frt0000862b	64.98485	-4.94435						-	-		X	Figures 6 and 7
Q	31	?	frt00009a4d	65.486055	-2.593485						X	X		X	
R	40	2.25(±1.25)	frt00005d41	66.380605	-3.240655						X				
S	60	3	frt00017eaa	97.96251	-3.53766						X	X		X	

T	6	?	hrl0000acca	135.16079	-18.89424						X	X			
U	45	2(±1)	frt00003e92	119.64	-13.52892						-	-		X	

Table 1 : Summary of CRISM Images and Mineral Detection. Data base of CRISM cubes where hydrated minerals are detected. The "?" in the age column corresponds to the crater where no age could be determined. The presence of the mineral is signified by a green box. Light green is for possible detection. The last four columns are for the different parts of the crater. The "X" is present when a detection is made, the "–" indicates that this part was not visible on the CRISM image, and when no detection is made, there is a blank.

2.1.5. Data set

Imagery

We use both CTX (Context Camera; Malin et al. 2007) and High Resolution Imaging Science Experiment (HiRISE; McEwen et al., 2007) images to examine the geological context of the CRISM detections. CTX images allow us to visualize the general geological context at 6 m/pixel and HiRISE images allow us to assess local details at 25 cm/pixel. HiRISE acquires an image with two visible channels (red: 0.57–0.83 μm and blue-green: 0.4 to 0.58 μm) and with one infrared channel (near-infrared: 0.79 to 1.1 μm). Near-infrared, red and blue-green are respectively displayed in red, green and blue in the HiRISE IRB color products we use in this study. CTX images are calibrated and processed using ISIS 3 and both HiRISE and CTX images are integrated into GIS software for combination with CRISM results.

Spectro-imagery

CRISM is the hyperspectral imager onboard MRO that measures the reflectance in the visible (V) and near-infrared (NIR) wavelengths [Murchie et al., 2007b]. We focus our study on the targeted CRISM images. These images have a maximum spatial resolution of approximately 18 meters/pixel (full resolution targeted, FRT) and a minimum spatial resolution of approximately 36 meters/pixel (half-resolution long targeted, HRL) with a 10–12 km wide swath [Murchie et al., 2007b]. We use only the near-infrared domain as the overtones of the fundamental vibrational absorptions of alteration phases lie in this wavelength range (see the next section). In the near-infrared domain CRISM acquires 438 channels with a width of 0.00655μm between 1.002 μm and 3.920 μm. CRISM data used in the present paper are all in level 3 of calibration (TRR3).

2.1.6. Methods

Estimation of the pre-impact elevation

Impact craters are natural drills of planetary crust. We use the results from crater dynamics [Melosh, 1989] that assess the pre-impact depth of the material observed in the ejectas, in the crater walls or in the central rebound. Our objective is to draw, for each impact, the pre-impact local geological cross-section.

For detections on the ejecta blanket, we use the expressions (1 and 2), where *PEe* is the pre-impact elevation of the material of the ejecta blanket. *CEe* is the current elevation of the material of the ejectas (taken from the Mars Orbital Laser Altimeter data on the outcrop studied) and De is the pre-impact depth of ejected material expressed as a function of D_t the transient crater diameter.

$$D_e = 0.1 \times D_t \quad (1)$$

$$PE_e = CE_e - D_e \quad (2)$$

For the detections on the central peak, we use the empirical relationship between the maximum stratigraphic uplift (MSU, Equation 3) and the crater diameter (D) established from terrestrial examples but commonly used in planetary sciences [Grieve and Pilkington, 1996; Cintalai and Grieve, 1998; Michalski and Niles, 2010; Quantin et al., 2012].

$$MSU = 0.086 \times D^{1.03} \qquad (3)$$

But we have to keep in mind that those values assess the maximum stratigraphic uplift and, considering the maximum depth of excavation as the minimum uplift (i.e., Croft, 1985), the minimum uplift would be 2.5 times less than the MSU [O'Keefe and Ahrens, 1999].

In conclusion, we have large uncertainties about the absolute values of the pre-impact depth of the rocks analyzed in impact craters. However, as we used the same method for each observation, the results are robust to compare pre-impact elevations from one crater to another.

Age determination of the investigated craters

To estimate the age of the craters, we perform counts of craters superimposed on the studied impact craters. Our crater counts are done on the floor of the impact craters. The crater size distributions superimposed on the studied craters are presented in Figure 2. We use the age model and the crater size frequency distribution of Hartmann [2005]. As resurfacing events may have occurred on the floors of the craters after their formation, these assessments give us minimum ages of the studied craters [Hartmann et al., 2010]. We do not perform crater counts on the ejecta because of the possibility of a non-complete resurfacing by the ejecta blanket and also because of possible self-secondary craters [Hartmann et al., 2010]. Even if the age of the studied impact crater exhuming altered rocks may be underestimated by this method, at least the comparison of the age from one crater to another is robust.

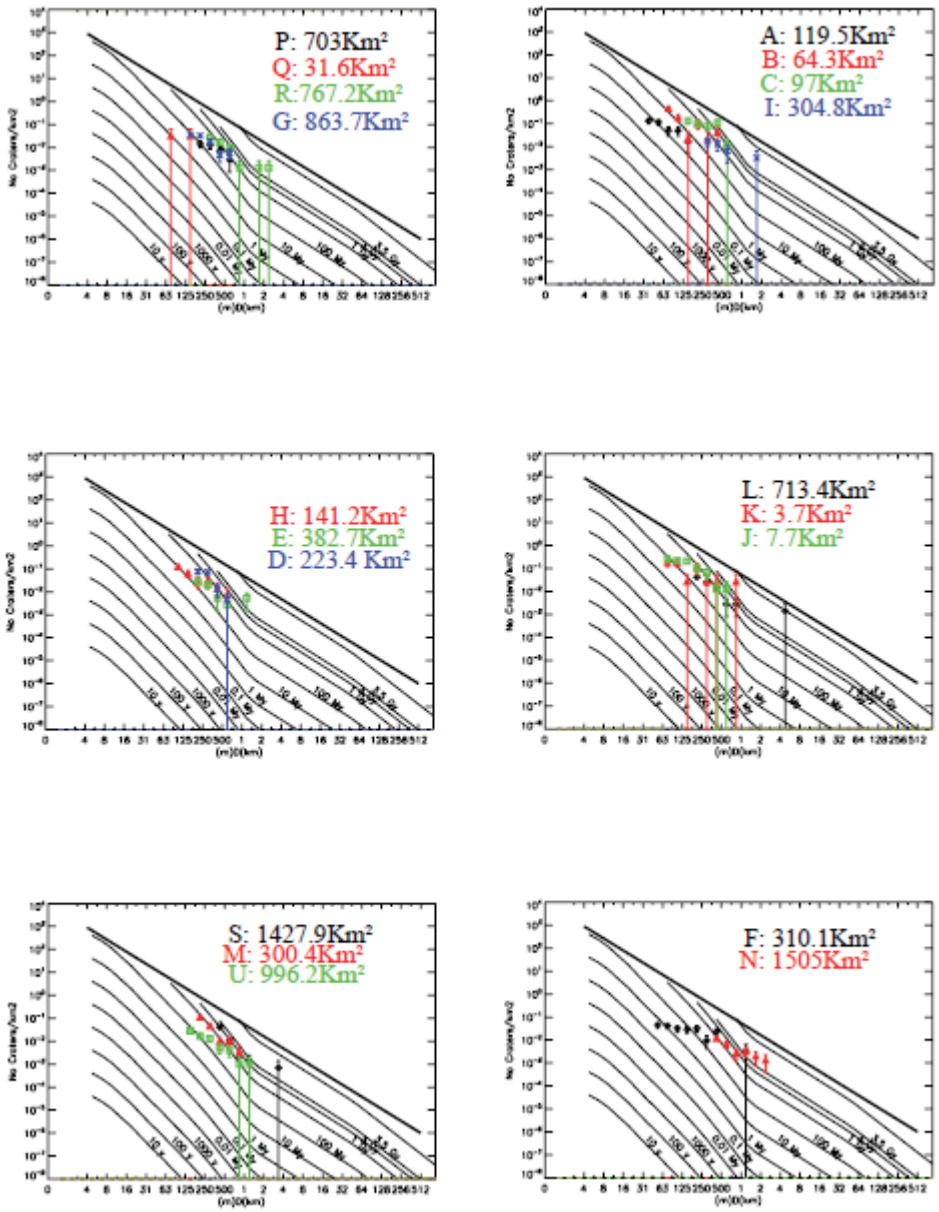


Figure 2 : Hartmann diagrams representing crater density for crater class diameter. The letters correspond to the craters of our database (Table 1).

CRISM data processing

(i) *CRISM Analysis Toolkit*

We first use the CRISM Analysis Toolkit (CAT) to preprocess the CRISM data (version 7.2.1). CAT is a free software release by the CRISM Team. The CAT suite first applies a photometric correction [Murchie et al., 2007b]. Then, the suite allows the retrieval of the contribution of the Martian atmosphere using a ratio with a CRISM scene of Olympus Mons [Langevin et al., 2005; McGuire et al., 2009]. CAT also includes filtering tools (CIRRUS) that first remove any outlying values along the spectral dimension. Then, it replaces the value by the median of neighbor values [Parente, 2008]. The filtering tool also removes the spatial stripe and replaces it by the median of neighbor values in the spatial dimension. However, even after running the CAT processing suite, imperfections remain. Two nearby spikes could

not be removed; an artifact due to a filter boundary is present near 1.6 μm; the atmospheric contribution is often visible near 2.0 μm and can mask the absorptions near 1.9 μm of hydrated minerals or the absorption near 2.1 μm used to discriminate serpentine from other phyllosilicates (see the next section). For these reasons, we also use a ratioing method [Murchie et al., 2007b] and spectral filtering tools.

(ii) *Spectral filtering*

We apply a combination of filters to maximize their ability to smooth the signal and to isolate and replace outliers. We apply the following spectral filtering pipeline:

(1) The sharpening-median filter: first, the sharpening step detects outlying values by comparison between the reflectance at spectral channel *n* and the nearby values included between *n-5* and *n+5*. The values are sorted in ascending order in a matrix T. Two fences are defined for the lower (LwL) and upper (UpL) limit as follows:

$$LwL = LwQ - 1.5 \times (InQ) \quad (4)$$

$$UpL = UpQ + 1.5 \times (InQ) \quad (5)$$

where LwQ, InQ and UpQ are respectively the lower quartile, the inner quartile and the upper quartile. The second step interpolates the reflectance to replace outlying values using a median on a window of 5 values (*n-2* to *n+2*).

(2) A mobile median is applied to smooth the data on a window of 5 values.

(3) Finally, a mobile average (*n*=5) is applied.

(iii) *Ratioing method*

Usually, to highlight narrow band absorptions typical of hydrated minerals, ratios are made between the interest area and a spectrally neutral area [Poulet et al., 2005; Murchie et al., 2007b; Ehlmann et al., 2008]. Ratioing methods have the advantage of removing the remaining observation-dependent noise. Other automatic methods are also used, such as ratioing by the median spectrum of the detector column [Carter et al., 2012; Thollot et al., 2012], which is relevant to remove the column-dependent noise. In the present paper, we systematically divide each pixel by the median spectrum of the same detector column as in Thollot et al., [2012]. This is the case for the spectra presented in Figures 6 and 10. In some cases (in Figures 6, 8 and 10), we apply the manual ratio by selecting a neutral spectrum.

(iv) *Spectral mapping*

To map spectral features (absorption bands) that are characteristic of minerals, we compute spectral criteria which correspond to the comparison of the reflectance values at different wavelengths [Pelkey et al., 2007; Viviano-Beck et al., 2014]. In this study, we built and use the criteria shown in Table 2. These criteria serve to identify the absorptions and general shape of spectra of iron- to magnesium-rich phyllosilicates and carbonates.

Name of the spectral criteria	Spectral criteria expression	Description of the spectral criteria
BD210	$1-\left\{\frac{[R(2.0864)+R(2.1128)]}{[R(2.1459)*2]}\right\}$	Mg phyllosilicates and carbonates
DB220	$1-\left\{\frac{[R(2.1987)]}{[R(2.1260)*0.4+R(2.2252)*0.6]}\right\}$	Al-phyllosilicates
S2245	$1-\left\{\frac{[R(2.2517)+R(2.2384)]}{[R(2.2649)+R(2.2120)]}\right\}$	Shoulder near 2.25 µm. AlOH in Fe/Mg-phyllosilicates
BD230	$1-\left\{\frac{[R(2.3045)+R(2.3508)]}{[R(2.2252)+R(2.4104)]}\right\}$	Phyllosilicates and carbonates
BD231	$1-\left\{\frac{[2*R(2.3112)]}{[R(2.2186)+R(2.3310)]}\right\}$	Fe/Mg to Fe phyllosilicates and Mg to Fe/Mg carbonates
BD232	$1-\left\{\frac{[2*R(2.3244)]}{[R(2.2980)+R(2.3575)]}\right\}$	Mg phyllosilicates and Fe/Mg to Fe and Ca carbonates
BDCb	$1-\left\{\frac{[MED]}{[R(3.6034)]}\right\}$ MED=Median$[R(3.8033); R(3.81); R(3.8167); R(3.83); R(3.8367); R(3.8433); R(3.85)]$	Drop near 3.8 µm. carbonates
BD250	$1-\left\{\frac{[MED1]}{[MED2*0.5+MED3*0.5]}\right\}$ MED1=Median$[R(2.4965); R(2.5031); R(2.5097); R(2.5163); R(2.5229); R(2.5295); R(2.5361); R(2.5427); R(2.5493)]$ MED2=Median$[R(2.3839); R(2.3905); R(2.3972); R(2.4038); R(2.4104); R(2.4170); R(2.4236); R(2.4303); R(2.4369); R(2.4435); R(2.4501); R(2.4567); R(2.4634); R(2.47); R(2.4766); R(2.4832)]$ MED3=Median$[R(2.5625); R(2.5691); R(2.5757); R(2.5823); R(2.5889); R(2.5955)]$	Phyllosilicates and carbonates

Table 2 : Spectral criteria used in this study. The third column describes the minerals generally highlighted by the corresponding criterion.

R(X) corresponds to the ratioed reflectance at wavelength X.

Identification of phyllosilicates and carbonates with the 2.0 to 2.6 μm spectral domain, a synthesis

In the 2.0 to 2.6 μm spectral domain, phyllosilicates and carbonates have absorptions due to overtones of OH^- and CO_3^{-2}. Figure 3 summarizes the principal absorptions of phyllosilicates and carbonates. The phyllosilicates absorptions near 2.3 μm are due to metal-OH bonds. In the case of Al-OH, the absorption is centered at 2.2 μm; in the case of Fe-OH, 2.29 μm; 2.3–2.36 μm to Mg-OH and 2.24–2.26 to AlFe-OH and AlMg-OH [Clark et al., 1990 and references inside]. The identification of the type of phyllosilicates in the CRISM spectrum is accomplished using by the identification of a combination of characteristic absorptions [King and Clark, 1989]. In this way, serpentine is spectrally identified by the combination of 1.4, 2.12, 2.32 and 2.51μm absorptions [King and Clark, 1989]. The discrimination between each species of serpentine is too challenging with the spectral resolution of CRISM (0.00655μm). In the 2.0–2.6 μm spectral domain, serpentine has three absorptions. Two are weak: one between 2.09 μm and 2.15 μm is centered at 2.12 μm due to the Mg-OH stretching and bending mode. Its depth depends on the type of serpentine and on grain size [King and Clark, 1989]. The other one near 2.51 μm is also due to the Mg-OH stretching and bending mode. Its width and depth depend on the type of serpentine. The main absorption is between 2.32 μm and 2.34 μm due to a combination of the OH stretch mode with the Mg-OH bending mode [Hunt, 1977]. The maximum of reflectance after the 2.32 μm absorption is around 2.365 μm. The 2.1 μm feature can sometimes be missing in the case of a low grain size or a low serpentinization [King and Clark, 1989; Van Der Meer, 1995].

For the chlorite group, absorptions in the 2.0–2.6 μm spectral domain are partly due to the presence of Fe-OH and/or Mg-OH, so that the Fe/Mg ratio plays an important role in the shape of the spectra of chlorite. Absorptions of three chlorites are presented here: Mg chlorite, Fe/Mg chlorite and Fe chlorite. A high Fe/Mg ratio leads to the development of a strong absorption near 1.1 μm that can be used to estimate the Fe/Mg ratio, assuming that the spectra are not a mixture of chlorite with another iron-rich mineral. For all chlorites, the maximum of reflectance after the ~2.3 μm absorption is around 2.41 μm. There is a strong and complex absorption near 2.3 μm, centered between 2.325 μm and 2.345 μm with a shoulder at 2.245 μm due to aluminum substitutions (AlX-OH; X=Fe or Mg); there are also two weak absorptions between 2.1–2.12 μm and near 2.47 μm [King and Clark, 1989; Bishop et al., 2008]. For an Fe/Mg-chlorite (prochlorite), the absorption near 2.3 μm is more complex, with a weak absorption at 2.3 μm that is supplementary to the strong one at 2.33 μm due to iron content. The absorption near 2.1 μm is weaker. The shoulder at 2.25 μm is still present and the weak absorption near 2.5 μm is centered at 2.49 μm. For the Fe endmember (chamosite-thuringite) the absorption near 2.1 μm is very weak or absent; the strong absorption near 2.3μm is centered at 2.345–2.36 μm, while there is still a shoulder at 2.25–2.26 μm and a weak absorption near 2.47–2.51 μm [King and Clark, 1989].

Smectites have two strong V-shape absorptions. The first at 1.39–1.40 μm is due to structural OH and the second at 1.9 μm is due to the H_2O (interlayer water) stretching and bending mode. There is also another absorption in the 2.0–2.6 μm spectral domain due to the Al,Fe,Mg-OH bending and stretching mode [Bishop et al., 1994; Clark et al., 1990a]. Mg-smectites (saponite) have a V-shape absorption at 2.3 μm and a weaker one at 2.39 μm due to

the Mg-OH stretching and bending mode. Al-smectites (montmorillonite) have a strong V-shape absorption near 2.21 µm due to structural Al-OH bending and stretching [King and Clark, 1989; Bishop et al., 2008]. The AlFe-OH and Fe_2-OH combination bands in Fe-smectites (nontronite) spectra are observed at 2.29 µm. As recently shown by [Michalski et al., 2014] the mixing of Fe-endmember and Mg-endmember leads to a shift in the absorption near 2.3 between 2.27 and 2.32 µm depending on the Mg/(Fe+Mg) ratio.

Carbonates have a 2.3–2.5 µm combination of absorptions due to C-O stretching and bending fundamental vibrations [Gaffey, 1987]. Positions of absorptions of the carbonate in the 2.3–2.5 µm domain depend on their composition. Differences are primarily due to the mass of the major cation. Mg-carbonates have a combination of centers of absorption at 2.30 and 2.50 µm, Fe-carbonates at 2.33 and 2.53 µm and Ca endmember at 2.34 and 2.54 µm [Gaffey, 1987; Hunt and Salisbury, 1970]. When weathered, a shift of the 2.5 µm absorption may appear. Furthermore, the presence of water in inclusion leads to a deeper 1.9 µm absorption [Gaffey, 1984]. The absorption near 1 µm can be due to a mixing with olivine, a high Fe/Mg ratio in the rock sample, or the presence of Mn in carbonates, for example [Gaffey, 1984]. The drop after 2.2 µm is characteristic of weathered carbonates or ferrous carbonates, for example [Gaffey, 1984]. The presence of water in carbonates leads to a deep absorption near 2.7 µm that influences the continuum of the spectrum [Gaffey, 1984].

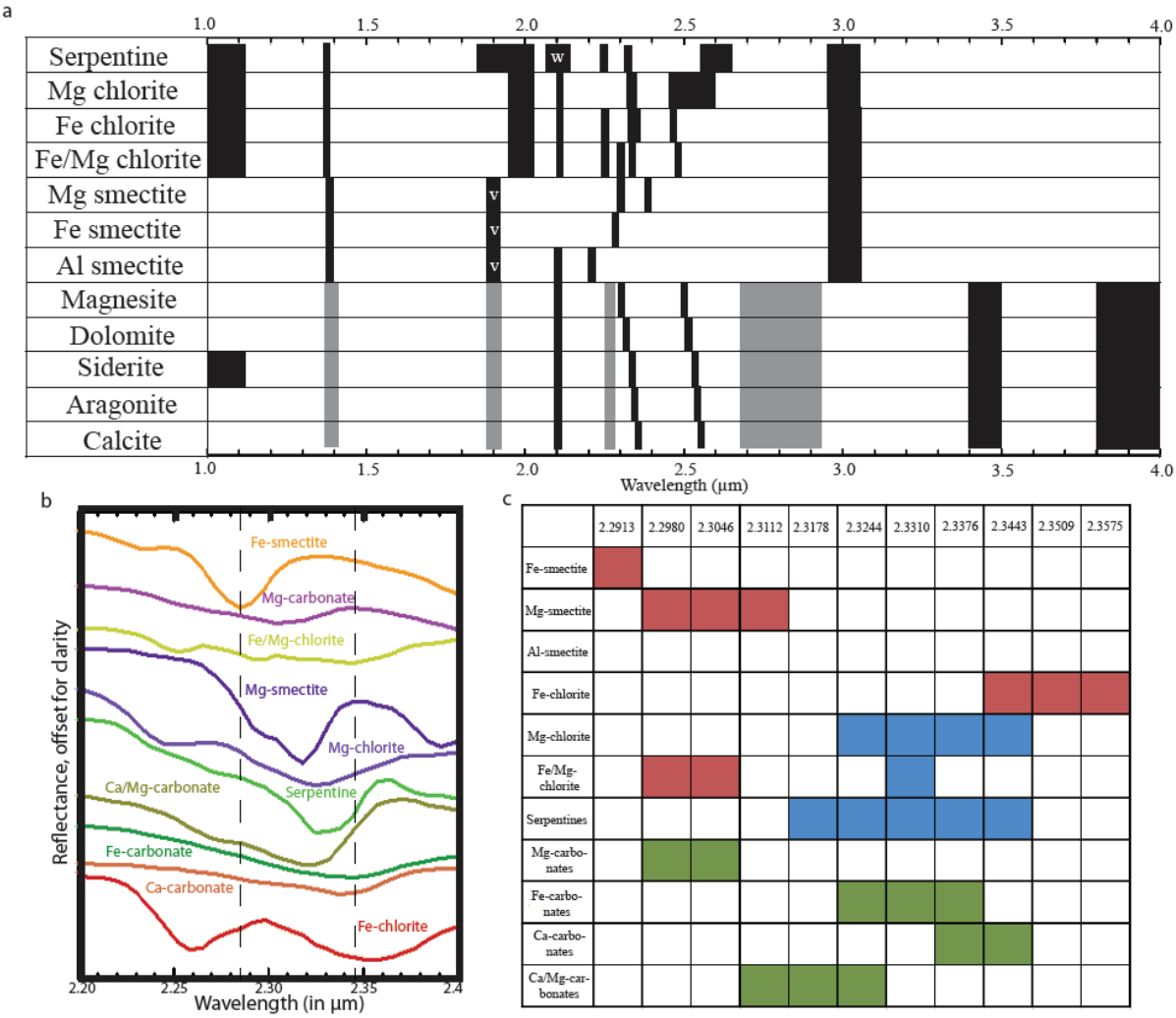


Figure 3 : a: Summary of diagnostic features from 1 µm to 4 µm for the minerals described in 4.d. The black squares show the presence of a characteristic absorption. The gray squares are for additive absorptions for weathered carbonates. Letters "w" and "v" are for the shape of the absorptions. b: Laboratory spectra of interest plotted in reflectance space between 2.2 µm and 2.4 µm. The Fe-chlorite is a thuringite (USGS library: Thuringite SMR-15); the Ca-carbonate is a calcite (RELAB: Calcite KACB09A); the Fe-carbonate is siderite (RELAB: Siderite KACB08A), multiplied by 8 to make the absorption visible; the Ca/Mg-carbonate is a dolomite (RELAB: Dolomite F1CC05B); the serpentine is a lizardite (RELAB: Serpentine C2CR01); the Mg-chlorite is a clinochlore (USGS library: Clinochlore NMNH83369); the Mg-smectite is a saponite (RELAB: Saponite LASA51); the Fe/Mg-chlorite is a prochlorite (USGS library: Prochlorite SMR-14); the Mg-carbonate is a hydromagnesite (RELAB: Hydromagnesite KACB28A), multiplied by 4 to make the absorption visible; the Fe-smectite is a nontronite (RELAB: Nontronite NBJB26). The dashed lines are at 2.285 and 2.345 µm. c: Minerals of interest and their characteristic absorptions near 2.3 µm. The spectral resolution is that of the CRISM instrument. Each colorized square emphasizes the possible center of absorption for the different minerals. The colors are a function of the type of absorption: in red Fe-OH, in blue Mg-OH and in green X-CO_3^{2-}.

Level of confidence of the detections

(i) *Carbonates*

Paired absorptions near 2.30–2.32 µm and near 2.5–2.52 µm are observed for carbonates but their distinctive absorptions from phyllosilicates lie in the 3–4 µm range that is investigated by CRISM up to 3.9 µm. In this spectral domain, carbonates have two diagnostic features centered at 3.45 and 3.85 µm. To date, combined absorptions at 3.45 µm and 3.85 µm have been reported three times (by Bishop et al., 2013; Ehlmann et al., 2008; Michalski and Niles, 2010). Several reasons may challenge the observation of these spectral features: (1) the presence of hydrous phase or hydration of carbonates can subdue the 3.4–3.9 µm region [Hunt and Salisbury, 1970]; (2) the contribution of the thermal emission of the surface can reduce the absorption features in the 3.4–3.9 µm region and (3) an instrument effect [Ehlmann et al., 2008].

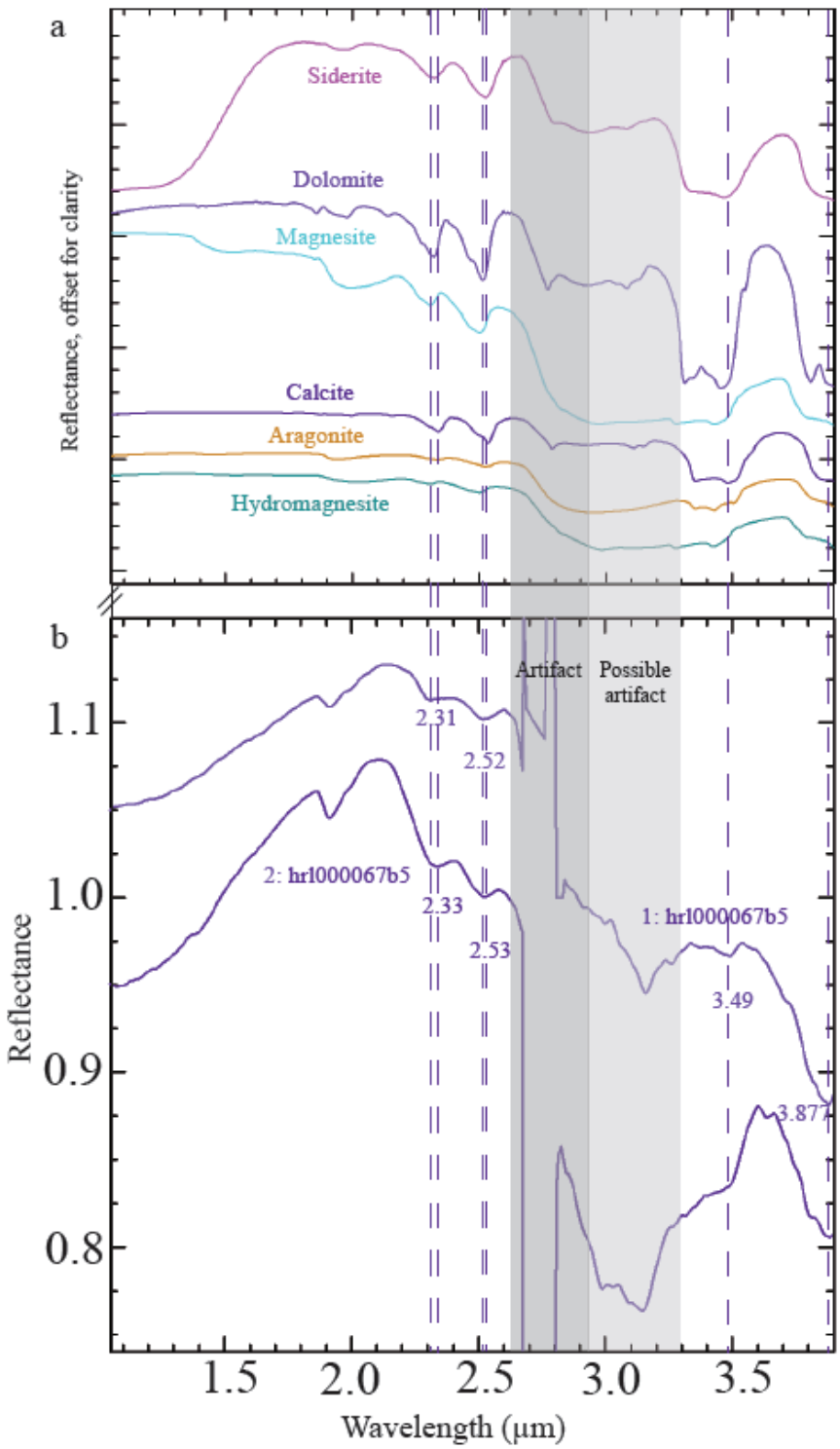


Figure 4 : a: Spectra from RELAB (Siderite NAGR03; Dolomite F1CC05B; Magnesite LACB06A; Calcite BKR1JB549; Aragonite KACB02A; Hydromagnesite LACB28A). b: Spectra from the CRISM cube hrl000067b5. The coordinates are indicated in Table 3. The dotted lines are at 2.31 µm, 2.33 µm, 2.52 µm, 2.53 µm. 3.49 µm and 3.87 µm. A gray area indicates a possible artifact in the CRISM data.

Figure	Name of the CRISM cube	Number of the spectrum in the figure	Coordinates not mapped for numerator	Coordinates not mapped for denominator	Interpretation
4	hrl000067b5	1	x: 46; y:247 [5x5 AVG]	x: 46; y:157 [5x5 AVG]	Carbonates + hydrated phase?
4	hrl000067b5	2	x: 58; y:245 [5x5 AVG]	x: 58; y:351 [5x5 AVG]	Carbonates + hydrated phase?
5	hrl00017e2f	1	x: 121; y:432	Median by column (y: 432)	Possible serpentine
5	frt00018b2e	2	x: 348; y:347 [3x3 AVG]	Median by column (y: 347)	Possible serpentine
5	hrl000119c7	3	x: 172; y:532 [3x3 AVG]	Median by column (y: 532)	Chlorite-serpentine mixing?
6	frt000862b	1	x: 387; y:284 [5x5 AVG]	Median by column (y: 284)	Smectite?
6	frt000862b	2	x: 280; y:191 [5x5 AVG]	Median by column (y: 191)	Chlorite?
6	frt000862b	3	x: 354; y:262 [5x5 AVG]	x: 354; y:77 [5x5 AVG]	Carbonates + hydrated phase?
9	hrl000067b5	1	x: 173; y: 147 [3x3 AVG]	Median by column (y: 173)	Chlorite?
9	hrl000067b5	2	x: 70; y: 211 [30x30 AVG]	x: 70; y: 350 [30x30 AVG]	Carbonates?
12	hrl00013f70	1	x: 269; y: 519 [3x3 AVG]	Median by column (y: 519)	Smectite?
12	frt00018b2e	2	x: 169; y: 419 [3x3 AVG]	Median by column (y: 419)	Chlorite?
12	hrl000119c7	3	x: 172; y: 532 [3x3 AVG]	Median by column (y: 532)	Chlorite-serpentine mixing?
12	hrl00017e2f	4	x: 289; y: 118 [10x10 AVG]	x: 289; y: 281 [10x10 AVG]	Possible carbonates?

Table 3 : Summary of the spectra shown in this study. The first column indicates the figure associated with the spectrum. The second column indicates the name of the CRISM observation. The third column indicates the number of the spectrum on the figure. The fourth column indicates the pixel coordinates of the numerator (not map projected). The fifth column indicates the pixel coordinates of the denominator (not map projected). The last column summarizes the proposed interpretation.

We establish two levels of confidence in our detections. As illustrated by Figure 4, the presence of carbonates is confirmed by the combination of the absorptions near 2.3 μm, 2.5 μm, 3.45 μm and 3.85 μm. In the case of the paired absorptions near 2.30–2.32 and near 2.5–2.52 μm, together with hydration evidence attested by the 1.9 μm band and a drop near 3.8 μm but without clear absorption near 3.4 μm, we consider that to be a possible detection of carbonate. Indeed, as mentioned before, the presence of a hydrous phase or hydration of carbonates is suspected thanks to the 1.9 μm band. This hydration may subdue the carbonate absorptions in the 3.4–3.9 μm range [Hunt and Salisbury, 1970].

(ii) *Serpentines*

We establish a classification of serpentine detections following the same approach. The presence of serpentine is certain in the case of detected features near 1.38 μm, 2.1 μm, 2.3 μm and 2.5 μm (see Figure 5). We consider a possible presence of serpentine in the case of the presence of 2.3 μm and 2.5 μm absorptions but with unclear features near 2.1 μm and no clear absorption near 1.38–1.39 μm. The end of the absorption near 2.3 μm should be near 2.36 μm, in contrast to that of chlorite where the end of the absorption is near 2.41 μm.

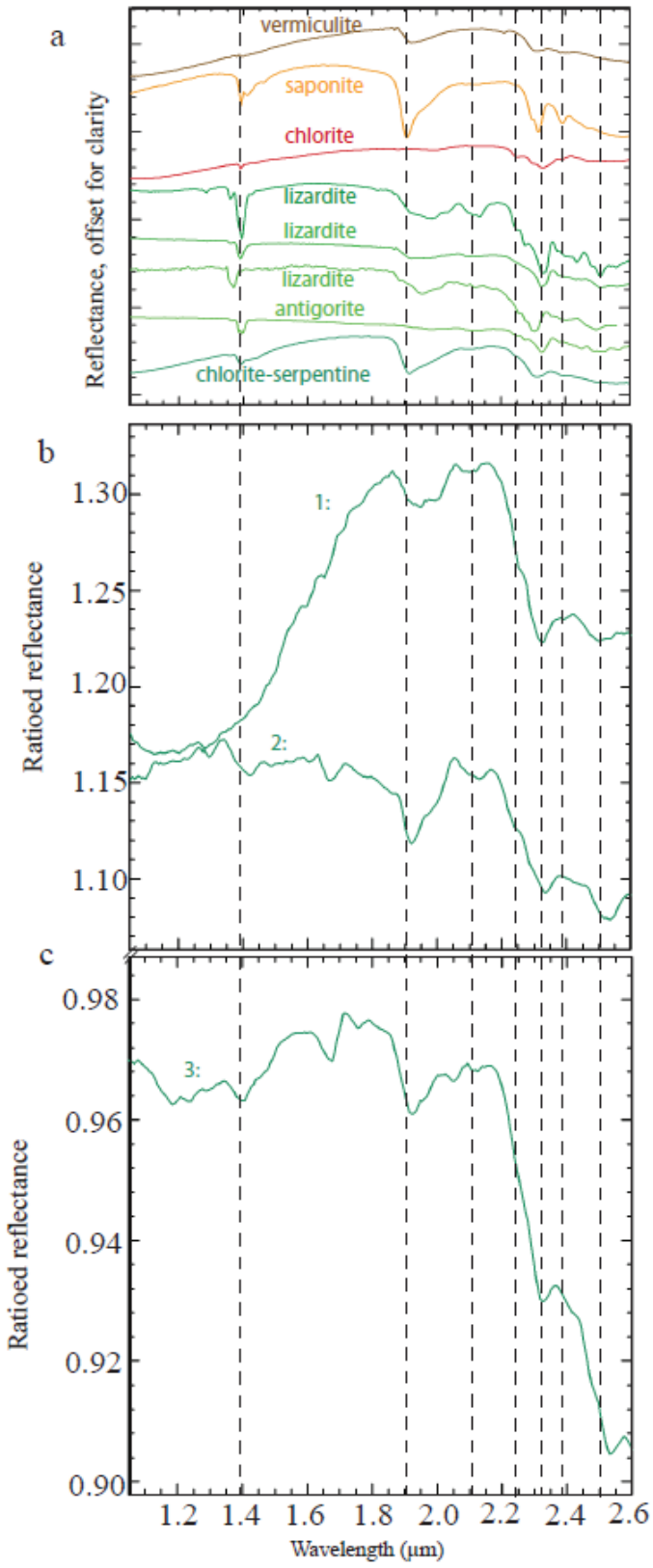


Figure 5 : a: Spectra from RELAB and USGS (Vermiculite LAVE01; Saponite LASA52; Chlorite LACL14; Serpentine LASR06; Serpentine LASR10; Lizardite NMNHR4687.d<30; Antigorite LAAT02; Chlorite_Serpentine BR93-22B). b: Spectra of possible serpentine from CRISM images (hrl00017e2f and frt00018b2e). c: Spectrum of possible serpentine from CRISM images (hrl000119c7). The coordinates are

indicated in Table 3. The dotted lines are at 1.39 μm, 1.92 μm, 2.11 μm, 2.245 μm, 2.325 μm, 2.385 μm and 2.515 μm.

2.1.7. Results

In this section we present the analysis results of a selection of impact craters that expose hydrated minerals and that are representative of detections throughout the study area. We then describe the morphologies of the outcrops as observed in CTX and HiRISE data. Finally, we present the detection map and tentative crustal alteration profile.

Mineralogical detections

Across the studied area, we detect the following alteration minerals exposed by impact craters: Fe/Mg smectite, Fe/Mg chlorite, possible serpentine and carbonates possibly hydrated or mixed with hydrated phases. We choose to present in detail three impact craters, located at the extreme west of the area, in the center and at the east of the studied area, before presenting the overall results.

The first impact crater at the extreme west has a diameter of 29 kilometers (crater P in Table 1). The crater is imaged by the CRISM cube frt0000862b (Figures 6 and 7). This crater exposes a central ring with a diameter of 5.6 kilometers (Figure 7). The alteration minerals lie on this central structure. Three different spectral endmembers of hydrated species are detected (Figure 6). The dominant spectral class corresponds to the red spectrum in Figure 6a. The red spectrum displays a strong absorption near 1 μm (Figure 6b). The spectrum exhibits two weak absorptions near 1.39 μm and near 1.9 μm. There is also a large absorption near 2.33 μm and a weak absorption near 2.47–2.53 μm. There is no clear absorption in the 3–4 μm range. The best candidate is chlorite probably mixed with an iron-rich material. The second dominant spectral class is displayed in purple in Figure 6d. It shows a strong absorption near 1.9 μm, and a combination of absorptions near 2.3 μm and near 2.5 μm. There is a possible absorption near 3.45 μm and a systematic strong absorption near 3.8 μm. Since no clear absorption can be identified near 3.45 μm, we suggest a possible mixture of carbonates with a hydrated phase to explain the absorption at 1.9 μm. A minor spectral class is featured in Figure 6 by the yellow spectrum. It exhibits two V-shape absorptions near 1.41 μm and near 1.92 μm, a strong absorption near 2.31 μm. a weak absorption near 2.395 μm and a possible weak absorption near 2.53 μm (close to the noise level). There is no clear absorption in the 3–4 μm range. The best candidate is an Fe/Mg smectite, possibly a saponite. Figure 7c displays a HiRISE close-up of the possible carbonate-bearing material in contact with the phyllosilicates-bearing material. The possible carbonate seem to be linked to bright rock fragments, while phyllosilicates-bearing material appears on more brownish material. The diversity of colors revealed by the HiRISE IRB data suggests the presence of different mineralogical species often spatially intermixed, as expected in a central peak of an impact crater. The central structure also reveals densely fractured outcrops of bedrock (Figure 7c) and possible megabreccia. Figures 7d and 7e show that at the CRISM scale, also, the mineralogical diversity is high. It suggests that the mineral identification made in this study represents the dominant spectral phase present in the CRISM pixels.

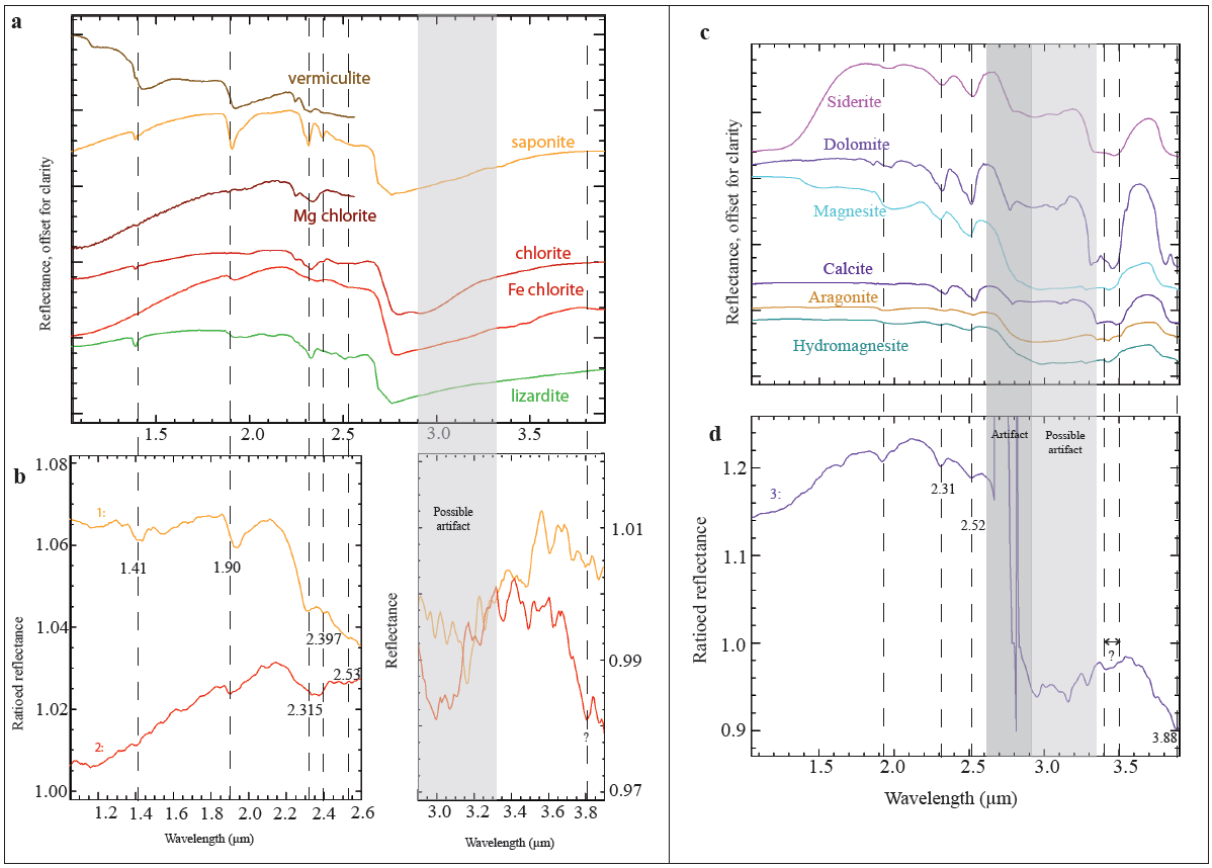


Figure 6 : a: Spectra from RELAB and USGS (Vermiculite VTx-1; Saponite LASA52; Clinochlore_Fe SC-CCa-1; Chlorite LACL14; Chamosite LACH16; Serpentine LASR06). b: Spectrum from the CRISM cube frt0000862b. The coordinates are indicated in Table 3. The dotted lines are at 1.41 µm, 1.9 µm; 2.315 µm, 2.397 µm, 2.53 µm and 3.8 µm. A gray area indicates a possible artifact in the CRISM data. c: Spectra from RELAB (Siderite NAGR03; Dolomite F1CC05B; Magnesite LACB06A; Calcite BKR1JB549; Aragonite KACB02A; Hydromagnesite LACB28A). d: Spectra from the CRISM cube frt0000862b. The coordinates are indicated in Table 3. The dotted lines are at 1.92 µm, 2.31 µm, 2.52 µm, 3.4 µm, 3.5 µm and 3.88 µm. The gray areas indicate an artifact and a possible artifact in the CRISM data.

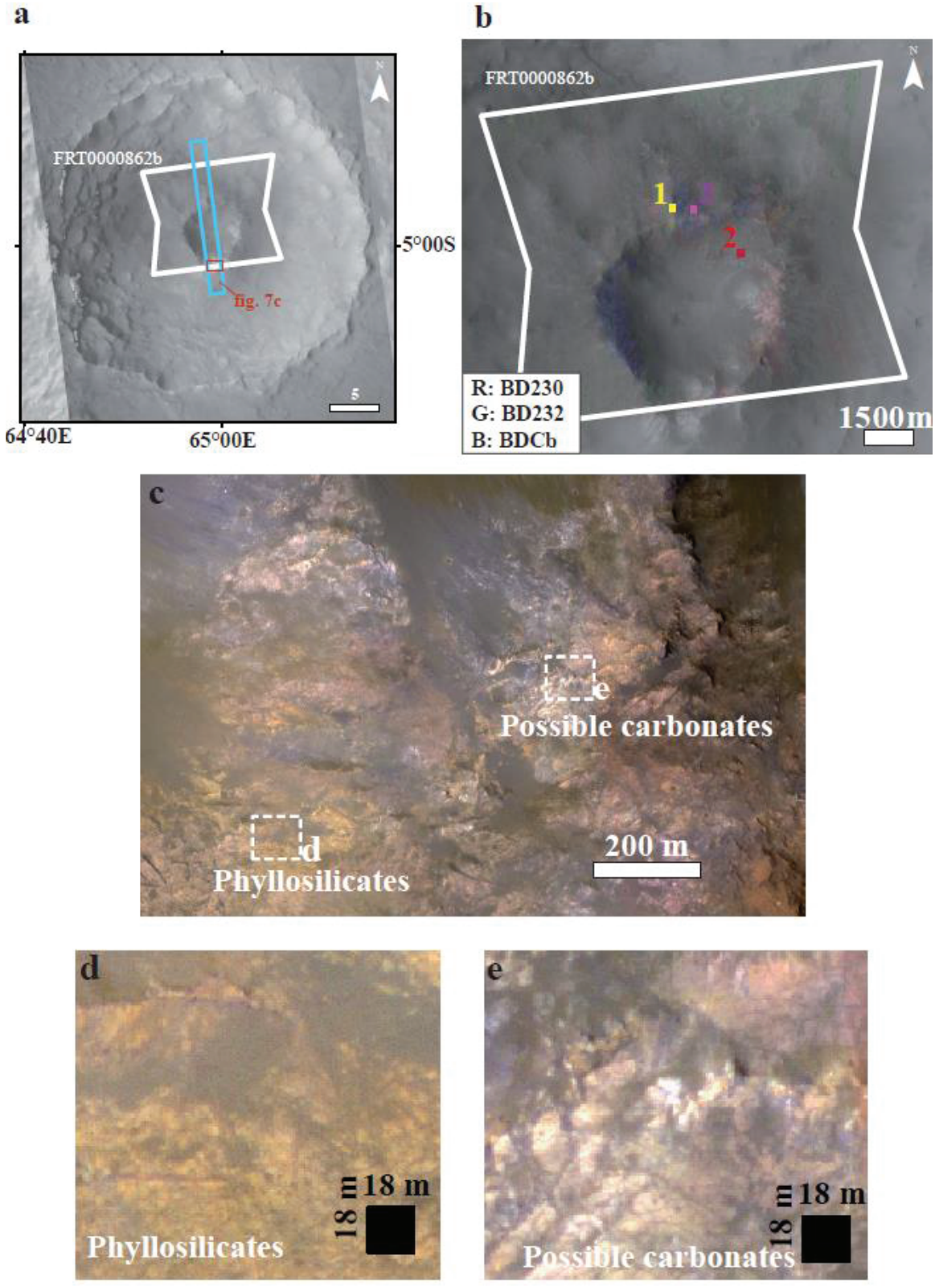


Figure 92 : a: Geological context view by CTX [B05_011458_1641_XN] over the THEMIS daytime mosaic, with footprints of the CRISM image (frt0000862b) and HiRISE data shown in white and blue, respectively. b: Zoom on the central structure overlapped by a color composition with CRISM. The spectral criteria used are indicated. The colored squares correspond to the locations of spectra shown in Figure 6. c: Zoom on the HiRISE image [ESP_011512_1750] on detection of phyllosilicates and carbonates. d: Zoom on the detection of

phyllosilicates. The black square indicates the size of a CRISM pixel. e: Zoom on the detection of carbonates. The black square indicates the size of a CRISM pixel.

The second example is a 35 km diameter impact crater (crater G in Table 1) exhibiting a central uplift that is superimposed on a larger impact crater with a diameter of 56 kilometers (Figure 8a). There are two distinctive spectral classes. The red spectrum on the figure 9b has a strong absorption near 1µm. There are also two weak absorptions near 1.4 µm and 1.9 µm. It also shows a combination of absorptions near 2.3 µm and 2.5 µm. The absorption near 2.3 µm is systematically large and its right shoulder is near 2.41 µm. There is no absorption visible in the 3–4 µm range. The best match is chlorite. In Figure 8a, this endmember is shown in yellow to green, depending on the depth of the shoulder near 2.25 µm and the absorption near 2.3 µm. The other spectral endmember is featured by the orange spectrum of Figure 9c. It exhibits a strong absorption near 1 µm. There is an absorption near 1.9 µm. There is also a combination of absorption at 2.32 and 2.52 µm. In the 3–4 µm range, there are two strong absorptions near 3.4–3.5 µm and between 3.83–3.9 µm. We interpret this spectral class as carbonates, possibly hydrated or mixed with a hydrated phase. In Figure 8, this endmember appears in red or purple, depending on the strength of the near 2.3 µm and near 3.8 µm absorptions. Both spectral classes are present in the central uplift. The northwest part of the crater floor is partly covered by a landslide of approximately 126 km² coming from the north wall of the crater (Figure 8). Both spectral classes are detected in the landslide material but the carbonates are more present than the chlorites. We interpret the detections on the landslide area to be samples of minerals present in the north wall of the crater. Figure 10 features an outcrop where carbonates are detected with the HiRISE color image. The carbonate-like material appears to be linked to bright rock fragments that are intensely fractured where layers that have possibly been shifted by faults are observed (Figure 10). Figure 10b illustrates that the bright rock fragments size is at the boundary of CRISM spatial resolution.

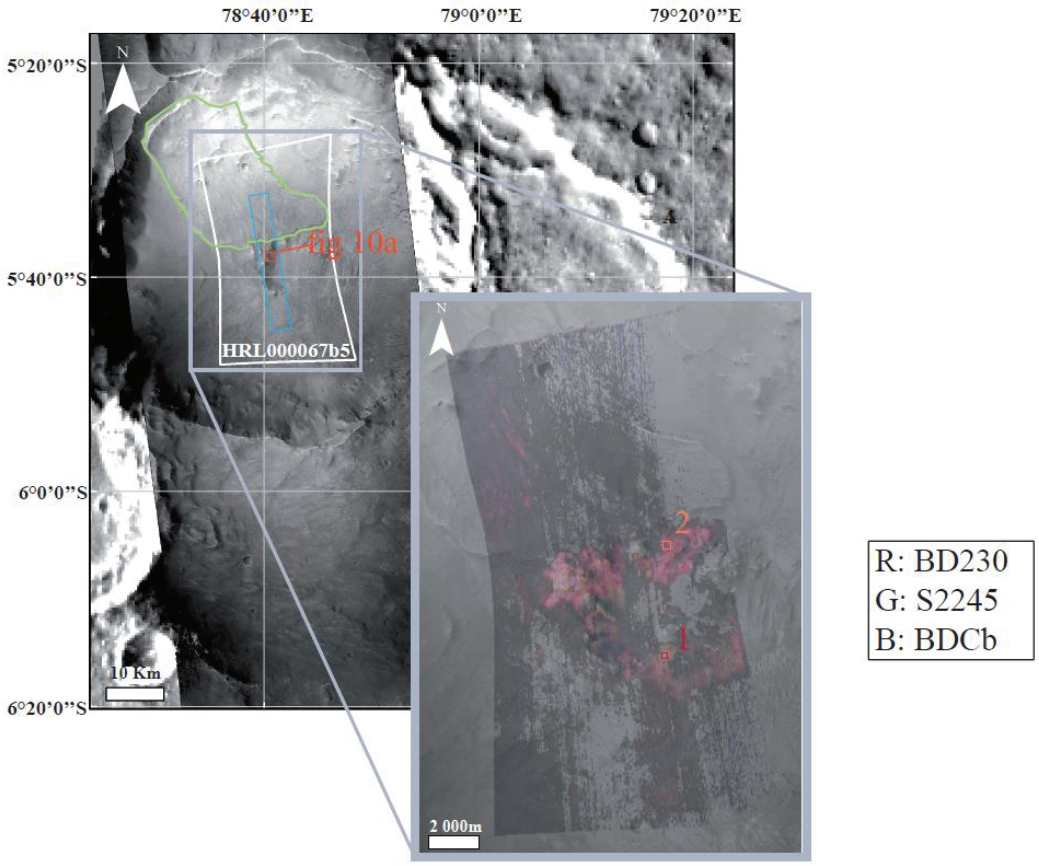


Figure 8 : Geological context viewed by CTX [P09_004365_1741_XI] over the THEMIS daytime mosaic, with footprint of the CRISM data shown in white and the landslide shown in green. The HiRISE footprint is shown in blue. The second part on the left is a zoom on the central peak and the landslide; composite color from CRISM data hrl000067b5 is superposed. Spectral criteria are shown on the side. The red square and the orange square indicate the locations of spectra 1 and 2, respectively.

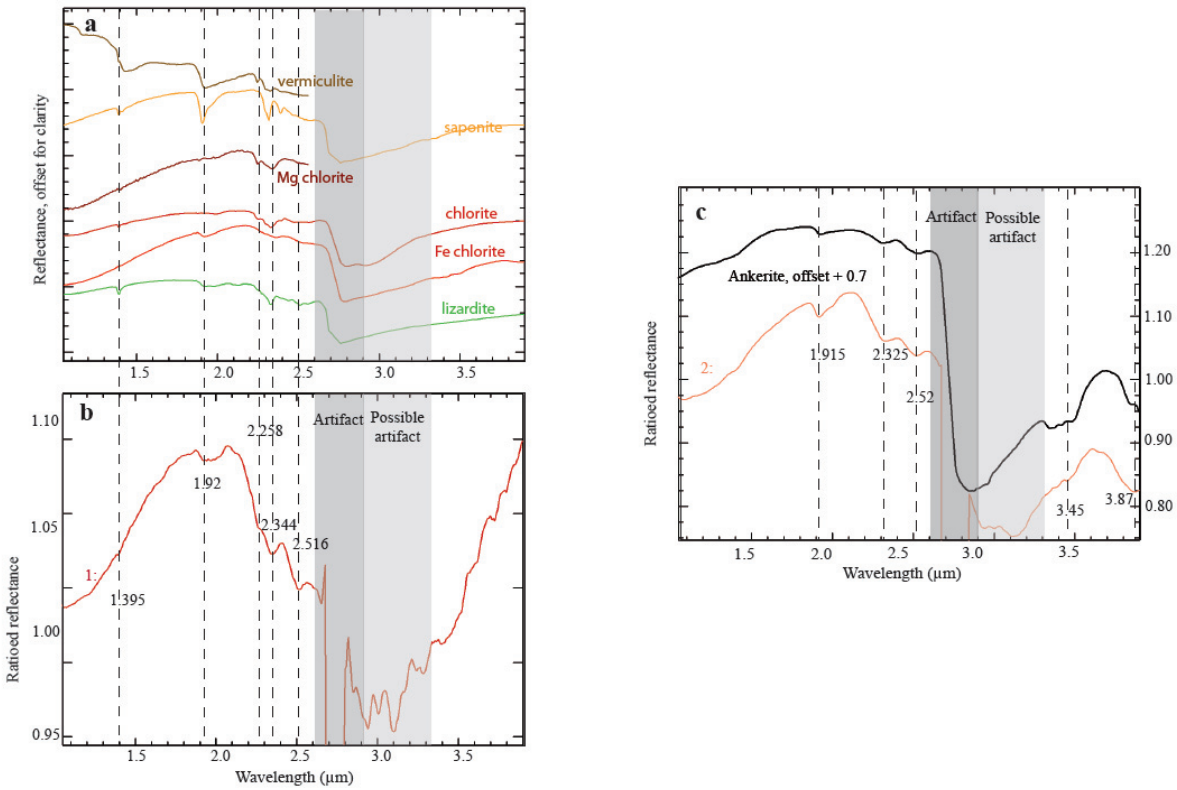


Figure 9 : a: RELAB and USGS spectra (Vermiculite VTx-1; Saponite LASA52; Clinochlore_Fe SC-CCa-1; Chlorite LACL14; Chamosite LACH16; Serpentine LASR06). The coordinates are shown in Table 3. The gray areas indicate an artifact and a possible artifact in the CRISM data. The dotted lines are at 1.395 µm, 1.92 µm, 2.258 µm, 2.344 µm and 2.516 µm. b: Spectrum from CRISM data hrl000067b5. c: Spectrum from the CRISM cube hrl000067b5 compared to the RELAB spectrum Ankerite KACB01A. The coordinates are shown in Table 3. The gray areas indicate an artifact and a possible artifact in the CRISM data. The dotted lines are at 1.915 µm, 2.325 µm, 2.52 µm, 3.45 µm and 3.87 µm.

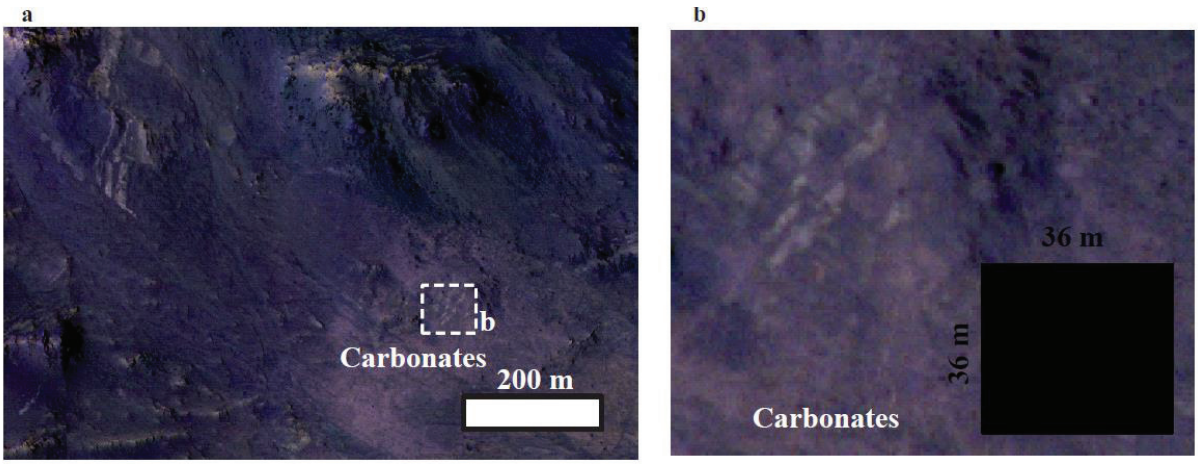


Figure 10 : a: Zoom on the HiRISE IRB image [PSP_004365_1745]. b: Zoom on detection of carbonates. The black square indicates the size of a CRISM pixel.

Figure 11 features a 22-kilometer crater (crater D in Table 1). This impact crater exhibits a wide mineralogical diversity that we often observe in our study area. We present here the mineralogy on the ejecta blanket, the wall of the crater and the central peak (Figure 12a). Four distinctive spectral classes are found on the four CRISM cubes covering this crater. The yellow spectrum in Figure 12a is obtained on the ejecta of the crater on the CRISM cube hrl00013f70. It shows strong V-shape absorptions at 1.42 and 1.92 μm. There is a strong absorption at 2.32 μm, a possible weak absorption at 2.39 μm and a large weak absorption near 2.5 μm. There is no clear feature in the 3–4 μm range. We interpret this spectral class to be an Fe/Mg smectite, probably a saponite. In Figure 11, the spectral class appears in red. The red spectrum is acquired on the central peak of the crater in the CRISM cube frt00018b2e. It shows two weak absorptions near 1.39 μm and near 1.9 μm. There is a shoulder at 2.245 μm, a large absorption at 2.325 μm that is finished at 2.41 μm and a weak absorption at 2.47 μm. There is no clear feature in the 3–4 μm range. The best match is chlorite. In Figure 11, the spectral class is shown in yellow. The green spectrum is acquired on the central peak of the crater on the CRISM cube hrl000119c7. There are weak absorptions near 1.39 μm (close to the noise level), 1.9 μm and 2.11 μm (close to the noise level). There is a strong absorption at 2.32 μm and another near 2.515 μm. There is no clear feature in the 3–4 μm range. The combination of the absorption near 2.3 and 2.5 μm, the end of the 2.3 μm absorption centered at 2.36 μm, the weakness of the absorption near 1.9 μm and a weak absorption near 2.1 μm suggest a possible serpentine material. The serpentine is probably not the only mineral present in the area covered by the pixel because of the very weak absorption at 2.1 μm. This could be due to a mixing of different phyllosilicates or to a low serpentinized rock. In Figure 11, this spectral class appears in green. A fourth spectral class is represented in Figure 12b by the purple spectrum acquired on the CRISM cube hrl00017e2f on the wall of the crater. It exhibits absorptions at 1.42 μm and 1.94 μm. There are also two strong absorptions at 2.33 μm and 2.53 μm. They always have a strong drop of the reflectance near 3.87 μm. No clear absorption above the noise level is present at 3.4–3.5 μm. We interpret this endmember to be a possible carbonate signature mixed with a hydrated phase or a weathered carbonate. The hypothesis of a possible weathered carbonate is supported by the hydration signature at 1.42 μm and 1.94 μm and the drop of the reflectance after 2.2 μm. which is consistent with the putative presence of an absorption around 3 μm. However, this putative presence of an absorption around 3 μm (2.7–2.9 μs for carbonates) cannot be confirmed, as CRISM shows instrument artifacts in this wavelength range. In Figure 12, the spectral class is shown in purple. All these spectral classes are visible on the ejecta blanket, on the wall and on the central peak of the crater. The color composite (Figure 11) suggests a spatial mixture of the different spectral species. On the ejecta blanket, the detections are linked to fresh material that is partially eroded. A hydrated layer is identified in the upper part of the wall of the crater. This layer can be followed all around the crater wall. The alteration mineral-bearing material is either bedrock outcrops or slope deposits coming from bedrock exposures or ejecta. These slope deposits are visible on the outer western side of the crater rampart. Figure 13a features the central peak with the HiRISE color image. It shows the variety of colors illustrating the mineralogical diversity. The bedrock outcrops bearing alteration minerals on the central peak are massive. The color diversity is at the scale of CRISM spatial resolution, so it is too

challenging to link the colors featured by the HiRISE image with the spectral signatures, but it provides important information about the spatial mixture that is present on the terrains we are analyzing. Figure 13b is a close-up of the altered material that is observed on a crest line in the western rampart of the crater. The material appears bright and yellowish on the HiRISE color image. In Figure 13c, the size of the CRISM pixel shows that the mineralogical diversity is subpixel and leads to a mixing of different signals that we have to be aware of in our interpretations.

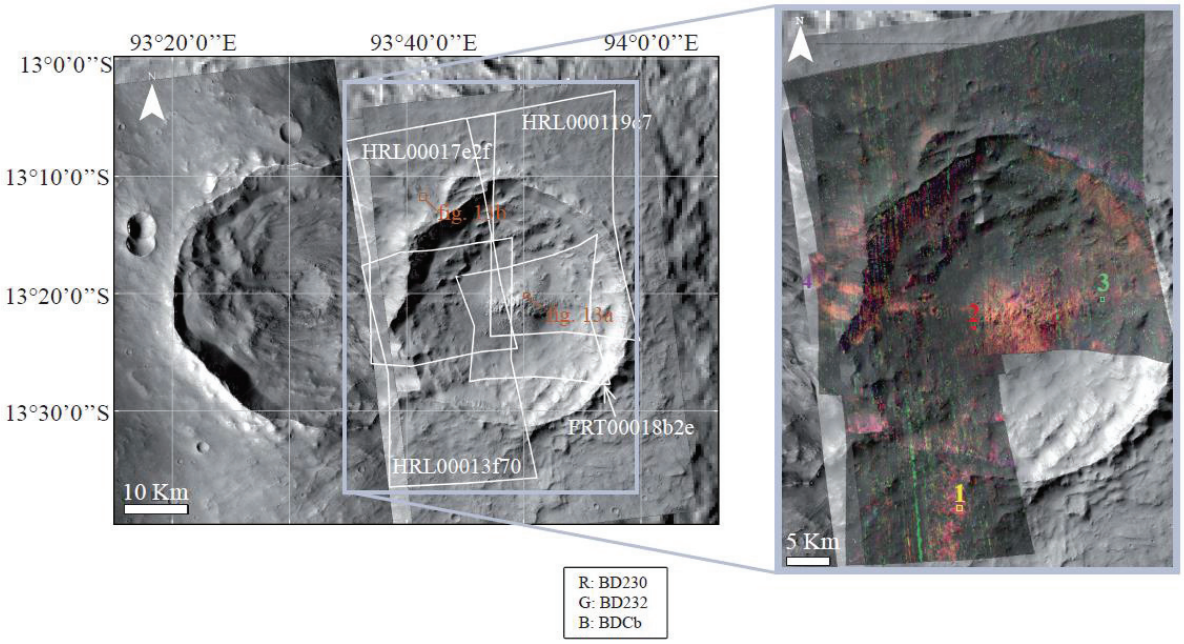


Figure 11 : a: Geological context with CTX [P05_003125_1666_XI; P10_005037_1665_XI; B21_017748_1665_XN] over the THEMIS daytime mosaic, with footprints of the CRISM data shown in white. A zoom on the crater is shown. Composites colors from CRISM data hrl000119c7; hrl00013f70; hrl00017e2f are superposed. The spectral criteria used are indicated.

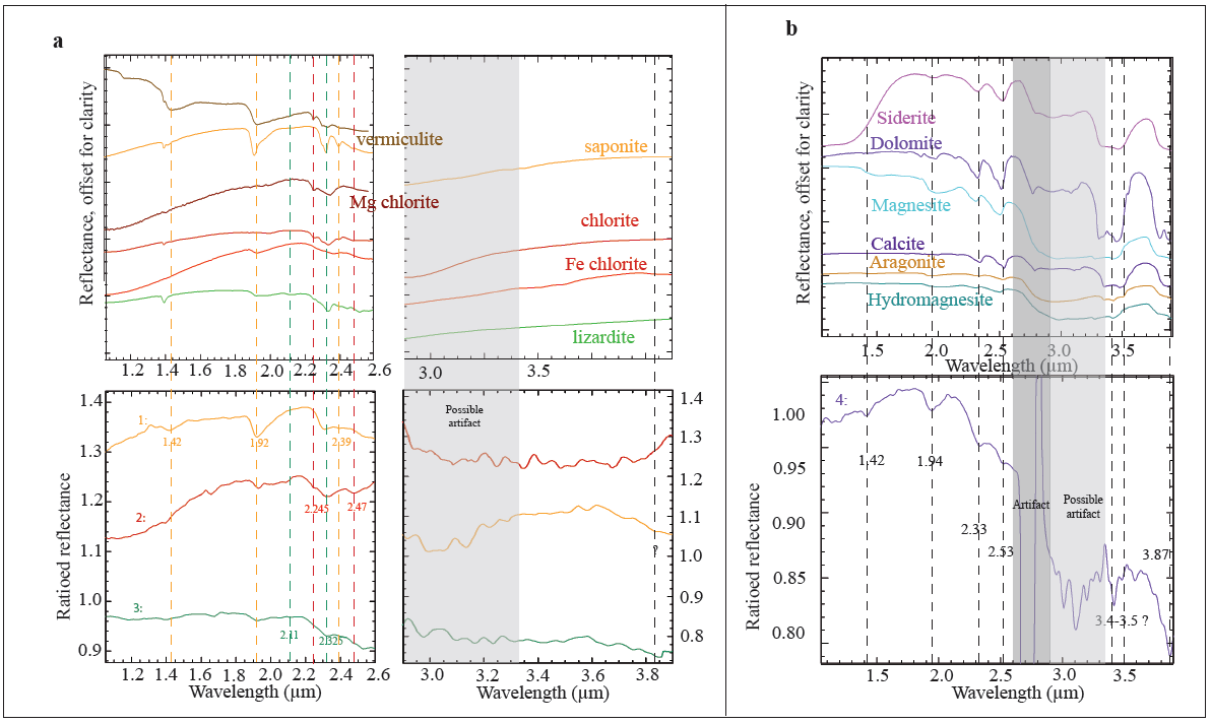


Figure 93 : a: above: Spectra from RELAB and USGS (Vermiculite VTx-1; Saponite LASA52; Clinochlore_Fe SC-CCa-1; Chlorite LACL14; Chamosite LACH16; Serpentine LASR06); below: Spectra from the CRISM cubes hrl000119c7; hrl00013f70 and frt00018b2e. The coordinates are shown in Table 3. The gray area indicates a possible artifact in the CRISM data. The dotted lines are at 1.42 µm, 1.92 µm, 2.11 µm; 2.245 µm, 2.325 µm, 2.39 µm, 2.47 µm and 3.87 µm. b: above: Spectra from RELAB (Siderite NAGR03; Dolomite F1CC05B; Magnesite LACB06A; Calcite BKR1JB549; Aragonite KACB02A; Hydromagnesite LACB28A); below: Spectrum from the CRISM cube hrl00017e2f. The coordinates are indicated in Table 3. The dotted lines are at 1.42 µm, 1.94 µm, 2.33 µm, 2.53 µm, 3.4 µm, 3.5 µm and 3.87 µm. The gray areas indicate an artifact and a possible artifact in the CRISM data.

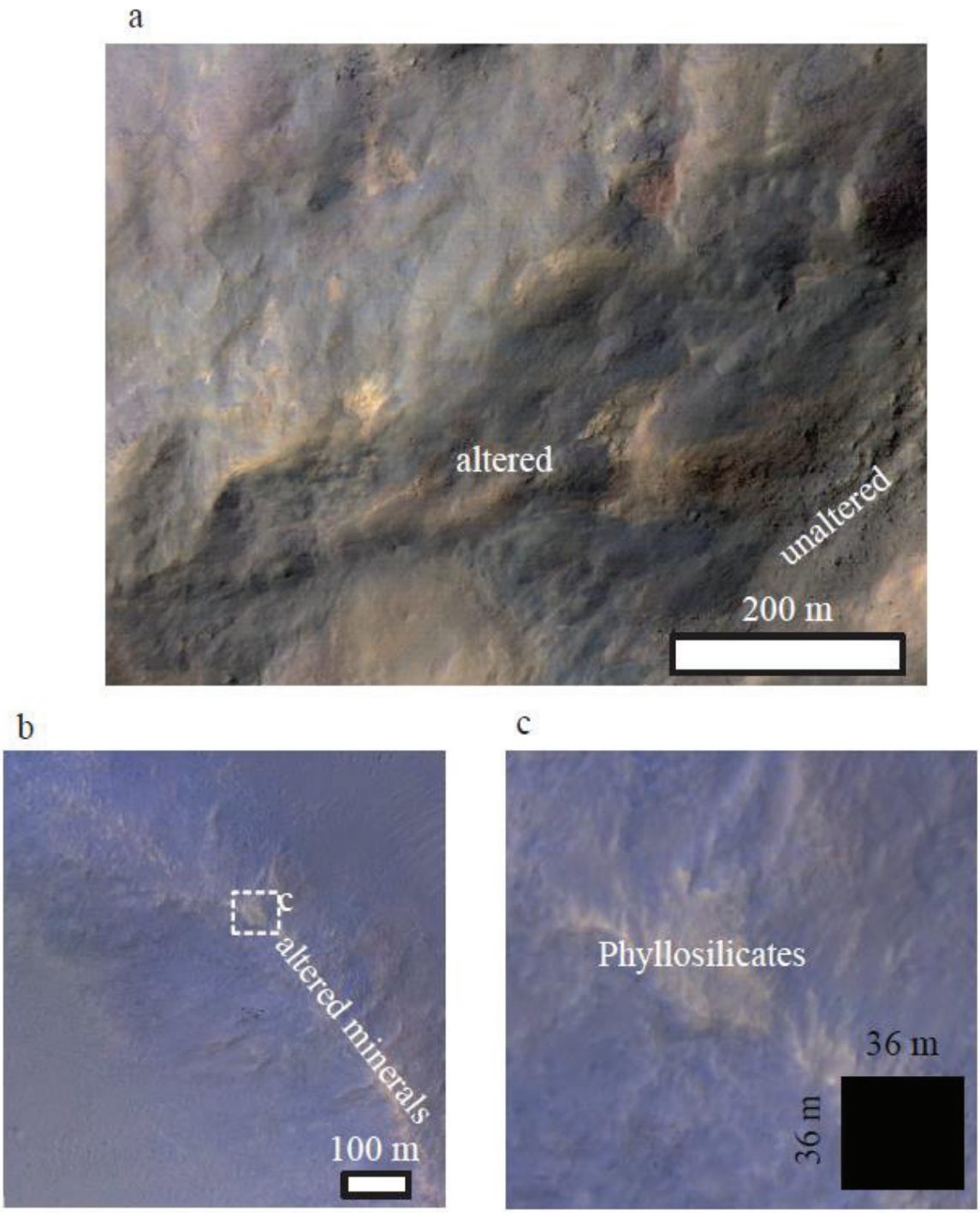


Figure 13 : a: Zoom on the central peak on the HiRISE IRB image [ESP_017748_1665], b: Zoom on the altered mineral-rich layer on the wall of the crater on the HiRISE IRB image [ESP_017392_1665]. c: Zoom on phyllosilicate detection in 11b. The black square indicates the size of a CRISM pixel.

Localization of the detections (geography, age, depth)

(i) *Geographic distribution*

Figure 14 illustrates the spatial distribution of the detections made in this study. We observe that a major part of the analyzed CRISM data cubes on crustal outcrops reveal possible serpentine and /or carbonates and/or other phyllosilicates. While we study all the CRISM data cubes covering crustal outcrops from -2°N to - 30°N latitude, the detections are restricted to the 0 to -20° range of latitude. The detections are widespread from west to east. Detections of possible serpentine and /or carbonates and/or other phyllosilicates are observed everywhere between 60°E and 140°E, corresponding to the longitudinal range of our study. No obvious relationships can be drawn between the distribution of all the types of alteration minerals or each type of alteration mineral and the topography, geology or global mineralogy of Mars. The alteration phases described in this study are widespread in the crustal outcrops over an area more than 5000 km from west to east. This suggests that the alteration of the Martian crust is widespread.

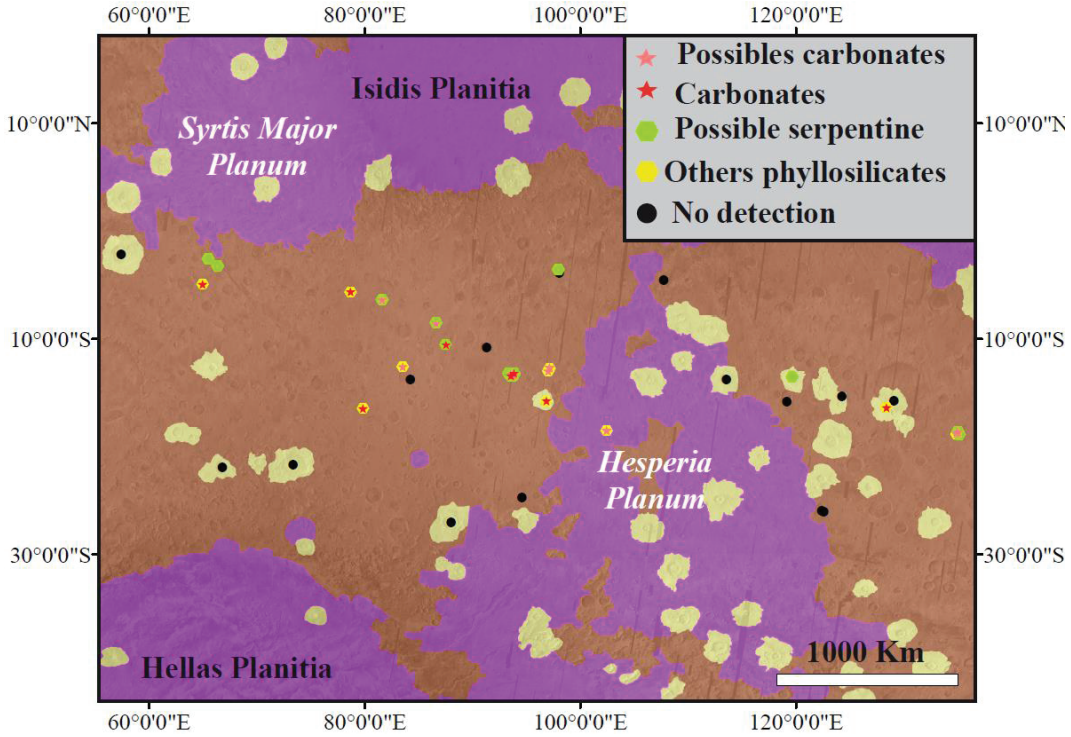


Figure 14 : Topographic map (MOLA) and detections of this work. The brown terrains are Noachian, the purple terrains are Hesperian (Tanaka et al., 1986), Amazonian terrains are not shown. The yellow symbols are for hydrated mineral detections, the green symbols are for possible serpentine detections and the red stars are for carbonate detections or possible carbonate detections (light red).

In detail, the studied outcrops almost all lie in Noachian terrains except for two CRISM data cubes that are located in Hesperian terrains. For instance, the crater observed by the CRISM data cube frt00008f60 is located in the Hesperian western edge of Tyrrhena Patera. Taking into account the size of the studied impact crater (22 km in diameter), we suggest that, despite the Hesperian mapping, the crater exhumes deeper rocks than the upper Hesperian lava flow that may be the underlying Noachian crust. This example, like all the other detections in Noachian terrains, suggests that, whatever the age of the alteration, the altered rocks are Noachian in age.

In detail also, we can notice that in this part of Mars there is a match with a spot of olivine-rich terrains. Overall, the olivine-rich terrains are located between the Hellas and Isidis basins, as were our detections [e.g., Rogers, 2011, Koeppen and Hamilton, 2008; Rogers and Nazarian, 2013, Edwards et al., 2014]. But we did not observe any clear relationship between the olivine-rich terrains and our detections. This may be explained by the fact that some of the olivine-rich terrains in this part of Mars are interpreted as Hesperian fissural volcanism which would not be relevant to impact craters with central peaks like the craters studied here [Ody et al., 2012].

(ii) *Temporal distribution*

To test the hypothesis of a time dependence of the alteration, we conducted an estimation of the age of each impact crater that hosts alteration minerals (Figure 15). As the impact-induced hydrothermalism is correlated to the available subsurface water, we may suspect a decrease of such processes with time, as water seems to have progressively disappeared on Mars [Carr and Head, 2010].

The modeled ages have to be used as the minimum age of the crater. However, our method (described in 4.b.) is efficient in the relative comparison of the ages of the studied craters.

The ages of the studied craters range from 3.5 Gy to 500 My. So these ages cover a wide part of Martian history from Hesperian to Amazonian. This means also that the outcrops we are studying have various ages of surface exposure. So, if the alteration is impact-related, the alterations would have a wide range of ages too. Figure 15 presents the mineralogy of the outcrops observed as a function of the age of the outcrops. There is no correlation between the ages and the observed minerals. The carbonates, serpentines and chlorites are all widespread in time and at every crater size.

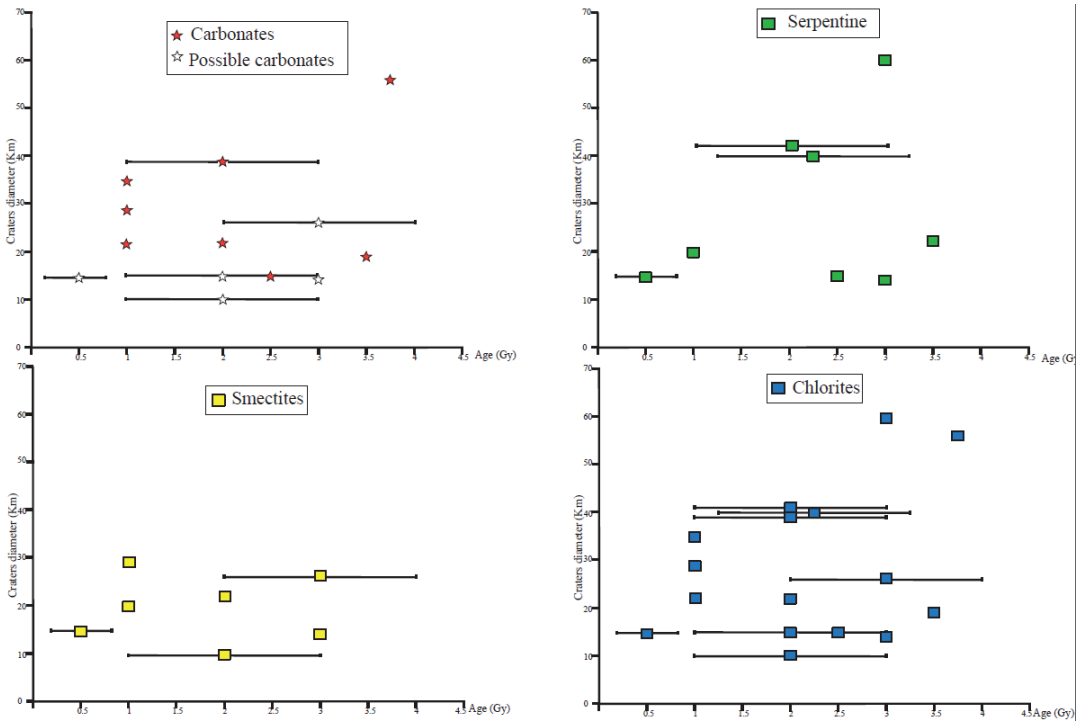


Figure 15 : Age versus diameter with mineralogical associations detected. The error bars for the ages give the minimum and the maximum age determined by crater counting (See Figure 2).

(iii) *From a depth perspective: reconstruction of pre-impact cross-section*

Our goal in this section is to assess the drill depth from the geometry of distribution of our detections in the impact craters following the method described previously. Because it is not possible to know when the alteration occurred in the case of a multi-impact event, we consider only the last impact event in this reconstruction. The consequence is that the calculated pre-impact altitude is a minimum estimation. We detail in the supplementary material the error to consider from this hypothesis (less than 1 kilometer). Figure 16 presents the estimated pre-impact altitude versus the longitude as calculated from Equations 1, 2 and 3. This figure can be read as the cross-section from west to east. Here, we have to keep in mind that most of the observations reveal outcrops from 2.1 km to -4.86 km and the average elevation of the surface in this area is about 2 km. We assess the first 7 km of the crust of this region. Also, before analyzing the result, we have to keep in mind that we have fewer observations deeper than 0 km (Figure 17). We observe alteration minerals at a wide range of depths on the first 7 km of the crust. The alteration minerals are detected on the whole range of the studied longitude except from 110° to 117°, which represents the longitude range covered by Tyrrhena Patera. The carbonates and the chlorites are the dominant phases observed here. They are widely distributed in depth and longitude. The serpentine is also widespread in longitude and is observed from 2 km to -4.86 km. The smectites seem to have a distinct distribution. These detections are restricted to the crust between 2 km and -3 km and are located only to the west of Tyrrhena Patera. These results are linked to the fact that smectites are only observed in impact craters smaller than 30 km.

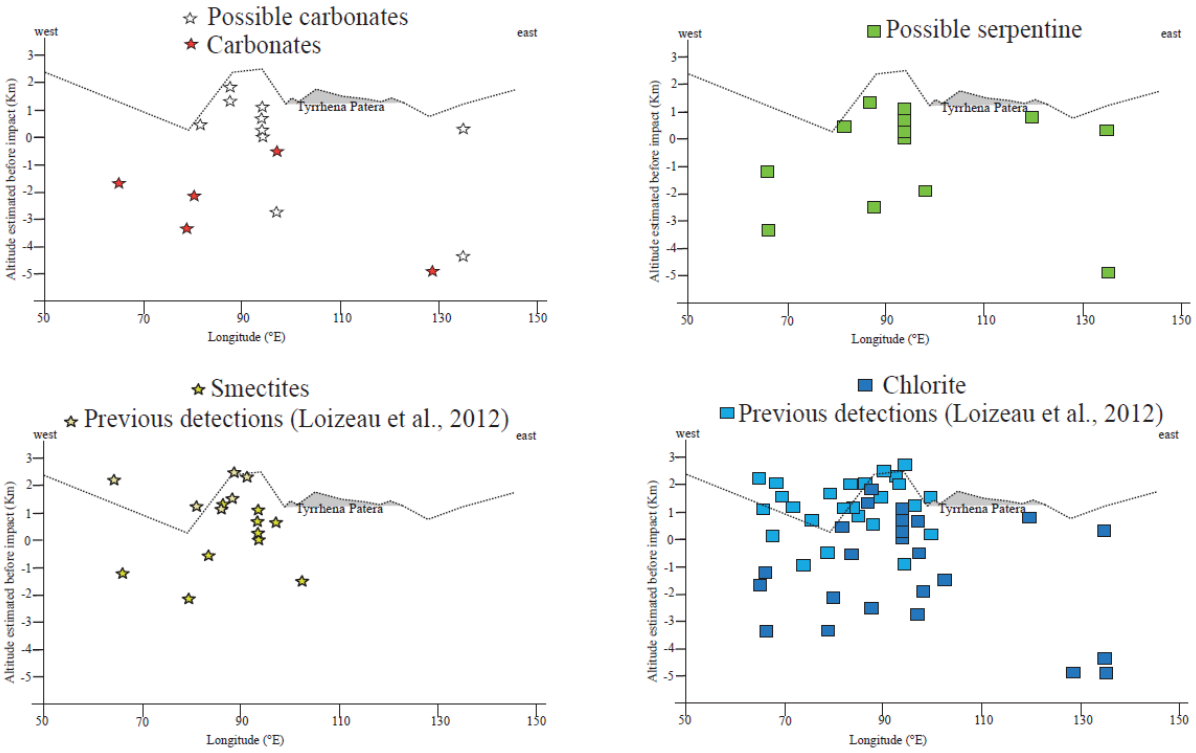


Figure 16 : Longitude versus estimated altitude before excavation by the method described in 4.a. with mineralogy. The current topography (dotted line) is average from the MOLA data.

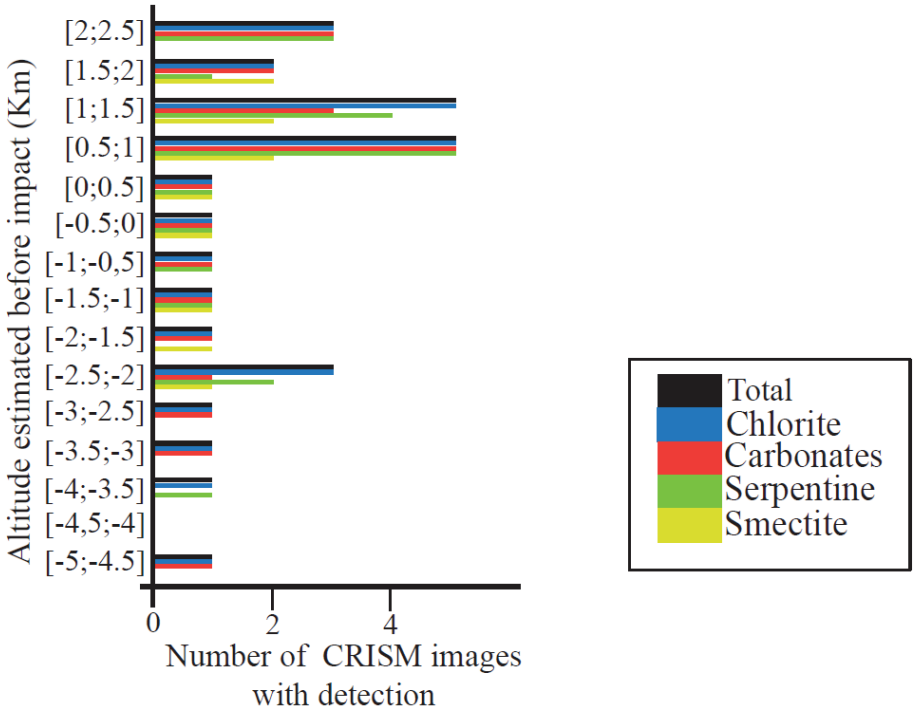


Figure 17 : Histogram with the number of CRISM images with detections versus the estimated altitude before excavation. The number of detections for each mineral is plotted.

2.1.8. Discussion

We discuss our results regarding the geological context, the possible role of the impact in the alteration, the nature of the protolith and the required thermodynamic conditions to form the observed mineralogical associations.

We investigate the mineralogy as a function of the location of the detection in the craters and as a function of the age of the crater. The results allow a discussion on scenarios for impact-induced hydrothermalism versus excavations of existing hydrated mineralogy by impact craters.

All of the mineral detections are evaluated in the context of the local geology. The shock conditions (pressure, temperature) of the impact may modify the mineralogy [Gulick, 1998]. If a sufficient amount of water is present in the substrate, the gradient of pressure and temperature in the melt sheet induces fluid circulation which leads to impact-induced hydrothermal alteration. The case of a subsurface rich in volatiles (H_2O or CO_2) is supported by the observation of sublimation pits and fluidized ejecta of young impact craters in the Martian tropical area [Barlow, 2006; Carr et al., 1977; Tornabene et al., 2012]. Impact-induced hydrothermalism could thus be one way to explain our observations. According to this scenario and taking into account the age of the studied impact craters, carbonation and hydration processes indicated by the observed minerals would have prevailed from Hesperian to Amazonian times.

However, some elements contradict this hypothesis: (1) impact-induced hydrothermalism requires massive subsurface water in the impact target [Abramov and Kring, 2005]. As we observe mainly Amazonian impact craters, it would imply that the equatorial terrain had massive subsurface water during Amazonian times. However, Madeleine et al., [2009] reports that such a massive presence of water on the surface or water ice in the subsurface is unlikely during the Amazonian at the latitudes of this study. (2) On Mars, a hydrothermal process induced by an impact is limited to the floor and central peak and should not occur in the ejecta, on the rim, in the walls or at the summit of the central peak [Barnhart and Nimmo, 2010]. However, we observe evidence of alteration in the rim, the ejecta and the central peak. (3) We fail to identify morphological features, such as vents, that are typical of hydrothermalism, while in other places on Mars those processes have been unambiguously documented, as in the caldera of Syrtis Major, for instance [Marzo et al., 2010; Skok et al., 2010]. (4) In the case of impact-induced hydrothermalism, we expect a relationship between the mineralogy and the size of the impact crater. For instance, we expect that the highest temperature phases such as serpentine or chlorite would form in the largest craters. However, our observations reveal that both can be found in the whole range of crater diameters. Only our observations of smectites (a low temperature phase) in smaller craters could support the hypothesis of impact-induced hydrothermalism.

In conclusion, impact-induced hydrothermalism could have occurred but cannot explain all of our observations. Therefore, the following discussion assumes that most of the outcrops of alteration minerals documented here are exhumed and would be older than the oldest crater studied (3.5 Gy).

Hydration of the Martian crust

Serpentinization is a process of hydration of mafic to ultramafic rock that can occur over a wide range of temperatures: from 50–350°C (low-*T* serpentinization) to 400–600°C (high-*T* serpentinization) [Evans & Trommsdorff, 1970; Evans et al., 1976; Evans, 2008]. It is most efficient at 300–350°C, when the serpentinization kinetics of both pyroxene and olivine are high [Klein et al., 2009; Martin and Fyfe, 1970; Bach and Klein, 2009]. Serpentine formation requires a low silica activity (low Si/Mg – typical of ultramafic and olivine-rich mafic rocks) and full serpentinization can be achieved with a relatively low water to rock ratio (< 1) compared to other clay formation [Griffith and Shock, 1997]. The low $aSiO_2$ can lead to instability of clinopyroxenes that results either in the local formation of Ca-enriched minerals like amphibole (tremolite) at high *T* or in a release of Ca^{2+} in the fluids at low *T* [Frost and Beard, 2007]. This will affect the *pH* of the fluids resulting from serpentinization, which tend to be alkaline at low T (~ < 200–250°C) and acidic at high *T* (~ > 300°C). Serpentinization is also classically accompanied by magnetite (Fe oxide) that creates reducing conditions with H_2 production [Frost and Beard, 2007; Klein et al., 2009].

Chlorite is a product of hydrous alteration that can occur at similar temperatures to serpentine but requires a protolith that is more enriched in Si and Al than serpentinization. For instance, chlorite typically forms at the expense of plagioclase in altered olivine-rich mafic rocks on Earth where chlorites and serpentine are formed simultaneously [Beard et al., 2009]. Chloritization can also take place during the alteration of smectite by burial diagenesis.

Smectite is another phyllosilicate that can form in a similar *T* range to chlorite and serpentine with a more efficient formation at <100°C [Velde et al., 1986], but it displays a different crystallographic structure. The Fe/Mg-smectite-like detections suggest a protolith enriched in aluminium by the presence of pyroxenes and/or plagioclases. On Earth, saponite has been described, for instance, in natural and experimental serpentinized peridotites, in close association with Ca-carbonates formed at the expense of olivine under moderate *T* conditions [*T* < 200°C: Andreani et al., 2009]. Our results show that the smectites are restricted in depth to the upper part of the crust investigated here (~5km) and to the west of Hesperia Planum. There are numerous explanations for the spatial localization of smectites: (1) lowest temperatures of the system, (2) higher water to rock ratio, and (3) nature of the protolith or of the fluid. The presence of smectites in the upper part of the crust is consistent with the lowest crustal temperature if we consider that the source of heat is from depth. It is also consistent with a decreasing of the water to rock ratio with depth, if we consider the surface to be the source of the water. The fact that smectites are restricted to the west of Hesperia Planum could be related to a difference of the protolith between the west and the east of the volcanic region or to the availability of water (different climates).

To summarize, the associations of serpentines, chlorites and smectites requires a protolith with olivine (contribution to high (Fe,Mg)/Si), pyroxene and putatively plagioclase (input of Al to favor chlorite and smectite). A Fo_{75} olivine would be consistent with the average composition of Mars meteorites [Hamilton et al., 2003]. Pyroxene is an abundant phase observed on the surface of Mars [i.e., Poulet et al., 2007]. Plagioclases are rarely observed in the near-infrared domain, have largely been reported by study on thermal infrared data (TES, THEMIS, [e.g., Rogers, 2011; Rogers and Fergason, 2011]) and have recently been detected

by CRISM when present in high concentration (anorthosite [Carter and Poulet, 2013; Wray et al., 2013]) and by ChemCam on Curiosity [Williams et al., 2013]. It may be possible that a variation in the chemistry of the protolith between a peridotite, essentially composed of olivine and pyroxenes that could result in the formation of both chlorite and serpentine, and a picritic basalt (or its magmatic equivalent) that contains olivine and plagioclase (both Si/Al, and Fe/Mg rich) to form both chlorite and serpentine. Possible variations of plagioclase content due to magmatic processes can affect their relative proportions. Ultramafic lava (komatiite-like), chemically similar to picritic basalt but usually containing less plagioclase and with a higher Mg number for olivine, is also a possibility.

Carbonation of the Martian crust

The large distribution of carbonates at different depths associated with hydrous phases can be interpreted as a widespread carbonation, i.e. the alteration of silicate minerals such as olivine, under a hydrous CO_2-rich fluid. CO_2-rich fluids can result from water interaction with a CO_2-rich atmosphere or with CO_2 derived from alkali magmatism. Evidences of magmatism are reported in this region [Rogers and Nazarian, 2013] and may also drive a closed hydrothermal system rich in CO_2 that is not necessarily in equilibrium with the Martian atmosphere. In the case of equilibrium with the atmosphere, this may suggest a thicker atmosphere than today at the time of the carbonation reported here. However, Griffith and Shock, [1995] shows that the carbonation of Martian analogue rock is possible at current Martian atmosphere at low temperature (<150°C). Nevertheless, the presence of high temperature phases suggests that low temperature hydrothermalism is unlikely. On the other hand, it is worth noting that, as previously explained, a low-*T* serpentinization (T < 250°C) creates an alkaline environment that would strongly favor carbonate precipitation. Experimental data also show that direct replacement of olivine by carbonate under high pH is most efficient for $T \sim 150°–200°C$ [Kelemen & Matter, 2008]. However, the contemporary carbonation and hydration is not obvious.

2.1.9. Conclusion and implication for Early Mars

We demonstrate that serpentinization/chloritization and carbonation of the Noachian crust occur in a very large region of Mars. The widespread detection of carbonates raises the question of the interaction between the Noachian crust and CO_2-rich fluids. The carbonation and serpentinization of the Martian crust imply that early Mars could have hosted environmental conditions favorable for the emergence of life. In addition to evidence of warm water circulation, serpentine formation attests to the possible reducing conditions, with H_2 production in variable Martian protoliths, from peridotite to volcanic terrains (picritic basalt or ultramafic lavas). The presence of carbonate testifies to CO_2-rich fluid circulation either during or after the main hydration stage, in such a reducing environment. This offers, in addition to carbonate precipitation, the possibility of some abiotic CO_2 reduction to organic compounds that are proposed as potential precursors for the first building blocks of life on Earth [see review in McCollom, 2013]. Again, alkaline pH may be most favorable for their stabilization [Holm et al., 2006].

2.1.10. References

Abramov O. and D. A. Kring (2005), Impact-induced hydrothermal activity on early Mars, *J. Geophys. Res*., *110*, E12S09

Andreani M., L. Luquot, P. Gouze, M. Godard, E. Hoisé, B. Gibert (2009), Experimental study of carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO2-rich brine through peridotites, *Environmental Science Technology*, *43*, 1226–1231.

Bach, W., Klein, F., 2009. The petrology of seafloor rodingites: Insights from geochemical reaction path modeling. Lithos 112, 103–117.

Barlow N. G., J. M. Boyce, F. M. Costard, R. A. Craddock, J. B. Garvin, S. E. H. Sakimoto, R., O. Kuzmin, D. J. Roddy and L. A. Soderblom (2000), Standardizing the nomenclature of Martian impact crater ejecta morphologies, *J. Geophys. Res*., *105*, 26733–26738.

Barnhart C. J. and F. Nimmo (2010), The role of impact excavation in distributing clays over Noachian surfaces, LPSC41.

Beard, J. S., Frost, B. R., Fryer, P., McCaig, A., Searle, R., Ildefonse, B., P. Zinin and Sharma, S. K. (2009). Onset and progression of serpentinization and magnetite formation in olivine-rich troctolite from IODP Hole U1309D. *Journal of Petrology*, egp004.

Bibring J.-P. et al., (2006), Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data, *Science, 312*, 400–404.

Bishop, J. L., Pieters, C. M., & Edwards, J. O. (1994). Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. In *Clays and Clay Minerals*.

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-serpentines, chlorites and micas. *Clay Minerals*, *43*(1), 35-54.

Bishop J. L. et al. (2012), Coordinated analyses of Antarctic sediments as Mars analog materials using reflectance spectroscopy and current flight-like instruments for CheMin, SAM and MOMA, Icarus.

Bishop J. L., D. Tirsch, L. L. Tornabene, P. C. McGuire, A. Ody, F. Poulet, C. Hash, J. F. Mustard, R. Jaumann and S. L. Murchie (2012b), Fe/Mg-smectite carbonate and Al494 smectite in ancient aqueous outcrops at Libya Montes and their association with fluvial features and mafic rocks, LPSC43.

Bishop J. L., K. A. Perry, M. Darby Dyar, T. F. Bristow, D. F. Blake, A. J. Brown and S. E. Peel (2013), Coordinated spectral and XRD analyses of magnesite-nontronite-forsterite mixtures and implications for carbonates on Mars, *J. Geophys. Res. Planets, 118*, 635–650.

Bishop, J. L., et al. (2013), Mineralogy and morphology of geologic units at Libya Montes, Mars: Ancient aqueously derived outcrops, mafic flows, fluvial features, and impacts, J. Geophys. Res. Planets, 118, 487–513, doi:10.1029/2012JE004151.

Brown A. J., S. J. Hook, A. M. Baldridge, J. K. Crowley, N. T. Bridges, J. Bradley Thomson, G. M. Marion, C. R. de Souza Filho, J. L. Bishop (2010), Hydrothermal formation of clay-carbonate alteration assemblages in the Nili Fossae region of Mars, *Earth and Planetary Science Letters*, 297(1): 174–182.

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*(28), 4055-4065.

Carr M. H. and J. W. Head (2010), Geologic History of Mars, *Earth and Planetary Science Letters* 294 (3–4): 185–203.

Carter J., F. Poulet, S. Murchie and J.P. Bibring (2012), Automated processing of planetary hyperspectral datasets for the extraction of weak mineral signatures and applications to CRISM observations of hydrated silicates on Mars, *Planetary and Space Science*.

Carter J., F. Poulet, J.-P. Bibring, N. Mangold and S. Murchie (2013), Hydrous minerals on Mars as seen by the CRISM and OMEGA imaging spectrometers: Updated global view. *J. Geophys. Res. Planets, 118*, doi:10.1029/2012JE004145.

Carter J., F. Poulet (2013), Ancient plutonic processes on Mars inferred from the detection of possible anorthositic terrain, *Nature Geoscience, 6*, 1008–1012 doi:10.1038/ngeo1995

Changela, H. G., & Bridges, J. C. (2010). Alteration assemblages in the nakhlites: Variation with depth on Mars. *Meteoritics & Planetary Science*,*45*(12), 1847-1867.

Chassefière E., B. Langlais, Y. Quesnel, and F. Leblanc (2013), The fate of early Mars' lost water: The role of serpentinization, *J. Geophys. Res. Planets, 118*, 1123–1134, doi:10.1002/jgre.20089.

Cintalai M. and R. A. F. Grieve (1998), Scaling impact-melt and crater dimensions: implications for the lunar cratering record, *Meteoritics & Planetary Science, 33*, 889–912.

Clark R. N., V. V. King Trude, M. Klejwa, G. A. Swayze, N. Vergo (1990), High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals, *Journal of Geophysical Research, 95* (B8), 12653–12680.

Croft S. K. (1985), The scaling of complex craters, *Journal of Geophysical Research, 90*, (Supp.), C828–842.

Edwards, C. S., Bandfield, J. L., Christensen, P. R., & Rogers, A. D. (2014). The formation of infilled craters on Mars: Evidence for widespread impact induced decompression of the early martian mantle?. *Icarus*, *228*, 149-166.

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, J. J. Wray (2008), Orbital identification of carbonate-bearing rocks on Mars, *Science, 322(5909), 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.

Ehlmann B. L., J. F. Mustard, and S. L. Murchie (2010), Geologic setting of serpentine deposits on Mars, *Geophys. Res. Lett., 37*, L06201.

Ehlmann B. L., J. F. Mustard, S. L. Murchie, J.-P. Bibring, A. Meunier, A. A. Fraeman and Y. Langevin (2011), Subsurface water and clay mineral formation during the early history of Mars, *Nature, 479,* doi:10.1038/nature10582.

Ehlmann B. L., and J. F. Mustard (2012), An in-situ record of major environmental transitions on early Mars at Northeast Syrtis Major, *Geophys. Res. Lett., 39*, L11202.

Evans B. W. and V. Trommsdorff (1970), Regional metamorphism of ultramafic rocks in the Central Alps: Paragenesis in the system Ca-MgO-SiO_2H_2O, *Schweiz. Min. Petr. Mitt., 50*, 481–492.

Evans B. W., W. Johannes, H. Oterdoom and V. Trommsdorff (1976), Stability of chrysotile and antigorite in the serpentine multisystem, *Schweiz Min. Petr. Mitt., 56*, 79–93.

Evans B. W. (2008), Control of the products of serpentinization by the Fe_2-Mg_{-1} exchange potential of olivine and orthopyroxene, *J. Petrol. 49* (10), 1873–1887.

Flahaut, J., Quantin, C., Mustard, J., Clenet, H., Allemand, P., Wilson, J., 2011. Evidence of Preserved Noachian Crust and Major Geologic Transitions in the Walls of Valles Marineris , Mars . 13, 2011.

Flahaut J., C. Quantin, H. Clenet, P. Allemand, J. F. Mustard, P. Thomas (2012), Pristine Noachian crust and key geologic transitions in the lower walls of Valles Marineris: Insights into early igneous processes on Mars, *Icarus, 221*, 420–435.

Fraeman A. A., J. F. Mustard, B. L. Ehlmann, L. H. Roach, R. E. Milliken and S. L. Murchie (2009), Evaluating models of crustal cooling using CRISM observations of impact craters in Terra Tyrrhena and Noachis Terra, LPSC40.

Frost B. R. and J. S. Beard (2007), On silica activity and serpentinization, *Journal of Petrology 48* (7), 1351–1368.

Gaffey S. J. (1984), Spectral reflectance of carbonate minerals and rocks in the visible and near infrared (0.35 to 2.55 μm) and its applications in carbonate petrology (Doctoral dissertation).

Gaffey S. J. (1987), Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35-2.55 μm): anhydrous carbonate minerals, *Journal of Geophysical Research, 92* (B2), 1429–1440.

Glotch T. D. and A. D. Rogers (2013), Evidence for magma-carbonate interaction beneath Syrtis Major, Mars, *J. Geophys. Res. Planets, 118*, 126–137.

Gulick V. C. (1998), Magmatic intrusions and a hydrothermal origin for fluvial valleys on Mars, *J. Geophys. Res*., *103*, 19365–19388.

Grieve, R. A. F., & Pilkington, M. (1996). The signature of terrestrial impacts. AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics, 16(4), 399-420.

Griffith L. L. and E. L. Shock (1997), Hydrothermal hydration of Martian crust: Illustration via geochemical model calculations, *J. Geophys. Res., 102*, 9135–9143.

Hamilton V. E., P. R. Christensen, H. Y. McSween and J. L. Bandfield (2003), Searching for the source regions of Martian meteorites using MGS TES: Integrating Martian meteorites into the global distribution of igneous materials on Mars, *Meteoritics & Planetary Science, 38* (6), 871–885.

Hartmann W. K. (2005), Martian cratering 8: Isochron refinement and the chronology of Mars, *Icarus, 174*, 294–320.

Hartmann W. K. et al. (2010), Do young Martian ray craters have ages consistent with the crater count system? *Icarus, 208*, 621–635.

Holm N. G., M. Dumont, M. Ivarsson, C. Konn (2006), Alkaline fluid circulation in ultramafic rocks and formation of nucleotide constituents: a hypothesis, *Geochemical Transactions, 7*, 7.

Hunt, G. R., & Salisbury, J. W. (1971), Visible and near infrared spectra of minerals and rocks. II. Carbonates. *Modern Geology*, *2*, 23-30.

Hunt G. R. (1977), Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared, *Geophysics, 42* (3), 501–513.

Kelemen P. B. and J. Matter (2008), In situ carbonation of peridotite for CO2 storage, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 105*, 17295–17300.

Kimball K. L., F. S. Spear and H. J. B. Dick (1985), High temperature alteration of abyssal ultramafics from the Islas Orcadas Fracture zone, South Atlantic, *Contrib. Mineral. Petrol., 91*, 307–320.

King T. V. V. and R. N. Clark (1989), Spectral characteristics of chlorites and Mg-serpentines using high resolution reflectance spectroscopy, *J. Geophys. Res., 94*, 13997–14008.

Klein F., W. Bach, N. Jons, T. Mccollom, B. Moskowitz and T. Berquo (2009), Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15 ° N on the Mid-Atlantic Ridge, *Geochimica et Cosmochimica Acta, 73*, 6868–6893.

Koeppen, W. C., and V. E. Hamilton (2008), Global distribution, composition, and abundance of olivine on the surface of Mars from thermal infrared data, J. Geophys. Res., 113, E05001, doi:10.1029/2007JE002984.

Langevin Y., F. Poulet, J.-P. Bibring, B. Schmitt, S. Douté and B. Gondet (2005), Summer evolution of the North Polar Cap of Mars as observed by OMEGA/Mars Express, *Science, 307*.

Loizeau D., J. Carter, S. Bouley, N. Mangold, F. Poulet, J.-P. Bibring, F. Costard, Y. Langevin, B. Gondet and S. L. Murchie (2012), Characterization of hydrated silicate bearing outcrops in Tyrrhena Terra, Mars, *Icarus, 219*, 476–497.

Madeleine, J. B., Forget, F., Head, J. W., Levrard, B., Montmessin, F., & Millour, E. (2009). Amazonian northern mid-latitude glaciation on Mars: A proposed climate scenario. *Icarus*, *203*(2), 390-405.

Malin, M. C., et al. (2007), Context Camera Investigation on board the Mars Reconnaissance Orbiter, J. Geophys. Res., 112, E05S04, doi:10.1029/2006JE002808.

Marzo G. A. et al. (2008), Evidence for relatively recent hydrothermal activity due to an impact within the Syrtis Major, *Eos Trans. AGU. 89* (53), Fall Meet. Suppl., Abstract P53A–

1438.Martin B. and W. S. Fyfe (1970), Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization, *Chemical Geology, 6*, 185–202.

McCollom T. M. (2013), Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth's deep subsurface, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 75*, 467–494.

McEwen A. S. et al., (2007), Mars Reconnaissance Orbiter's High Resolution Imaging Science Experiment (HiRISE), *J. Geophys. Res., 112*, E05S02.

McGuire P. C., J. L. Bishop, A. J. Brown, A. A. Fraeman, G. A. Marzo, M. F. Morgan, S. L. Murchie, J. F. Mustard, M. Parente, S. M. Pelkey, T. L. Roush, F. P. Seelos, M. D. Smith, L. Wendt and M. J. Wolff (2009), An improvement to the volcano-scan algorithm for atmospheric correction of CRISM and OMEGA spectral data, *Planetary and Space Science*, *57,* 809–815

Melosh H. J. (1989), *Impact Cratering: A Geologic Process, 245 pp.,* Oxford Univ. Press. New York.

Melosh H. J. and B. A. Ivanov (1999), Impact crater collapse, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 27, 385–415.*

Michalski J. R. and P. B. Niles (2010), Deep crustal carbonate rocks exposed by meteor impact on Mars, *Nat. Geosci, 3*, 751–755.

Michalski J. R., J. Cuadros, P. B. Niles, J. Parnell, A. D. Rogers and S. P. Wright (2013), Groundwater activity on Mars and implications for a deep biosphere, *Nature Geoscience*

Michalski, J.R.; Cuadros, J; Dekov, V; Bishop, J.L.; Fiore, S; Dyar, M.D.; ,Constraints on the Crystal Chemistry of Fe-Mg Clays on Mars Based on Infrared Analyses of Fe-Rich Seafloor Clays, Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts,45,,1781,2014.

Murchie S. et al. (2007), Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) on Mars Reconnaissance Orbiter (MRO), *J. Geophys. Res., 112*, E05S03.

Mustard J. F., B. L. Ehlmann, S. L. Murchie, F. Poulet, N. Mangold, J. W. Head, J.-P. Bibring and L. H. Roach (2009), Composition, morphology and stratigraphy of Noachian crust around the Isidis basin, *J. Geophys. Res., 114*, E00D12.

Neumann G. A., M. T. Zuber, M. A. Wieczorek, P. J. McGovern, F. G. Lemoine and D. E. Smith (2004), Crustal structure of Mars from gravity and topography, *J. Geophys. Res., 109*, E08002.

Niles P. B., D. C. Catling, G. Berger, E. Chassefière, B. L. Ehlmann, J. R. Michalski, R. Morris, S. W. Ruff and B. Sutter (2012), Geochemistry of carbonates on Mars: Implications for climate history and nature of aqueous environments, *Space Sci. Rev*.

Ody A., F. Poulet, Y. Langevin, J.-P. Bibring, G. Bellucci, F. Altieri, B. Gondet, M. Vincendon, J. Carter and N. Manaud (2012), Global maps of anhydrous minerals at the surface of Mars from OMEGA/MEx, *J. Geophys. Res., 117*, E00J14.

Ody A., F. Poulet, Y. Langevin et al. (2013), Global investigation of olivine on Mars: insights into crust and mantle compositions, *Journal of Geophysical Research, 118* (2), 234–262.

O'Keefe J. D. and T. J. Ahrens (1999), Complex craters: Relationship of stratigraphy and rings to impact conditions, *Journal of Geophysical Research, 104* (11), 27091–27104.

Parente M. (2008), A new approach to denoising CRISM images. LPSC39, abstract #2528.

Pelkey S. M., J. Mustard, S. Murchie, R. Clancy, M. Wolff, M. Smith, R. Milliken, J.-P. Bibring, A. Gendrin, F. Poulet, Y. Langevin, and B. Gondet (2007), CRISM multispectral summary products: Parameterizing mineral diversity on Mars from reflectance. *Journal of Geophysical Research, 112*, E08S14.

Pollack J. B. and J. F. Kasting (1987), The case for a wet, warm climate on Early Mars, *Icarus, 71*, 203–224.

Poulet F., J.-P. Bibring, J. F. Mustard, A. Gendrin, N. Mangold, Y. Langevin, R. E. Arvidson, B. Gondet and 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 and J. Mustard (2007), Martian surface mineralogy from Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité on board the Mars Express spacecraft (OMEGA/MEx): Global mineral maps, *J. Geophys. Res*., *112*, E08S02.

Quantin C., J. Flahaut, H. Clenet, P. Allemand and P. Thomas (2012), Composition and structures of the subsurface in the vicinity of Valles Marineris as revealed by central uplifts of impact craters, *Icarus, 221*, 436–452.

Quesnel Y., C. Sotin, B. Langlais, S. Costin, M. Mandea, M. Gottschalk and J. Dyment (2009), Serpentinization of the Martian crust during Noachian. *Earth and Planetary Science Letters, 277*, 184–193.

Rogers A. D. (2011), Crustal compositions exposed by impact craters in the Tyrrhena Terra region of Mars: Considerations for Noachian environments, *Earth and Planetary Science Letters, 301*, 353–364.

Rogers A. D. and R. Fergason (2011), Regional-scale stratigraphy of surface units in Tyrrhena and Lapygia Terrae, Mars: Insights into highland crustal evolution and alteration history, *J. Geophys. Res*.

Rogers A. D. and A. H. Nazarian (2013), Evidence for Noachian flood volcanism in Noachis Terra, Mars, and the possible role of Hellas impact basin tectonics, *J. Geophys. Res. Planets, 118*.

Sherwood L. B., K. Voglesonger, L.-H. Lin, G. Lacrampe-Couloume, J. Telling, T. A. Abrajano, T. C. Onstott and L. M. Pratt (2007), Hydrogeologic controls on episodic H2 release from Precambrian fractured rocks—Energy for deep subsurface life on Earth and Mars, *Astrobiology, 7* (6).

Skok J. R., J. F. Mustard, B. L. Ehlmann, R. E. Milliken and S. L. Murchie (2010), Silica deposits in the Nili Patera caldera on the Syrtis Major volcanic complex on Mars, *Nat. Geo., 3*, 838–841.

Skok J. R., J. F. Mustard, L. L. Tornabene, C. Pan, D. Rogers and S. L. Murchie (2012), A spectroscopic analysis of Martian crater central peaks: Formation of the ancient crust, *J. Geophys. Res., 117*, E00J18.

Tanaka, K. L., Robbins, S. J., Fortezzo, C. M., Skinner Jr, J. A., & Hare, T. M. (2014). The digital global geologic map of Mars: Chronostratigraphic ages, topographic and crater morphologic characteristics, and updated resurfacing history. *Planetary and Space Science*, *95*, 11-24.

Thollot P., N. Mangold, V. Ansan, S. Le Mouélic, R. E. Milliken, J. L. Bishop, C. M. Weitz, L. H. Roach, J. F. Mustard and S. L. Murchie (2012), Most Mars minerals in a nutshell: Various alteration phases formed in a single environment in Noctis Labyrinthus, *Journal of Geophysical Research: Planets, 117*, (E11).

Tornabene L. L., G. R. Osinski, A. S. McEwen, J. M. Boyce, V. J. Bray, C. M. Caudill, J. A. Grant, C. W. Hamilton, S. Mattson, P. J. Mouginis-Mark (2012), Widespread crater-related pitted materials on Mars: Further evidence for the role of target volatiles during the impact process. Icarus, 220(2), 348-368.

Van Der Meer F. (1995), Estimating and simulating the degree of serpentinization of peridotites using hyperspectral remotely sensed imagery, *Nonrenewable Resources, 4* (1), 84–98.

Velde B., T. Suzuku and E. Nicot (1986), Pressure-temperature of illite-smectite mixed-layer minerals: Niger delta mudstones and other examples, *Clays and Clay Minerals, 34* (4), 435–441.

Viviano C. E., J. E. Moersch and H. Y. McSween (2013), Implications for early hydrothermal environments on Mars through the spectral evidence for carbonation and chloritization reactions in the Nili Fossae region, *J. Geophys. Res. Planets, 118*. Revised CRISM Spectral Parameters and Summary Products Based on the Currently Detected Mineral Diversity on Mars

Viviano-Beck, C. E., Seelos, F. P., Murchie, S. L., Kahn, E. G., Seelos, K. D., Taylor, B. L. Ehlmann, S. M. Wisemann, J. F. Mustard and M. F. Morgann, (2014). Revised CRISM Spectral Parameters and Summary Products Based on the Currently Detected Mineral Diversity on Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*.

Wray J. J., S. L. Murchie, B. L. Ehlmann, R. E. Milliken, K. D. Seelos, E. Z. Noe Dobrea, J. F. Mustard and S. W. Squyres (2011), Evidence for regional deeply buried carbonate-bearing rocks on Mars, *Lunar and Planetary Science Conference Abstracts, 42*, 2635.

Wray J. J., S. T. Hansen, J. Dufek, G. A. Swayze, S. L. Murchie, F. P. Seelos, J. R. Skok, R. P. Irwin III and M. S. Ghiorso (2013), Prolonged magmatic activity on Mars inferred from the detection of felsic rocks, *Nature Geoscience, 6*, 1013–1017.

Williams R. M. E., J. P. Grotzinger, W. E. Dietrich, S. Gupta, D. Y. Sumner, R. C. Wiens, N. Mangold, M. C. Malin, K. S. Edgett, S. Maurice, O. Forni, O. Gasnault, A. Ollila, H. E. Newsom, G. Dromart, M. C. Palucis, R. A. Yingst, R. B. Anderson, K. E. Herkenhoff, S. Le Mouélic, W. Goetz, M. B. Madsen, A. Koefoed, J. K. Jensen, J. C. Bridges, S. P. Schwenzer, K. W. Lewis, K. M. Stack, D. Rubin, L. C. Kah, J. F. Bell III, J. D. Farmer, R. Sullivan, T. Van Beek, D. L. Blaney, O. Pariser, R. G. Deen and MSL Science Team (2013), Martian fluvial conglomerates at Gale Crater, *Science, 340* (6136), 1068–1072.

Acknowledgments

The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Union's Seventh Framework Program (FP7/2007-2013)/ERC Grant agreement n° 280168.

2.1.11. Supplementary

In detail we review the different cases for which there is a multiple impact event (Table 1 in supplementary).

Crater Name	Crater Diameter of previous impact crater (km)	Position of the crater studied on the previous impact crater	Maximum error to considerate (km)
A	25	Rim	≈0.17
D	19	Ejecta or Rim	None
F	50	Floor	None
G	54	Rim	≈0.25
H	26	Rim	≈0.17
I	70	Ejecta	None
J	25	Rim	≈0.17
L	50	Ejecta	None
N	282	Rim	≈0.57
Q	35	Rim	≈0.2
T	50	Floor	None

Table 1: The name of the craters is indicated in the first column. The second column indicates the diameter of the previous impact crater. The third column indicates where the second crater is according to the previous crater. The last column indicates the maximum error to considerate.

In the case where the outcrops are on the floor, we do not have to consider any previous excavation because the alteration could have occurred as a result of the pre-existing event; thus our calculations represent the minimum depth. Otherwise, the minimum excavation depth of the pre-existing crater would need to be added [to our calculation]. In the cases where the impact is on the rim or on the wall, we determine the maximum depth of the previous impact (from the relation in [Boyce et al., 2005]) and consider it as the maximum error to consider. In all those case, the error to considerate is less than one kilometer which cannot be shown on the presented figure and does not have significant consequences the interpretations. There are cases where the impact is on the ejecta blanket. For the craters I and L, the layer would be too thin to be present in the central peak of the new craters because of the maximum depth at which the craters drill (≈2.9 km for I and ≈2.16 km for L). If we consider crater D, the error would be 1.6 km. If we take the minimum of the altitude considered for the detection on this crater (excluding the central peak) we obtain an altitude of -3.7 km. Crater R has a crater of two kilometer on a part of its wall it will lead to an error of less than a few hundreds of meters. Following the relation in Garvin and Frawley, [1998], the thickness of the ejecta blanket of the first crater range is 230 m max (where the ejecta considered is proximal to the crater) to 2.8 mm min (where the ejecta is distant at 20 km from the center of the first crater, which is the diameter of the second crater). This material will so

be present in the ejecta of the second crater. We conclude that even carefully incorporating these approximations yield an insignificant error in these two cases.

2.1.12. References

Boyce, J. M., Mouginis-Mark, P., & Garbeil, H. (2005). Ancient oceans in the northern lowlands of Mars: Evidence from impact crater depth/diameter relationships. *Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012)*, *110*(E3).

Garvin, J. B., & Frawley, J. J. (1998). Geometric properties of Martian impact craters: Preliminary results from the Mars Orbiter Laser Altimeter. *Geophysical Research Letters*, *25*(24), 4405-4408.

2.1.13. Conclusion de l'étude de la croûte entre les bassins d'impact d'Isidis et d'Hellas

Cette étude montre que les cratères d'impact permettent d'avoir accès à une croûte ayant subie une altération aqueuse en présence de CO_2 ayant conduit à la formation de divers phyllosilicates ferromagnésiens dont parfois de la serpentine et parfois mélangés à des carbonates. Cette altération a touché la croûte sur une épaisseur d'au moins 7 kilomètres sur une région étendue sur près de 3000 kilomètres d'est en ouest et entre ~5°S et ~20°S. Les particularités de l'hydrothermalisme étudié ici permettent d'émettre l'hypothèse d'une altération par un fluide riche en CO_2 d'un protolith riche en olivine et pyroxène à suffisamment haute température pour permettre la serpentinisation.

Une serpentinisation/chloritisation et une carbonatation aussi étendue géographiquement parlant devrait avoir des implications quant au potentiel exobiologique de la croûte martienne.

2.2. La bordure du dôme de Tharsis

Le dôme de Tharsis est un bouclier volcanique qui s'est probablement formé depuis le Noachien et qui est resté volcaniquement et tectoniquement actif jusqu'à l'Amazonien. La Figure 94 permet de visualiser l'importance du soulèvement formé le dôme de Tharsis. De nombreuses failles se sont formées à la bordure du dôme. L'érosion fluviatile semble avoir joué un rôle important dans la morphologie de ces terrains. Néanmoins des affleurements crustaux sont observables, notamment dans les cratères d'impact et leurs pics centraux.

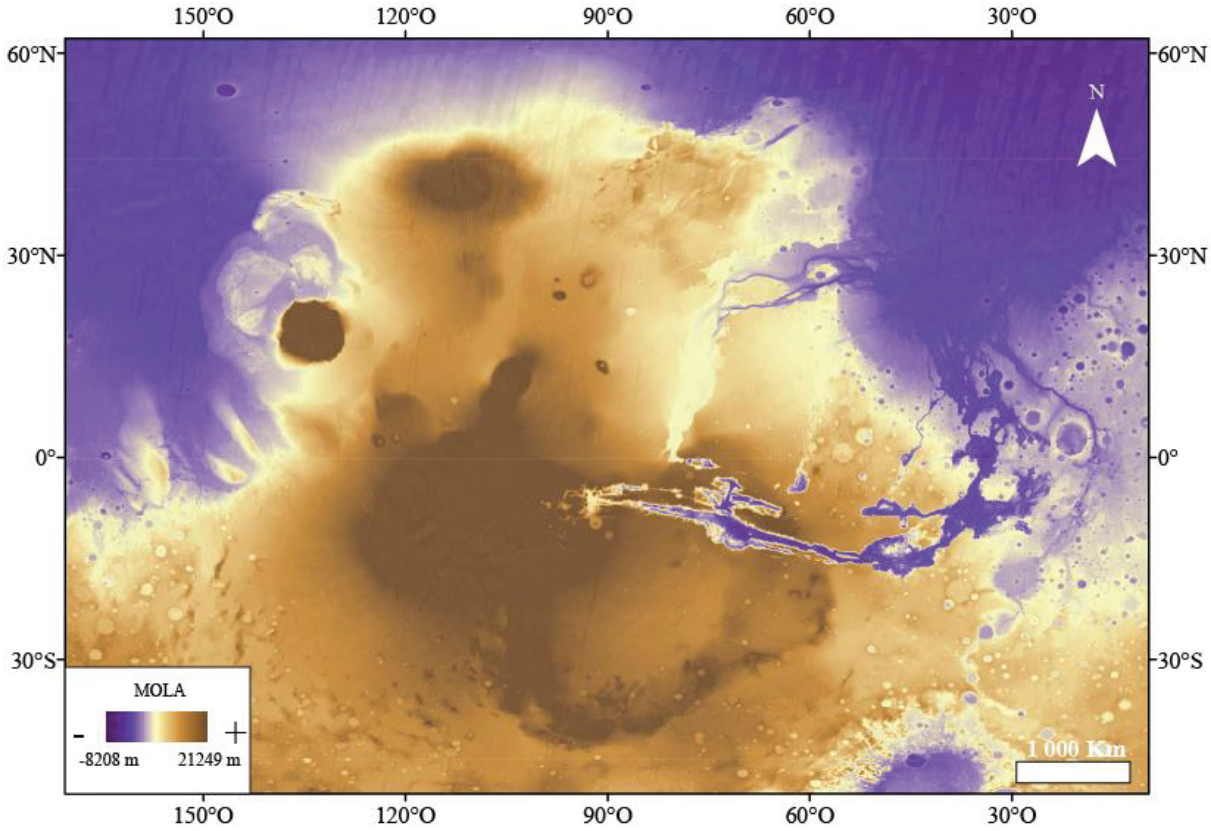


Figure 94 : Carte topographique MOLA sur la zone du dôme de Tharsis

Les détections se concentrent sur la bordure du soulèvement de Tharsis sur divers sites ainsi que dans Valles Marineris. Ces dernières sont évoquées plus en détails dans la publication concernant Coprates Chasma. La description se concentre ici sur les détections en bordure du dôme (Figure 95 et Figure 96). Comme le montre la Figure 96, la bordure de ce dôme présente de nombreuses failles.

Les phases minéralogiques rencontrées sont des phyllosilicates alumineux (très minoritairement présent dans l'ensemble) ; des carbonates soit altérés soit mélangés avec des phases hydratés ; des phyllosilicates ferromagnésiens dont des chlorites (très présentes), des smectites (souvent des saponites) et localement de la serpentine.

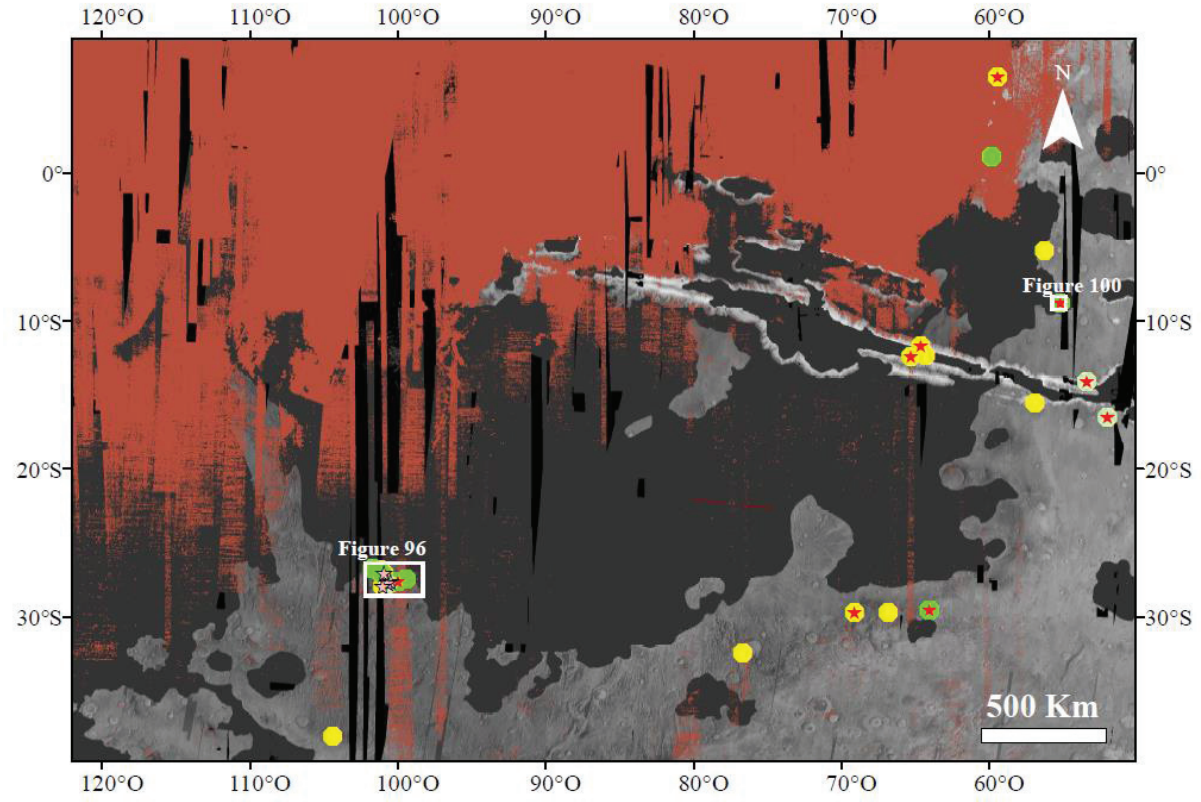


Figure 95 : Carte des détections de Tharsis. Les symboles jaunes présentent des détections de divers phyllosilicates ferromagnésiens. Les symboles verts clairs désignent les détections de possibles serpentines, les symboles verts désignent les détections de serpentines. Les étoiles rouges claires sont pour les possibles carbonates et les étoiles rouges pour les détections de carbonates. La carte en fond est la carte globale THEMIS nuit.

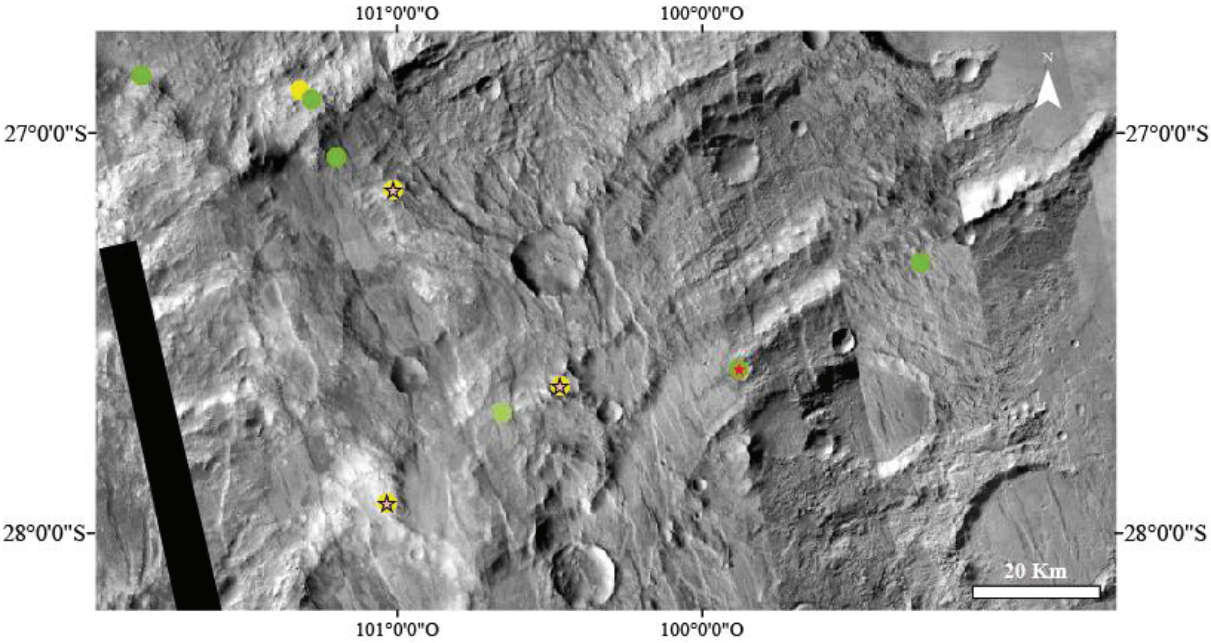


Figure 96 : Carte des détections de Claritas Fossae. Les symboles jaunes présentent des détections de divers phyllosilicates ferromagnésiens. Les symboles verts clairs désignent les détections de possibles serpentines, les

symboles verts désignent les détections de serpentines. Les étoiles rouges claires sont pour les possibles carbonates et les étoiles rouges pour les détections de carbonates.

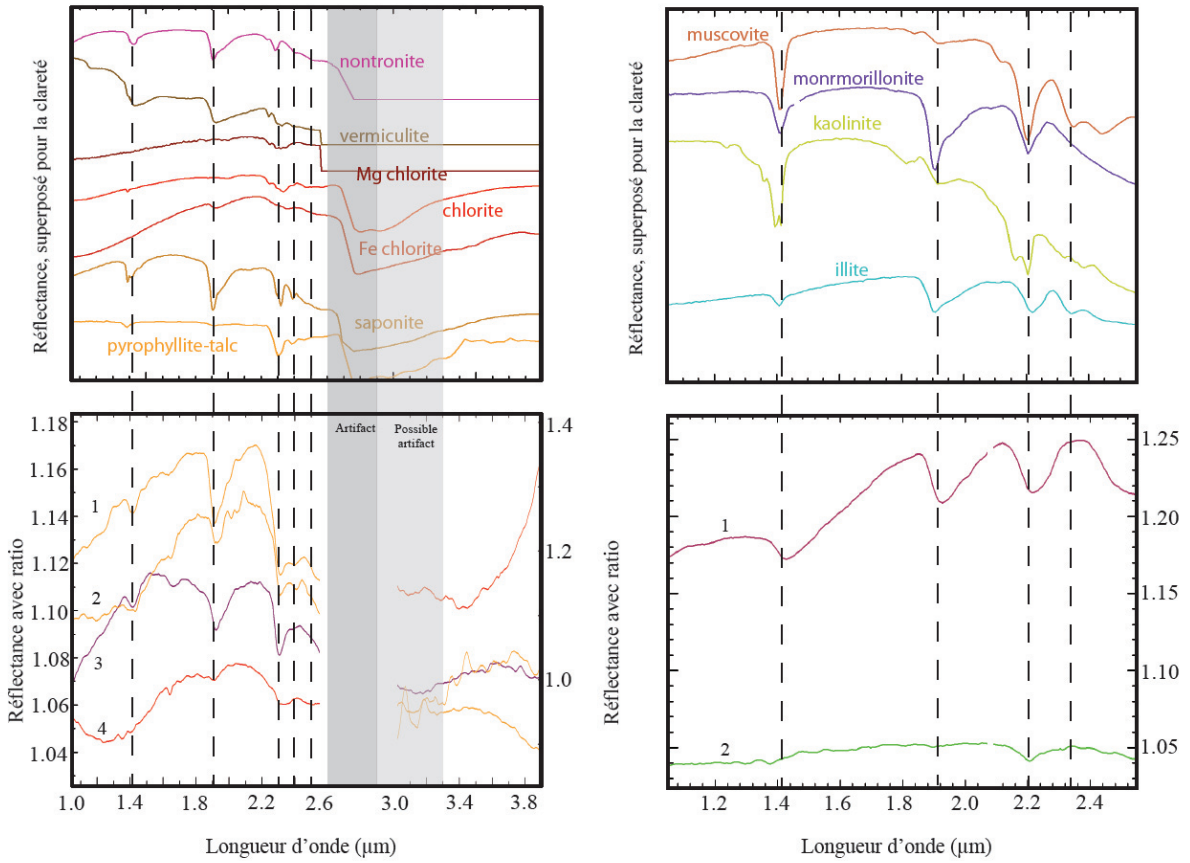


Figure 97 : a : spectres provenant des librairies RELAB et USGS de haut en bas : Nontronite CCJB26; Vermiculite VTx-1, Clinochlore_Fe SC-CCa-1 ; Chlorite LACL14; Chamosite LACH16; Saponite LASA52 ; Pyrophyllite-Talc PHY10. Les traits sont situés à 1,4 µm ; 1,9 µm ; 2,3µm ; 2,38µm et 2,5µm, les zones grises désignent des zones affectées par des artefacts. b : de haut en bas : spectre 1 : X:534 Y:38 [3x3 AVG] du cube CRISM frt000132ad ;spectre 2 : X:411 Y:170 [3x3 AVG] du cube CRISM frt00016340 ; X:465 Y:193 [3x3 AVG] du cube CRISM frt00008236 ; X:364 Y:226 [3x3 AVG] du cube CRISM frt0000968a. c : spectres provenant des librairies RELAB et USGS de haut en bas : Muscovite GDS108 ; Montmorillonite SAz-1 ; Kaolinite GDS11 <63um; Illite IMt-1.a. Les traits sont situés à 1,4µm ; 1,9µm ; 2,2µm et 2,3 µm. d: de haut en bas : X:417 Y:73 [3x3 AVG] du cube CRISM frt00008236; X:450 Y:354 [3x3 AVG] du cube CRISM frt000132eb.

Les spectres représentatifs de ces images sont présentés sur les Figure 97 et 98. La phase minérale la plus présente est celle des smectites ferromagnésiennes. Le centre de l'absorption vers 2,3 µm est situé vers 2,32 µm, une faible absorption est présente vers 2,4 µm. L'absorption vers 2,50 µm est faible et l'absorption vers 1,9 µm est importante et en forme de « V ». Il reste difficile d'éliminer la présente de talc pour les spectres ayant une plus faible absorption vers 1,9 µm. La seconde phase minérale la plus présente a deux combinaisons d'absorption vers 2,3-2,5 µm et vers 3,5-3,85 µm (Figure 98, en bas à gauche). Les signatures d'hydratation vers 1,4 µm et 1,9 µm sont faibles. Ce qui correspond le mieux sont des carbonates. D'autres phases minérales sont présentes mais moins courantes. L'une d'entre elle présent des caractéristiques communes avec les smectites ferromagnésiennes identifiées :

absorption vers 1.41 µm, absorption en « V » vers 1,9 µm. Cependant l'absorption vers 2,3 µm est située à 2,29 µm (spectre violet sur la Figure 97). La meilleure interprétation est une smectite ferrique type nontronite. Le spectre rouge de la Figure 97 présente une autre phase minérale minoritaire avec une faible absorption vers 1,9 µm une large absorption vers 2,3-2,35 µm et une faible absorption vers 2,5 µm, la meilleur interprétation est la chlorite. Certains spectres présentent de faibles absorptions vers 1,39 µm ; 2,1µm et deux plus importantes vers 2,32 µm et 2,51 µm peuvent être interprété comme de la serpentine. Lorsqu'il y a un doute sur l'absorption vers 2,1 µm, le spectre est classé en possible serpentine.

Enfin au moins deux classes spectrales peu présentes se distinguent par la présence d'une absorption vers 2,2 µm et d'une absorption vers 1,9 µm qui peut être très faible ou en forme de « V ». Elles sont classées en phyllosilicates alumineux la montmorillonite et/ou la muscovite sont envisagées notamment.

Les détections les plus nombreuses sont celles de smectites ferromagnésiennes et de carbonates. Les détections de smectites ferriques sont moins nombreuses et celle de chlorite et de serpentine encore plus rares. Les détections de phyllosilicates alumineux sont les plus anecdotiques.

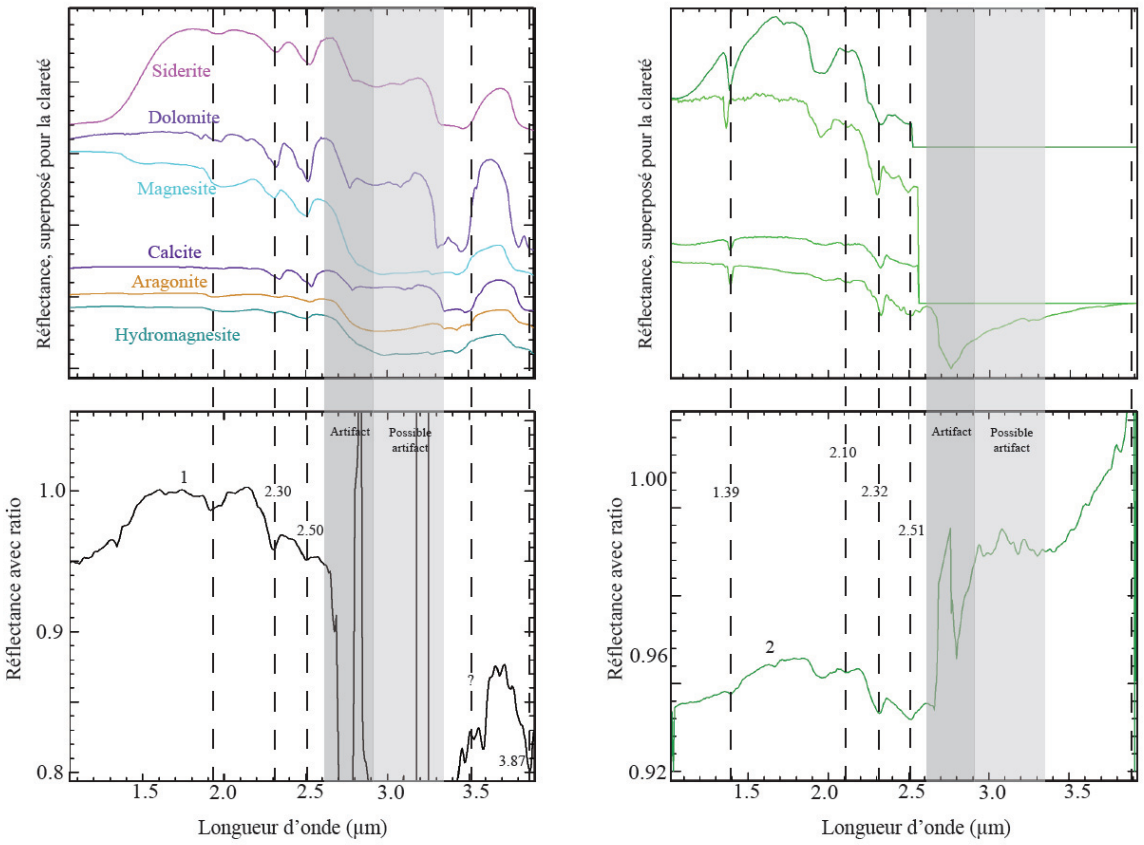


Figure 98 : a : spectres de la libraire RELAB : Siderite NAGR03; Dolomite F1CC05B; Magnesite LACB06A; Calcite BKR1JB549; Aragonite KACB02A; Hydromagnesite LACB28A. Les traits sont situés à 1,92 µm ; 2,30µm ; 2,50µm ; 3,51µm et 3,87µm. Les zones grises désignent des zones affectées par des artefacts. b : #16340 X:126 Y:171 [3x3 AVG]. c : spectres provenant des librairies RELAB et USGS de bas en haut : Antigorite LAAT02; Serpentine LASR06; Serpentine LASR10 ; Al-bearing Serpentine de (Leask et al,

2015). d : #634B X:362 Y:470 [3x3 AVG] (projeté). Les traits sont situés à 1,39µm ; 2,1µm ; 2,32µm et 2,51µm.

La Figure 98b expose une classe spectrale qui se présente généralement en association avec les divers phyllosilicates ferromagnésiens détectés. Ces spectres présentent toujours de faibles absorptions vers 1,4 et 1,9 µm et deux combinaisons d'absorptions vers 2,3-2,5 µm et 3,5-3,9 µm. La meilleure interprétation est un mélange entre une phase hydratée et un carbonate. La Figure 98d concerne une classe spectrale qui présente une faible absorption vers 1,39 µm, une absorption large vers 1,9 µm, une faible absorption vers 2,1 µm, et deux fortes absorptions vers 2,32 et 2,51 µm. Le spectre de librairie le plus proche est une serpentine.

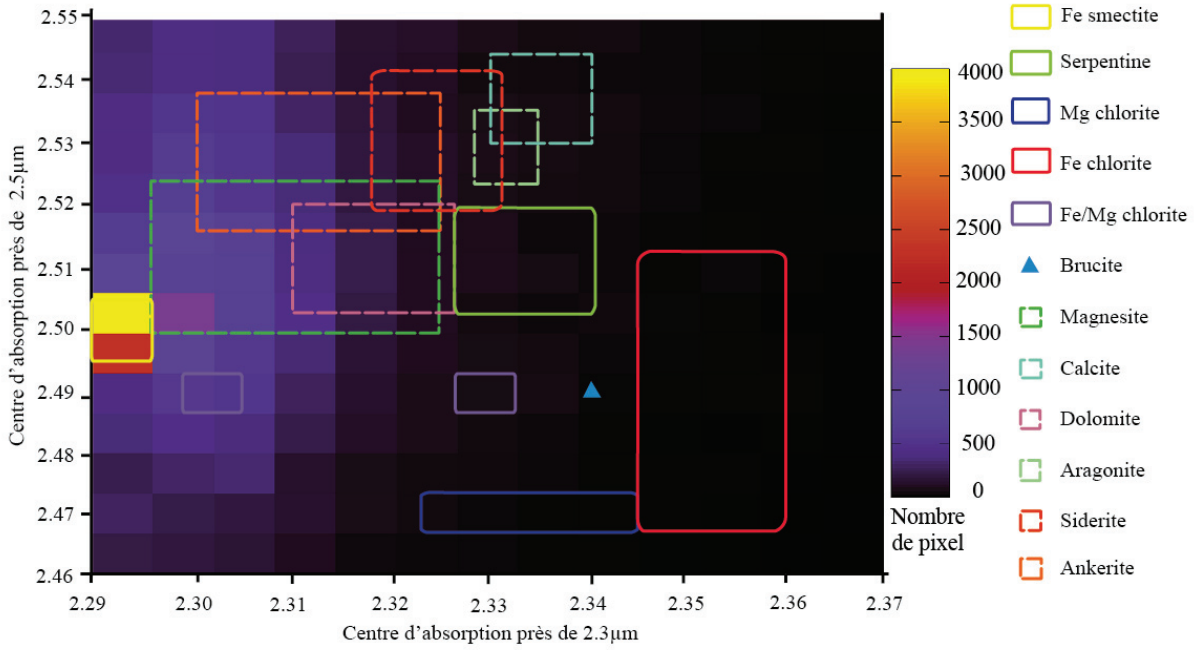


Figure 99 : Outil de tendance pour les positions des centres d'absorptions près de2,3 µm et 2,5 µm pour les images CRISM #634b; #1661e; #95c7; #8236; #17061; #16340; #135dd; #12b27; #89b0; #12e3c.

La Figure 99 illustre l'utilisation de notre outil de tendance sur les cubes où des carbonates et des serpentines ont été clairement identifiés. Bien que quelques centaines de pixels semblent correspondre à des serpentines et quelques milliers à des carbonates, ces phases ne semblent pas majoritaires. En effet, la majorité des pixels comptabilisés sont situés la zone correspondant aux smectites riches en fer. La majorité des pixels comptabilisés dans les zones de carbonates correspondent aux zones de magnésite, dolomite et ankérite (riche en Mg, Ca et Fe).

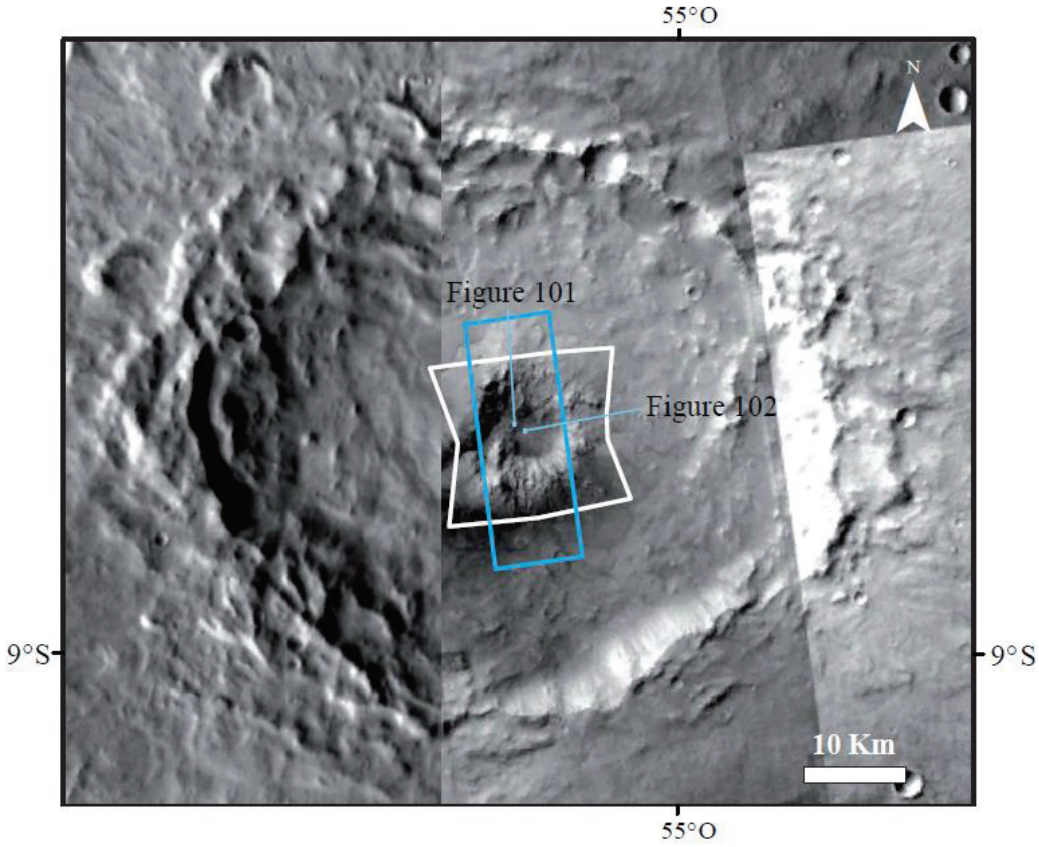


Figure 100 : Contexte géologique d'une détection de carbonates et de serpentine dans un cratère sur le bord Est du soulèvement de Tharsis. Themis Infrarouge Jour et CTX. L'empreinte de l'image HiRISE (ESP_012479_1710) est en bleu et celle de l'image CRISM (frt00008236) est en blanc.

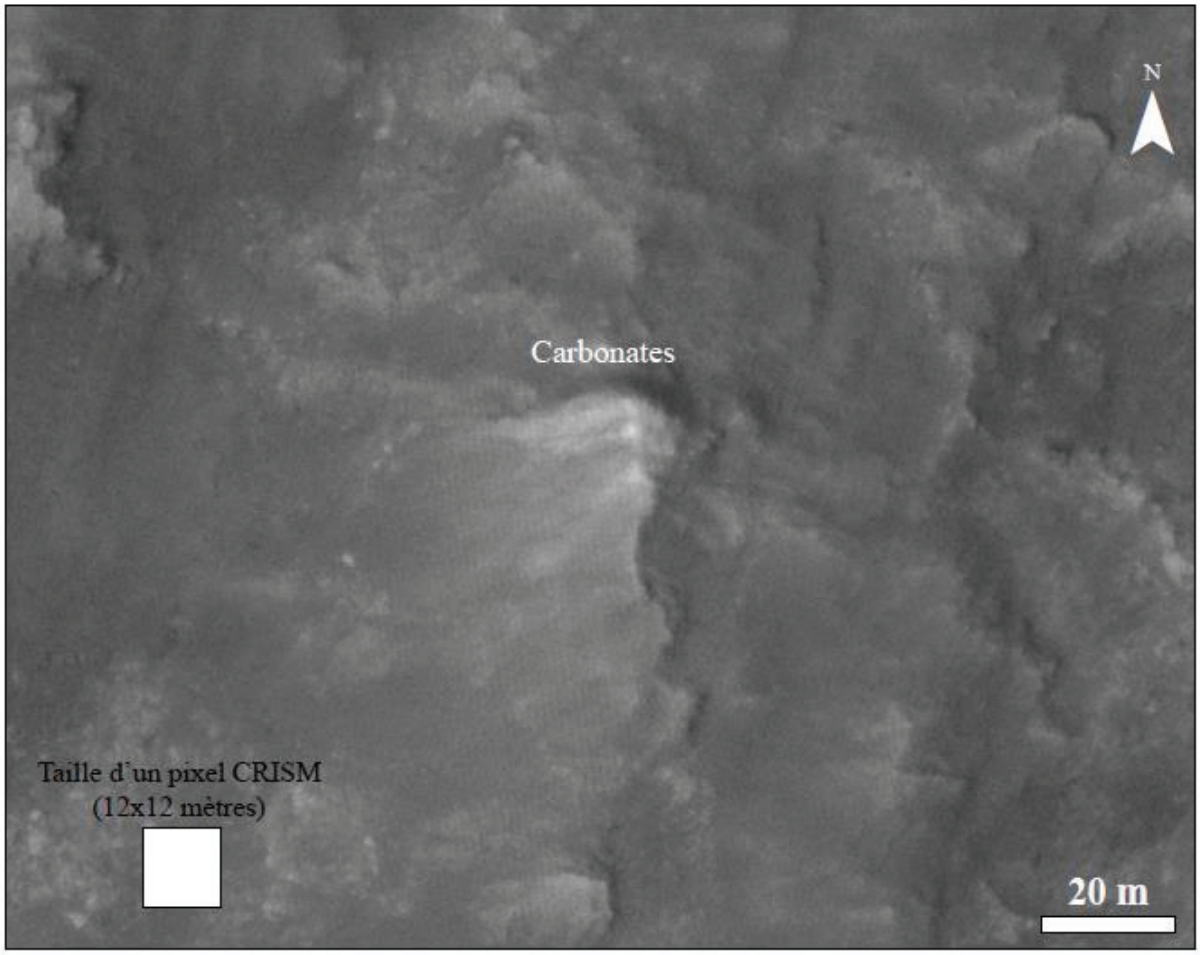


Figure 101 : Agrandissement de l'image HiRISE ESP_012479_1710 sur un affleurement avec signature de carbonates. La taille d'un pixel d'une image CRISM de type FRT est indiquée.

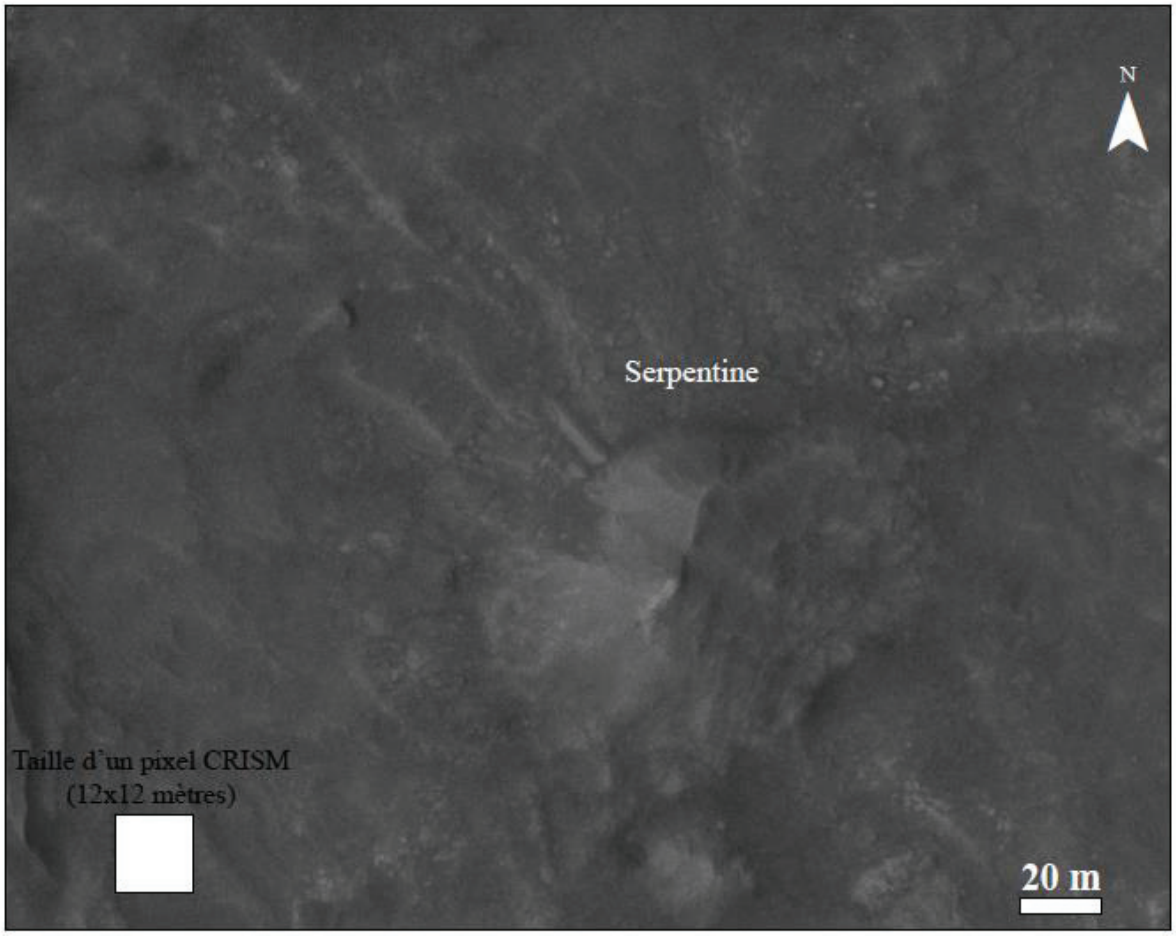


Figure 102 : Agrandissement de l'image HiRISE ESP_012479_1710 sur un affleurement avec signature de serpentine. La taille d'un pixel d'une image CRISM de type FRT est indiquée.

Les Figures 101 et 102 montrent l'apparence des affleurements représentatifs des serpentines et des carbonates identifiés définitivement dans cette région (ici sur l'image CRISM frt00008236). La structure centrale de ce cratère d'environ 41 km comporte des signatures de carbonates et divers phyllosilicates ferromagnésiens dont de la serpentine. La Figure 101 montre un affleurement clair, massif et finement fracturé comportant des signatures de carbonates mélangés avec une phase hydratée. La Figure 102 montre un affleurement correspondant à une signature de serpentine dont le signal est faible ce qui peut s'expliquer par le mélange entre un matériel clair et fracturé recouvert par un autre matériel clair aligné en NO-SE.

L'altération décrite précédemment sur la bordure de Tharsis résulte probablement d'une circulation de fluide facilité par les failles présentes dans la région. La présence de carbonates indique que le fluide devait être enrichi en CO_2. Ce fluide pouvant être l'atmosphère, de la glace ou d'un fluide magmatique enrichi en CO_2. La nature des phyllosilicates varie de riche en fer, magnésium et silice (serpentine, talc) à riche en aluminium. Cela peut être dû soit à des différences locales de fluide et/ou de protolith soit à des différences de température d'altération. En effet la présence de saponite nécessite la présence de plus de silice, d'aluminium mais aussi de calcium et/ou de sodium. Il est donc nécessaire que des pyroxènes

riches en aluminium et calcium et/ou des plagioclases soient présents dans le protolith. La présence de phase de hautes températures comme la serpentine laisse à penser que la température d'altération peut avoir atteint plus de 200°C. La circulation de fluide hydrothermale peut avoir été facilitée par la présence de nombreuses de failles dans cette région.

2.3. Coprates

2.3.1. Contexte de l'étude

Trois cubes CRISM sont étudiés dans une partie de Coprates Chasma, l'une des composantes de Valles Marineris. Les données sont traitées avec CAT (version 7.2.1) et CoTCAT (Bultel et al, 2015).

Cette région est située sur la limite du bombement topographique de Tharsis et partage donc certaines caractéristiques de la région précédemment évoquée au 2.2. En effet, les murs du canyon présentent de nombreuses failles. En outre, cette région a la particularité de présenter des affleurements de croûte primitive riche en olivine et en pyroxène pauvre en calcium tout comme le protolith supposé pour la serpentine et les carbonates. Ce site est donc l'un de ceux où la serpentinisation et la carbonatation sont fortement soupçonnées.

Les détections de carbonates associés à des phyllosilicates ferromagnésiens semblent indiquer que l'hydrothermalisme type carbonatation de la croûte a également affecté cette région. Cependant, la serpentine n'y est pas détectée parmi les divers phyllosilicates ferromagnésien. Il est possible qu'un ou plusieurs paramètres aient empêchés la serpentinisation.

Carbonates bearing rocks detections in the deep Martian crust

B. Bultel (1), C. Quantin (1), M. Andréani (1), L. Lozac'h (1), J. Flahaut (2)

(1) Laboratoire de Géologie de Lyon: Terre, Planètes, Environnements, Université Lyon 1, ENS Lyon, CNRS UMR 5271, Villeurbanne, 2, rue Raphaël Dubois, 69622 Villeurbanne cedex, France

(2) Faculty of Earth and Life Sciences, VU University Amsterdam, the Netherlands

2.3.2. Abstract

Deep crust is exposed at its original place at Valles Marineris. The primitive crust is observed at the base of Coprates Chasma as well as in the eastern parts of Valles Marineris. Previous studies already reported key observation of the Martian primitive crust being altered thanks to CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) data. We investigate here the alteration signs of the primitive crust. We describe the study of 3 CRISM FRT observations on the wall of Valles Marineris in Coprates Chasma and on a remnant horst in middle of the canyon seeking for alteration minerals.

2.3.3. Introduction

Carbonates have already been detected on Mars by at least two different ways: (1) *in situ* study and (2) remote sensing. (1) From *in situ* study, carbonates have been detected twice.

First by the Phoenix Mars Lander which reveals the presence of Ca-carbonates (Boynton, 2010). Then, by the Mars Exploration Rover (MER) Spirits which identified Ca,Mg,Fe-carbonates as a major component (~26%) from various instruments at the Comanche outcrops on the southern slope of Haskin Ridge in the Columbia Hills of Gusev crater (Morris et al., 2010). (2) From the remote sensing study, with the Thermal Emission Spectrometer (TES: Christensen et al., 2001), a low abundance of carbonates in the dust is detected. With CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars), Mg-carbonates are detected in stratigraphy related to olivine rich layer in crustal outcrops of Noachian terrains exposed by grabens in Nili Fossae (Ehlmann et al., 2008a). Ca,Fe-carbonates are detected in crater context in Terra Tyrrhena related to detection of serpentine, chlorite, prehnite and smectite (Bultel et al., 2015; Michalski and Niles, 2010; Wray et al., 2011). They are also detected in Libya Montes with Fe,Mg-smectites (Bishop et al., 2013). Recently (Korn and Gilmore, 2015) shows carbonates detection link to gullies in a 60 kilometers diameter crater in Eridiani region. This detection implies the presence of carbonates-bearing rock localized in the wall of the crater. They are always detected as minor phase and with various phyllosilicates.

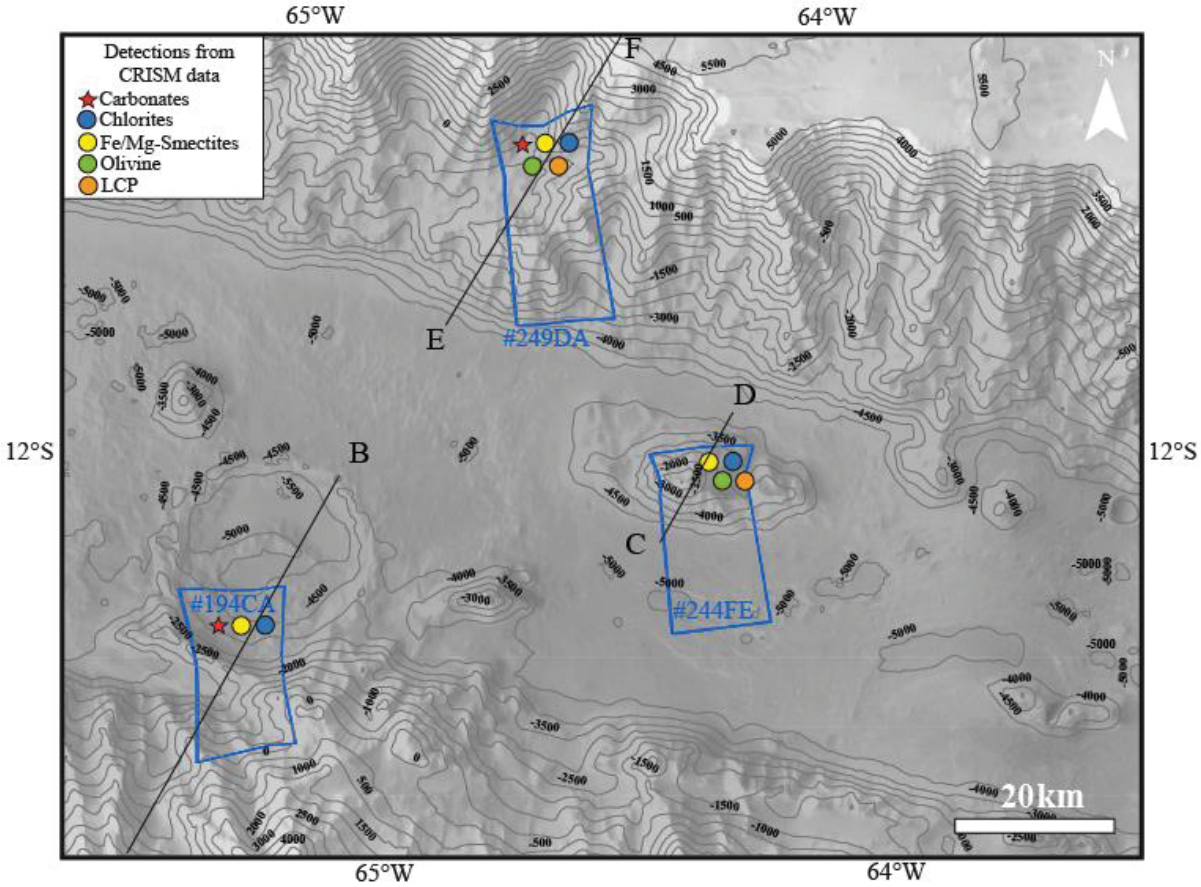


Figure 103: Context and detections

According to (Flahaut et al., 2011a; Quantin et al., 2012), the walls of Coprates Chasma exposes both the primitive Low Calcium Pyroxene rich crust and the Noachian Tharsis lava stack (Flahaut et al., 2011a; Quantin et al., 2012). The sharp crustal boundary between the two types of crust would occur around our studied area (Figure 103, Flahaut et al., 2011a; Quantin et al., 2012). Faults on both, the north and the south walls, witness of the opening of the chasma. On the south wall of the chasma, recurring slope linear (RSL) have

been mapped (Chojnacki et al., 2015). The landslides move the material of the middle part of the wall toward to a crater presents at the basis of the southern wall. A landslide coming from the wall fills a part of the crater (Figure 104).

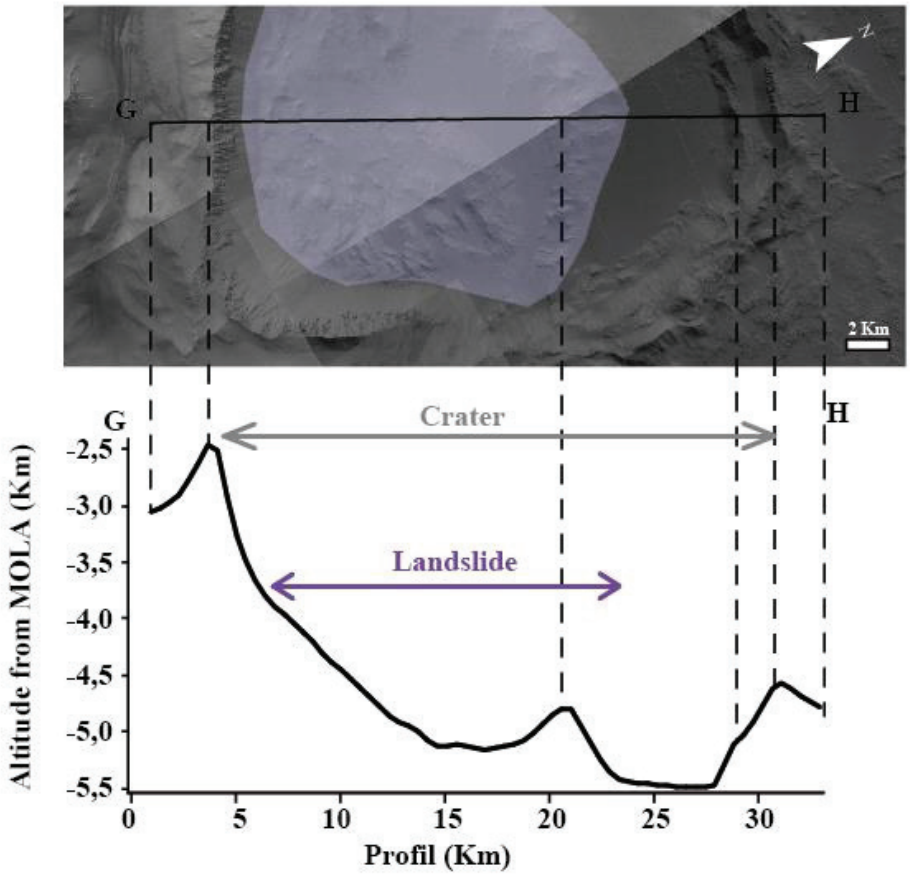


Figure 104: Up: geological context with CTX images. The landslide is overlapped in purple. Down: topographic profile GH showing the crater and the landslide partly filling it.

In the present study, we show the detections of carbonates related to Fe-Mg-phyllosilicates. A part of the observation #194CA is on a 24 km crater lying down the floor of the canyon while a part of the observation #244FE is on the central horst of the canyon and the observation #249DA is on the northern wall of the chasma.

2.3.4. Data and methodology

We use both CTX (Context Camera; Malin et al., 2007) and High Resolution Imaging Science Experiment (HiRISE; McEwen et al., 2007) pictures to feature the geological context of the CRISM detections. CTX images allow the visualization of the regional geological context at 6 m/pixel and HiRISE images allow us to assess local details at 25 cm/pixel. The MarsSI application is used to calibrate and process CTX images using ISIS 3 and both HiRISE and CTX images are integrated into GIS software for combination with CRISM results.

CRISM is the hyperspectral imager onboard MRO (Mars Reconnaissance Orbiter) that measures the reflectance in the visible (V) and near-infrared (NIR) wavelengths (Murchie et al., 2007). We focus our study on the targeted CRISM images. These images used here have a

spatial resolution of approximately 18 meters/pixel with a 10–12 km wide (Murchie et al., 2007). We here use only the near-infrared domain as the overtones of the fundamental vibrational absorptions of alteration phases lie in this wavelength range. In the near-infrared domain CRISM acquires 430 channels with a width of 0.00655µm between 1.002 µm and 3.920 µm. CRISM data used in the present paper are all in level 3 of calibration (TRR3). All the spectra are obtained after the application of CAT (CRISM Analysis Toolkit) and CoTCAT (Complement To CAT: Bultel, 2015), which remove values and smooth the signal, and the use of the ratio by a median on a column.

2.3.5. Results

Mineralogical detections

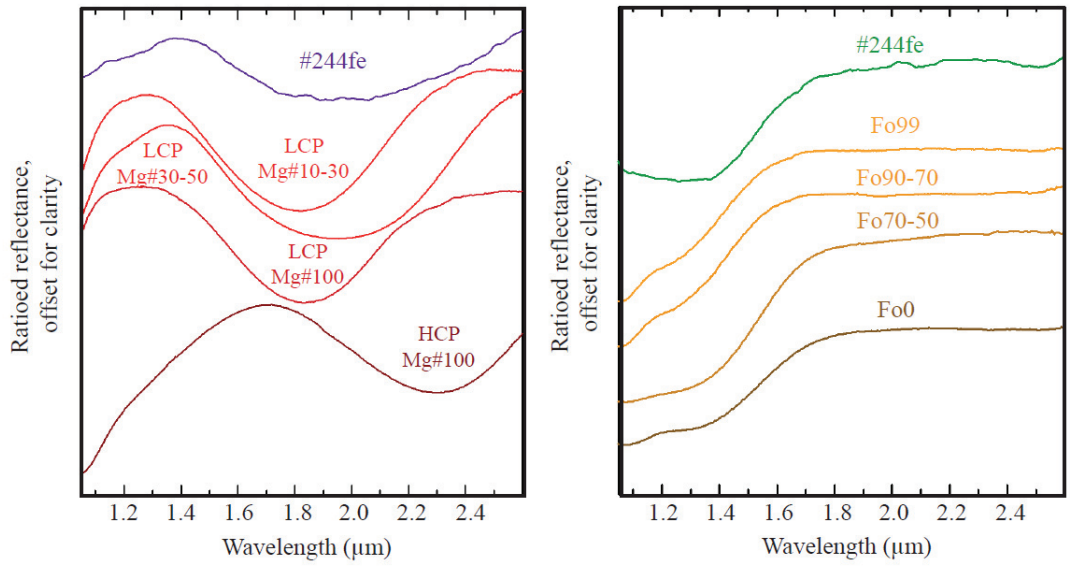


Figure 105 : a: The purple spectrum is from the CRISM cube #244fe (X:286 Y:354 [5x5 AVG]). The red spectra are from the RELAB library (from up to bottom: BRONZITE C1PP40, HYPERSTHENE C1SC36, ENSTATITE C2PE30 and DIOPSIDE C1PP09). b: The green spectrum is from the CRISM cube #244fe (X:175 Y:396 [5x5 AVG]). The orange spectra are from the RELAB library (from up to bottom: FORSTERITE C1PO50, CHRYSOLITE C1PO56, HYALOSIDERITE C1PO45 and FAYALITE C1PO58).

The Figure 105 shows two endmembers spectra representative of the mafic mineral detected on the central horst of the chasma. On the Figure 105a, the CRISM spectrum shows a strong absorption near 1.8 µm. It can be due to ferrous iron in highly disordered octahedral site and be diagnostic of a low calcium pyroxene (LCP) rich in Mg or a Fe/Mg LCP with a low grain size (Hunt and Salisbury, 1970). The Figure 105b shows a spectrum with a strong absorption near 1.0µm. It can be due to an electronic transition between Fe^{2+} and Fe^{3+}. The shape of the absorption is similar to a Mg-rich olivine with high grain size or a Fe-rich olivine with low grain size (Clénet, 2009; Ody et al., 2012).

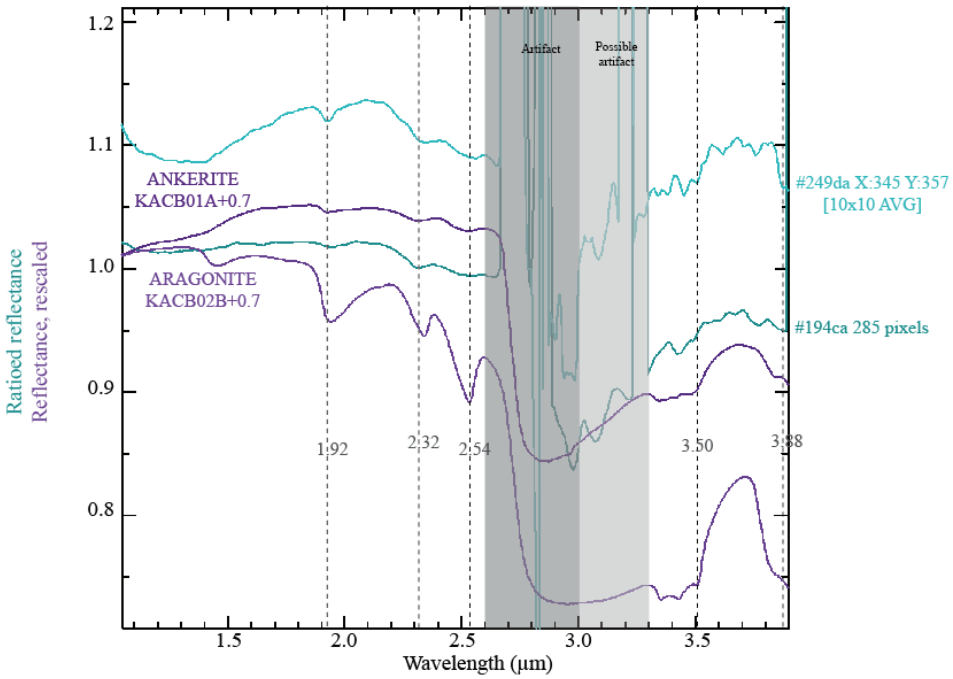


Figure 106 : The library spectra in purple are from the RELAB library (ANKERITE KACB01A and ARAGONITE KACB02B). The ratioed spectra are from CRISM data #194ca and #249da. They are respectively an average of 285 pixels form by a "Region Of Interest" on a RSL and a 10x10 average pixels at the coordinates x: 345; y: 357 on not projected data. The grey areas designate artifact or possible artifact. The dotted lines are at 1.92 µm; 2.32 µm; 2.54 µm; 3.50 µm and 3.90 µm.

The Figure 106 shows representative spectra from the both wall of the chasma. They both exhibit two weak absorptions near 1.9µm and near 2.27µm and two combinations of absorptions near 2.3µm and 2.5µm and near 3.5µm and 3.9µm. Those absorptions can be explained by a mixing of carbonates and hydrated phases or weathered carbonates.

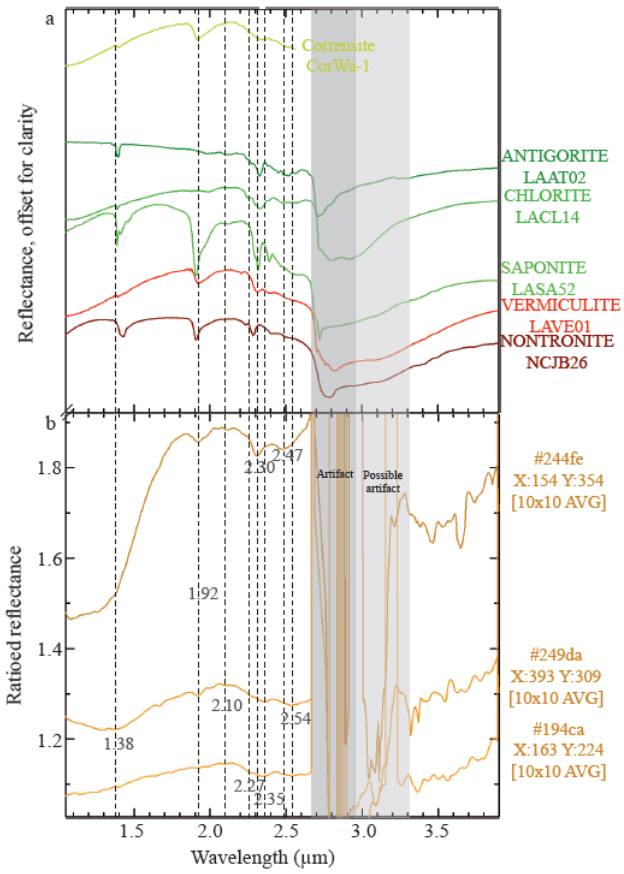


Figure 107: a: The library spectra are from the USGS and RELAB libraries (Corrensite CorWa-1, ANTIGORITE LAAT02, CHLORITE LALCL14, SAPONITE LASA52, VERMICULITE LAVE01, NONTRONITE NCJB26). b: The ratioed spectra are from the CRISM cubes #244fe, #249da and #194ca. They are 10x10 average spectra respectively from (x: 154, y: 354; x: 393, y: 309; x: 163, y: 224, all not projected data). The grey areas designate artifact or possible artifact. The dotted lines are at 1.38 µm; 1.92 µm; 2.10 µm; 2.27 µm; 2.35 µm; 2.47 µm and 2.54 µm.

The Figure 107 shows representatives spectra on the three CRISM cube investigated. They all exhibits a weak absorption at 1.38µm, an absorption near 1.92 µm, a weak absorption near 2.1 µm and a combination of absorption near 2.3 µm and 2.5 µm. The two endmembers from the wall of the chasma have a weak absorption near 2.27 µm, their absorption near 2.3 µm is between 2.33-2.35 µm and the absorption near 2.5µm is between 2.53-2.54µm. The endmember representative of the CRISM observation on the central horst has a strong absorption near 1.0 µm, its absorption near 2.3µm is between 2.3-2.31 µm, its absorption near 2.5 µm is between 2.47-2.49 µm. The reflectance between 3.3µm and 3.9 µm even if noisy does not exhibits any absorption. The carbonates are so exclude to explain the combination of absorption near 2.3-2.5 µm. An interstratified Fe/Mg-smectite can explain those absorptions. The combination of absorptions closer to 2.3-2.5 µm can be explained by a higher composition in Fe. By opposition, to combination of absorption near 2.34-2.54 µm can be explained by a higher composition in Mg. The presence of a strong absorption near 1.0 µm, due to electronic transition between Fe^{2+} and Fe^{3+}, on the spectrum from the horst supports this idea.

The detections of alteration mineralogy are all located near the fault on the gullies and constitute locally at least a part of the RSL material. This material is formed by outcrops of

the gullies implying that both the carbonates and the phyllosilicates are coming from the gullies. The same association of mineral is found on the both side of the chasma while no carbonates can be found on the horst at the center of the chasma.

Geological context

We built a three part profile from SW to NE crossing the chasma (Figure 108). It shows that the detections of the secondary mineralogy made on the both walls are not at the same elevation.

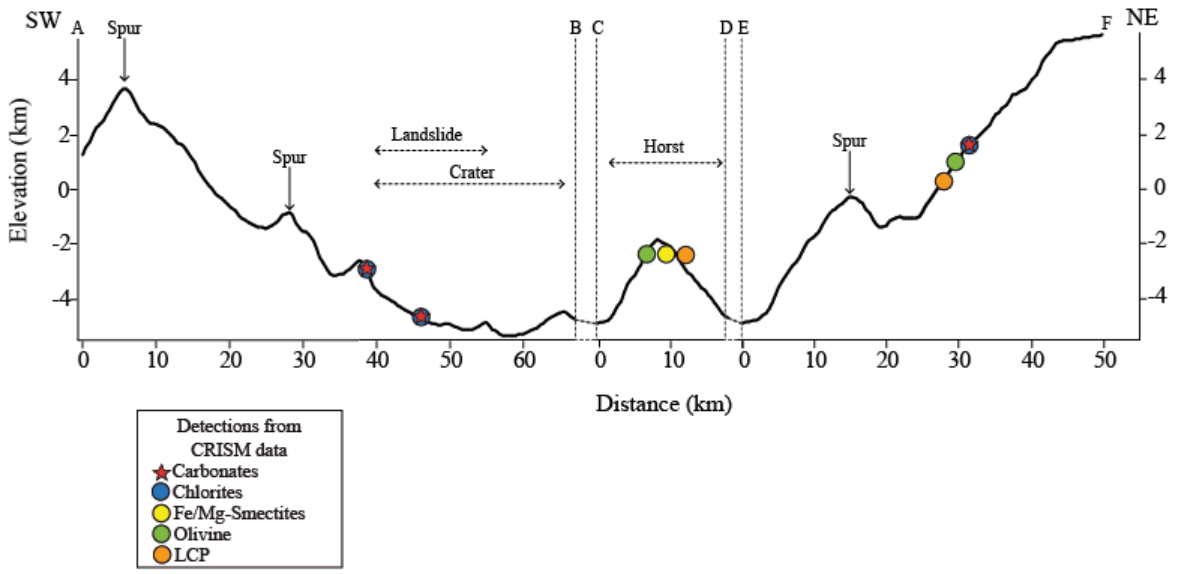


Figure 108: Topographic profil with the position of the CRISM detections in colored symbols: carbonates detections are in red stars; chlorite detections are in blue circle; Fe,Mg-smectites detections are in yellow circles; olivine detections are in green circles and LCP detections are in orange circles. The position of spurs, the landslide, the crater and the central horst are shown.

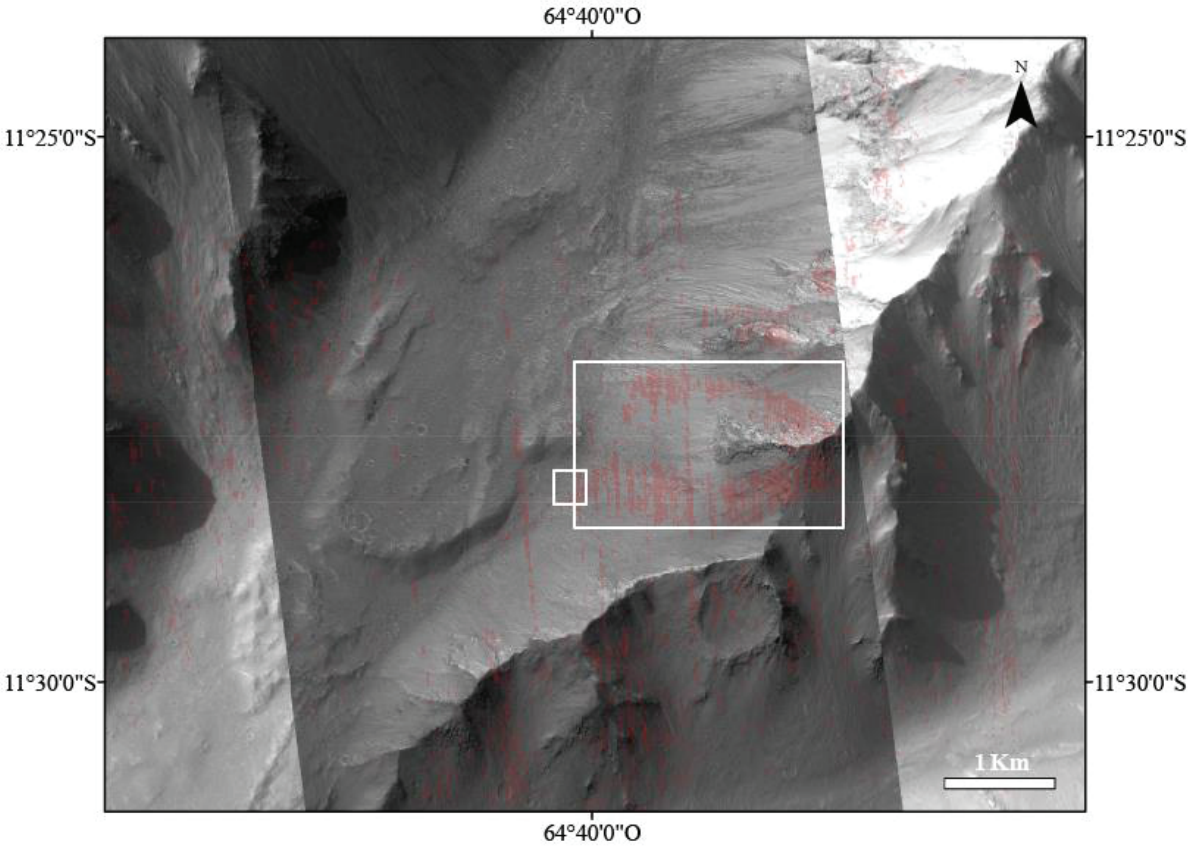


Figure 109: HiRISE image: ESP_016066_1685_RED; CTX images: D02_027815_1674; G23_027393_1677. The BD23 criterion is applied on the CRISM image frt000249da. The position of the Figures 110 and 111 are shown.

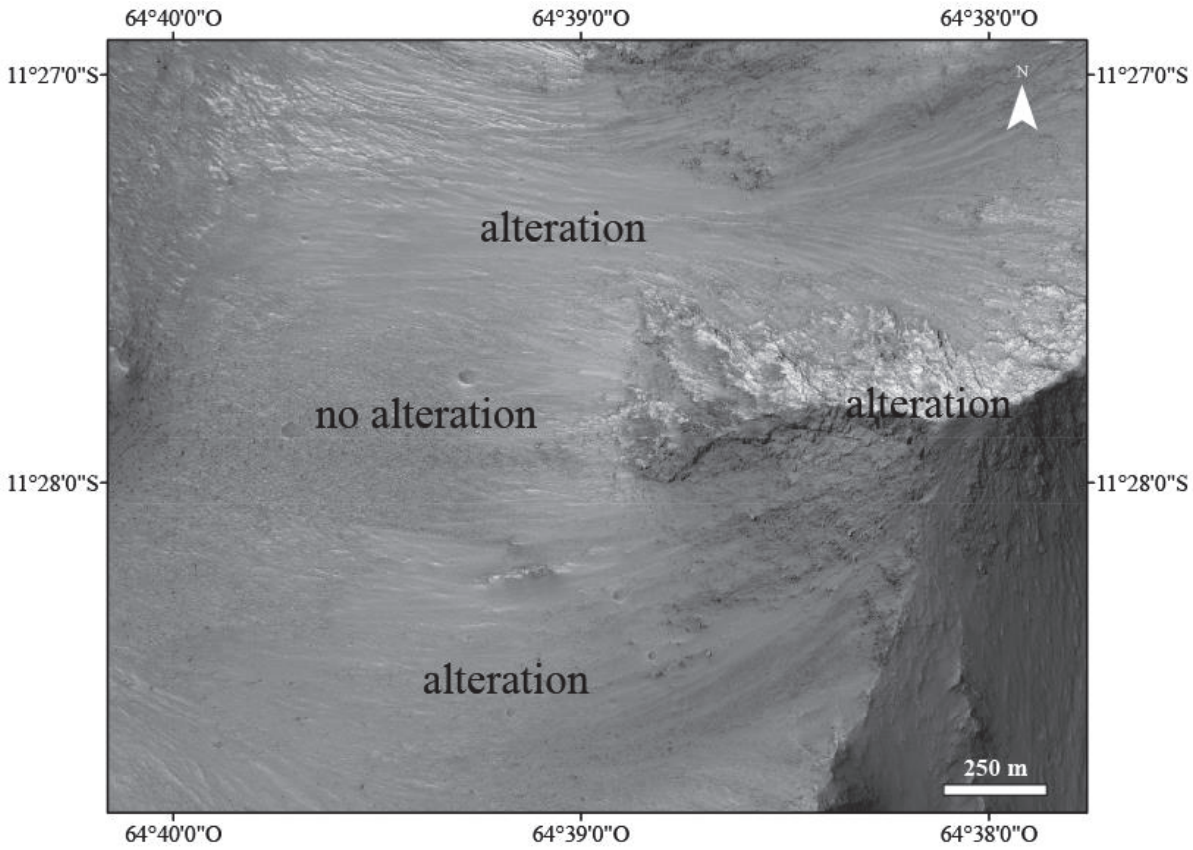


Figure 110: HiRISE image: ESP_016066_1685_RED. The position of the altered material is shown.

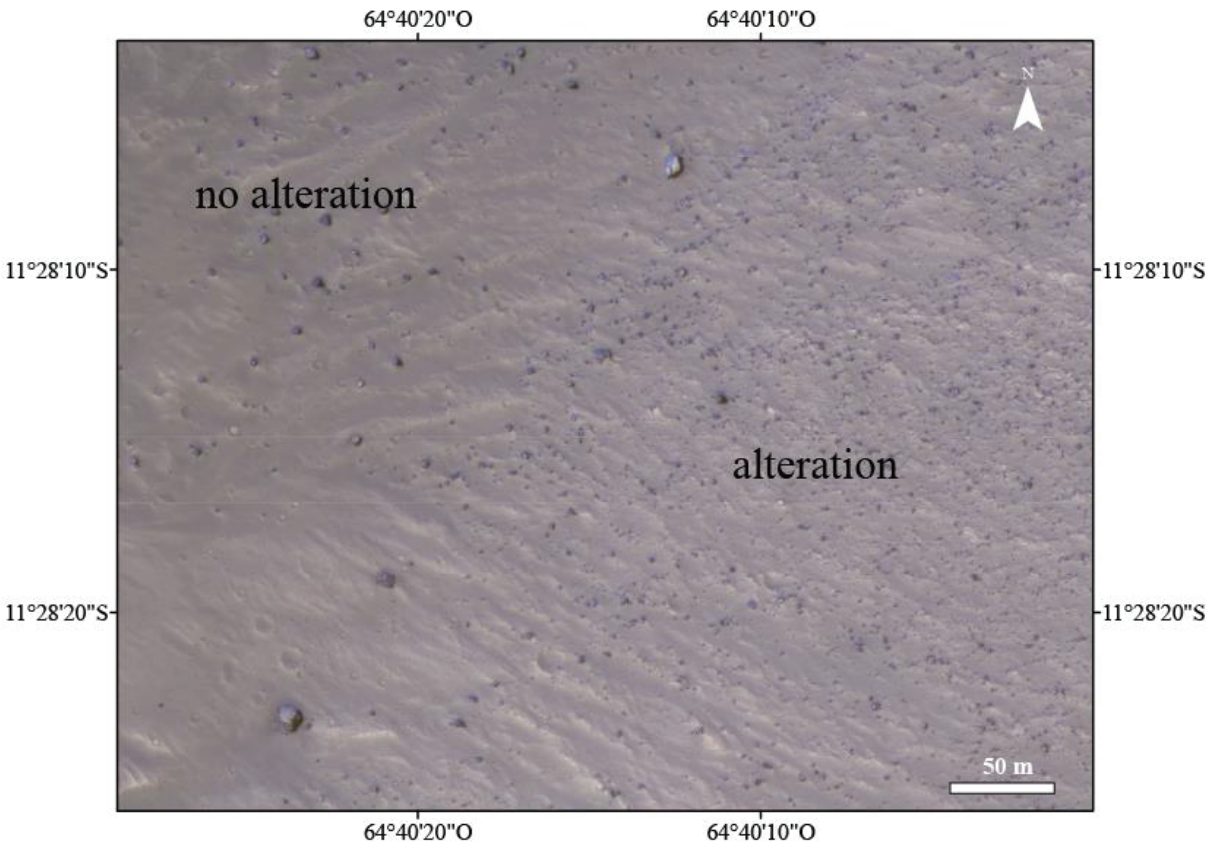


Figure 111: HiRISE image: ESP_016066_1685_COLOR. The alteration material is compared to the non-altered material in false colors.

The Figures 109; 110 and 111 show the context of the alteration material on the northern wall. The alteration material is on the spurs of the wall. The alteration material corresponds to the brighter material on the Figure 110 and to the boulder covered material on the Figure 111.

2.3.6. Discussion

The carbonation can result from the presence of a CO_2 rich fluid. A link between the RSL and the carbonation is unlikely because of the detection of carbonates on gullies over the RSL and the detection of carbonates on the north wall of the chasma. The same reason can exclude a link with the crater formation. Whereas, a link with the tectonic activity cannot be exclude. The source of the CO_2 could so not be the atmosphere but a magmatic fluid.

All the detection of carbonates witness of a mixing with hydrated phases or of a weathered event. In the first case, it is impossible to understand the timing between the hydration event and the carbonation event that could be synchronous or not. In the second case, the carbonation would have prevailed the main hydration event.

(Quantin et al., 2012) and (Flahaut et al., 2012) show that the protolith should be different between the southern wall and the northern wall. Our spectroscopy investigations support the idea of LCP rich crust at the central horst and in the northern wall. However, the secondary mineralogy is different. We suggest a different fluid of alteration to explain the different alteration. On the contrary, the protolith is different between the southern wall and the northern wall but the secondary mineralogy is the same. It could be significant of a similar

fluid of alteration. The system would in al case be dominated by the fluid (high water to rock ratio) to explain a higher influence of fluid compare to the rock on the secondary mineralogy.

This distribution of the detection Figure 108 does not allow fixing a limit of depth for the alteration of the crust by a CO_2 rich fluid which could imply a limit of filling of the canyon by liquid water leading to the alteration. A contrario, we propose that a circulation of CO_2 rich fluid facilitated by tectonics features such as faults which are present in the chasma.

2.3.7. Conclusion:

We show evidence of alteration of the Martian crust by a CO_2 rich fluid leading by the detection of carbonates associated to the detection of Fe-Mg phyllosilicates. These results show that the primitive crust underwent hydrothermal alteration.

The production of phyllosilicates could form dihydrogen by the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} and then lead to the production of CH_4 in presence of CO_2 rich fluid which is implied by the presence of carbonates. Those compounds associated to the presence of water can lead to an efficient chemosynthesis which is an essential step for the production of organic molecule.

2.3.8. Conclusion de l'étude sur Coprates Chasma

Cette étude documente des détections de carbonates associés divers phyllosilicates ferromagnésiens dans les murs de Valles Marineris et dans un horst présent dans le fond du canyon dans la zone de Coprates Chasma. Les résultats impliquent que le canyon a connu une période d'altération hydrothermale impliquant un fluide riche en dioxyde de carbone possiblement avec un rapport eau sur roche élevé.

2.4. Nili Fossae

Cette région est constituée d'un complexe réseau de faille formant des séries d'horst et de graben. Le protolith altéré est fortement enrichi en olivine. Les phases minérales détectées sont la kaolinite, l'illite/muscovite, la smectite, la chlorite, la prehnite, le talc, la serpentine et des carbonates probablement magnésiens (Mustard et al, 2007 ; Mangold et al, 2007 ; Ehlmann et al, 2010 ; Viviano et al, 2013). Toutes ces détections ont pu être confirmées dans notre étude. Cependant, des détections ont été reclassées en « possibles » selon les critères définis précédemment. Les interprétations des spectres sont ainsi revues et certaines ne sont pas confirmées lorsqu'elles ne respectent pas les critères préétablit.

La majorité des affleurements présente une altération conduisant à la formation de smectites ferromagnésiennes. Celles-ci sont accompagnées par des chlorites et probablement de la prehnite ou du talc localement. Seuls trois images CRISM présentent des détections de serpentine dont deux sont classées en « possibles serpentines » par manque de certitude quant à l'absorption présente à 2,1 μm. Des carbonates sont définitivement identifiés sur 9 images CRISM tandis que sur 1 autre image des « possibles carbonates » sont détectés. Les détections de phyllosilicates alumineux (kaolinite ou illite/muscovite) semblent postdater les détections de phyllosilicates ferromagnésiens et de carbonates. Elles ne devraient donc pas être prises en compte lors de l'interprétation de la signification des affleurements contenant serpentine et carbonates.

La Figure 112 centrée sur Nili Fossae résume ces détections. Deux zones se différencient quant aux associations minéralogiques détectées. L'une à l'ouest (encadrée en pointillés rouges) rassemble des détections de prehnite et de chlorite sans carbonates ou serpentine. Les affleurements son situés dans des cratères d'impact exclusivement. La seconde à l'est (encadrée en pointillés oranges) rassemble des détections de saponite et/ou de talc avec parfois la présence de serpentine et/ou de carbonates. Les affleurements sont situés en majorité sur des failles du système de Nili Fossae et parfois sur des cratères d'impact.

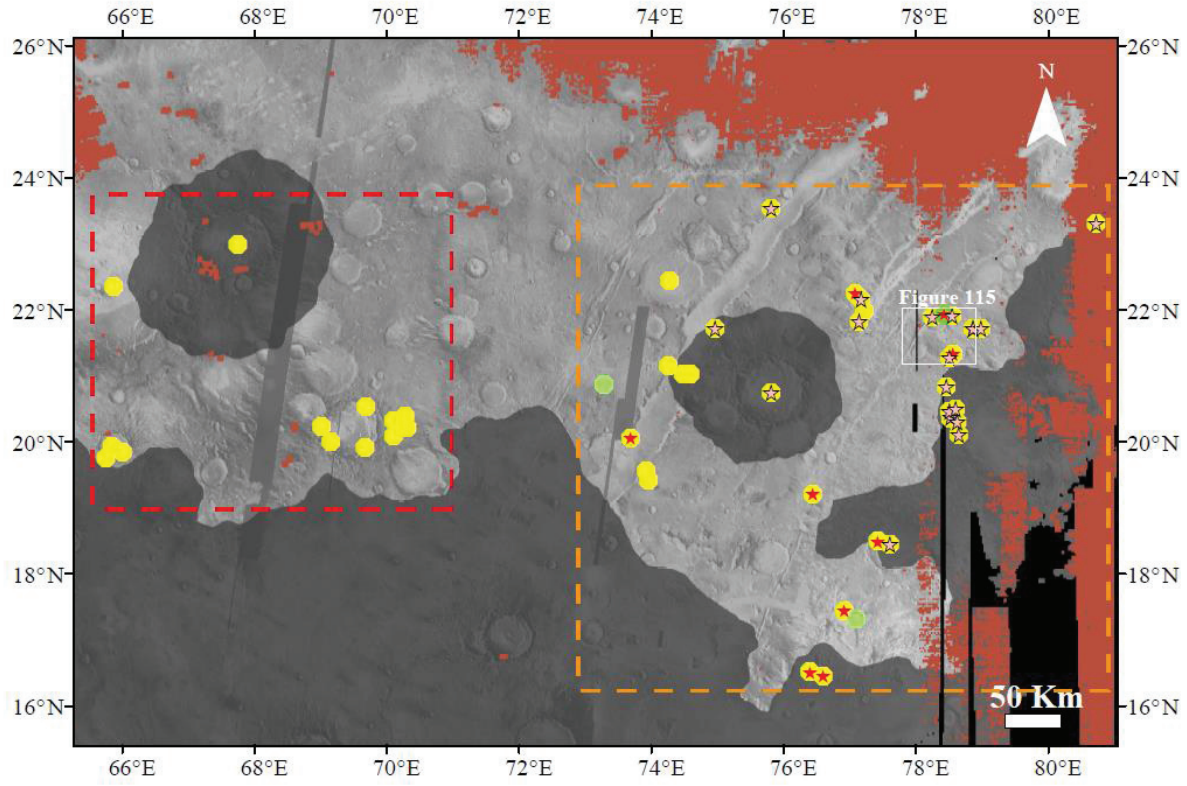


Figure 112 : Carte des détections de Nili Fossae. Les symboles jaunes présentent des détections de divers phyllosilicates ferromagnésiens avec préférentiellement des chlorite-prehnite dans la zone délimité en rouge et des saponites-talc pour la zone délimité en orange. Les symboles verts clairs désignent les détections de possibles serpentines, les symboles verts désignent les détections de serpentines. Les étoiles rouges claires sont pour les possibles carbonates et les étoiles rouges pour les détections de carbonates. La localisation de la Figure 115 est indiquée par le rectangle blanc.

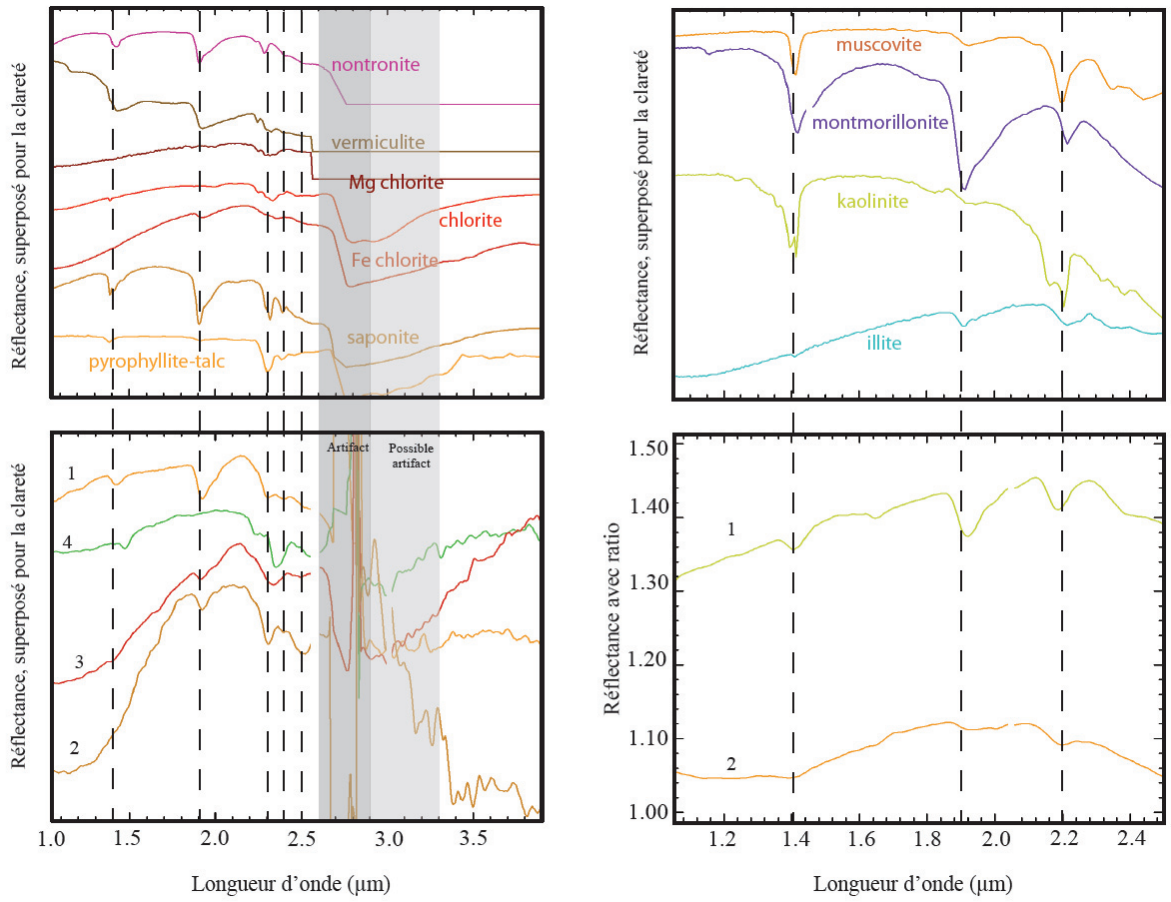


Figure 113 : a : spectres provenant des librairies RELAB et USGS de haut en bas : Nontronite CCJB26; Vermiculite VTx-1, Clinochlore_Fe SC-CCa-1 ; Chlorite LACL14; Chamosite LACH16; Saponite LASA52 ; Pyrophyllite-Talc PHY10. Les traits sont situés à 1,4 µm ; 1,9 µm ; 2,3µm ; 2,38µm et 2,5µm, les zones grises désignent des zones affectées par des artefacts. b : spectre 1 (orange clair) : X:372 Y:51 [3x3 AVG] du cube CRISM frt0000b072 ; spectre 2 : (orange foncé) : X:254 Y:275 [6x6 AVG] du cube CRISM frt00009d44 ; spectre 3 (rouge) : X:218 Y:125 [3x3 AVG] du cube CRISM frt000050f2 ; spectre 4 (vert) : X:349 Y:149 [3x3 AVG] du cube CRISM frt000050f2. c : spectres provenant des librairies RELAB et USGS de haut en bas : Muscovite GDS108 ; Montmorillonite SAz-1 ; Kaolinite GDS11 <63um; Illite IMt-1.a. Les traits sont situés à 1,4 µm ; 1,92µm ; 2,2 µm. d : spectre 5 (jaune) : X:553 Y:153 [3x3 AVG] frt00003fb9; spectre 6 (orange) : X:574 Y:333 [3x3 AVG] du cube CRISM frt00009d44

Les Figure 113 et Figure 114 présentent quelques spectres représentatifs de l'altération de Nili Fossae. Les classes spectrales représentatives de la région de Nili Fossae sont sur les Figure 113 et 129. Le spectre rouge de la Figure 113b a une faible absorption à 1,9 µm et à 2,5 µm ainsi qu'une possible faible absorption vers 1,4 µm. L'absorption la plus forte est à 2,33 µm. La meilleur interprétation est une chlorite riche en fer. Le spectre vert de la Figure 113b a une faible absorption vers 1,4 µm et vers 1,9 µm, son absorption principale est à 2,34 µm avec un épaulement vers 2,25 µm. La meilleur interprétation est la prehnite. Les spectres orange de la Figure 113b partagent des caractéristiques similaires : faible absorption vers 1,4 µm et 2,39 µm, de forte absorptions vers 1,9 µm ; 2,31-2,32 µm et parfois une absorption vers 2,5 µm. Lorsque la pente entre l'épaulement à 2,17 µm et 2,43 µm est plus faible que la pente entre l'épaulement à 2,17 µm et 2,35 µm alors l'interprétation privilégié est le talc sinon c'est

la saponite qui est privilégiée. Les spectres de la Figure 113d ont des absorptions vers 1,4 µm ; 1,9 µm et 2,2 µm. Suivant la position de l'absorption vers 2,2 µm et l'importance de l'absorption vers 1,9 µm, l'interprétation retenue est celle d'un signal proche d'une kaolinite (forte absorption à 1,9 µm et absorption vers 2,19µm) ou d'une muscovite (faible absorption à 1,9 µm et absorption vers 2,2 µm).

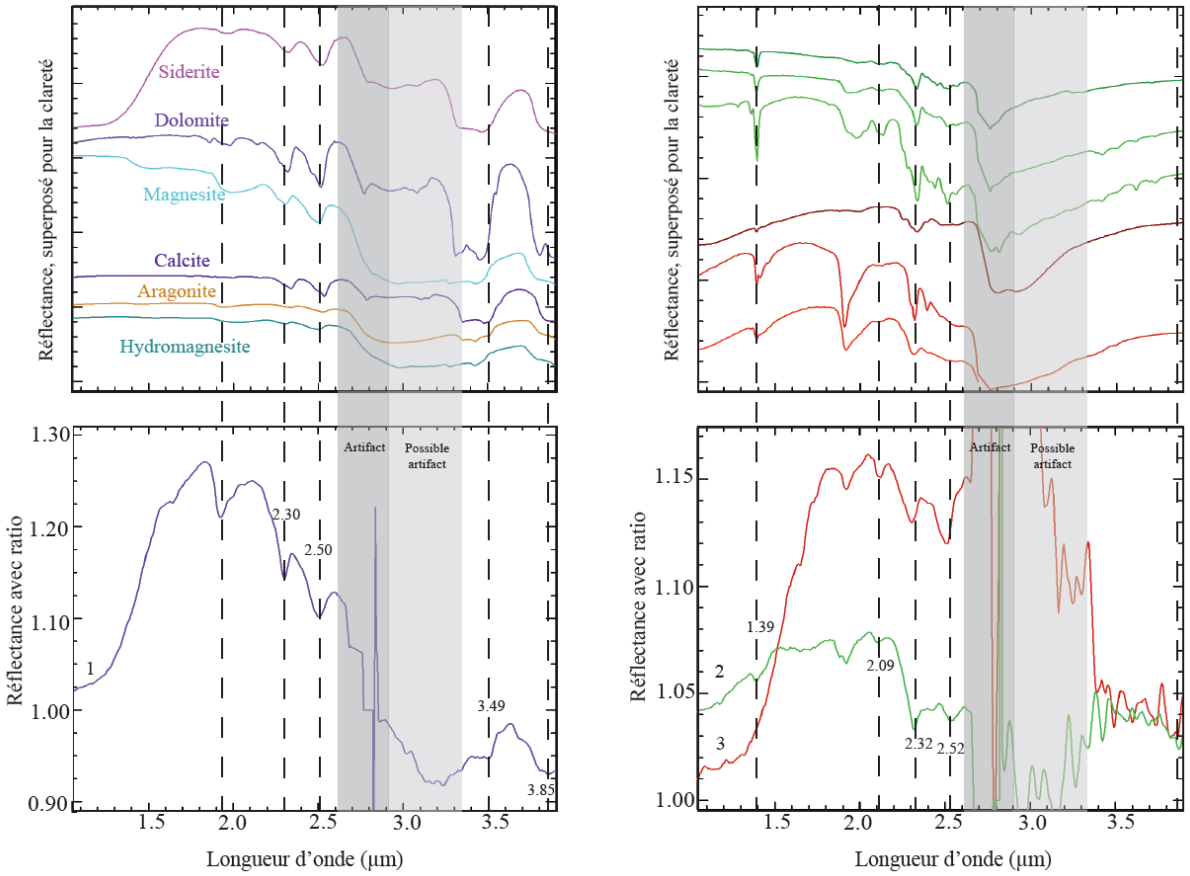


Figure 114 : a : spectres de la libraire RELAB : Sidérite NAGR03; Dolomite F1CC05B; Magnesite LACB06A; Calcite BKR1JB549; Aragonite KACB02A; Hydromagnesite LACB28A. Les traits sont situés à 2,3µm ; 2,5 µm ; 3,49µm et 3,85 µm. Les zones grises désignent des zones affectées par des artefacts. b : X:135 Y:104 [3x3 AVG] du cube CRISM frt00003e12. c : spectres provenant des librairies RELAB et USGS de haut en bas : Antigorite LAAT02; Serpentine LASR06; Serpentine LASR10 ; Chlorite LACL14 ; Saponite LASA52 ; Chlorite-serpentine BR93-22B W1R1Bb. Les traits sont situés à 1,39 µm ; 2,09µm ; 2,32µm et 2,52µm. d : en vert : X:364 Y:58 [3x3 AVG] du cube CRISM frt0000b072 ; en rouge : X:70 Y:174 [3x3 AVG] du cube CRISM hrl0000b8c2

La Figure 114b présente une classe spectre présente qui comporte une combinaison d'absorption vers 2,30-2,50 µm et 3,5-3,85 µm. Ces spectres présentent toujours une absorption vers 1,9 µm et vers 1,0 µm. L'interprétation est celle de carbonates hydratés ou mélangés à une phase hydraté. Les classes spectrales représentés par les spectres vert et rouge sur la Figure 114d présentent des absorptions faibles à 1,39 µm ; 1,9 µm ; 2,1 µm et deux absorptions plus importantes vers 2,32 et 2,52 µm. L'interprétation pour le spectre vert est la serpentine tandis que le spectre rouge est classé en possible serpentine.

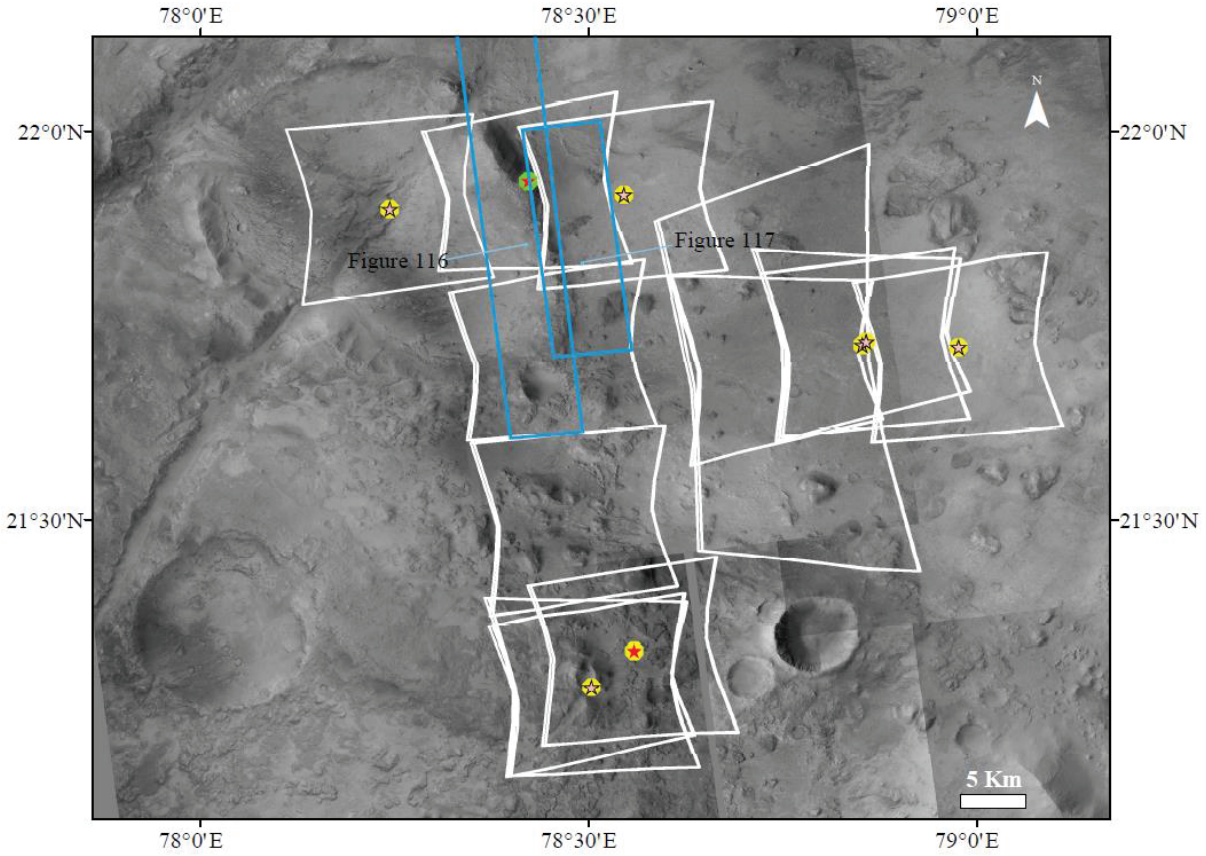


Figure 115 : Exemple de contexte de détections de minéraux d'altération dans Nili Fossae. Les empreintes CRISM sont en blancs, celle d'HiRISE en bleu.

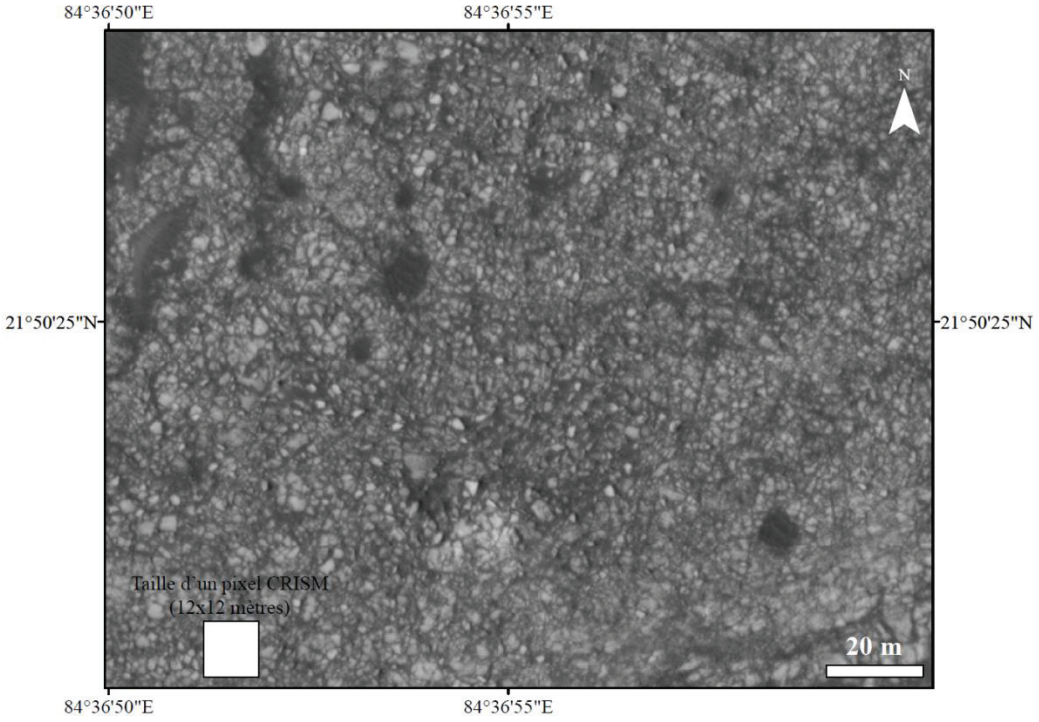


Figure 116 : Agrandissement de l'image HiRISE PSP_002532_2020 sur un affleurement avec signature de carbonates. La taille d'un pixel d'une image CRISM de type FRT est indiquée.

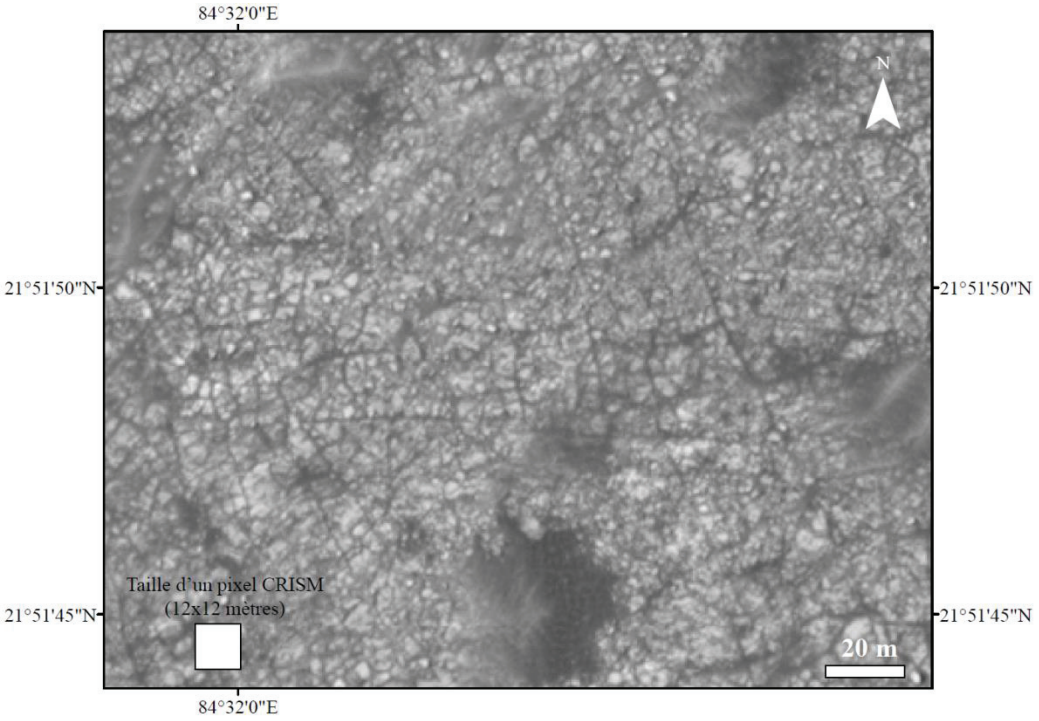


Figure 117: Agrandissement de l'image HiRISE PSP_008795_2020 sur un affleurement avec une signature de serpentine. La taille d'un pixel d'une image CRISM de type FRT est indiquée.

Les Figure 116 et Figure 117 montrent des affleurements représentatifs des fortes signatures de carbonates hydratés et de serpentine dans la région de Nili Fossae. Dans les deux cas cela correspond à du matériel clair et très fracturé qui rendent facilement repérables ces affleurements parmi le matériel plus riche en smectites ferromagnésiennes et en talc qui leurs sont associés.

Les associations minéralogiques sont généralement chlorite, prehnite ou saponite et talc (i.e. Mangold et al, 2007). Les phyllosilicates alumineux sont généralement présents sur différents affleurements, stratigraphiquement au-dessus des affleurements riches en phyllosilicates ferromagnésiens et des carbonates. Les serpentines ou possibles serpentines sont généralement présents sur des affleurements où de la saponite et/ou du talc sont présents et parfois en association avec des carbonates.

Cette région semble donc avoir subi plusieurs épisodes intenses d'altération. La période menant à la présence de serpentine et de carbonates semble précéder les autres. La formation de serpentine n'est pas un processus majoritaire comparée à la formation de smectites ferromagnésiennes ubiquiste. Les autres minéraux qui se forment sont soit des chlorites/prehnite soit du talc parfois accompagné de carbonates. Des différences de fluides, de protolithes, de température ou de cinétique peuvent expliquer ces différences locales d'association de minéraux d'altération.

1) Scénario avec variation du protolith et du fluide :

a) Altération d'un protolithe riche en olivine et en pyroxène par un fluide riche en silice. C'est la concentration en Fe,Mg/Si qui décide de la formation soit de talc, soit de serpentine.

$$(Fe,Mg)_2 SiO_4 + 2(Fe,Mg)_2 Si_2O_6 + 3H_2O + SiO_{2,aq} = (Fe,Mg)_3 Si_2O_5(OH)_4 + (Fe,Mg)_3 Si_4O_{10}(OH)_2$$

olivine + pyroxène + eau + silice aqueuse = serpentine + talc

b) Ce second cas nécessite la présence de plagioclase ou de pyroxène intégrant du calcium et/ou de l'aluminium. Ces deux ions étant présent, un autre phyllosilicate doit les intégrer. L'une des possibilités est la saponite. La présence de serpentine n'est alors facilitée qu'avec des plus hautes températures. La présence de talc ou de serpentine se décide principalement en fonction de l'a_{SiO_2}.

c) Dans le cas où du dioxyde de carbone est également présent dans le fluide, des carbonates peuvent alors se former. Ils intègrent les ions fer, magnésium et calcium. Lorsque le système est saturé en carbonates, les ions sont à nouveau intégrés dans les phyllosilicates selon les hypothèses 1)a) et 1)b) expliquées précédemment.

d) Dans le cas où l'olivine et le pyroxène ne sont pas des constituants majoritaires du protolithe, celui-ci est constitué majoritairement de plagioclase. Il y a donc beaucoup plus de silice, de calcium, de sodium et de d'aluminium disponibles qui doivent être intégré par les minéraux secondaire. Si l'on combine cette situation à une faible présence de dioxyde de carbonate (faible pCO_2), alors il est possible de former de la chlorite pour intégrer majoritairement le fer, le magnésium et l'aluminium mais aussi de la prehnite intégrant calcium et aluminium.

Ces scénarios permettent d'expliquer les différents assemblages détectés dans la région de Nili Fossae. Cependant, il émet l'hypothèse d'une formation synchrone ou quasi-synchrone de différents protolithes avec des fluides et/ou des très différents (pCO_2, $aSiO_2$,aq, etc…). Rien n'indique que cela soit possible.

Une autre hypothèse est donc une altération d'un seul protolith puis des premiers produits d'altération dans des conditions différentes. Ces conditions seraient possiblement des températures différentes et une modification du fluide d'altération. Celui-ci pourrait s'enrichir en aluminium ainsi qu'en CO_2 localement.

2) Possibilité de talcification et/ou chloritisation et/ou carbonatation postérieur à la première altération formant soit la saponite soit la serpentine :

Cette hypothèse suppose l'altération en premier lieu du protolithe pour former soit de la serpentine soit de la saponite. En cas de présence importante de fer et magnésium (olivine et pyroxène pauvre en calcium et aluminium), la serpentine se forme tandis qu'en cas de présence importante d'aluminium et de calcium (pyroxène riche en calcium et aluminium ou plagioclase), la saponite se forme.

Suite à ce premier épisode d'altération, les conditions changent. Lorsque la pression partielle de dioxyde de carbone est importante, la serpentine se déstabilise pour former des carbonates ferromagnésiens et du talc :

$$2(Fe,Mg)_3 Si_2O_5(OH)_4 + 3CO_2 = (Fe,Mg)_3 Si_4O_{10}(OH)_2 + 3(Fe,Mg)CO_3 + 3H_2O$$

serpentine + dioxyde de carbone = talc + carbonates (magnésite, sidérite) + eau

Tandis que la saponite est altérée en chlorite par diagenèse d'enfouissement. Cette réaction peut se faire de deux façons différentes. La première (0.23) consiste en une substitution ionique dans la structure de la saponite restée intact avec l'aluminium mobile. Lors de la seconde (0.24) cette structure n'est pas conservée et l'aluminium est conservé.

$$Ca_{0,1}Na_{0,2}Fe_{1,1}MgAlSi_{3,6}O_{10}(OH)_2 + 1,5Fe^{2+}{}_{aq} + 1,2Mg^{2+}{}_{aq} + 1,4Al^{3+}{}_{aq} + 7,6H_2O =$$
$$Fe_{2,6}Mg_{2,2}Al_{2,4}Si_{2,8}O_{10}(OH)_8 + 0,1Ca^{2+}{}_{aq} + Na^{+}{}_{aq} + 0,8SiO_{2,aq} + 9,2H^{+}{}_{aq} \quad (0.23)$$

saponite + ions de fer, magnesium et aluminium + eau = chlorite + ions de calcium et sodium + silice aqueuse + ions d'hydrogène

$$2,40Ca_{0,1}Na_{0,1}Fe_{1,1}MgAlSi_{3,6}O_{10}(OH)_2 + 0,88H_2O + 1,44H^+ =$$
$$Fe_{2,6}Mg_{2,2}Al_{2,4}Si_{2,8}O_{10}(OH)_8 + 0,24Ca^{2+}{}_{aq} + 0,48Na^{+}{}_{aq} + \quad (0.24)$$
$$0,04Fe^{2+}{}_{aq} + 0,20Mg^{2+}{}_{aq} + 5,48SiO_{2,aq}$$

saponite + eau + ions d'hydrogène = chlorite + ions de calcium, de sodium, de fer et de magnésium + silice aqueuse

La prehnite pouvant se former à partir du protolithe subsistant et des ions de calcium et de d'aluminium libérés par cette réaction.

Cette hypothèse nécessite donc que la pression partielle de CO_2 déstabilise essentiellement la serpentine mais ne soit pas suffisante pour former des carbonates à partir de la saponite (puisque leur altération conduit à la formation de chlorite et prehnite).

Plusieurs détections de carbonates proposés par d'autres auteurs (Ehlmann et al, 2009 et Viviano et al, 2013) n'ont pas été retenues à causes de la difficulté de confirmation des observations. Comme proposé par Viviano et al, 2013, il est constaté une différence entre certains affleurements où du talc est probablement présent et d'autres où de la chlorite et/ou de la prehnite sont identifiées. La Figure 112 présente les détections effectuées durant notre étude ainsi que les zones où l'on retrouve préférentiellement certaines associations de minéraux.

2.5. Libya Montes

Libya Montes est une région au sud du bassin d'impact d'Isidis. Elle fait partie de la limite entre l'hémisphère nord et ses plaines de basses altitudes et le l'hémisphère sud de plus hautes

altitudes. Bien que cette région soit formée de roches Noachiennes à Amazoniennes, l'étude de l'altération crustale ne se concentre ici que sur les roches Noachiennes (Figure 118). Cette altération à est synchrone ou précède la formation de réseaux fluviatile est précède l'activité volcanique formant des dépôts riches en olivine et en pyroxène.

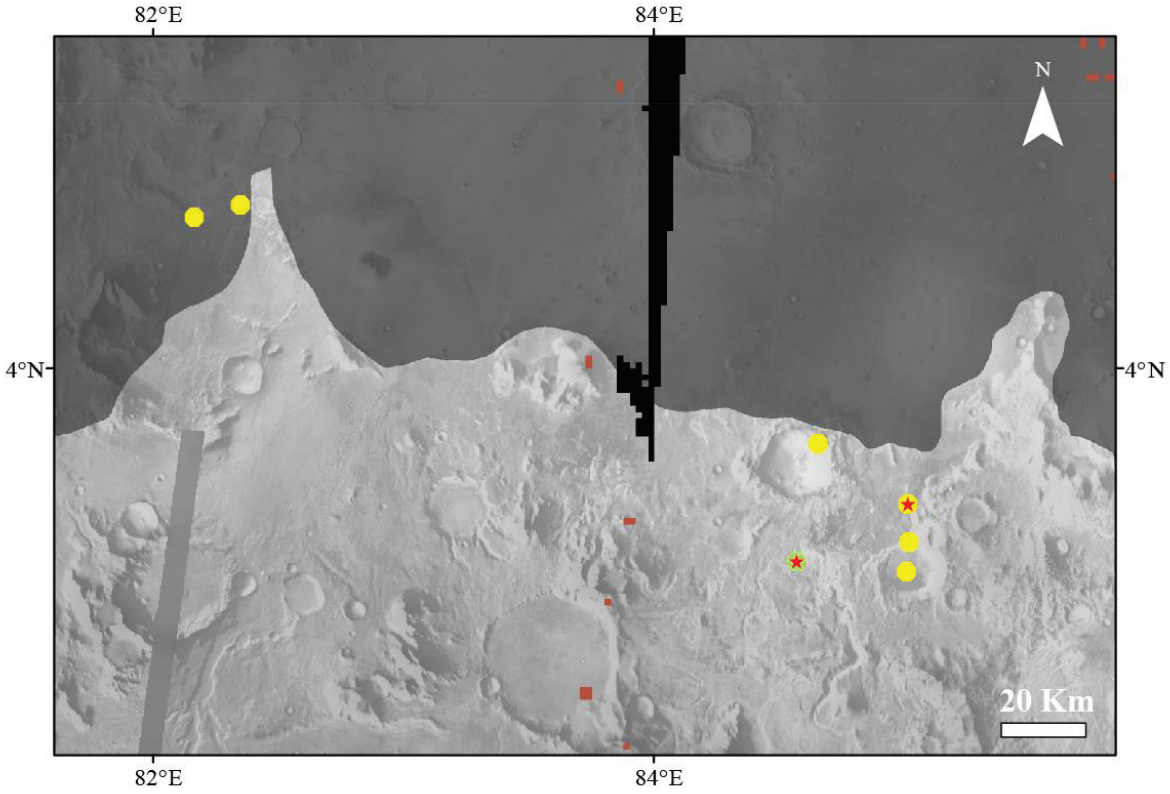


Figure 118 : Carte des détections de Libya Montes. Les symboles jaunes présentent des détections de divers phyllosilicates ferromagnésiens. Les symboles verts clairs désignent les détections de possibles serpentines, les symboles verts désignent les détections de serpentines. Les étoiles rouges claires sont pour les possibles carbonates et les étoiles rouges pour les détections de carbonates.

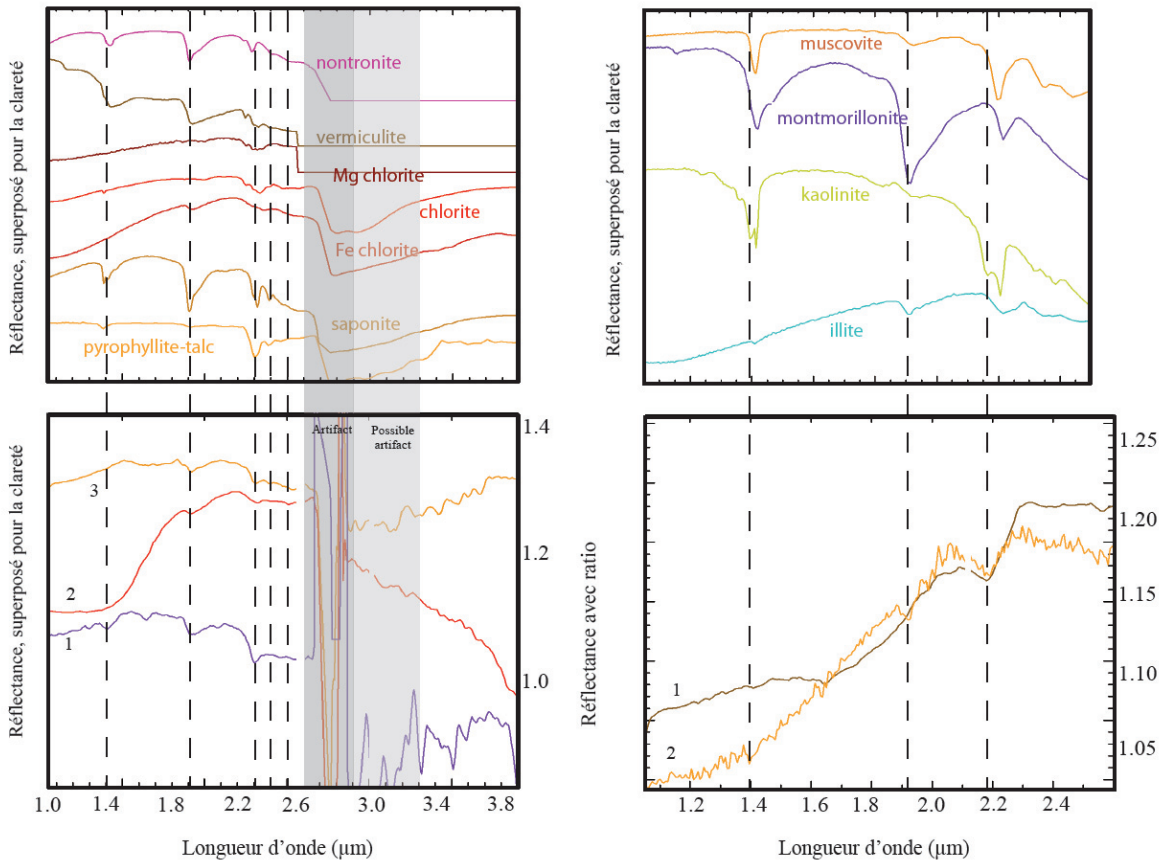


Figure 119 : a : spectres provenant des librairies RELAB et USGS de haut en bas : Nontronite CCJB26; Vermiculite VTx-1, Clinochlore_Fe SC-CCa-1 ; Chlorite LACL14; Chamosite LACH16; Saponite LASA52 ; Pyrophyllite-Talc PHY10. Les traits sont situés à 1,4 µm ; 1,9 µm ; 2,3µm ; 2,38µm et 2,5µm, les zones grises désignent des zones affectées par des artefacts. b : spectre 1 (violet) : X:313 Y:166 [3x3 AVG] du cube CRISM frt00018800 ; spectre 2 (rouge) : X:212 Y:54 [5x5 AVG] du cube CRISM HRS000047d8 ; spectre 3 (orange) : X:516 Y:160 [3x3 AVG] du cube CRISM frt0000a819. c : spectres provenant des librairies RELAB et USGS de haut en bas : Muscovite GDS108 ; Montmorillonite SAz-1 ; Kaolinite GDS11 <63um; Illite IMt-1.a. d: spectre 4A : X:286 Y:97 [3x3 AVG] du cube CRISM frt0000ce72 et spectre 4B : X:286 Y:97 [3x3 AVG]/ X:286 Y:54 [3x3 AVG] du cube CRISM frt0000ce72.

La Figure 119 présente les phases minérales représentatives sur les images CRISM étudiées. La classe spectrale la plus présente est représentée par le spectre orange ayant une absorption en « V » vers 1,9 µm, une forte absorption vers 2,32 µm et trois faibles absorptions vers 1,4 µm ; 2.38 µm et vers 2,5 µm. L'interprétation la plus plausible est la saponite. Le spectre violet représente une classe spectrale également très présente avec une forte absorption vers 2,29 µm et une plus faible vers 2,5 µm avec deux absorptions en « V » vers 1,4 µm et 1,9 µm. La meilleure interprétation est la nontronite. Lorsque, comme le spectre rouge, l'absorption vers 1,9 µm est faible et que l'absorption vers 2,3 µm est plus proche de 2,33 µm, l'interprétation privilégiée est la chlorite. Une classe spectrale peu présente est caractérisée par une absorption faible à 1,4 µm et 1,9 µm une forte absorption vers 2,18 µm. L'interprétation la plus plausible est la beidellite.

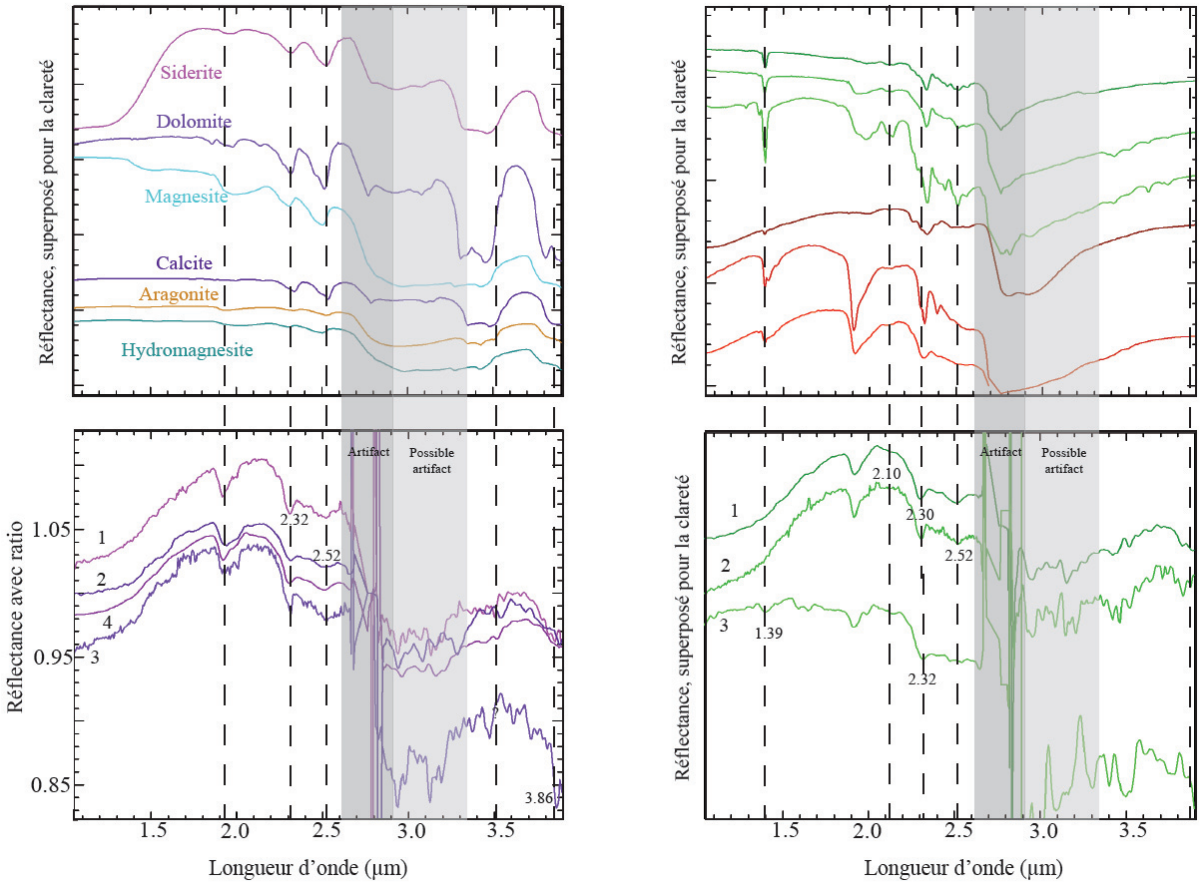


Figure 120 : a : spectres de la libraire RELAB : Siderite NAGR03; Dolomite F1CC05B; Magnesite LACB06A; Calcite BKR1JB549; Aragonite KACB02A; Hydromagnesite LACB28A. Les traits sont situés à 1,92µm ; 2,32µm ; 2,52 µm ; 3,51µm et 3,86 µm. Les zones grises désignent des zones affectées par des artefacts. b : les spectres sont issus du cube CRISM frt000a819 spectre 1A et 1B : x568y174/x568y294 [10x10 AVG] et spectre 2A et 2B : x567y167/x567y380. c : spectres provenant des librairies RELAB et USGS de haut en bas : Antigorite LAAT02; Serpentine LASR06; Serpentine LASR10 ; Chlorite LACL14 ; Saponite LASA52 ; Chlorite-serpentine BR93-22B W1R1Bb. d : les spectres sont issus du cube CRISM frt00018800 de bas en haut : X:326 Y:109 [3x3 AVG] ; X:568 Y:176 [3x3 AVG]/X:568 Y:359 [3x3 AVG] et X:568 Y:176 [3x3 AVG]. Les spectres "1A", "2B" et "4" sont obtenus par des ratios manuels, les autres sont obtenus par des ratios par médianes sur colonnes.

La Figure 120 présente des classes spectrales présentent à Libya Montes mais étant plus rare et toujours en association avec les smectites ferromagnésiennes détectées. Les spectres de la Figure 120b ont de faibles absorptions vers 1,4 et vers 1,9 µm ; une combinaison d'absorption vers 2,3-2,5 µm, une absorption vers 3,85 µm et parfois une absorption vers 3,5 µm lorsque cette dernière est présente l'interprétation est carbonate mélangé à un phyllosilicates ferromagnésien sinon on classe la détection en possible carbonate mélangé à un phyllosilicates ferromagnésien. Les spectres de la Figure 120d présente ont des absorptions faibles vers 1,39 µm, 1,90 µm et 2,52 µm ; une forte absorption vers 2,32 µm et parfois une absorption vers 2,10 µm. Lorsque cette dernière est présente, le signal est identifié comme celui d'une serpentine sinon la détection est classée en possible serpentine.

Comme expliqué dans Bishop et al, 2013, les couches riches en minéraux d'altération sont mises à l'affleurement après l'érosion lié à l'activité fluviatile ou par les cratères d'impacts.

La Figure 121 illustre le résultat de l'utilisation de notre outil de tendance concernant les positions de centres d'absorption sur les cubes présentant des détections de carbonates et de possible serpentine. Comme le montre les spectres, la grande majorité des absorptions sont centrées vers 2,30-2,50 µm. La tendance va plutôt vers des carbonates riches en magnésium. Cependant, cette tendance est biaisée par les mélanges entre les carbonates et des phases hydratés. Une interprétation alternative pourrait être que les phyllosilicates riche en fer (absorption centrées vers 2,29 µm) et des carbonates riches en calcium et fer (dolomites ou ankérite). Les spectres illustrant des mélanges entre carbonates et phyllosilicates ferromagnésiens détectés dans ces cubes tendent à privilégier la seconde hypothèse.

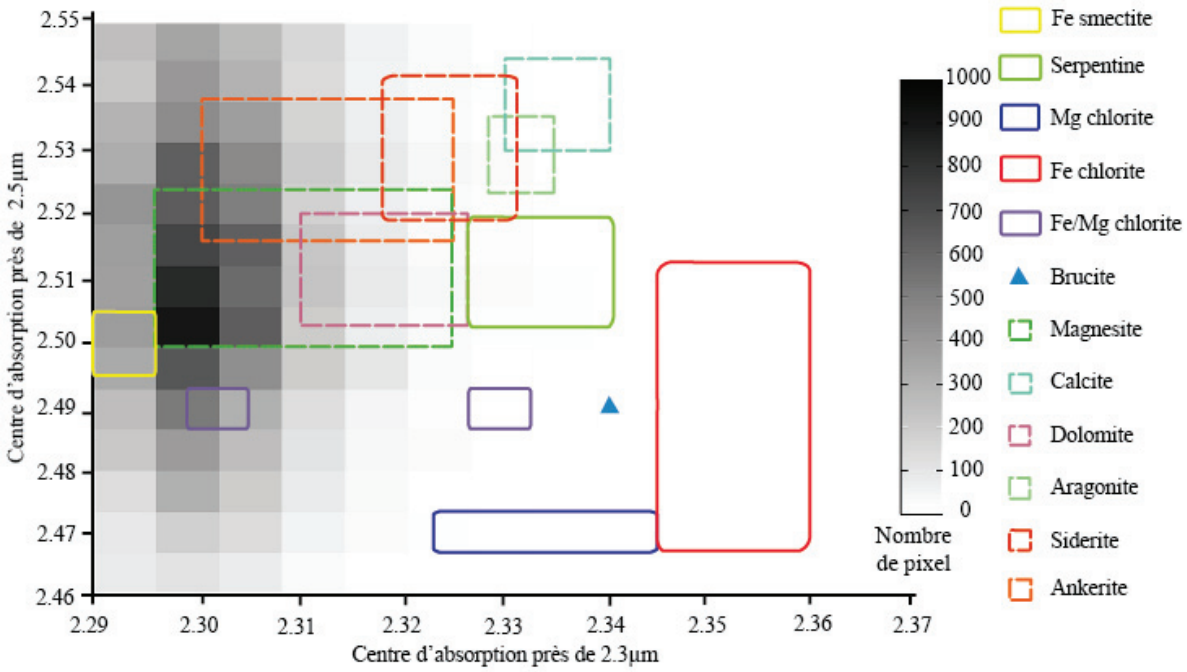


Figure 121 : Outil de tendance pour les positions des centres d'absorptions près de 2,3 µm et 2,5 µm pour les images CRISM #18800 et #a819

La détection de serpentine, qui n'est pas certaine, semble anecdotique comparer à la présence importante de smectites ferromagnésiennes (probablement de saponite et de nontronite). La présence de carbonates en mélange de ces smectites n'est confirmée que dans 2 images CRISM à la fois dans notre étude et celle de Bishop et al, 2013. Les carbonates ne sont donc pas toujours présents et jamais majoritaires.

Les roches noachiennes de cette région ont donc subit une altération aqueuse. Un fluide riche en CO_2 est fortement probable au moins localement. La présence de phyllosilicates alumineux telle que la beidellite peut être lié soit à la température d'altération soit à la nature du fluide (Guisseau et al, 2007 et Bishop et al, 2013). Le protolith semblant être le même pour toute cette région (riche en olivine et pyroxène), les variations des associations minéralogiques sont probablement lié à différentes compositions de fluides (plus ou moins riche en CO_2 notamment) et/ou différentes températures d'altération.

De multiple cratères d'impact plus ou moins dégradé (du pic central encore intact aux vestiges d'un mur du cratère) ou des systèmes de horst et graben ont pu être étudiés via les données CRISM. La plupart des affleurements contiennent des phyllosilicates ferromagnésiens de smectite (saponite) ou des chlorites et plus rarement de la serpentine. Les carbonates ou possibles carbonates sont également très présent en mélange avec les phyllosilicates. Localement, des phyllosilicates alumineux sont présent mais ils restent minoritaires comparés aux autres phases minérales.

Les détections de serpentine et de carbonates semblent donc courantes dans les affleurements crustaux du Noachian même si ces minéraux ne sont pas majoritaires dans les associations minérales où ils sont présents.

La détection de carbonates, de serpentine et d'autres phyllosilicates ferromagnésiens dans les cratères entre les bassins d'impact d'Isidis et d'Hellas implique que la croûte la plus profonde et/ou la plus ancienne et riche en olivine a pu être altérée par un fluide riche en CO_2. Cela permet de présumer d'une activité hydrothermale liée à une atmosphère riche en CO_2 dans une croûte ultramafique. Ce type d'association minéralogique est également détecté dans des zones ayant subi une importante activité tectonique (Valles Marineris, le dôme de Tharsis, la bordure du bassin d'Isidis, Nili Fossae) et faisant partie des régions les plus enrichies en olivine. L'interaction entre une croûte ultramafique et un fluide riche en CO_2 (probablement l'atmosphère) semble donc avoir eu lieu durant le Noachien.

Lors de l'investigation des cratères des terrains Noachien, un autre type de région s'est révélée comme comportant des détections de carbonates et de serpentines associées à d'autres phyllosilicates ferromagnésiens. Cette région est ici considérée séparément. Le caractère crustal des affleurements étudiés est discutable. En effet, bien qu'une explication puisse être fournie pour expliquer le contexte géologique particulier de ces détections, il n'en reste pas moins qu'une partie des affleurements étudiés sont similaire aux plaines d'argiles présentant une stratification d'argiles ferromagnésiennes sous des argiles alumineuses largement décrites par (Carter et al, 2015).

2.6. Le système ULM, des carbonates dans les plaines d'argiles noachiennes ?

La Figure 123 permet d'illustrer ce qui est appelé le système ULM du nom des vallées qui le forment : Uzboï, Ladon et Morova. Peuvent y être ajoutées Her Desher Vallis et Nirgal Vallis. Ces deux vallées semblent s'être formées par sapement. Ces vallées font partie du système de drainage de l'eau du sud (bassin d'Argyre) vers le nord dans la région de Chryse par Margaritifer Terra. Plusieurs auteurs (i.e. Mangold et al, 2012) proposent que ce système a persisté du Noachian jusqu'à l'Amazonien. Les formations des cratères Holden et Eberswalde ont modifiés ce système l'impact d'Holden l'ayant même probablement arrêté (Mangold et al, 2012).

D'important dépôt sédimentaires ont été cartographiés et étudiés dans tout ce système. Des argiles sont détectées dans les cônes de déjection, deltas et divers dépôts sédimentaires. Ces affleurements étant considérés comme sédimentaires, ils ne sont pas pris en compte dans notre étude. Cependant, il ne faut pas exclure que la formation des argiles peut avoir eu lieu avant que ne se forme ce système et ne se mettent en place les vallées de sapement de Her

Desher et Nirgal. La mise en place des vallées de sapement aurait mis à l'affleurement des argiles antérieurement formées en excavant la croûte. Ce scénario est schématisé dans la Figure 122. Les deux vallées de sapement ainsi que quelques cratères à proximité sont donc considérés dans notre étude des affleurements crustaux.

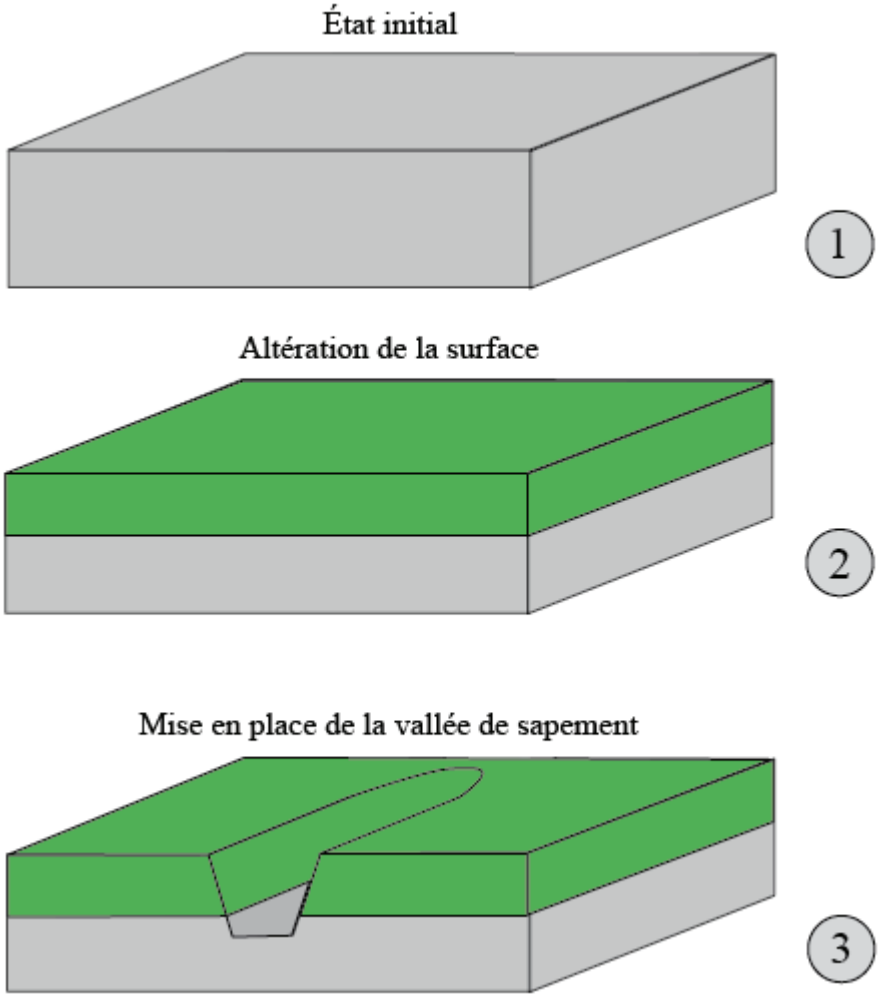


Figure 122 : Schéma pour le scénario proposé concernant les détections de la vallée de Her Desher.

La Figure 124 montre les détections de phyllosilicates ferromagnésiens et de carbonates matérialisées par le critère de l'absorption vers 2,3 µm (en rouge). Ces détections sont présentes dans les premiers centaines de mètres dans la vallée de Her Desher mais aussi dans au moins deux cratères (de 3 et 2 kilomètres de diamètre) au sud-ouest et au nord-ouest de la vallée. Cela tend à confirmer l'absence de lien entre la formation des vallées et la formation de phyllosilicates et de carbonates.

Les spectres identifiés comme des smectites ferromagnésiennes comme présentés sur la Figure 125 montre toujours des absorptions en forme de « V » à 1,4 µm ; 1,9 µm une forte absorption à 2,30-2,31 µm une plus faible à 2,38-2,39µm ainsi qu'une chute après 2,5 µm

pouvant correspondre à une absorption faible difficile à ressortir avec le ratio. D'autres spectres présentent une absorption faible à 1,4µm, une plus forte à 1,9 µm et deux plus importante vers 2,3-2,35 µm et vers 2,5-2,55 µm ainsi que deux autres vers 3,5 µm et 3,85 µm. Ces derniers sont identifiés comme carbonates et comme possible carbonate si l'absorption à 3,5 est faible (Figure 126). Certains spectres présentent une faible absorption vers 1,39, une absorption large et peu importante vers 1,9 µm, une faible vers 2,09-2,13 µm, une très importante vers 2,32 µm et une autre plus faible vers 2,5 µm ce qui correspond plus à une signature de serpentine.

Toutes ces signatures sont présentent dans les premiers centaines de mètre de la croûte qui sont visible dans la vallée d'Her Desher et certains cratères d'impact. Lorsque le matériel riche en carbonates et en serpentine est observé avec des images HiRISE (Figures 127 et 128), il est généralement clair et très fracturé.

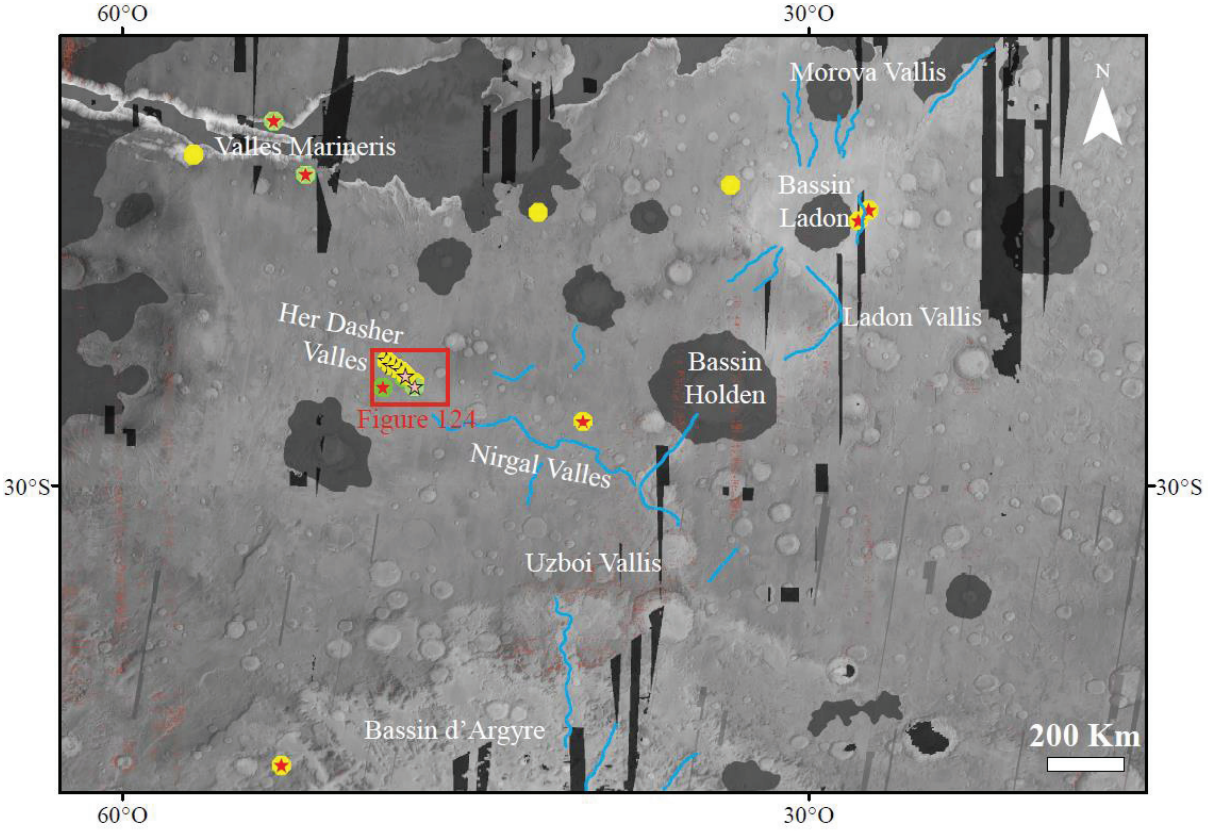


Figure 123 : Carte avec un fond MOC jour recouvert par un fond MOLA. Les symboles jaunes indiquent les phyllosilicates ferromagnésiens, les symboles verts indiquent les serpentines, les symboles vert clairs indiquent les serpentines possibles, les étoiles rouges indiquent les détections de carbonates et les étoiles rouges claires les possibles carbonates. Les noms des structures géologiques sont indiqués en blanc et les traits bleus le réseaux fluviatile du système ULM élargi.

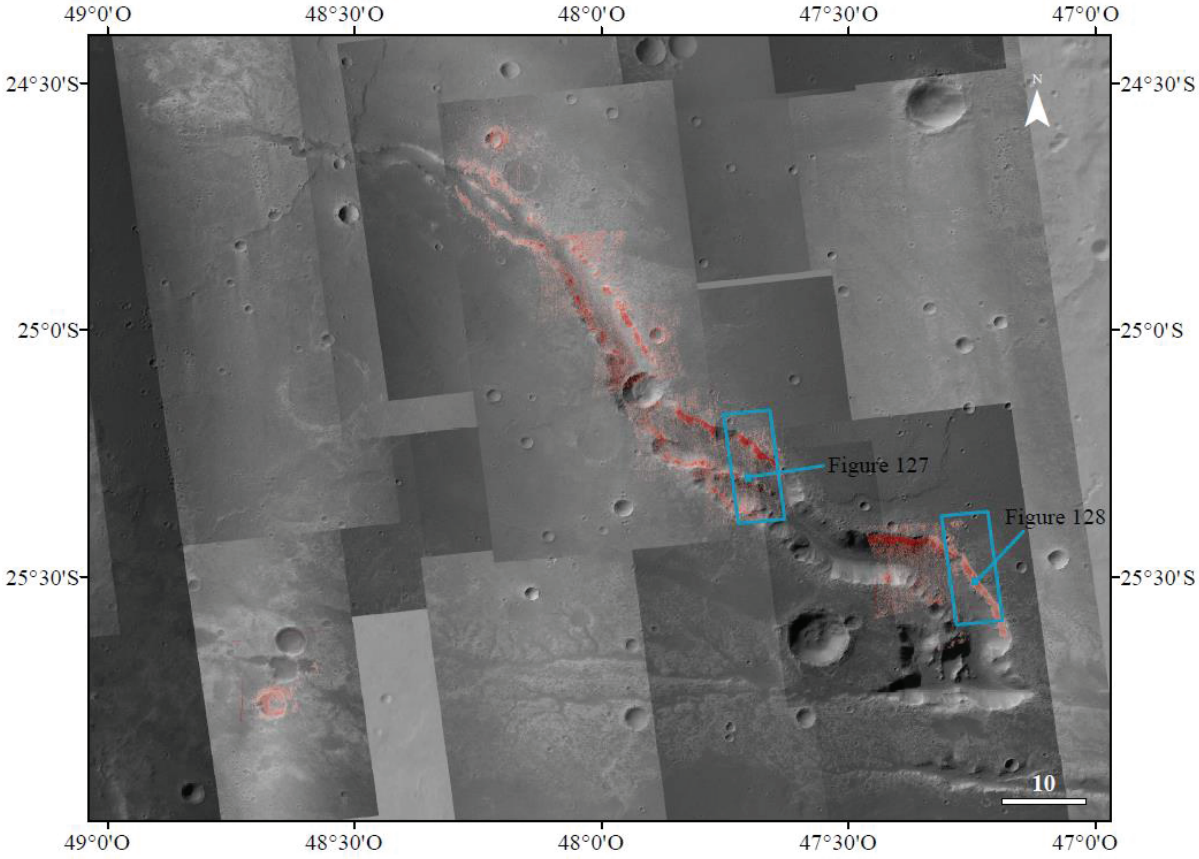


Figure 124 : Absorption vers 2,3 µm (critère BD23) sur les images CRISM frt00014721; frt000137ad; frt0001756e; frt0001882f; frt000168c0; frt00016fa5; frt00018057; hrl0009b61; frt00008e5d. L'image en fond est une mosaïque CTX. Les empreintes des images HiRISE utilisées pour les figures 127 et 128 sont en bleu.

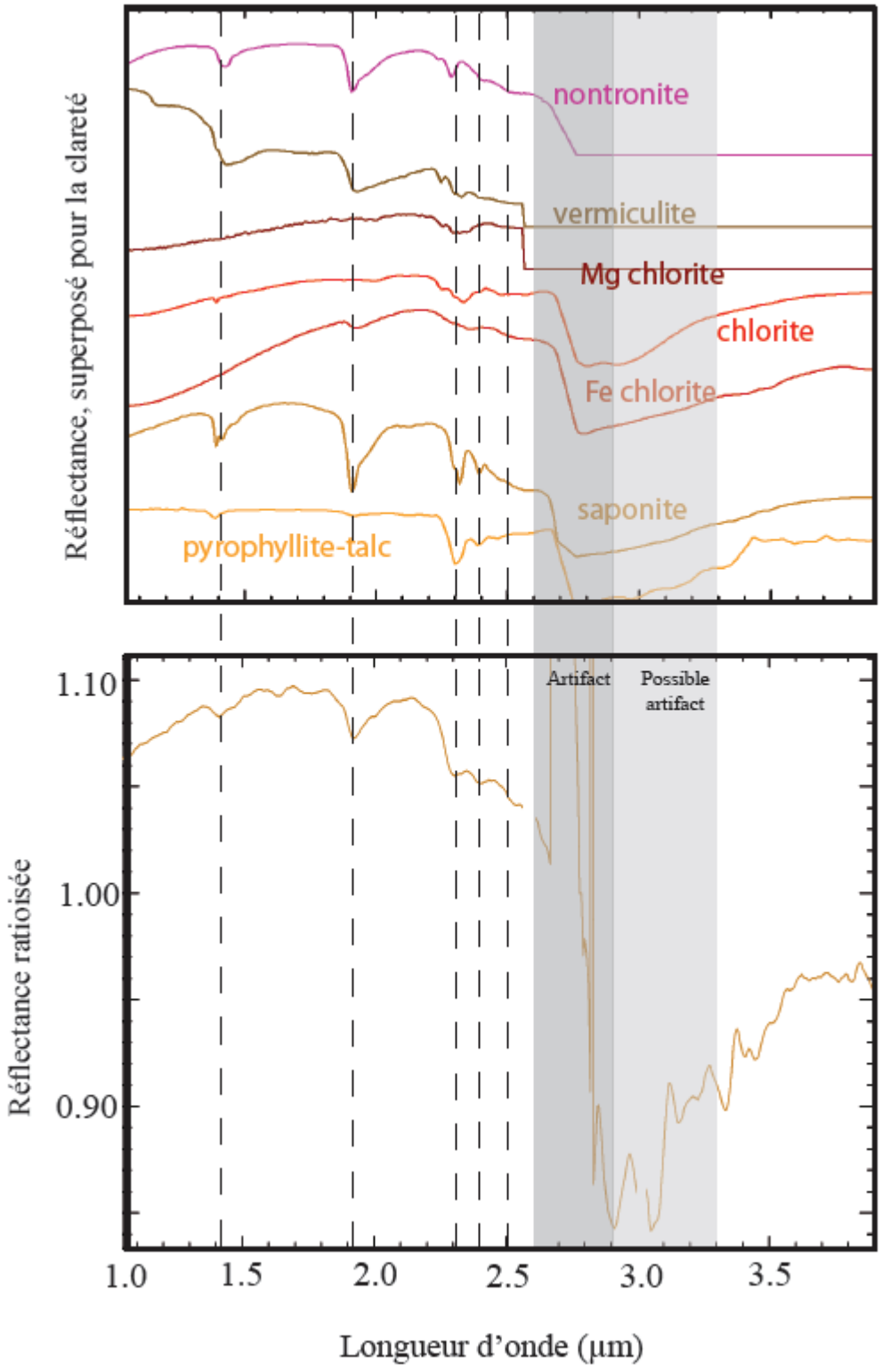


Figure 125 : a : spectres provenant des librairies RELAB et USGS de haut en bas : Nontronite CCJB26; Vermiculite VTx-1, Clinochlore_Fe SC-CCa-1 ; Chlorite LACL14; Chamosite LACH16; Saponite LASA52 ; Pyrophyllite-Talc PHY10. Les traits sont situés à 1,4 µm ; 1,9 µm ; 2,3µm ; 2,38µm et 2,5µm, les zones grises désignent des zones affectées par des artefacts. b : spectre de l'image CRISM frt00014721 au coordonnées X:330 Y:234 [3x3 AVG]

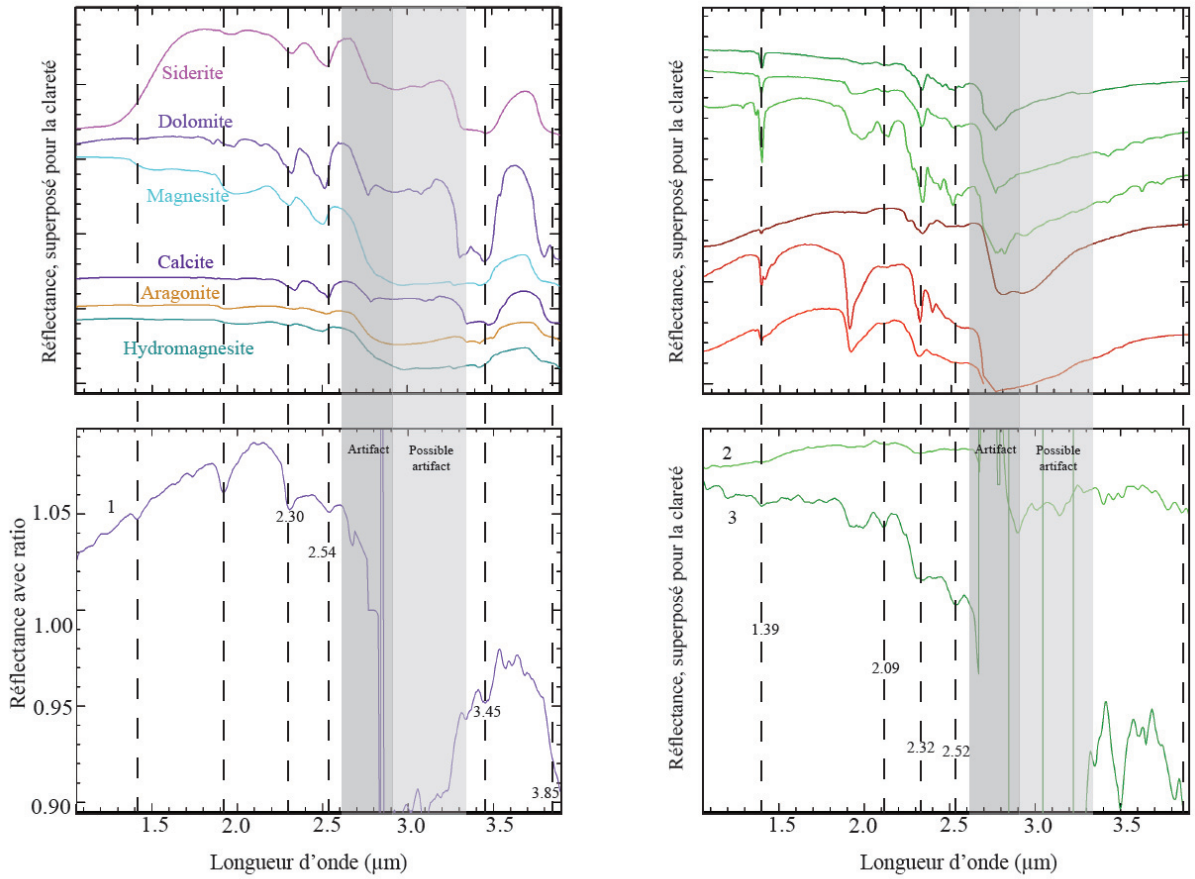


Figure 126 : a : spectres de la libraire RELAB : Siderite NAGR03; Dolomite F1CC05B; Magnesite LACB06A; Calcite BKR1JB549; Aragonite KACB02A; Hydromagnesite LACB28A. Les traits sont situés à 1,92µm ; 2,32µm ; 2,52 µm ; 3,51µm et 3,86 µm. Les zones grises désignent des zones affectées par des artefacts. b : les spectres sont issus du cube CRISM hrl00009b61 X:185 Y:200 [3x3 AVG]. c : spectres provenant des librairies RELAB et USGS de haut en bas : Antigorite LAAT02; Serpentine LASR06; Serpentine LASR10 ; Chlorite LACL14 ; Saponite LASA52 ; Chlorite-serpentine BR93-22B W1R1Bb. d : les spectres sont issus du cube CRISM frt00008e5d en vert clair : X:199 Y:153 [3x3 AVG] et du cube CRISM frt00018057 en vert foncé X:146 Y:326 [3x3 AVG].

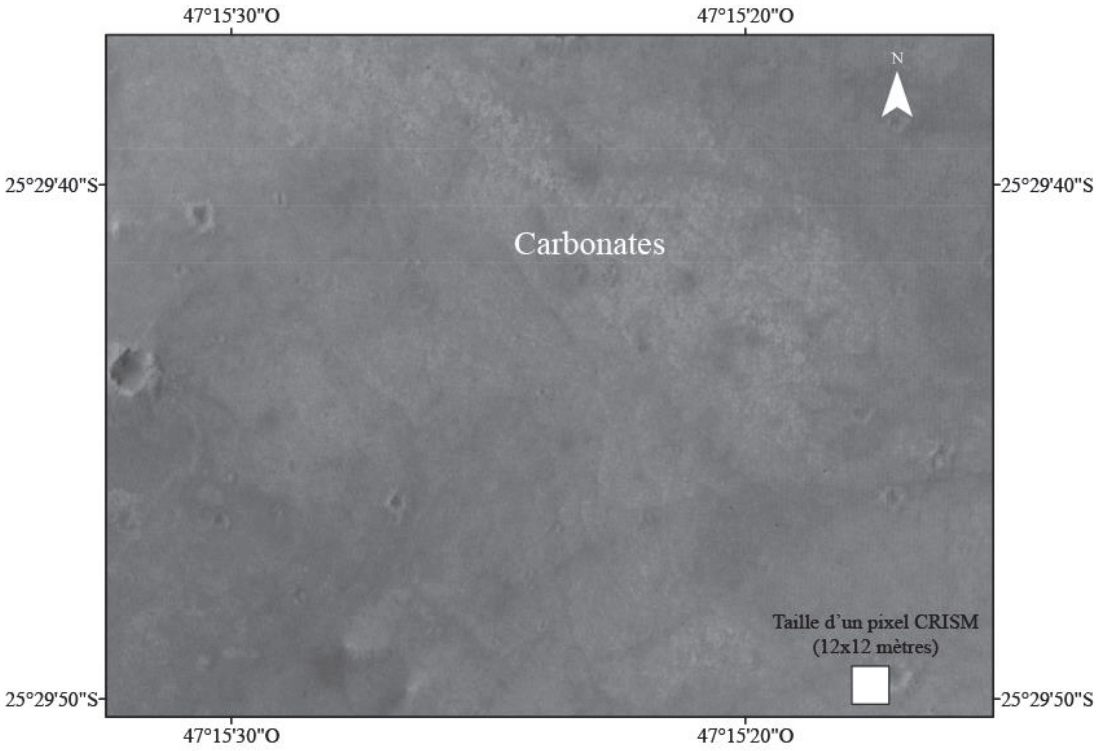


Figure 127 : Agrandissement de l'image HiRISE PSP_007086_1545 sur un affleurement de carbonates. La taille d'un pixel d'une image CRISM de type FRT est indiquée.

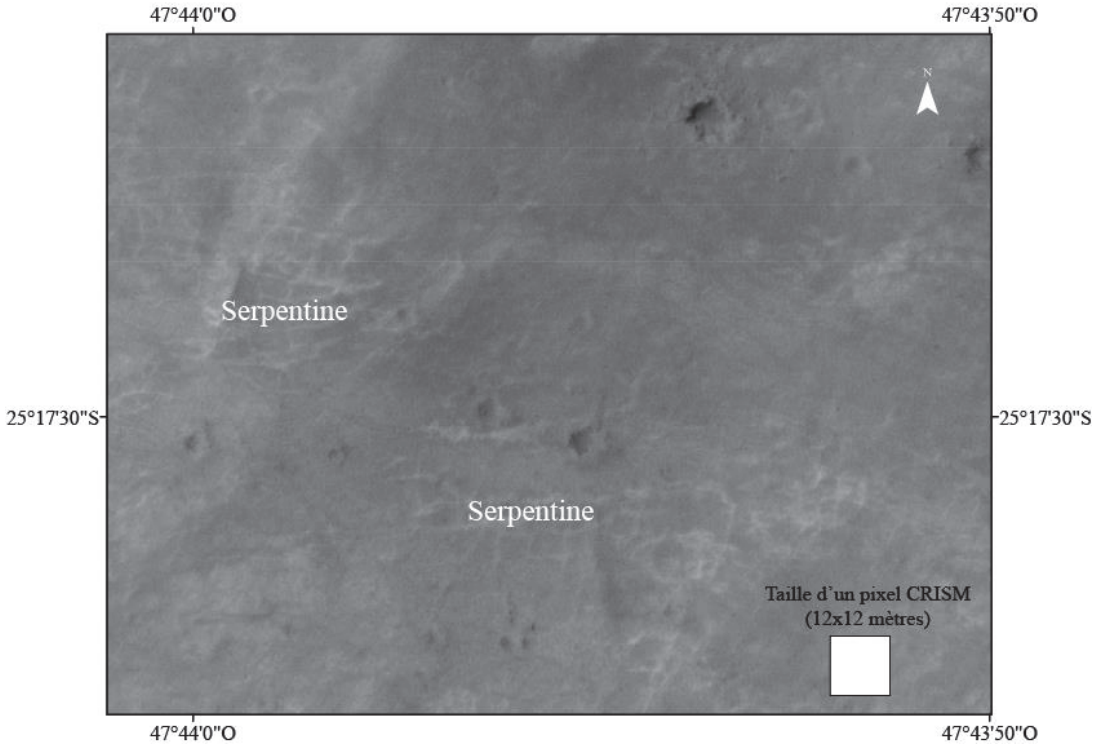


Figure 128 : Agrandissement de l'image ESP_016105_1545_RED sur un affleurement de serpentine. La taille d'un pixel d'une image CRISM de type FRT est indiquée.

La minéralogie ici décrite semble donc bien correspondre à celle observée dans les affleurements présenter précédemment. Cependant, le contexte diffère. Les argiles

alumineuses, lorsqu'elles sont présentes, sont stratigraphiquement au-dessus des argiles ferromagnésiennes. La couche riche en argile et en carbonates est proche de la surface ou constitue la surface. Il semble qu'aucun lien n'existe entre la morphologie fluviatile évoqué et la minéralogie décrite ici. De plus les détections d'argiles alumineuses ne sont pas certaines ce qui pourrait remettre en cause l'aspect de stratification « argiles Fe-Mg sous argiles Al ».

3. Carte globale

La Figure 129 présente la totalité de nos résultats concernant nos détections de serpentine et de carbonates en distinguant les détections certaines et possibles.

La détection courante, dans divers endroit de la planète et dans la croûte la plus ancienne de carbonates associés à des phyllosilicates ferromagnésiens suppose que l'interaction fluide roche ait eu lieu en contact avec l'atmosphère riche en CO_2. Néanmoins, l'hypothèse d'un autre fluide riche en CO_2 tel qu'un fluide magmatique ne peut pas être exclue.

La formation de carbonates et/ou de serpentine est associée à un milieu réducteur et alcalin. De plus, le processus de serpentinisation s'accompagne généralement de la production de dihydrogène. Or, la présence de carbone dans l'environnement est attestée par la présence de carbonates. Il est donc possible que le carbone déjà présent et le dihydrogène produit par serpentinisation est pu conduire à formation de méthane et/ou de molécule organiques complexe. L'existence d'un milieu réducteur, alcalin, où de la matière organique est produit dans un milieu riche en eau liquide sont des éléments clef pour l'émergence et le développement de la vie sur Mars.

Outre les considérations exobiologiques, la serpentinisation et la carbonatation de la croûte permettent en théorie la séquestration d'une quantité importante d'eau et de CO_2. Ces deux processus pourraient alors expliquer en partie la diminution de l'eau liquide disponible et de CO_2 disponible lors de l'évolution de la planète. Le nombre important de détection de carbonates ainsi que de serpentine permet de réévaluer l'importance du rôle que la serpentinisation et la carbonatation ont pu avoir dans l'évolution des volatiles de la planète.

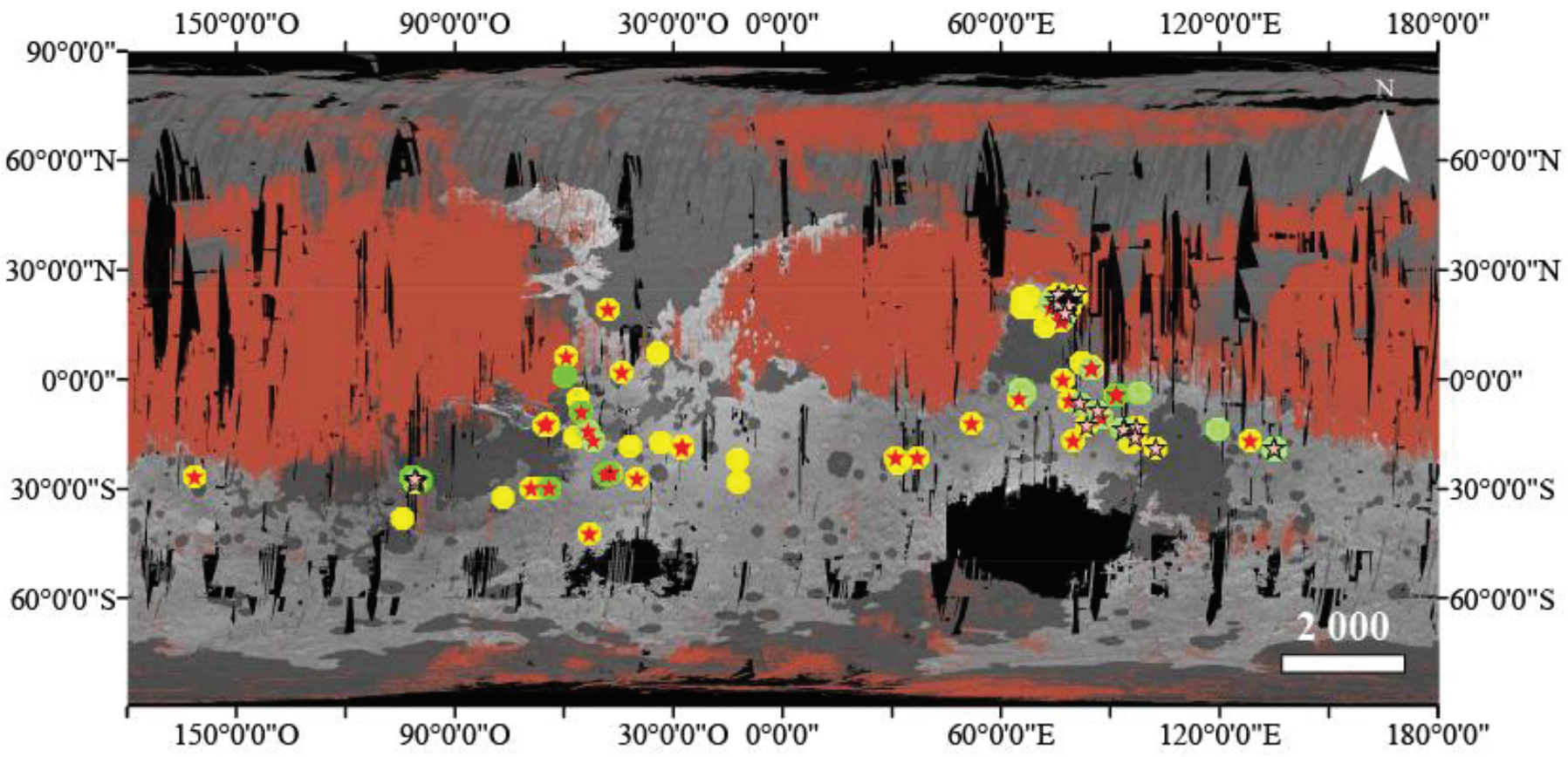


Figure 129 : Les images CRISM comportant des détections de phyllosilicates ferromagnésiens sont en jaune. Lorsque de la serpentine est identifié parmi les phyllosilicates, le symbole est en vert (vers clair pour les possibles identifications de serpentine). Une étoile rouge est ajoutée lorsque des carbonates sont détectés (en rouge clair lorsque l'on considère une possible identification de carbonates). Les zones en rouge sont considérées comme trop poussiéreuses d'après notre critère (défini au 0). Les zones en noire sont plus jeunes que le Noachien.

4. Discussion par rapport aux minéraux et associations minérales détectées

Puisqu'il est difficile d'identifier les différents phyllosilicates alumineux, cette appellation regroupe ici : kaolinite, montmorillonite, beidellite, illite et muscovite. Ils se forment généralement à partir d'une roche basaltique ou à partir de phyllosilicates ferromagnésiens soumis à une altération avec un rapport eau/roche élevé. Leur présence dans certains affleurements tend donc à considérer une altération d'un basalte par une quantité d'eau importante.

La prehnite est un silicate hydroxylé riche Al et Ca. Il se forme préférentiellement à des températures entre 200-250°C et une pression de 3kbar. Une faible pCO_2 est également nécessaire. La présence de prehnite suggère soit (1) une isolation du milieu par rapport à une atmosphère riche en CO_2 ou (2) un contact avec une atmosphère trop pauvre en CO_2 pour favorisé la précipitation de carbonates. Enfin, un protolith riche en calcium et un aluminium est nécessaire. Les plagioclases sont alors naturellement à considérer dans ce cas.

Dans notre étude, la nontronite et la saponite sont clairement identifiés. La nontronite est un phyllosilicate dioctahédrique riche en Fe^{3+} et contenant également du Ca ou du Na et de l'Al qui peut prendre la place du Si dans sa structure. La saponite est un phyllosilicates trioctahédrique contenant du Ca, et soit du Fe^{2+} soit du Mg. Comme pour la nontronite, l'Al peut se substituer au Si. Elles se forment préférentiellement à des temperatures inférieures à 100°C. Leur détection peut suggérer un protolith ou un fluide riche en aluminium (pyroxène ou plagioclase), un rapport eau sur roche élevé et des températures faibles. Encore une fois, c'est l'altération aqueuse d'un basalte qui est privilégiée.

D'autres smectite ferromagnésiennes peuvent parfois être envisagées, ces possibles détections n'impliquant pas de processus très différent de ce qu'est proposé jusque-là, elles ne sont pas discutées en détail.

La chlorite est un phyllosilicate qui peut se former à différentes températures et requiert un protolithe enrichi Si et Al (plagioclase dans les roches mafique riche en olivine). Les chlorites détectées ici sont ont un rapport Fe/Mg très variable. Elles ont pu se former à partir d'une roche mafique à ultramafique ou par diagenèse d'enfouissement à partir des smectites déjà formées.

Le talc est un phyllosilicate ferromagnésien qui peut se former à différentes températures et requiert un protolithe ou un fluide enrichi en Fe,Mg. Moins de silice est nécessaire que pour les minéraux présentés précédemment mais plus que pour la serpentine.

La serpentine peut se former à partir d'une roche mafique à ultramafique à des températures allant de 50°C à 600°C bien que la formation soit plus efficace entre 300°C et 350°C par altération des olivines et pyroxènes. Sa formation requiert un protolithe ou un fluide plus pauvre en silice que les minéraux présentés précédemment. Sa formation reste possible avec un rapport eau sur roche faible. La faible $a SiO_2$ des systèmes menant à la formation de serpentine peuvent mener à l'instabilité des clinopyroxenes ce qui résulte à la formation de minéraux riche Ca (comme la tremolite) à haute température où à l'enrichissement du fluide en Ca à faible température. Les conditions sont plutôt alcaline entre 200-250°C et plutôt acide vers 300°C. Sa détection suggère une température plus élevée et un protolith plus basique que les minéraux évoqués précédemment.

La formation de carbonates nécessite la présence d'un fluide riche en CO_2. Ce fluide peut être l'atmosphère, de la glace de CO_2 ou encore provenir d'une activité magmatique alcaline.

La Figure 130 tente de synthétiser les différentes informations dont on peut faire l'hypothèse avec les minéraux détectés. La formation de serpentine serait favorisée par un faible rapport eau sur roche dans un système ultramafique à mafique tandis que la carbonatation serait favorisée par une pression partielle en CO_2 élevée.

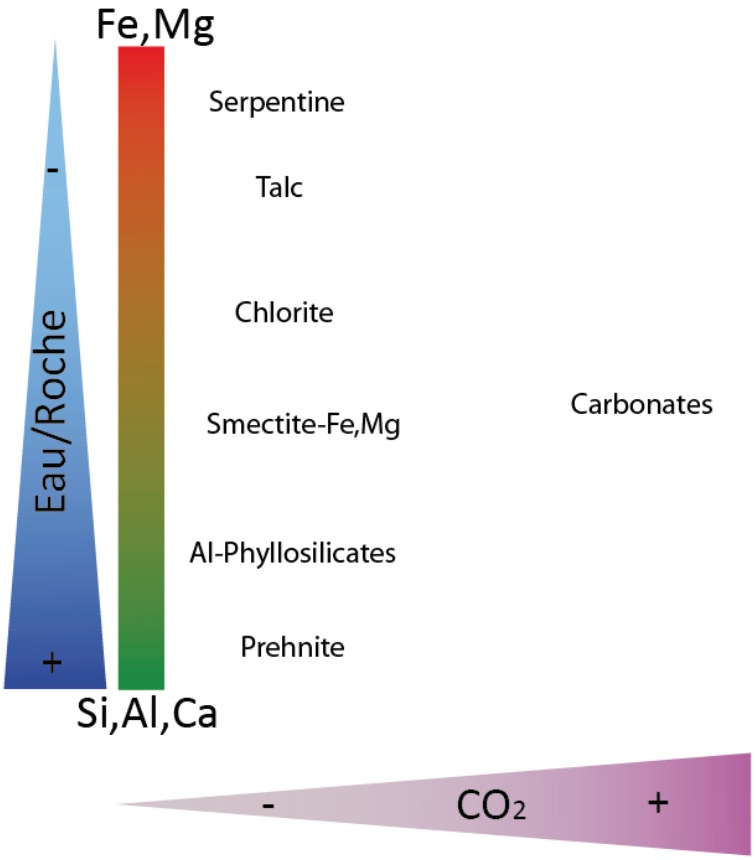


Figure 130 : Schéma des paramètres influençant la minéralogie secondaire. Si, Al, Ca, Fe, Mg et CO_2 pouvant venir du protolithe ou du fluide. Voir le texte pour plus de détails.

5. Conclusion

L'analyse des données CRISM ayant ciblées des affleurements crustaux confirme une présence de minéraux d'altération. Ces derniers sont principalement des phyllosilicates ferromagnésiens de type smectite (probablement de la saponite dans la plupart des cas) ainsi que des chlorites. Localement, de la serpentine a pu être identifiée mais ce minéral ce semble pas être une phase majoritaire lorsqu'il est présent. Dans de nombreux affleurement, des carbonates sont également identifiés. Ceux-ci sont toujours liés à des phases hydratés ou montre des caractéristiques de carbonates altérés (inclusion d'eau et oxydation). Dans la majorité des cas, ces carbonates ne peuvent pas être considérés comme une phase minérale principale. Elle est présente dans des mélanges avec des phyllosilicates ferromagnésiens.

Ces assemblages de phyllosilicates ferromagnésiens et de carbonates se retrouvent de façon ubiquiste sur les affleurements crustaux imagés par CRISM. Les détections de

carbonates et/ou de serpentine ne présentent pas de localisation régionale particulière. Cependant, l'étude des cratères d'impact montrent une localisation préférentielle de détections de smectite dans les 4 premiers kilomètres de la croûte tandis que les autres phases minérales se retrouvent à toutes les profondeurs échantillonnées (au moins 7 kilomètres dans Tyrrhena Terra et moins d'un kilomètre dans la région du système ULM).

Les détections des mêmes assemblages dans des cratères d'impacts et dans d'autres types d'affleurement crustaux tendent à confirmer l'hypothèse d'une altération globale de la croûte avant les impacts.

Cependant, des questions se posent toujours quant aux conditions favorables à la serpentinisation et/ou à la carbonatation, notamment sur la proportion d'olivine présente dans le protolith, la température d'altération, la quantité d'eau nécessaire ou encore la pression partielle de CO_2. De plus, les affleurements comprenant serpentine et carbonates sont généralement considérés comme porteur d'un fort potentiel exobiologique mais cela n'a pas encore été démontré pour le cas des associations minérales typiquement rencontrés dans notre étude.

Figure	Nom du cube CRISM	Numéro du spectre dans la figure	Coordonnée (non projetée) du numérateur	Coordonnée (non projetée) du dénominateur	Interprétation
91	frt00003e12	1	X: 135 Y: 104 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 134	carbonates ?
91	frt00008236	2	X:128 Y:179 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 179	carbonates ?
91	frt00008e5d	3	X:395 Y:146 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 146	carbonates ?
91	frt000096b6	4	X:315 Y:280 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 280	carbonates ?
97	frt000132ad	1	X:534 Y:38 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 38	talc ?
97	frt00016340	2	X:411 Y:170 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 170	saponite ?
97	frt00008236	3	X:465 Y:193 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 183	nontronite ?
97	frt0000968a	4	X:364 Y:226 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 226	chlorite ?
97	frt00008236	1	X:417 Y:73 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 73	montmorillonite ?
97	frt000132eb	2	X:450 Y:354 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 354	muscovite ?
98	frt00016340	1	X:126 Y:171 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 171	carbonates ?
98	frt0000634B	2	X:362 Y:470 [3x3 AVG] (projeté)	Médiane sur Y : 470	serpentine ?
113	frt0000b072	1	X:372 Y:51 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 51	saponite ?
113	frt00009d44	2	X:254 Y:275 [6x6 AVG]	Médiane sur Y: 275	talc ?
113	frt000050f2	3	X:218 Y:125 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 125	chlorite ?
113	frt000050f2	4	X:349 Y:149 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 149	prehnite ?
113	frt00003fb9	1	X:553 Y:153 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 153	Al-phyllosilicates
113	frt00009d44	2	X:574 Y:333 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 333	muscovite ?
114	frt00003e12	1	X:135 Y:104 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 104	carbonates ?
114	frt0000b072	2	X:364 Y:58 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 58	serpentine ?
114	hrl0000b8c2	3	X:70 Y:174 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 174	serpentine ?
119	frt00018800	1	X:313 Y:166 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 166	nontronite ?
119	hrs000047d8	2	X:212 Y:54 [5x5 AVG]	Médiane sur Y: 54	chlorite ?
119	frt0000a819	3	X:516 Y:160 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 160	saponite ?
119	frt000ce72	1	X:286 Y:97 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 97	Al-phyllosilicates

119	frt000ce72	2	X:286 Y:97 [3x3 AVG]	X:286 Y:54 [3x3 AVG]	Al-phyllosilicates
120	frt000a819	4	x568y174 [10x10 AVG]	x568y294 [10x10 AVG]	carbonates ?
120	frt000a819	5	x568y174 [10x10 AVG]	Médiane sur Y: 174	carbonates ?
120	frt000a819	3	x567y167	x567y380	carbonates ?
120	frt000a819	4	x567y167	Médiane sur Y: 167	carbonates ?
120	frt00018800	1	X:326 Y:109 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 109	serpentine ?
120	frt00018801	2	X:568 Y:176 [3x3 AVG]	X:568 Y:359 [3x3 AVG]	serpentine ?
120	frt00018802	3	X:568 Y:176 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 176	serpentine ?
125	frt00014721	-	X:330 Y:234 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 234	saponite ?
126	hrl00009b61	1	X:185 Y:200 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 200	carbonates ?
126	frt00008e5d	2	X:199 Y:153 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 153	serpentine ?
126	frt00018057	3	X:146 Y:326 [3x3 AVG]	Médiane sur Y: 326	serpentine+carbonates ?

Tableau 7 : Le tableau présente les spectres des figures de ce chapitre.

Latitude	Longitude	CRISM	Région	Minéralogie
-26,991320	-101,126365	frt00012b27	Claritas Fossae	Serpentine, kaolinite, chlorite
-27,064845	-100,958200	frt00012fd9	Claritas Fossae	Chlorites, (carbonates, smectites)
-26,692310	-101,714520	hrl00013bdd	Claritas Fossae	Chlorites, (smectites, serpentine)
-27,902430	-101,031055	frt0000968a	Claritas Fossae	Chlorites, carbonates, (smectites), possible serpentine
-27,712735	-100,682615	frt00008120	Claritas Fossae	Serpentine, chlorite, carbonates, (smectites)
-27,624775	-100,504920	frt000132eb	Claritas Fossae	Smectites, (chlorites,possible carbonates)
-27,390115	-99,443955	frt00012e3c	Claritas Fossae	Smectites, (serpentine, chlorites)
-27,610215	-99,981375	frt000089b0	Claritas Fossae	Smectites, (chlorites, kaolinite, carbonates, serpentine)
-0,003265	76,909095	frt000172dc	Syrtis	Smectites, chlorites, carbonates
-21,916640	-12,421575	hrs0000af77	Margaritifer Terra	Chlorites, Prehnite
-15,536135	-56,912130	hrl0000b30b	VM: West Tithonium Chasma	Phyllosilicates
-21,324915	36,994635	hrl00012e27	NW Hellas	Chlorites, smectites, carbonates
-22,621370	31,660010	hrl000083e1	NW Hellas	Fe smectites
-16,888015	-33,438490	hrl00007ebb	Ladon Vallis	Smectites, chlorites
-4,323935	91,654115	frt00009b8f	Tyrrhena Terra	Chlorites, smectites, carbonates
-42,232815	-53,081660	frt00009c4b	NW Hellas	Chlorites, smectites, carbonates
-17,304020	95,518185	hrl00009cd4	Depression NE Argyre	Phyllosilicates
-14,075755	-53,410970	frt00009db4	VM: Embouchure	Smectites, chlorites, carbonates, serpentine
-4,325805	91,658985	frt000096b6	Tyrrhena Terra	Chlorites, carbonates, smectites
-18,410975	-27,839225	frt000128ea	Margaritifer Terra/Ladon Vallis	Smectites, (chlorites, carbonates)
-32,430885	-76,700600	frt0001667f	Thaumasia Planum	Smectites, chlorites
-17,933695	-27,378230	frt0001750d	Margaritifer Terra/Ladon Vallis	Smectites, chlorites, (carbonates)
-29,689775	-66,826775	hrl0002384e	Thaumasia Planum	Al smectites, Fe smectites
-21,397940	30,976045	frt00008936	NW Hellas	Smectites, chlorites, (carbonates, Al smectites)

-29,717320	-69,100860	frt00016340	Thaumasia Planum	Smectites, (carbonates, chlorites)
-4,248565	91,840790	frt00016915	Tyrrhena Terra	Chlorites, carbonates, (serpentine, smectites)
-29,510825	-64,054445	frt00017061	Thaumasia Planum	Smectites, (carbonates, chlorites, serpentine)
-25,706015	-48,637340	frt00008e5d	Her Desher Vallis	Smectites, carbonates, (chlorites, serpentine)
-38,061115	-104,397255	frt00008c81	Claritas Fossae	Phyllosilicates
7,310435	-34,361805	frt000091cc	Hydraotes Chaos	Olivine altérée
-25,294480	-47,705715	frt00016fa5	Her Desher Vallis	Smectites, carbonates, (chlorites, serpentine)
-25,484440	-47,243575	hrl00009b61	Her Desher Vallis	Smectites, (carbonates)
19,405180	-47,947665	frt0000c308	Chryse Planitia	Carbonates, (smectites, chlorites)
-8,749000	-55,207025	frt00008236	Ophirfennsík	Smectites, kaolinite, chlroites, serpentines, carbonates, smectite Al
-5,196935	-56,258750	frt00016a9e	Ophirfennsík	Olivine alétrée
-16,429845	-52,004065	frt000132ad	Plateau sud de Capri Chasma	Smectites, (chlorites, carbonates, serpentine)
-27,211640	-39,884775	hrl0000ab96	Cratère au nord de Nigral Vallis	Smectites, (chlorites, carbonates)
-18,039390	-41,838435	frt00017e5d	Sud d'Eos Chasma	Smectites, chlorites
6,518695	-59,442750	frt0001661e	Maja Valles	Carbonates, chlorite
2,433015	-44,148965	frt00014552	Shalbatama Vallis	Smecites, carbonates, chlorites
-27,741785	-12,215620	frt0000848b	Margaritifer Terra/Ladon Vallis	Phyllosilicates
-26,322610	-161,467975	hrl0001217e	-	chlorites, carbonates
21,330750	78,559550	frt00003fb9	Nili Fossae	carbonates
20,871550	73,283955	frt0000abcb	Nili Fossae	possible serpentine, Fe,Mg-smectite, Al-phyllosilicates
21,935760	78,422775	hrl0000b072	Nili Fossae	carbonates, serpentine
21,988190	77,214810	frt0000a4fc	Nili Fossae	opale?
1,109740	-59,836710	hrl000095c7	Valles Marineris	chlorite, serpentine, Fe,Mg-smectite
-26,800000	-101,200000	frt0000634b	Claritas Fossae	serpentine, chlorite, kaolinite, illite

17,319210	77,090095	hrl0000b8c2	Nili Fossae	possible serpentine, Fe,Mg-smectite
21,330750	78,559550	ftr0000a09c	Nili Fossae	carbonates
18,504645	77,418175	hrl000040ff	Nili Fossae	carbonates
19,222215	76,435625	frt000093be	Nili Fossae	carbonates
20,316765	70,188705	hrs00002fc5	Nili Fossae	illite-muscovite
-11,605145	51,937650	frt000124b3	Syrtis	carbonates, Fe,Mg-smectite
22,260495	77,076525	frt00003e12	Nili Fossae	carbonates, Fe,Mg-smectite
16,526645	76,391430	frt0000821f	Nili Fossae	carbonates, Fe,Mg-smectite
16,468280	76,595355	frt000048b2	Nili Fossae	carbonates, Fe,Mg-smectite
17,447115	76,912110	frt000128d0	Nili Fossae	carbonates, Fe,Mg-smectite
15,000000	72,100000	frt00050f2	Nili Fossae	Prehnite, chlorite
20,100000	70,100000	frt0005454e	Nili Fossae	Prehnite, chlorite, illite-muscovite
-11,618000	295,357000	frt000249da	coprates	carbonates, chlorite, smectite, olivine, lcp
-12,303000	295,688000	frt000244fe	coprates	smectite, chlorite, olivine, lcp
-12,400000	294,691000	frt000194ca	coprates	carbonates, chlorite, smectite
-6,402750	81,626460	hrl0000d721	Tyrrhena Terra	Chlorite, Fe,Mg-smectite, possibles carbonates,possible serpentine,Al-phyllosilicates
-8,534220	86,643365	frt000146fb	Tyrrhena Terra	Chlorite, Fe,Mg-smectite, possibles carbonates,possible serpentine
-10,512165	87,525055	frt00017999	Tyrrhena Terra	Chlorite, carbonates,possible serpentine
-13,430890	93,729930	frt00013f70	Tyrrhena Terra	Chlorite, Fe,Mg-smectite, possibles carbonates,possible serpentine
-13,257595	93,703605	frt00017e2f	Tyrrhena Terra	Chlorite, Fe,Mg-smectite, possibles carbonates,possible serpentine
-13,223075	93,875600	frt000119c7	Tyrrhena Terra	Chlorite, Fe,Mg-smectite, possibles carbonates,possible serpentine
-13,352830	93,851215	hrl0018b2e	Tyrrhena Terra	Chlorite, Fe,Mg-smectite, possibles carbonates,possible serpentine

-13,439430	93,573635	frt000136bc	Tyrrhena Terra	Chlorite, carbonates,possible serpentine
-13,259630	93,549925	frt000173e0	Tyrrhena Terra	Chlorite, possibles carbonates,possible serpentine
-13,161350	93,358095	frt0000b3a5	Tyrrhena Terra	Chlorite, possible serpentine
-18,673915	134,975800	hrl00009963	Tyrrhena Terra	Chlorite, possibles carbonates,possible serpentine
-18,629030	135,043940	hrl0000837d	Tyrrhena Terra	Chlorite, possibles carbonates,possible serpentine
-5,623815	78,687455	hrl000067b5	Tyrrhena Terra	Chlorite, carbonates
-16,483215	79,855530	frt0000527c	Tyrrhena Terra	Chlorite, carbonates, Fe,Mg-smectite
-12,573785	83,530500	frt0000b5ab	Tyrrhena Terra	Chlorite, possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
-12,699410	97,151340	frt0001811b	Tyrrhena Terra	Chlorite, possibles carbonates
-13,006485	97,038445	frt000147e9	Tyrrhena Terra	Chlorite, possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
-15,754320	96,867840	hrl000082e8	Tyrrhena Terra	Chlorite, possibles carbonates
-18,480240	102,441015	frt00008f60	Tyrrhena Terra	Chlorite, possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
-16,388045	128,400275	frt00009cf8	Tyrrhena Terra	Chlorite, carbonates
-18,807895	134,887805	hrl00005271	Tyrrhena Terra	Chlorite, possibles carbonates
-4,944350	64,984850	frt0000862b	Tyrrhena Terra	Chlorite, carbonates, Fe,Mg-smectite
-2,593485	65,486055	frt00009a4d	Tyrrhena Terra	Chlorite, possibles serpentine, Fe,Mg-smectite
-3,240655	66,380605	frt00005d41	Tyrrhena Terra	Chlorite, possibles serpentine
-3,537660	97,962510	frt00017eaa	Tyrrhena Terra	Chlorite, possibles serpentine
-18,894240	135,160790	hrl0000acca	Tyrrhena Terra	Chlorite, possibles serpentine
-13,528920	119,640000	frt00003e92	Tyrrhena Terra	Chlorite, possibles serpentine
4,605240	82,162405	a909	Libya Montes	Fe,Mg-smectite
4,654270	82,349530	23777	Libya Montes	Fe,Mg-smectite
3,187655	85,007905	47d8	Libya Montes	Fe,Mg-smectite
3,227855	84,569695	18800	Libya Montes	Carbonates, Fe,Mg-smectite (nontronite, saponite), chlorite, possible serpentine
3,697230	84,655290	ce72	Libya Montes	Fe,Mg-smectite (saponite), Al-phyllosilicate (beidellite)
3,456310	85,013215	a819	Libya Montes	Carbonates, Fe,Mg-smectite (nontronite, saponite), Al-phyllosilicate (beidellite)

3,306055	85,017720	1647d	Libya Montes	Fe,Mg-smectite
20,07071	73,68556	9d44	Nili Fossae	Chlorite, Fe,Mg-smectite, carbonates,Al-phyllosilicates
21,716475	74,957715	8389	Nili Fossae	Chlorite, Fe,Mg-smectite, possible carbonates
22,36445	65,863945	10a06	Nili Fossae	chlorite-prehnite
22,99414	67,74537	d697	Nili Fossae	chlorite-prehnite
19,856895	65,99963	9e5d	Nili Fossae	chlorite-prehnite
19,94052	65,83672	51ee	Nili Fossae	chlorite-prehnite
19,761405	65,747	bd3a	Nili Fossae	chlorite-prehnite
20,232475	69,0064	685f	Nili Fossae	chlorite-prehnite
20,018545	69,150295	c1be	Nili Fossae	chlorite-prehnite
19,92834	69,665015	953d	Nili Fossae	chlorite-prehnite
20,53613	69,67529	9929	Nili Fossae	chlorite-prehnite
20,327495	70,097805	a63f	Nili Fossae	chlorite-prehnite
20,220375	70,30649	aace	Nili Fossae	chlorite-prehnite
20,40556	70,278785	b2c7	Nili Fossae	chlorite-prehnite
19,42268	73,95489	289e	Nili Fossae	chlorite-prehnite
19,56586	73,91721	95a2	Nili Fossae	Fe,Mg-smectite
21,038865	74,47718	a4b5	Nili Fossae	Fe,Mg-smectite
21,152215	74,253485	64d9	Nili Fossae	Fe,Mg-smectite
21,03912	74,585275	b012	Nili Fossae	Fe,Mg-smectite
22,448905	74,270295	a053	Nili Fossae	Fe,Mg-smectite
20,368685	78,51937	c256	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
23,3088950	80,7190950	bdda	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
21,7250050	78,8533200	bc1c	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
20,3092400	78,6166050	9d96	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
20,1114250	78,6421400	95fe	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
20,4639100	78,5035700	28ba	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite

21,7288400	78,8581850	beeb	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
21,91848	78,5461145	857f	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
21,899945	78,24406	frt00003584	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
21,83236	77,133635	871c	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
22,16679	77,16892	b438	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
20,750665	75,80531	b573	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
23,5375	75,80273	frt00008389	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
21,722355	78,97756	c968	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
21,28387	78,504045	aa03	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
20,844655	78,45215	12149	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
20,501175	78,597525	11d4c	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
18,4649	77,600615	66a4	Nili Fossae	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite
-24,631535	-48,202495	14721	Her Desher Vallis	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite, chlorite
-24,89664	-48,03875	1756e	Her Desher Vallis	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite, chlorite
-24,75499	-48,1961	137ad	Her Desher Vallis	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite, chlorite
-25,04473	-47,92955	1882f	Her Desher Vallis	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite, chlorite
-25,20725	-47,84459	168c0	Her Desher Vallis	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite, chlorite
-25,48928	-47,359165	18057	Her Desher Vallis	possibles carbonates, Fe,Mg-smectite, chlorite, possible serpentine

Tableau 8 : Résumé des analyses d'images CRISM durant ce travail

Chapitre IV

Serpentinisation et carbonatation sur Mars vue par la modélisation géochimique

Les résultats présentés précédemment soulèvent un certain nombre de questions sur les conditions de l'altération de la croûte primitive de Mars. Les minéraux observés sont représentatifs de plusieurs conditions possibles. Il est encore difficile de savoir quelles gammes de températures sont nécessaires pour permettre la serpentinisation sans conduire à une formation de serpentine aux dépens d'autres phyllosilicates ferromagnésiens. La pression partielle minimale de CO_2 et sa source restent inconnues. La quantité relative d'eau et de roches ainsi que leurs caractéristiques ne peuvent pas non plus être déterminées de façon certaine.

En revanche ce que l'on peut retenir du Noachien ou Pré-Noachien c'est que la serpentinisation et la carbonatation ont pu être associées à la formation de chlorite, de saponite et de talc. Nous avons aussi vu que la carbonatation a accompagné l'hydratation sans pour autant être le processus le plus efficace.

Un autre outil est donc utilisé dans ce chapitre pour mieux contraindre les conditions d'altération de Mars primitif. Il s'agit de la modélisation géochimique. Les programmes utilisés sont brièvement décrits. Les hypothèses de travail sont définies et les paramètres ajustés sont discutés. L'objectif est de recréer les associations minéralogiques détectées via CRISM qui ont été présentées dans le chapitre 3. Les résultats permettent de contraindre les gammes de températures possibles, les gammes de rapport eau-roches et les gammes de teneur en CO_2 des fluides possibles ainsi que les possibles protolithes altérés. Les résultats présentés ci-après ont aussi des implications pour l'évolution de l'eau liquide disponible et du CO_2 disponible sur Mars. Ces résultats permettent aussi une réflexion sur les conditions clefs à la période propice à l'émergence de la vie sur Mars.

Afin de mieux contraindre les implications des associations minérales décrites dans le chapitre 3, nous utilisons la modélisation thermodynamique. Nous modélisons l'interaction entre différents fluides et différentes roches à différentes conditions de température et de rapport eau/roche. Le but est de mieux appréhender les facteurs favorisant et limitant la serpentinisation et la carbonatation et de savoir si ces deux phénomènes ont pu avoir lieux de façon synchrone. Cela permettra entre autre, de mieux contraindre l'évolution de l'hydrosphère et de l'atmosphère martiennes ainsi que les environnements aujourd'hui jugés comme clef pour l'étude de la possibilité de la vie passé sur Mars

1. La modélisation géochimique avec EQ3NR et EQ6.

Le principe de la modélisation thermodynamique des systèmes géochimiques est de décrire leurs évolutions. Cette modélisation repose essentiellement sur les lois thermodynamiques fondamentales qui gouvernent l'évolution d'un système fluide-roche et permettent d'obtenir une prédiction de l'évolution du système vers son état d'équilibre. Cette prédiction concerne l'évolution des phases solides (dissolution et précipitation des minéraux du système considéré) et l'évolution de la phase fluide qui interagit avec ces phases minérales. L'ensemble des programmes EQ3/6 a été conçu par Wolery en 1978 (Wolery, 1979, 1992). La méthode d'utilisation des codes est schématisée sur la Figure 131.

1.1. EQ3NR

Le programme EQ3NR réalise une étude statique du système. Les paramètres initiaux de simulation sont ceux caractérisant le fluide : les concentrations des éléments en solution, son pH, sa température, sa pression, son potentiel d'oxydo-réduction (Eh) ou son potentiel de réduction (pe) ou encore la fugacité d'oxygène.

Le programme réalise une spéciation du fluide. Il détermine sous quelle forme se répartissent les différents éléments présents dans le fluide en fonction des conditions initiales.

Pour cela, il calcule les produits d'activité ioniques et les compare aux constantes d'équilibre thermodynamique. L'activité thermodynamique d'une espèce aqueuse en solution est définie par l'équation :

$$a_i = m_i \gamma_i \tag{0.25}$$

Où m_i est la concentration molaire et a_i est le coefficient d'activité molaire. Les calculs ont été réalisés pour des solutions aqueuses diluées et concerne des gammes de températures élevées (>300°C). Le formalisme de Debye-Hückel étendu, utilisant l'équation B-dot (Helgeson, 1969 ; (Helgeson et al., 1970)a donc été retenue car plus adapté :

$$\log \gamma_i = -\frac{A_{\gamma,10} z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \overset{\circ}{a}_i B_\gamma \sqrt{I}} + \dot{B} I \tag{0.26}$$

Où $\overset{\circ}{a}_i$ est le diamètre du noyau de l'espèce aqueuse, $A_{i,10}$ est le paramètre A de Debye-Hückel (le label « 10 » est ajouté pour préciser que le coefficient fonctionne selon un logarithme de base 10 et non pas naturel), B_γ est le paramètre B de Debye-Hückel, (le coefficient qui dépend de la charge électrique de l'espèce en question), z est la charge électrique des espèces aqueuses. I est la force ionique définie par l'équation suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \tag{0.27}$$

Le programme génère deux fichiers en sortie (Figure 131). Le *.3o*, qui contient des données détaillées concernant la modélisation. Le *.3p* qui contient les résultats de la modélisation qui seront utilisables dans EQ6.

1.2. EQ6

Le programme EQ6 réalise une étude dynamique itérative jusqu'à équilibre du système (ΔG=0 à chaque itération). Il prédit l'évolution du système. Pour cela, il utilise les paramètres d'entrées du fluide produit via EQ3NR et les phases minérales présentes dont les quantités de moles sont à préciser. Le programme permet la prédiction de l'évolution thermodynamique en système fermé ou ouvert. Il est possible d'imposer une température et ou encore une pression constante ou un changement de température et ou de pression. Une cinétique réaliste peut également être modélisée pour prédire l'évolution d'un système avec une contrainte de temps. Il est possible de déterminer une surface active pour les différentes phases minérales ainsi qu'une vitesse relative de réaction de chacune des phases minérales présentes. Il est également possible d'imposer une pression partielle dû à un gaz durant l'évolution du système. Enfin, l'un des avantages de ce programme est la possibilité d'utiliser des solutions solides pour les phases minérales étudiées.

Le programme génère trois fichiers en sortie (Figure 131). Le *.6o*, qui contient des données détaillées concernant la modélisation à chaque itération. Le *.6p* qui contient les résultats de la modélisation qui seront réutilisables dans EQ6. Le *.6t* qui contient des tableaux de résultats décrivant l'état du système à chaque itération.

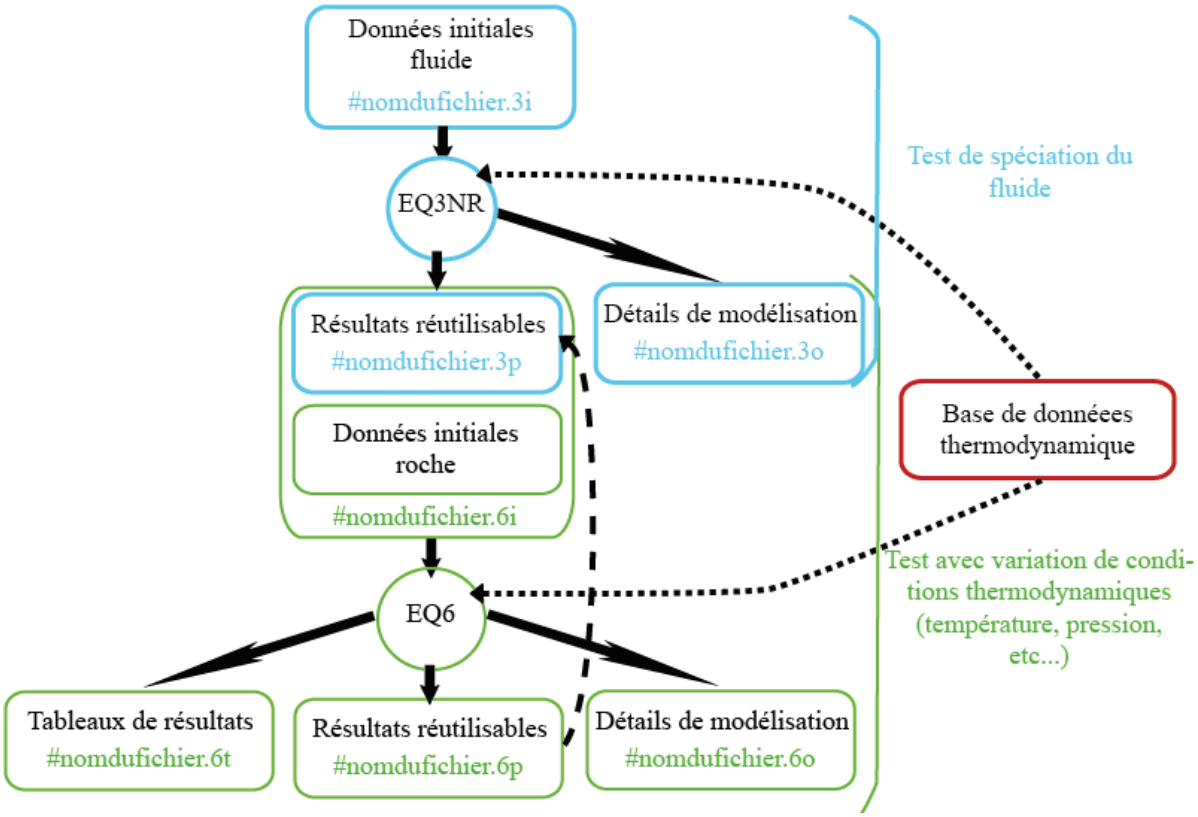


Figure 131 : Schéma résumant les fichiers en entrée et en sortie des programmes EQ3NR et EQ6 (confer le texte pour les détails).

2. Les paramètres

Afin d'utiliser les programmes EQ3/6, des fichiers textes en entrées doivent être remplis. Ils contiennent les paramètres du problème à résoudre par les programmes de modélisation.

Plusieurs paramètres peuvent être fixés dans ces fichiers en entrée d'EQ3/6. Les premiers sont la température et la pression. Ces deux paramètres peuvent être fixes mais ils peuvent également évoluer durant l'interaction eau-roche modélisée.

Un des choix qui se propose à l'utilisateur porte sur les réactants sélectionnés. Leur quantité relative permet de réguler le rapport eau/roche du système. C'est un choix important concernant l'environnement modélisé.

2.1. Le rapport eau/roche

Le rapport eau/roche peut se définir de différentes façons. Il peut correspondre à la quantité d'eau comparée à la quantité de roche présente dans le système considéré. Cela peut aussi correspondre à la quantité d'eau en contact à la roche dans la durée du système considérée par rapport à la quantité de roche altérée. Dans ce chapitre, les deux définitions sont correctes puisque toute la roche du système est altérée.

Les facteurs influençant le rapport eau/roche peuvent lui donner une autre définition. Il peut alors être considéré comme la capacité de l'eau à circuler et interagir avec la roche. Ces paramètres sont le climat, la pente et la porosité de la roche.

La quantité d'eau initiale et maximale à considérer dans un système est régulée par le climat qui par précipitation peut apporter une quantité d'eau variable, mais aussi par le volcanisme via l'hydratation du protolithe en lui-même dans le cas d'inclusion fluide dans le magma. La pente régule la durée du contact eau/roche, donc le laps de temps permettant l'altération. La porosité permet de réguler la capacité de l'eau à circuler dans un système pour avoir accès à la roche à altérer.

Le rapport eau/roche permet également de savoir quel paramètre influence le plus les réactions du système. Un faible rapport eau/roche décrit un système où la roche influence plus que le fluide les réactions du système. Inversement, un fort rapport eau/roche décrit un système où le fluide influence plus que la roche les réactions du système.

La suite de la section décrit les choix des options qui sont choisis pour la construction des modèles. En effet, EQ3/6 permet de paramétrer le problème étudié afin de mieux correspondre à la réalité des interactions fluides-roches.

2.2. Taux de réactivité relatif des réactants

Un de ces paramètres est le taux de réactivité relatif des réactants. En effet, en fonction des conditions d'hydrothermalisme (pH et température notamment), la capacité des minéraux primaires à réagir avec le fluide varie. Diverses études permettent d'estimer un taux relatif de réactivité des minéraux (Stefánsson et al., 2001, et références de l'article). Dans notre cas (e.g. de $7<pH<12$), l'ordre décroissant du taux de réactivité pris en compte est le suivant :

Mg-olivine > Fe-olivine > Ca-plagioclase, Mg-orthopyroxene > Fe-orthopyroxene, clinopyroxene > Na-plagioclase

Seules les phases pures sont ici considérées. La Figure 132 représente le cas des solutions solides.

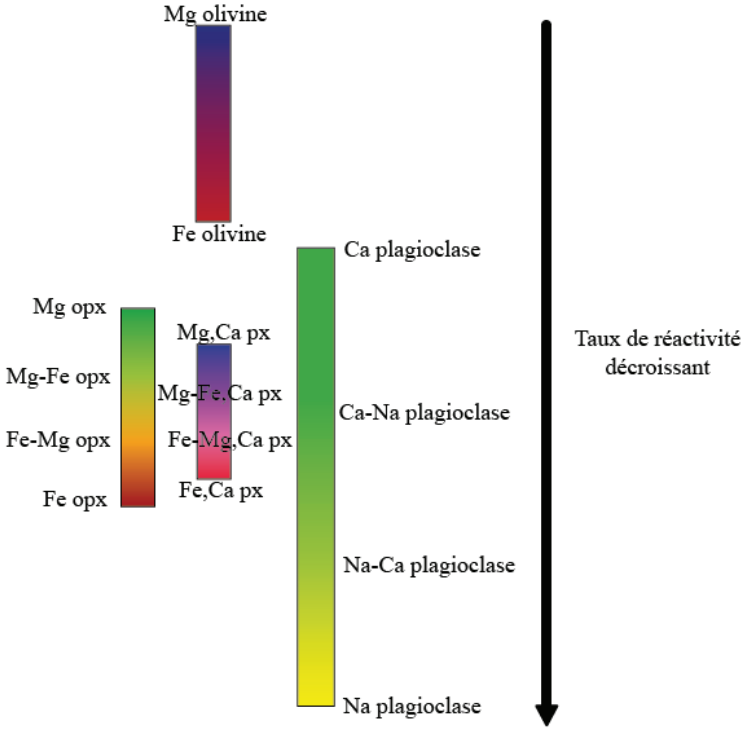


Figure 132 : taux de réactivité décroissant de haut en bas. « px »=pyroxène ; « opx »= orthopyroxene.

D'après Stefánsson et al., 2001, l'état de saturation à pH=7 et entre 0 et 300°C d'une l'olivine Fo80 est de ~-15 (~-11 à Fo43), celui d'un pyroxène En100 est ~-7 (~-6 à En38) et celui d'un plagioclase An70 est de ~-5 (~-4 à An29). Les états de saturation de ces minéraux augmentent avec le pH et plus l'état de saturation est faible, plus le minéral est instable. Les conditions de pH et de température de cette étude sur l'instabilité des minéraux coïncidant avec le problème à modéliser, la considération de ce facteur permet une approche plus réaliste pour notre étude.

2.3. La surface active des minéraux

Ce paramètre permet de paramétrer la portion de la surface minérale qui réagit effectivement avec le fluide. En effet, dans un système naturel, seul la surface des grains est en contact avec le fluide et réagit. Plus la taille de grains est réduit plus la porosité du matériel est importante et plus le minérale offrira une surface pouvant réagir avec le fluide. Ce paramètre n'est pas utilisé dans nos modèles à cause de l'incertitude dont il fait l'objet. Cependant, l'effet de la porosité intra ou extra-granulaire est prise en compte par l'utilisation de différents rapports eau/ roche.

2.4. Système ouvert ou fermé

Le programme EQ6 permet de modéliser un système fermé, un système de titration et un système où le fluide passe à travers un système ouvert. Le système fermé permet les échanges de chaleur ou d'énergie avec son environnement ou système d'équilibre, tout en interdisant les échanges de matière qui n'aurait pas réagie. L'environnement ou système d'équilibre est alors constitué de la solution aqueuse et des phases qui sont en équilibre avec elle. La différence entre un système fermé et un système de titration est que dans le cas de la titration, la matière n'ayant pas réagie continu d'être « titrée » (considérée par le programme) dans le système d'équilibre. Enfin, le système où le fluide passe à travers un système ouvert suit l'évolution d'un fluide se diffusant dans une roche avec laquelle il réagit. Les produits de réaction ne peuvent donc plus réagir avec le fluide.

Le système de titration n'est pas adapté à l'étude des réactions hydrothermales et n'est donc pas utilisé. Le système où le fluide passe à travers un système ouvert bien que pouvant être plus réaliste (il permet de décrire les interactions entre un fluide et un milieu poreux) n'est pas utilisé ici. En effet, ce modèle est plus complexe à étudier, il n'est donc pas privilégié pour une première étude de notre problème.

2.5. Cinétique arbitraire et véritable cinétique

Le programme EQ6 permet également de travailler en cinétique arbitraire et en véritable cinétique. Dans le premier cas, l'évolution du système est mesurée en fonction du progrès de la réaction (« Xi »). Alors que dans le second cas, le temps peut être utilisé comme paramètre, cela peut être utilisé lorsque la température, ou la pression doit évoluer en fonction du temps. Ce mode peut être utile pour modéliser l'évolution d'une réaction étudiée expérimentalement. Dans le cas de notre problème, Le choix d'une cinétique arbitraire pour décrire l'évolution du système en fonction de la température est plus approprié.

2.6. La présence d'un gaz

Il est possible d'imposer la présence d'un gaz durant l'évolution du système. Cette solution n'a pas été retenue dans nos modélisations bien qu'un gaz aurait être utilisé pour modéliser la présence d'une atmosphère riche en CO_2. Or, un des paramètres à fixer est de décider de la fugacité du gaz qui n'est pas contrainte dans notre cas. L'hypothèse retenue dans le cas de nos modélisations est celle d'une atmosphère supposée en équilibre avec le fluide. Ainsi, il suffit d'équilibrer une quantité de CO_2 sous forme aqueuse avec le fluide pour simuler l'atmosphère.

2.7. Les solutions solides

L'un des avantages de l'utilisation d'EQ3/6 est sa possibilité d'envisager des solutions solides complexes dépassant trois composants. Dans tous les modèles envisagés dans notre étude les solutions solides sont donc autorisées. Cela permet une étude plus précise et plus réaliste du problème.

Les paramètres pris en compte dans nos modélisations sont précisés dans la présentation des modèles. Ces paramètres sont fixés pour caractériser l'environnement et les interactions modélisées. En plus de ces paramètres, des hypothèses sont émises quant aux phases solides et à la composition des fluides qui sont sélectionnés dans le cadre de notre problème. Ces choix sont justifiés dans la section suivante.

3. Hypothèses de travail sur les compositions de fluides et roches.

3.1. Les protolithes martiens sélectionnés

Afin de savoir quelles roches sont les plus susceptibles d'être serpentinisées et/ou carbonatées, nous avons sélectionné plusieurs roches typiques de Mars. La serpentinisation et la carbonatation étant censées être restreintes à une période primitive de Mars, nous nous restreignons aux résultats portant sur les roches qui semblent être les plus primitives dans l'histoire de Mars, décrites dans les sections suivantes.

3.1.1. Les données *in situ*

Les données des atterrisseurs et des robots martiens ont permis d'en connaître plus sur la composition de la surface. L'atterrisseur Viking a permis d'identifier des roches ultramafiques à mafiques enrichies en soufre (Clark et Baird, 1979). Plus tard, le premier robot Pathinder détecte ce qui est d'abord interprété comme des roches basaltique-andésitique ou andésitique (Christensen et al., 2000). Depuis, une roche basaltique recouverte d'une couche d'altération a été proposé pour expliquer les résultats (Wyatt et al, 2002 ; Salvatore et al, 2010). Les robots Spirit et Opportunity qui comportent plus d'instruments et ont parcouru une plus grande distance à la surface de Mars, ont rapporté plus de détails. Les roches rencontrées par Spirit sont basaltiques, riches en olivine.Les autres minéraux présents sont des pyroxènes, des plagioclases et de la magnétite. La composition des olivines moyennes est <Fo49 et l'abondance moyenne des olivines est de 20-30% (McSween et al., 2006; Morris et al., 2010). Plus récemment, Curiosity révèle une plus grande variabilité dans la composition de la croûte avec des plagioclases étant la phase minérale principale (~40%) de certaines roches du cratère Gale, également caractérisées par la présence de pyroxènes (HCP : ~26% ; LCP ~15%) et des rapports Al/Si supérieurs aux rapports (Fe+Mg)/Si (Sautter et al., 2015). La découverte de ces roches dites felsiques suggère la possible existence d'une croûte anorthositique sur Mars.

3.1.2. Les données des météorites

Les météorites martiennes semblent être issues de 4 à 7 impacts différents et sont pour la plupart datées de l'Amazonien. La question de la représentativité de la surface martienne par ses météorites est donc discutable. Cependant, elles représentent les seuls échantillons disponibles pour l'étude de la planète.

Quelques enseignements peuvent donc être retenus pour la détermination d'un protolithe représentatif de la croûte primitive martienne. Notamment, on retiendra que les météorites SNC supposent une composition globalement basaltique pour la croûte et que l'étude des météorites donnent une composition moyenne des olivines allant de Fo_{58} à Fo_{86} (Ikeda, 1994).

3.1.3. Les données de télédétection

Les données de télédétection indiquent une prédominance des pyroxènes pauvres en calcium dans les terrains Noachien contrairement aux terrains plus jeunes où prédominent les pyroxènes riches en calcium (Mustard et al., 2005). L'olivine et le plagioclase sont les autres minéraux principalement détectés dans les terrains Noachien (Milam et al., 2010). Des études (Koeppen and Hamilton, 2008b; Ody et al., 2012) indiquent que la composition de l'olivine sur Mars varie de Fo_{39} à Fo_{91} et diverses études (Ody et al., 2012; Poulet et al., 2007) proposent une gamme de proportion d'olivine allant de 5 à 40%. Milam et al., (2010) propose une composition moyenne de plagioclase d'An_{61} pour la surface martienne. La proportion de plagioclases présents dans les terrains Noachian est d'environ 23 à 50%. Récemment, deux études ont proposé une détection d'anorthosite (avec plagioclase >90%)dans les terrains du Noachien (i.e. Carter et al, 2013).

Les roches des terrains Noachien contiennent donc trois minéraux principaux : olivine, pyroxène pauvre en calcium et plagioclase. Leurs proportions étant variables, une seule roche ne suffit pas à étudier l'altération de la croûte Noachienne. Trois roches différentes sont donc proposées. Une roche avec 30% d'olivine (Fo_{60}), 30% de pyroxène pauvre en calcium (En_{70}) et 40% de plagioclase (An_{60}). Cette roche est nommée roche « mafique » dans la suite du manuscrit par comparaison avec la deuxième roche étudiée. Cette dernière est composée de 5% d'olivine (Fo_{60}), 45% de pyroxène pauvre en calcium (En_{70}) et de 50% de plagioclase (An_{60}), soit une composition typiquement basaltique. Une troisième roche est étudiée avec la composition suivante : 5% d'olivine (Fo_{60}), 5% de pyroxène pauvre en calcium (En_{70}) et de 90% de plagioclase (An_{60}), soit une composition typiquement anorthositique.

Ces différentes roches réunissent donc un terme extrême mafique, un terme extrême basaltique et un terme extrême felsique offrant une large gamme de protolithe.

3.2. Les conditions de température, de pression et de rapport eau/roche modélisée

Les conditions de température que nous pouvons expérimenter sont limitées par la base de données. Celle que nous utilisons est définie pour une gamme de 25°C à 400°C. Nous avons fait varier les températures maximum des systèmes modélisés de 100°C, 200°C, 300°C et 400°C. Seuls les résultats obtenus pour 200°C et 400°C sont présentés dans un article en préparation.

La pression est, elle aussi, limitée par la base de données choisie pour la modélisation. Nous avons réalisé des modélisations avec différentes bases de données faites pour d'autres pressions. Cependant, seuls les résultats obtenus avec la base donnée détaillée dans (Klein & Garrido, 2011) sont présentés dans ce manuscrit. Cette base de données est construite pour une pression de 50MPa ou 500 bars.

Le rapport eau/ roche varie d'une valeur de 1, où le système est globalement dominé par la roche, à 10, où le système est clairement dominé par le fluide (se conférer à 2.1).

3.3. Les fluides impliqués dans la serpentinisation et la carbonatation

Eau pure :

Le premier et le plus étudié des fluides et celui d'une eau pure à laquelle parfois du CO2 est ajouté. Bien que l'on parle d'eau pure, dans les faits les programmes EQ3/6 ne peuvent pas fonctionner si le fluide ne contient pas les éléments présents dans la roche. Ainsi il est ajouté une quantité minimale et égale des éléments présent dans la roche (Si, Fe, Mg, Al, Ca et Na). Le fluide étant censé interagir avec la roche, la présence de ces éléments ne serait pas étonnante dans un système naturel. De plus, le fluide n'étant pas concentré dans un élément particulier il ne devrait pas y avoir d'incidence à l'ajout de ces éléments. Le pH=7 est définit par le H^+.

Chlore et Soufre :

Plusieurs études proposent que les fluides martiens sont censés être plus riche en chlore et en soufre que les fluides terrestres (i.e. Newsom et al, 1999). Des modèles utilisant deux fluides riches en chlore et en soufre pour simuler des fluides martiens sont donc étudiés. Ce sont des fluides résultant de précédentes interactions eau-roche. L'un de ces fluides est issu d'un système ultramafique et l'autre d'un système basaltique. Ce qui permet également de comparer ces deux paramètres. Le fluide dit « ultramafique » provient du site Rainbow (Charlou et al., 2014) tandis que celui dit « basaltique » provient du site Menez (Charlou et al., 2000). Ils proviennent donc tous deux de sites océaniques. Le fluide ultramafique est riche en chlore et pauvre en silice en comparaison avec des fluides hydrothermaux classiques. Le fluide basaltique est moins riche en chlore ($7.5x10^{-1}$ pour le fluide ultramafique et $4.0x10^{-1}$ molalité pour le fluide basaltique). Les deux fluides sont acides (pH de 2,8 et de 4,5) ce qui les différencient clairement du fluide d'eau pure qui a toujours un pH neutre à basique au cours des modélisations.

L'ajout de CO_2 :

La présence de dioxyde de carbone dans le système ne se fait pas sous forme gazeuse mais sous forme aqueuse. En effet, la gestion de l'ajout de CO_2 sous forme gazeuse peut être plus compliquée en rendant certaines modélisations instables. L'ajout de dioxyde de carbone se justifie alors puisque le système est en équilibre, l'état du CO_2 ne devrait pas influencer l'évolution du système.

3.4. Hypothèses de modélisation : chauffage d'un fluide mis en contact avec une roche puis refroidissement du système.

L'hypothèse qui est vérifiée dans cette partie est donc la synchronicité de la serpentinisation et de la carbonatation lors de l'interaction entre la croûte martienne primitive et un fluide plus ou moins riche en CO_2. Trois protolithes sont retenus pour modéliser la croûte martienne : une roche de composition basaltique pauvre en olivine, une roche mafique riche olivine et une roche de composition anorthositique. Plusieurs compositions de fluide

sont modélisées. Parmi elle, il y a : un fluide d'eau pure et deux fluides riches en soufre et en chlore. Divers pressions partielles de CO_2 sont ajoutées durant la modélisation de la spéciation du fluide, ces pressions partielles vont de 0 à 1 bars en passant par 6mbar (modélisation de la pression partielle de CO_2 actuelle) et 0,1 bar. Dans chaque modélisation, le fluide est porté à une température plus élevée que la température de spéciation du fluide afin de simuler l'hydrothermalisme avant d'être mis en contact avec la roche. Les températures de chauffage du fluide modélisées s'étendent de 100°C à 400°C. Le système est ensuite refroidit jusqu'à 25°C pour étudier l'évolution du système.

Certains résultats concernant la modélisation avec de l'eau pure font l'objet d'un article en cours de préparation au moment de rédaction de ce manuscrit. Les autres résultats sont décrits dans une seconde partie. La dernière partie est une synthèse des résultats obtenus concernant l'efficacité de la serpentinisation et de la carbonatation ainsi que la production de H_2 et de CH4. Cela permet de mieux contraindre les conséquences sur le stockage d'eau et de CO_2. Le potentiel exobiologique des processus de serpentinisation et de carbonatation est réévalué au vue des résultats obtenus.

4. Résultats

4.1. Les résultats obtenus pour un fluide d'eau pure

Afin de mieux contraindre les processus de serpentinisation et de carbonatation de la croûte martienne, nous utilisons la modélisation géochimique. Les résultats concernant 10 modèles d'altération sont détaillés. Ils nous permettent d'étudier l'altération de 3 protolithes différents à différentes températures, rapports eau/roche et pressions partielles de CO_2. Les résultats montrent quel(s) protolithe(s) et quelles conditions sont les plus favorables à la serpentinisation et la carbonatation. Les assemblages minéralogiques comprenant serpentine et carbonates qui sont tous deux détectés sur Mars sont également reproduits.

4.1.1. Serpentinization and carbonation on Mars: a geochemical modelling approach

B. Bultel(1), F. Klein(2), M. Andréani(1) and C. Quantin(1)

(1) Laboratoire de Géologie de Lyon, Université Lyon 1, ENS Lyon, CNRS UMR 5271 (Laboratoire de Géologie de Lyon, Bâtiment Géode 2 Rue Raphael DUBOIS 69622, VILLEURBANNE CEDEX). benjamin.bultel@univ-lyon1.fr , (2) Department of Geology and Geophysics, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543, USA)

Abstract:

The comprehension of both carbonation and serpentinization processes of the Martian crust are essentials to assess the evolution of early Mars and its habitability potential. Therefore, we present here the results of 10 models with various protolith (olivine-poor basalt, olivine-rich basalt and anorthosite), water to rock ratio (1 and 10), partial pressure of CO_2 (6mbars and 1 bar) and temperature (200°C and 400°C). We success to reproduce the mineral associations typical of the altered early Martian crust. We show that the serpentinization is possible only for low temperature alteration of olivine-rich rock (30%) with a high

water/rock. We demonstrate that the carbonation of the Martian crust is possible at T<280°C in a fluid dominated system for an olivine-poor basalt, an olivine-rich basalt and an anorthosite.

1. Introduction

The study of the surface of Mars by both remote sensing data and *in situ* data reveals that a major part of the Noachian crust is affected by hydrothermal processes (i.e.: Carter et al., 2013; Morris et al., 2010, Elhmann et al, 2013; McLennan, 2012). The hydrothermal processes are keys factors for the problematic of (1) the composition of the crust of the early Mars, (2) the evolution of the atmosphere (water and carbon dioxide budgets, Lammer et al, 2013) and (3) the emergence of life.

Multiple studies report that serpentinization and carbonation processes are involved in most of the oldest hydrothermal system on Mars (Ehlmann et al., 2012; Bultel et al, Carter et al, 2012, Bishop et al, 2013, Viviano et al, 2013, Michalski and Niles, 2010). Carbonates and serpentine are often associated to chlorites and Fe/Mg smectites in multiple context of excavation of a deep crust: in and near the faults system of Nili Fossae (Bethany L Ehlmann et al., 2009), in faults and mountain formed as a response to the large volcanic province of Tharsis (Viviano et al, 2013; Dohm et al., 2011), in mountain form as a response to large impact basin at Libya Montes (Bishop et al., 2013), or in deep crust exhumed by impact crater between the two large impact basins of Isidis and Hellas (Bultel et al, #). Michalski and Niles, 2010 also report the detection of carbonates and serpentine in association with prehnite-pumpellyite in a context of exhumation by impact crater. The carbonates are always mixed with hydrated phases. Bultel et al., 2015 propose a mixing of carbonate with Fe/Mg phyllosilicates. Ehlmann et al., 2008 proposes a mixing of carbonate with olivine, nontronite and magnetite. Bishop et al., 2013 proposes a mixing with Fe/Mg smectite or olivine, nontronite, chlorite-serpentine and dolomite or siderite specifying that a large amount of carbonates and small amount of olivine (~10 wt %) are needed to fit the detection. The suggested conditions of formation proposed are hydrothermal activity with groundwater circulation and diagenesis or low grade metamorphism (Adrian J. Brown et al., 2010; Bethany L Ehlmann et al., 2009; Michalski et al., 2013).

The association of carbonates and serpentine raises the question of hydrothermal alteration of a rock that could have (Fe,Mg)/Si ratio high enough to favor serpentine over other phyllosilicates formation.

The geology of Mars witnesses of the diminution of the water budget available on the planet during its history (Carr et Head, 2010). The fate of this "missing" water is a major issu concerning our understanding of the geological evolution of Mars. Remote sensing studies of the surface of Mars reporting detections of phyllosilicates (i.e.: Carter et al., 2013) suggest that, at least, a portion of this water is stored in the subsurface. This hypothesis is supported by modelling studies. Griffith and Shock, 1997 estimates that the formation of hydrous mineral can account for ~5 wt. % of crustal rock. Chassefière et al., 2013 evaluated the thickness of the water Global Equivalent Layer (GEL) contained in the serpentine in the range of 610 m to 1030 m.

Numerous models propose a higher amount of carbon dioxide in the primitive atmosphere than today (~6 mbar). The mechanism of the diminution of the amount of carbon dioxide in the atmosphere is still an unsolved issue (Lammer et al, 2013). Chassefière and Leblanc, 2007 estimates the total carbon to escape between only 4 to 7.5 mbar after the end of the protective dynamo. Another process than escape through space is required to explain the diminution of carbon dioxide budget on Mars. Several authors (i.e.: Chassefière et al., 2013; Lammer et al., 2013) propose hydrothermal (i.e. serpentinization and carbonation) processes as a crucial element to explain the decrease of the water and carbon dioxide budget on Mars.

Serpentinization processes witness of reducing conditions, associated to interaction with CO_2 rich fluid, would favor the production of H_2 and CH_4 (i.e.: Schulte et al., 2006) that can be used to produce energy necessary to the emergence of life (McCollom and Shock, 1997).

Major issues concerning the temperatures of alteration, the rock altered the quantity of water and CO_2 needed remain unsolved in our understanding of the serpentinization and carbonation processes in the early Mars. We use geochemical path modelling to investigate the influence of the composition of the protolith by using three different compositions. We applied two different water-to-rock ratios to compare a fluid dominated model and a rock dominated model. We consider two different partial pressure of carbon dioxide: the current atmospheric pressure and a partial pressure of 1 bar. And finally, two maximum temperature of heating of fluid are tested to compare study a high temperature environment and a low temperature environment. We discuss of the mineralogical assemblage obtain after a water rock interaction with a particular attention on the percentage of serpentine and carbonates predicted. The competition between serpentinization and carbonation processes and the iron oxidation are also considered in the discussion.

2. Geochemical path modelling:

Our model is performed using the software code EQ3/6 version 8.0 and a customized database for 0-400°C and 50MPa. The fluid is first specified with EQ3 and interacts with the rock using EQ6.

(i) *2.1 The model*

We conduct our model with a fluid of pure water at neutral pH which is speciated at 25°C and 50MPa with EQ3NR (Figure 1). We equilibrate the fluid with the $CO_{2,aq}$. The next step is the heating of the fluid, then the fluid enters in contact with the rock and finally the system is cooled from the maximum temperature of heating to 25°C. We make vary the temperature of heating of the fluid at 400 and 200 °C allowing the investigation of the evolution of the system during the cooling to 25°C. In all the models presented here, backward reactions are authorized (e.g. the dissolution of the product is authorized). The formation of solid solution is authorized (i.e.: the carbonates are not a pure phase but a mixture or calcite, siderite and magnesite).

As we wish to study a classic form of serpentine, we suppress the formation of amesite (Al-rich serpentine), antigorite (high pressure serpentine), nepouite (Ni-rich serpentine) and Fe^{3+}-serpentine (hisingerite) to favor a Fe,Mg- serpentine (greenalite as Fe-rich form and chrysotile as Mg-rich form). This serpentine is the most currently present in natural system

(ref). We suppress the formation of dolomite to favor the solid solution of carbonates with calcite, magnesite and siderite. Other minerals suppressed in the models are garnet, hydroxyltopaz, jadeite, microcline, nepheline, andradite and graphite to avoid equilibrium issues.

As intensively explained in the literature (Stefansson et al., 2001 and reference therein), the primary mineral used here does not react with the same rate. We so precise the relative rate of reaction of the primary mineral as follow: olivine 1.0, pyroxene: 0.75 and plagioclase: 0.5 (for 1 mole of olivine reacting, 0.75 mole of pyroxene reacts and 0.5 mole of plagioclase reacts).

(ii) *2.2 Protolith*

The remote sensing data studies (i.e.: Mustard et al., 2005) report the predominance of the Law Calcium Pyroxene over the High Calcium Pyroxene and the presence of olivine in the oldest terrains. More recent remote sensing studies (Koeppen and Hamilton, 2008a; Ody et al., 2012) indicate a range for the composition of the olivine from Fo_{39} to Fo_{91} coherent with the range of values from the meteorites (from Ikeda et al., 1994: Fo_{58} to Fo_{86}). Some authors propose a range for the percentage of olivine from 5% to 40% from remote sensing studies (Ody et al., 2012), which is coherent with the rovers results, (McSween et al., 2006; Morris et al., 2010). Milam et al., 2010 reports an average composition of plagioclase of An_{61} for the Martian surface. Combining the percentage of plagioclase given by remote sensing analysis (Milam et al., 2010) and rovers' results (Philip R Christensen et al., 2000), the average percentage of plagioclase is from 23% to 50%. For our models, we so consider a basaltic composition with 50% of plagioclase (An_{60}), 45% of low calcium pyroxene (En_{70}) and 5% of an olivine (Fo_{60}). We also consider an olivine-rich basaltic rock (30% of olivine Fo60; 30% of low calcium pyroxene En_{70}; 40% of plagioclase An_{60}). Recently, remote sensing studies (i.e.: Carter and Poulet, 2013) report the detection of anorthositic crust composition, thus implying an evolved magmatic process. The authors suggest that the production of anorthosite could be restricted to early Mars. Moreover, it was recently confirmed by the Chemcam team of the MSL mission that the Martian crust could contain more felsic rich rocks (Sautter et al, 2015). We so consider as well a typical anorthositic composition (5% of olivine Fo_{60}; 5% of pyroxene En_{70}; 90% of plagioclase An_{60}) as a third possible protolith. It gives us a felsic rock endmember on an ultramafic-felsic line.

(iii) *2.3 Partial pressure of CO2*

There are no real constraints on the CO_2 partial pressure on early Mars. Some studies suggest an early atmosphere with low partial pressure of CO_2 and the presence of other gases to maintain liquid water on the surface (Von Paris et al, 2013), while other studies suggest CO_2-rich atmosphere (Pollack J. B., J. F. Kasting, S. M. Richardson, 1987). In the models from Pollack, the range of partial pressure required to reach favorable condition for stable liquid water varies from 1 to 10 bars. Because a high partial pressure of CO_2 favors the formation of carbonates we chose the minimum value of 1 bar to allow the study of the associated mineralogy. Because the system is consider as in equilibrium, in our model, we add an aqueous carbon dioxide to the fluid to simulate the partial pressure of CO_2, this CO_2-rich

fluid is not maintain during the evolution of the system (closed system). We investigate the effect of a fluid in equilibrium with an atmosphere similar to the current one (6 mbar). We also model a possible early CO_2-rich atmosphere (1 bar).

(iv) *2.4 Water to rock ratio*

Since there is no real idea of the amount of water present during the hydrothermal processes we investigate both rock and fluid dominant systems with a W/R ranging from 1 to 10.

In the present study the water/rock represent the reacting water and the reacting rock (altered rock) but also represent the total amount of water and rock of the system. It represents the capacity of the water to interact with the rock. Here, a low water to rock ratio can represent a system with low and/or short water to rock interaction and/or a high residence time of the water and/or a low porosity of the altered rock and/or a low contribution of water (i.e. low rainfall). The low water to rock ratio represents a system where the composition of the rock have the most influence on the alteration and control the reaction rather than the composition of the fluid. Whereas, the high water to rock ratio represents a system where the chemistry of fluid have a most influence on the reaction rather than the composition of the rock. It represents a system with an important weathering and/or a high porosity of the rock and/or a short time of residence of the water and/or a high contribution of water (i.e. high rainfall).

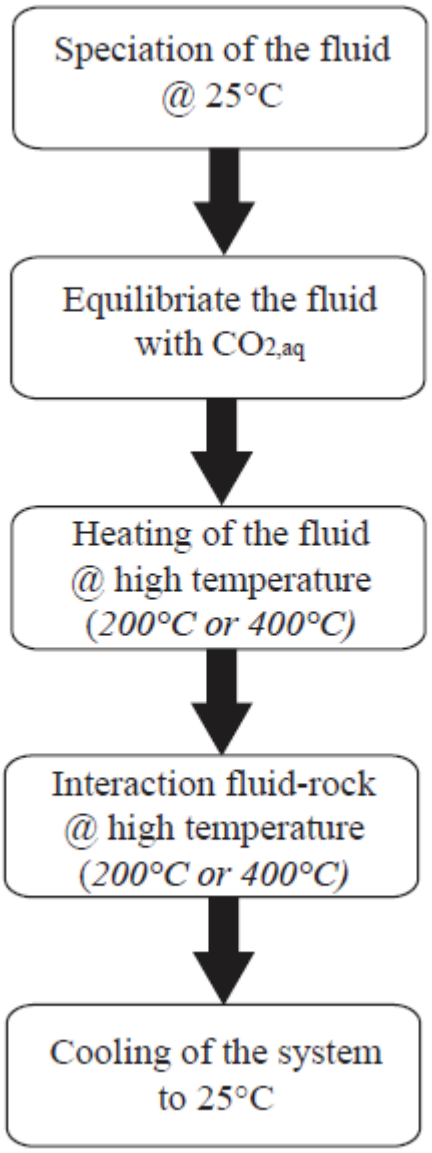


Figure 1 : Schematic concept of our modeling, see text for details

3. Results:

We describe in this part the results obtain with 10 models. We present the results obtain in function of the protolith used at different temperature, different partial pressures of CO2 and different water/rock ratio. We present the results from the most mafic rock to the most felsic rock.

(i) *3.1 Olivine-rich basaltic rock:*

We first present here the results obtained during the alteration of an olivine-rich basaltic rock which should be the more susceptible to show a serpentinization process. We present the result from the lowest partial pressure of CO_2 and low W/R to a high partial pressure of CO_2 and high W/R. We then compare the result obtained with a high temperature of alteration to a low temperature of alteration.

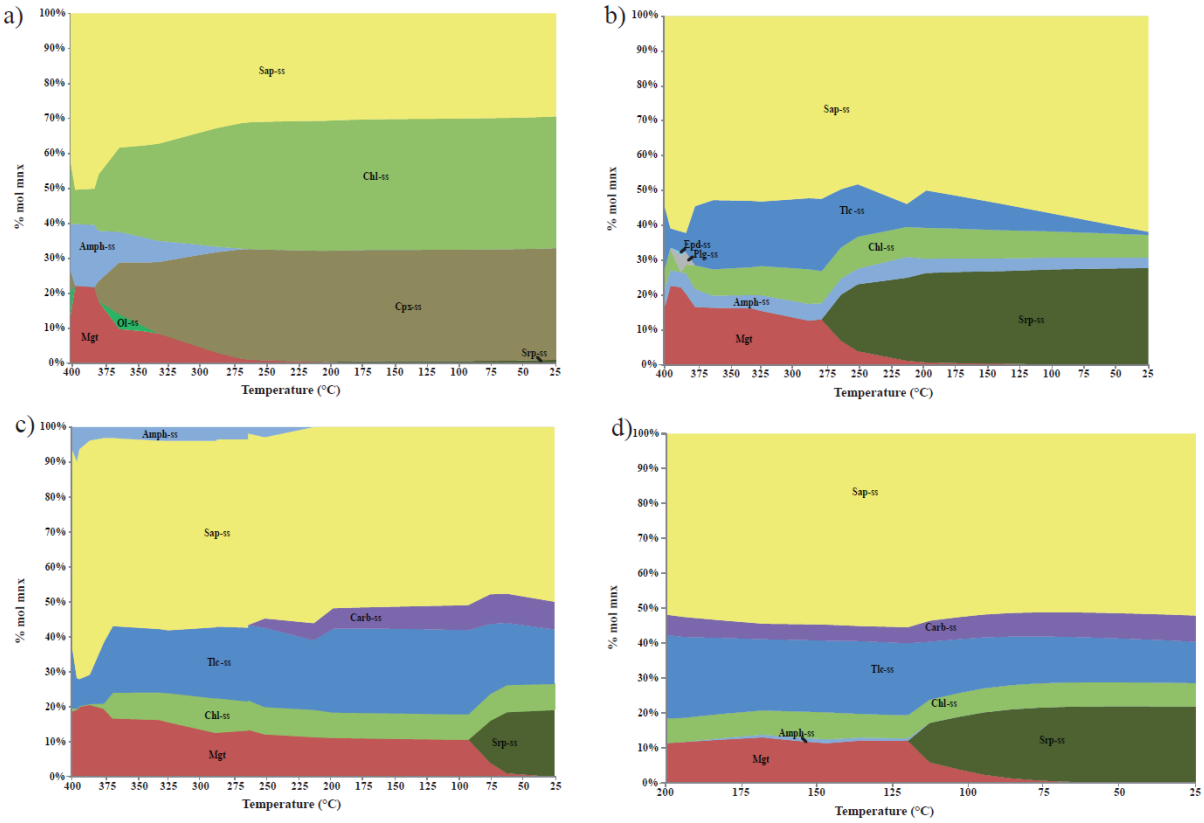


Figure 2 : Results for the models of the alteration of olivine-rich basaltic rock. The percentages of moles of the minerals predicted are presented in function of the temperature of the system. a: result of the model for a W/R=1, with a fluid heated at 400°C and 6 mbar of partial pressure of CO_2. b: result of the model for a W/R=10, with a fluid heated at 400°C and 6 mbar of partial pressure of CO_2. c: result of the model for a W/R=10, with a fluid heated at 400°C and 1 bar of partial pressure of CO_2. d: result of the model for a W/R=10, with a fluid heated at 200°C and 1 bar of partial pressure of CO_2.

(a) @400°C, pCO2=6mbar, W/R=1:

The Figure 2.a shows the result of the alteration of an olivine rich basaltic rock in a rock dominated system with a current Martian partial pressure of CO_2. The solid solution of saponite is predicted to be stable from 400°C to 25°C. At 400°C it represents up to 50% of the minerals predicted but this percentage decrease to 30% at 250°C and then stays stable through the cooling to 25°C. The solid solution of chlorite is predicted to be stable from 400°C (about 10%) to 25°C, the percentage increase from 400°C to 250°C to reach about 35%. Secondary clinopyroxene is predicted to form at 380°C. It represents 30% at 250°C until 25°C. Magnetite is predicted to form from 400°C to 25°C but decrease from 20% to less than 1% at 25°C.

(b) @400°C, pCO2=6mbar, W/R=10:

The Figure 2.b shows the result of the alteration of an olivine rich basaltic rock in a fluid dominated system with a current partial pressure of CO_2. The solid solution of saponite is the major phase predicted from 400°C to 25°C (about 50 to 60%). The solid solution of serpentine is predicted to form from 280°C to 25°C and reach 28%. As percentage of

serpentine increase, the percentage of talc and magnetite predicted decrease. The solid solution of talc is predicted to form at about 20% from 400°C to 280°C and then decrease to less than 1% at 25°C. The solids solutions of chlorites and amphibole are predicted to form from 400°C to 25°C and stay minor phases (respectively <10% and <6%).

(c) @400°C, pCO2=1bar, W/R=10:

The Figure 2.c shows the result of the alteration of an olivine rich basaltic rock in a fluid dominated system with a partial pressure of CO_2 of 1 bar. The solid solution of saponite is predicted to form as a major phase from 400°C to 25°C (about 50-65%). The solid solution of talc-s is predicted to form from 400°C to 25°C. It represents about 10 to 20%. Magnetite is predicted to form from 400°C to 25°C. At a temperature higher than 90°C, it represents 10 to 20% but at lower temperature, less than 1% of magnetite is predicted. The solid solution of amphibole is predicted to form from 400°C to 210°C as minor phase (<10%). The solid solution of chlorite is predicted to form from 375°C to 25°C as a minor phase (<10%). The solid solution of carbonate is predicted to form from 260°C to 25°C as a minor phase (<10%). The solid solution of serpentine is predicted to form from 90°C to 25°C and reach up to 20% at 25°C.

This model is the most show both serpentinization and carbonation processes, we so choose it to compare a high temperature system to a low temperature system.

(d) @200°C, pCO2=1 bar, W/R=10:

The Figure 2.d shows the result of the alteration of an olivine rich basaltic rock in a fluid dominated system with a partial pressure of CO_2 of 1 bar with a started temperature at 200°C. The solid solution of saponite is predicted to form as a major phase. At a temperature higher than 120°C, the other solid solutions predicted are talc, chlorite, carbonate and tremolite with ~10% of magnetite. At a temperature lower than 120°C, the solid solution of tremolite is no longer predicted to be stable, the magnetite highly decreases and the solid solution of talc, saponite also decreases. The solid solution of serpentine is predicted to form from 120°C to 25°C.

The results obtain with the olivine-rich basalt shows that the serpentinization is favorable by a low temperature alteration at a low partial pressure of CO_2 and that the carbonation is favorable by a high partial pressure of CO_2 and a high water to rock ratio. The following results are obtained with the alteration of an olivine-poor basaltic rock which should be less susceptible to a serpentinization. Because of the competition between the two processes, it should facilitate the carbonation process.

(ii) *3.2 Olivine-poor basaltic rock:*

We first present the results of a rock dominated system with a low partial pressure of CO_2 , then the results of a fluid dominated system with a high partial pressure of CO_2, first at high temperature and then at low temperature.

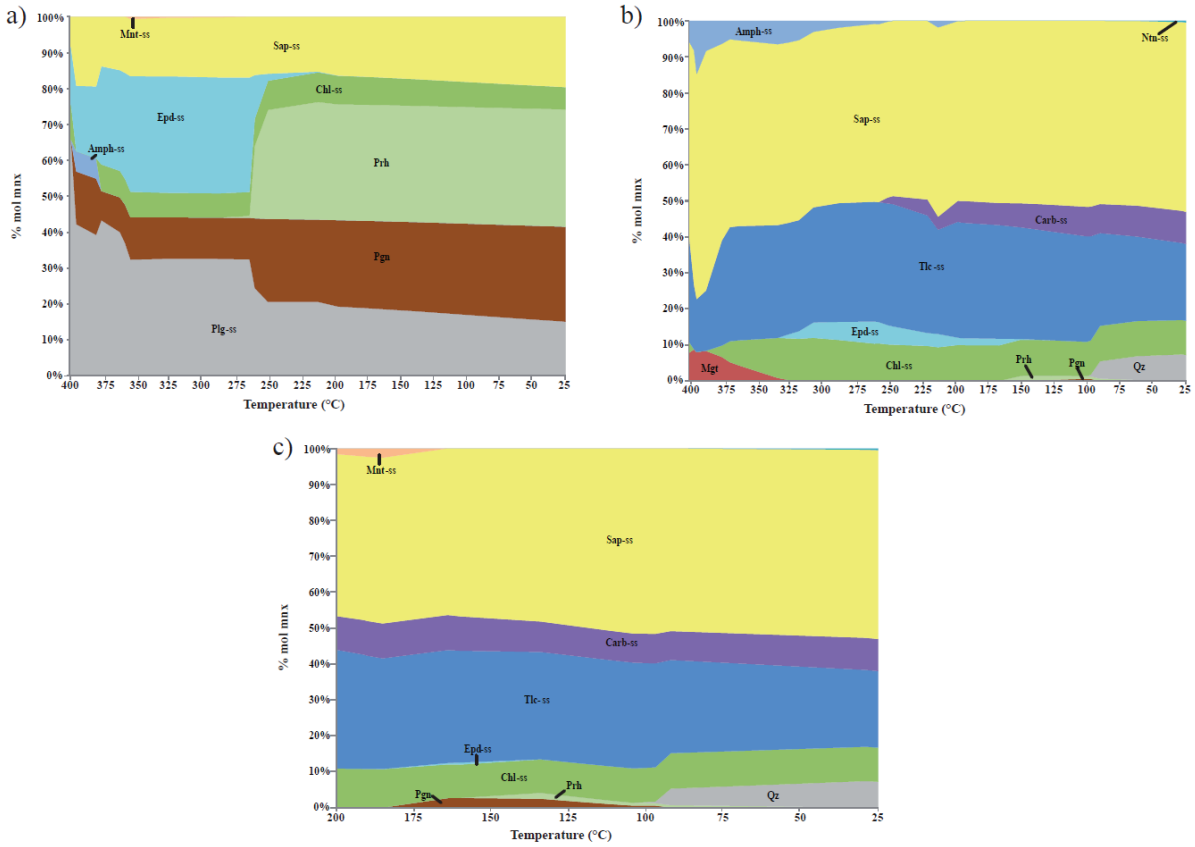


Figure 3 : Results for the models of the alteration of olivine-poor basaltic rock. The percentages of moles of the minerals predicted are presented in function of the temperature of the system. a: result of the model for a W/R=1, with a fluid heated at 400°C and 6 mbar of partial pressure of CO_2. b: result of the model for a W/R=10, with a fluid heated at 400°C and 1 bar of partial pressure of CO_2. c: result of the model for a W/R=10, with a fluid heated at 200°C and 1 bar of partial pressure of CO_2.

(a) @400°C, pCO2=6mbars, W/R=1:

The figure 3.a presents the results of the alteration of a basaltic rock at 400°C in a rock dominated system with a CO2-rich fluid at 6mbar added to a pure water fluid. Secondary plagioclase is predicted to form from 400°C to 25°C; it represents 65% to 25%. The solid solution of epidote is predicted to form from 400°C to 100°C. Its percentage increase from 15% at 400°C to 30% at 290°C and then decrease to less than 1% at 200°C. Prehnite is predicted to form from 260°C to 25°C (about 30%). Paragonite is predicted to form from 400°C to 25°C. It represents about 10% at 400°C until 260°C and then it increase to 25% until 25°C. The solid solution of saponite is predicted to form from 400°C to 25°C. It represents about 10% from 400°C to 390°C and then represents about 20% at 25°C. The solid solution of chlorite is predicted to form from 380°C to 25°C. It represents about 7% of the total amount of minerals predicted.

(b) @400°C, pCO2=1bar, W/R=10:

The figure 3.b illustrates the alteration of a basaltic rock at 400°C in a fluid dominated system with a partial pressure of CO_2 of 1 bar. The major phases predicted from 400°C to

25°C are the solid solution of saponite and talc (respectively 50-67% and 15-33%). The solid solution of chlorite is predicted to form from 370°C to 25°C and stays as a minor phase (<12%). The solid solution of amphibole is predicted to form from 400°C to 190°C and stays a minor phase (<15%). The solid solution of epidote is predicted to form from 325°C to 140°C and stays a minor phase (<7%). Magnetite is predicted to form from 400°C to 325°C and never exceed 9%. The solid solution of carbonate is predicted to form from 260°C to 25°C and stays a minor phase (<10%). Quartz is predicted to form at temperature lower than 100°C and stays a minor phase (<8%).

(c) @200°C, pCO2=1 bar, W/R=10:

The figure 3.c represents the cooling of the system of the basaltic rock in a fluid dominated system with pure water heated at 200°C in equilibrium with 1 bar equivalent of CO2. The major phases predicted are the solid solutions of saponite and talc. The solid solutions of chlorite and carbonate are also predicted at ~10%. The talc is predicted to decrease together with the temperature, especially under 100°C when the quartz is predicted to form. Paragonite, prehnite, the solid solution of epidote, montmorillonite and nontronite are predicted at less than 2%.

The results obtained with the alteration of an olivine-poor basaltic rock do not predict the formation of serpentine but predict the formation of carbonation together with Fe,Mg-phyllosilicates. In the next section, we present the result obtained with an anorthositic rock to determine if the protolith nature influence the carbonation.

(iii) *3.3 Anorthositic rock:*

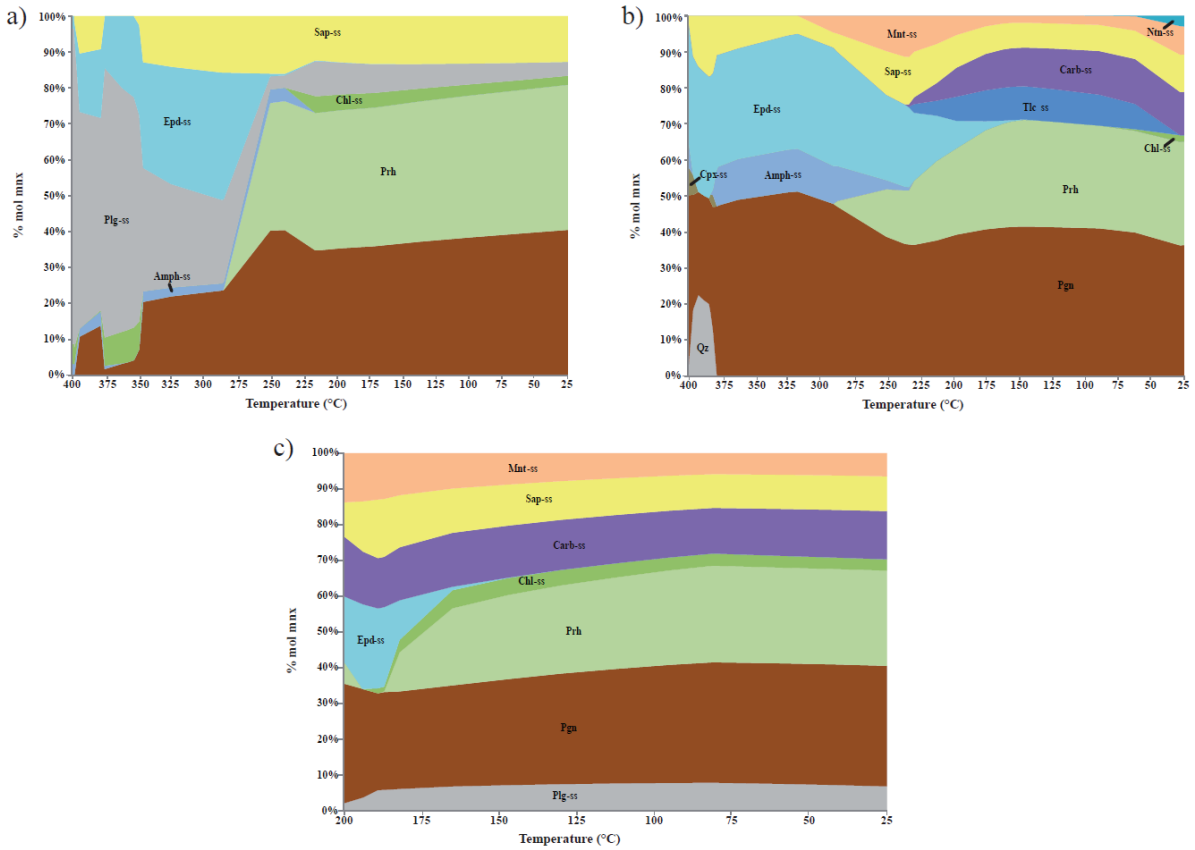


Figure 4 : Results for the models of the alteration of anorthositic rock. The percentages of moles of the minerals predicted are presented in function of the temperature of the system. a: result of the model for a W/R=1, with a fluid heated at 400°C and 6 mbar of partial pressure of CO_2. b: result of the model for a W/R=10, with a fluid heated at 400°C and 1 bar of partial pressure of CO_2. c: result of the model for a W/R=10, with a fluid heated at 200°C and 1 bar of partial pressure of CO_2.

(a) @400°C, pCO2=6mbars, W/R=1:

The figure 4.a presents the results of the alteration of a basaltic rock at 400°C in a rock dominated system with a partial pressure of CO_2 of 6 mbar. Secondary plagioclase is predicted to form from 400°C to 25°C. It represents 90% at 400°C to about 5-10% from 250°C to 25°C. The solid solution of epidote is predicted to form from 400°C to 55°C. It represents 5 to 35% from 400°C to 285°C and represents less than 1% under 285°C. Paragonite and the solid solution of saponite are predicted to form from 400°C to 25°C; they respectively represent 40% and 12% of the quantity of the minerals. Prehnite from 250°C to 25°C and reach 40%. The solid solution of amphibole is predicted to form from 400°C to 240°C and stays a minor phase (about 3%). The solid solution of chlorite is predicted to form from 400°C to 350°C and from 240°C to 25°C but stays a minor phase (<9%).

(b) @400°C, pCO2=1bar, W/R=10:

The figure 4.b illustrates the alteration of a basaltic rock at 400°C in a fluid dominated system with a partial pressure of CO_2 of 1 bar. The major phase predicted to form is paragonite (about 30 to 50%). At a temperature higher than 240°C, the other major phase

predicted is the solid solution of epidote and at lower temperature it is prehnite. The solid solution is predicted to form as a minor phase from 400°C to 25°C (<20%). At a temperature lower than 320°C, the solid solution of montmorillonite is predicted to form as a minor phase (<15%). Between 380°C and 240°C, the solid solution of amphibole is predicted to form as a minor phase (<12%). The solid solution of talc is predicted to form between 240°C and 50°C as a minor phase (<12%).

(c) @200°C, pCO2=1 bar, W/R=10:

The figure 4.c illustrates the alteration of a basaltic rock at 200°C in a fluid dominated system with a partial pressure of CO_2 of 1 bar. The major phases are paragonite and prehnite. The minor phases are carbonates, saponite, a secondary plagioclase, montmorillonite and chlorite. The epidote is present as a minor phase from 200°C to 150°C.

4. Discussion

(i) *4.1 Serpentinization and Carbonation efficiency:*

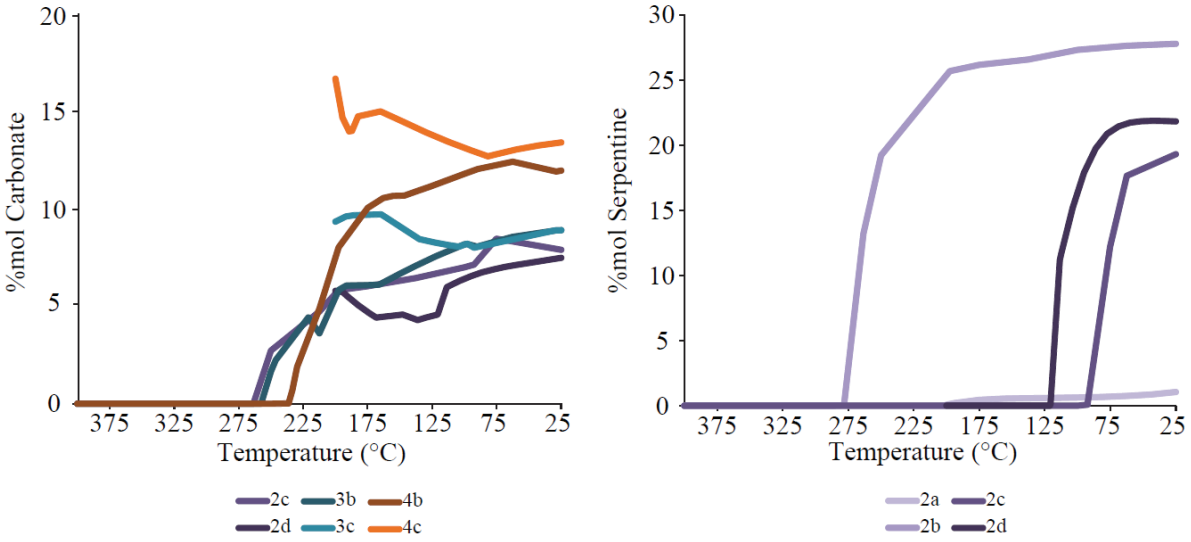


Figure 5 : a: Percentage of moles of carbonates predicted in function of the temperature of the system. b: Percentage of moles of serpentine predicted in function of the temperature of the system. The name of the models refers to the figure 2, 3 and 4.

The figure 5 shows the percentage of serpentine and carbonate predicted to form in the models previously presented. The table 1 summarizes the different possibilities (serpentinization alone, carbonation alone, serpentinization and carbonation). The serpentinization associated to the serpentinization is so possible for a mafic rock in a fluid dominated system with a partial pressure of CO_2 of 1 bar.

Processes	Models
Serpentinization only	2.a*, 2.b
Carbonation only	3.b, 3.c, 4.b, 4.c
Carbonation and Serpentinization	2.c, 2.d

Tableau 9 : The models predicting serpentinization and/or carbonation. The "*" indicate a model with a low serpentinization which is not take into account.

The figure 5 shows that the serpentinization is less efficient in model predicting a carbonation process. The maximum temperature of serpentinization is lowered from 280°C to 125°C and 90°C at high partial pressure of CO_2. The ions released during the alteration of the primary material are preferentially integrated by the carbonate rather than in the serpentine. This is coherent with calculation, modelling and experimental studies investigating on the competition between the serpentinization and the carbonation processes (i.e. Jones et al., 2010; Klein et al., 2013; Lafey et al., 2014). Our results suggest that a synchronous carbonation and serpentinization should not be ubiquitous on the Martian crust and that this process would likely take place at low temperature (T<125°C) in olivine-rich rock.

Both carbonates and serpentines are not the main mineral phase predict in our model. Our results indicate that the serpentinization and carbonation while possible should not be the main processes of the alteration of the martian crust and that it should occur with the formation of Fe,Mg phyllosilicates or Na,Ca,Al-rich phyllosilicates depending of the protolith.

(ii) *4.2 Iron oxidation:*

An oxidation reaction usually occurs along with the serpentinization. It drives to the formation of magnetite (or other oxydes) together with serpentine. Yet, the production of magnetite (the only oxyde predicted here) is low or null during the serpentinization predicted here. The low production of magnetite can be explained by two reasons: (1) the production of siderite which is favored over the oxidation of the iron at high pCO2 and (2) the serpentinization is predicted at temperatures lower than 280°C. Yet, the magnetite is not favored at temperatures lower than 200°C.

The absence of oxidation of the iron leads to a lower production of H_2. Yet it is an essential factor of the astrobiology interest of the serpentinization process. However, we suggest that the serpentine (and other iron rich phyllosilicates) could integrate the ferric iron. This process allows to continue to consider the serpentinization as a key process of the astrobiology problematic. Further modelling investigation the formation of Fe3+-serpentine are needed to better understand the oxidation state of the iron and therefor of the H_2 and CH_4 production.

4. Conclusion

The carbonation is possible for all the protolith envisaged here. It occurs in all models with 1 bar of pCO_2 in a fluid dominated system at a temperature lower than 250°C. The carbonates are always a minor phase and are associate with Fe,Mg phyllosilicates or Na,Ca,Al-phyllosilicates depending of the protolith.

The serpentinization is a more limited process concerning only the olivine-rich basalt envisaged. It occurs at high W/R at temperature lower than 280°C. The maximum temperature is lowered at high partial pressure of CO_2 (120°C for the model 2c or 90°C for the model 2d). As for the carbonates, the serpentine is never predicted as a dominant phase in our model.

These concluding remarks confirm the remote sensing observations to date describing detections of carbonates associated to Fe,Mg-phyllosilicates and rarely associated to serpentine. Indeed, our model allow to reproduce the majority of the mineral association describe in case of the presence of serpentine and or carbonates both as minor constituent. We also confirm that the association of carbonates and serpentine is not systematic because of a completion between the carbonation and the serpentinization. However, we suggest that the carbonation could be favorable over the serpentinization during the alteration of a basaltic rock poor in olivine (5%) with a high partial pressure of CO_2 while the serpentinization would be favorable over the carbonation during the alteration of a basaltic rock rich in olivine (30%) with a low partial pressure of CO_2. In both case, the process can take place at low temperature but need a sufficient supply of water (high W/R) to take place.

4.1.2. Conclusion de l'étude *« Serpentinization and carbonation on Mars: a geochemical modelling approach »*

Cette étude qui a réussi à recréer les assemblages minéralogiques comprenant serpentine et/ou carbonates détectés sur Mars nous permet de mieux contraindre les processus en action. Elle montre que le protolithe le plus favorable est un basalte riche en olivine. L'étude révèle également que la serpentinisation de la croûte martienne est plus favorable à moyenne-basse température (~200°C) et non pas à haute température comme proposé jusque-là. La carbonatation se révèle possible avec 1 bar de pression partielle de dioxyde de carbone. La serpentinisation et la carbonatation sont tous deux plus favorables avec un rapport eau/roche élevé (10).

Dans la section qui suit, les résultats de l'un des modèles présentés dans l'article sont détaillés afin mieux comprendre comment la serpentinisation et la carbonatation se produisent.

4.1.3. Évolution du système pour le modèle « 200°C, pCO2=1bar, W/R=10, Ol-rich »

Des données supplémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre comment se déroulent la serpentinisation et la carbonatation et répondre aux questions suivantes : quels minéraux primaires forment la serpentine et les carbonates ? Comment évoluent les conditions de pH, Eh, la composition du fluide ou les compositions des solutions solides ?

Cette section décrit certains aspects du modèle le plus efficace pour produire à la fois des carbonates et de la serpentine, en association avec d'autres phyllosilicates ferromagnésiens. Il s'agit du modèle d'altération d'une roche basaltique riche en olivine dans un système dominé par le fluide avec 1 bar de pCO_2 lors d'un refroidissement de 200°C jusqu'à 25°C. Les résultats de ce modèle sont proches de nos observations de la croûte

martienne. Cela fait de ce modèle l'un des plus pertinents de tous ceux étudiés au cours de cette thèse.

Les équilibres de phases pour les conditions du modèle sont calculés via SUPCRT92 (Johnson et al, 1992). « SUPCRT92 » permet de calculer des propriétés thermodynamiques standards. Ces calculs sont comparés aux données du modèle acquises via EQ3/6. Cela permet de mieux comprendre la présence de certains des minéraux prédis par le modèle. L'évolution des conditions pH-Eh et l'évolution de la composition du fluide et des solutions solides sont détaillées permettant un suivi des minéraux formés durant la modélisation de l'altération.

Évolution de l'$aSiO_2$ et de l'aCO_2 en fonction de la température :

Notre étude portant sur l'altération de silicates, la silice est un élément majeur de notre système. Les seuls minéraux non silicatés de notre étude sont les carbonates dont le principal élément est le carbone. L'activité de la silice et du dioxyde de carbone sont donc déterminant dans l'évolution de notre système d'étude. L'objectif de ces calculs est de mieux contraindre quels sont les minéraux susceptible de former la serpentine et les carbonates dans nos modèles.

La construction d'un diagramme $aSiO_2$-aCO_2 permet de savoir quelles sont les phases prédites thermodynamiquement en simplifiant le système que l'on étudie. Nous avons construit un diagramme température-activité de silice isobarique (à 500 bars) pour les systèmes brucite-chrysotile-talc-quartz-forstérite et Fe-brucite-greenalite-minesotaite-quartz-fayalite (Figure 133) en utilisant les constantes calculées avec le code SUPCRT92.

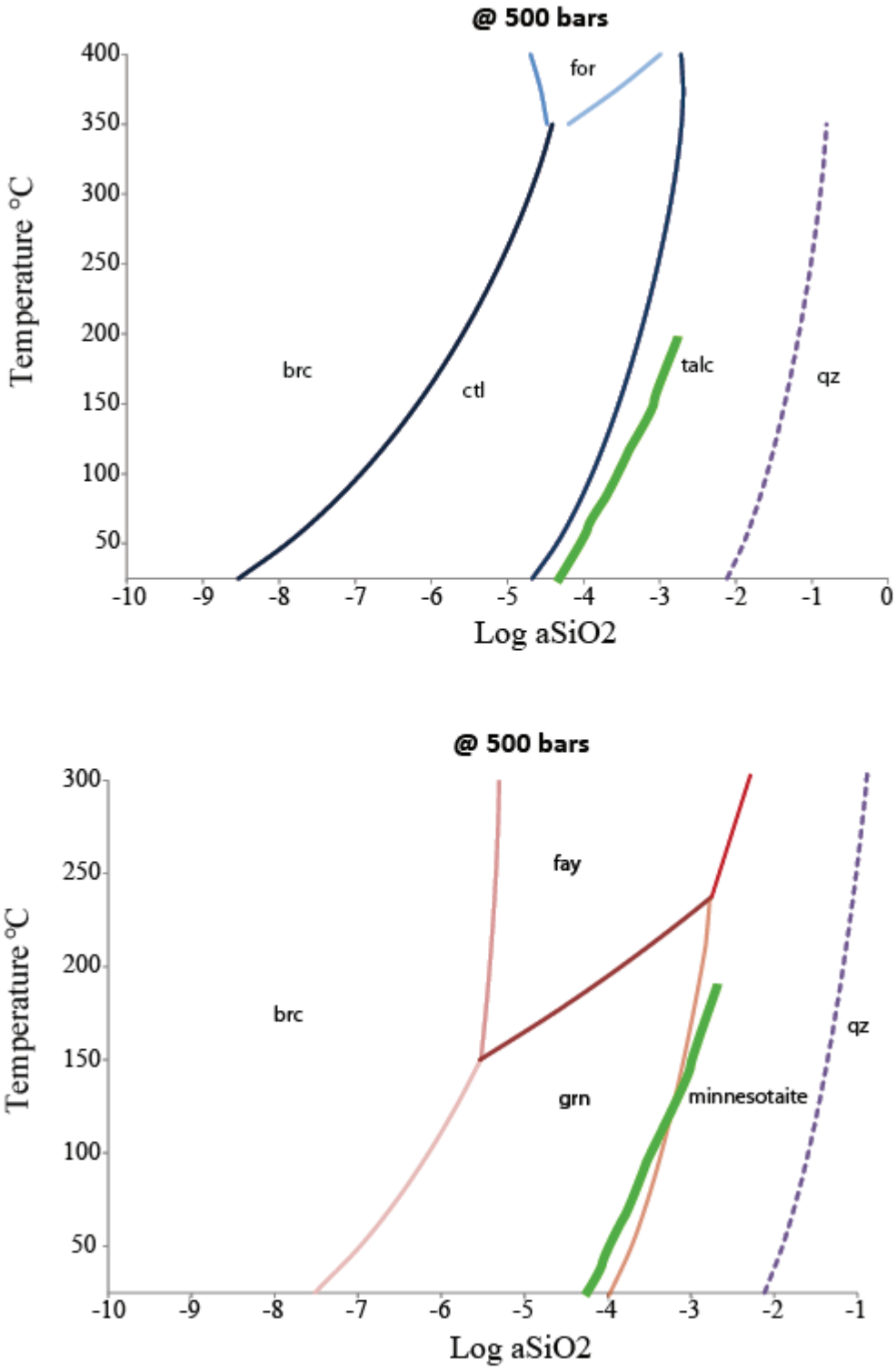


Figure 133 : En haut: La courbe verte décrit l'évolution de l'activité de la silice en fonction de la température dans le système brucite-chrysotile-talc-quartz-forstérite à 500 bars. En bas: La courbe verte décrit l'évolution de l'activité de la silice en fonction de la température dans le système Fe-brucite-greenalite-minesotaite-quartz-fayalite à 500 bars.

L'olivine est le minéral source le plus évident lors d'une serpentinisation, il est aussi le minérale le plus instable en présence d'eau qui forme le plus efficacement de la serpentine. Il est donc pertinent d'étudier la capacité de l'olivine à former de la serpentine dans les

conditions qui nous intéressent. Cela permet de mieux contraindre le comportement de l'olivine dans l'évolution de notre modèle.

La Figure 133 permet de décrire le comportement de l'olivine dans le cas d'une fayalite pure et d'une forstérite pure. La courbe décrivant l'évolution de l'activité de la silice durant le modèle est ajoutée (en vert). On constate que lorsque l'on considère uniquement l'olivine, la serpentine n'est prédite que dans le cas d'une fayalite pure qu'en dessous de 165°C alors que dans le cas d'une forstérite pure, seul le talc est prédit. L'activité de la silice diminue avec la température, cela permet d'envisager que la serpentinisation devient plus favorable à plus basse température.

Bien que ces systèmes ne considèrent que des phases pures et ne concernent qu'un seul des minéraux mafiques primaires, il permet de montrer que la serpentinisation bien que possible, n'est pas évidente pour une olivine à Fo_{60}. Notons que le pyroxène est également susceptible de former de la serpentine et qu'en ajoutant cette phase il est possible d'expliquer la présence de serpentine à basse température.

Il est important de se rappeler que le CO_2 présent dans le modèle que nous étudions ici n'est pas présent dans le système de la Figure 133. Cependant, il est possible en théorie de former des carbonates à partir de l'olivine. Afin de vérifier si le système tend vers la formation de phyllosilicates ou de carbonates à partir de l'olivine, la Figure 134 est construite. Il s'agit d'un diagramme d'activité-activité CO_2-SiO_2 isobarique et isothermique pour le système Mg-SiO_2-H_2O-CO_2 à 500 bars et 100 ou 200°C. La Figure 134 est également réalisée via SUPCRT92 et permet de prendre le paramètre CO_2 en compte. Elle montre que le système Mg-SiO_2-H_2O-CO_2 tend vers la formation de phyllosilicates (talc) plus que de carbonates (magnesite). Ce qui reste cohérent avec une composition de carbonates majoritairement calcique.

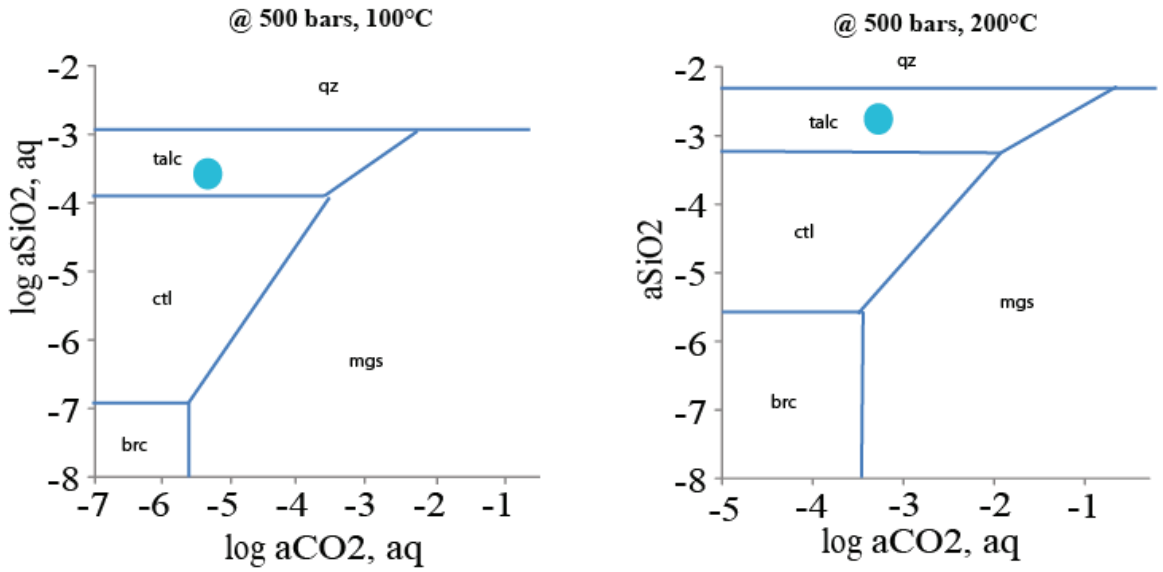


Figure 134 : Diagramme d'activité-activité CO_2-SiO_2 isobarique et isothermique pour le système brucite-chrysotile-talc-quartz-magnésite. Le point bleu donne les activités du modèle étudié.

D'après les constantes calculées via SUPCRT92, les conditions thermodynamiques sont probablement favorables pour la serpentinisation de l'olivine mais pas pour sa carbonatation. La nature calcique des carbonates prédit est en accord avec ces prédictions. Cela confirme que les carbonates sont probablement issus de l'altération du plagioclase présent dans la roche. La serpentine ne semble pas pouvoir être issu uniquement de l'altération de l'olivine dont la serpentinisation n'est pas évidente pour une composition de Fo_{60}.

Évolution du pH-Eh

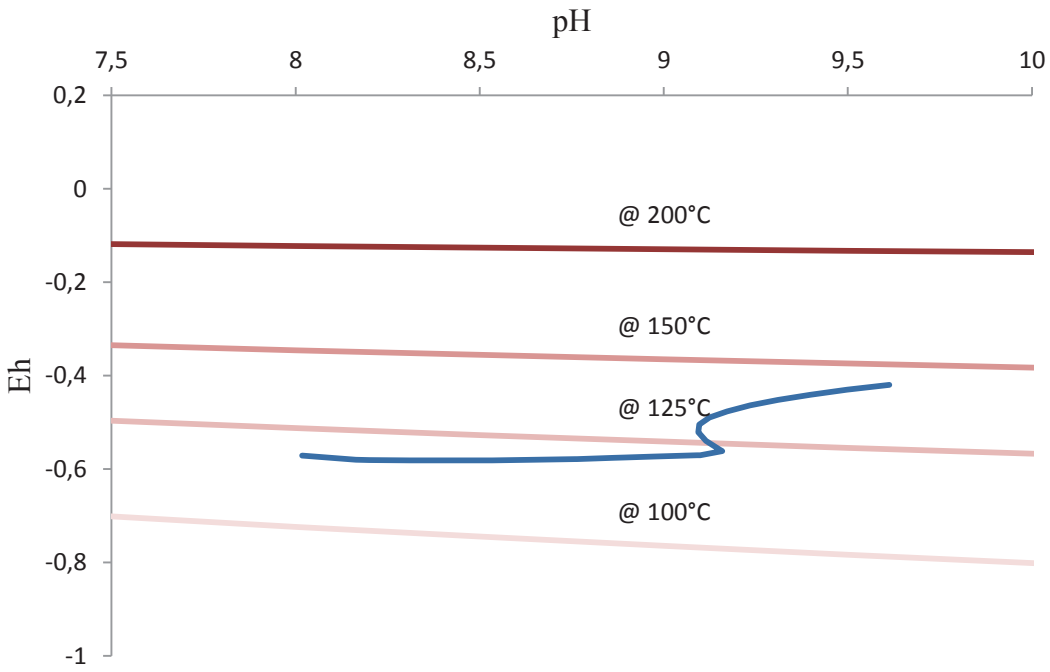


Figure 135 : Évolution du modèle (en bleu) dans un diagramme Pourbaix à 500 bars pour différentes températures. Les lignes rouge déterminent les limites de stabilités de la magnétite (toujours le Eh le plus élevé) et de la sidérite (toujours le Eh le plus bas).

Ce diagramme permet d'observer l'évolution du pH et du potentiel électronique du système. Le pH passe de 8 à 9,5 durant l'évolution du système. Ces conditions sont plus favorables à la formation de sidérite qu'à celle de magnétite à un pH~>9 qui est atteint dans le modèle vers ~125°C soit au moment où le pourcentage de magnétite diminue.

Évolution de la composition du fluide

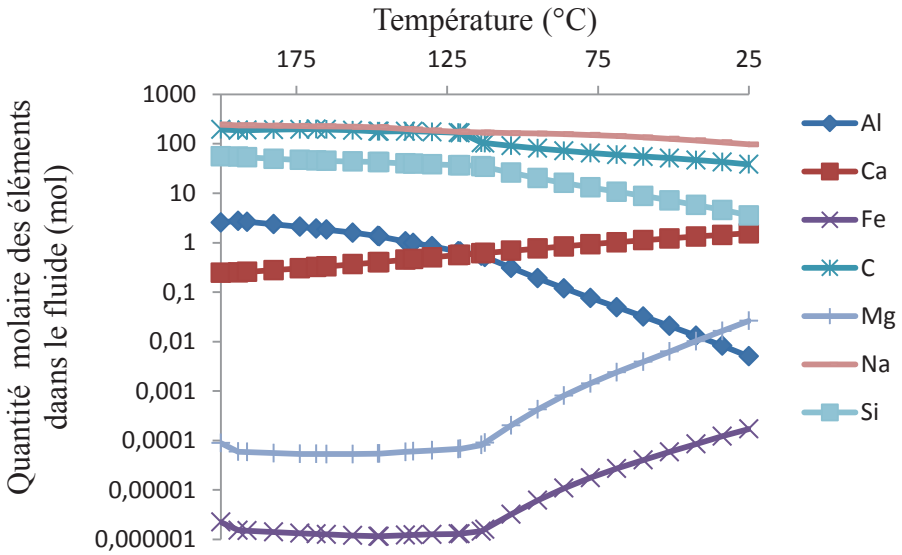


Figure 136 : Évolution de la composition du fluide en fonction de la température durant le refroidissement de 200°C à 25°C.

La Figure 136 montre l'évolution de la composition du fluide en fonction de la température durant le refroidissement de 200°C à 25°C. La composition du fluide s'enrichie légèrement en Ca et s'appauvrit en Al à partir de 200°C jusqu'à 25°C. En dessous de 120°C, le fluide s'enrichit en Mg et Fe et s'appauvrit en Si ce qui peut expliquer que la serpentine est susceptible de se former à partir de cette température. Un léger appauvrissement en C se manifeste à cette même température de 120°C ce qui peut correspondre avec la prédiction d'une formation plus importante de carbonates à partir de cette température.

Évolution des compositions des solutions solides

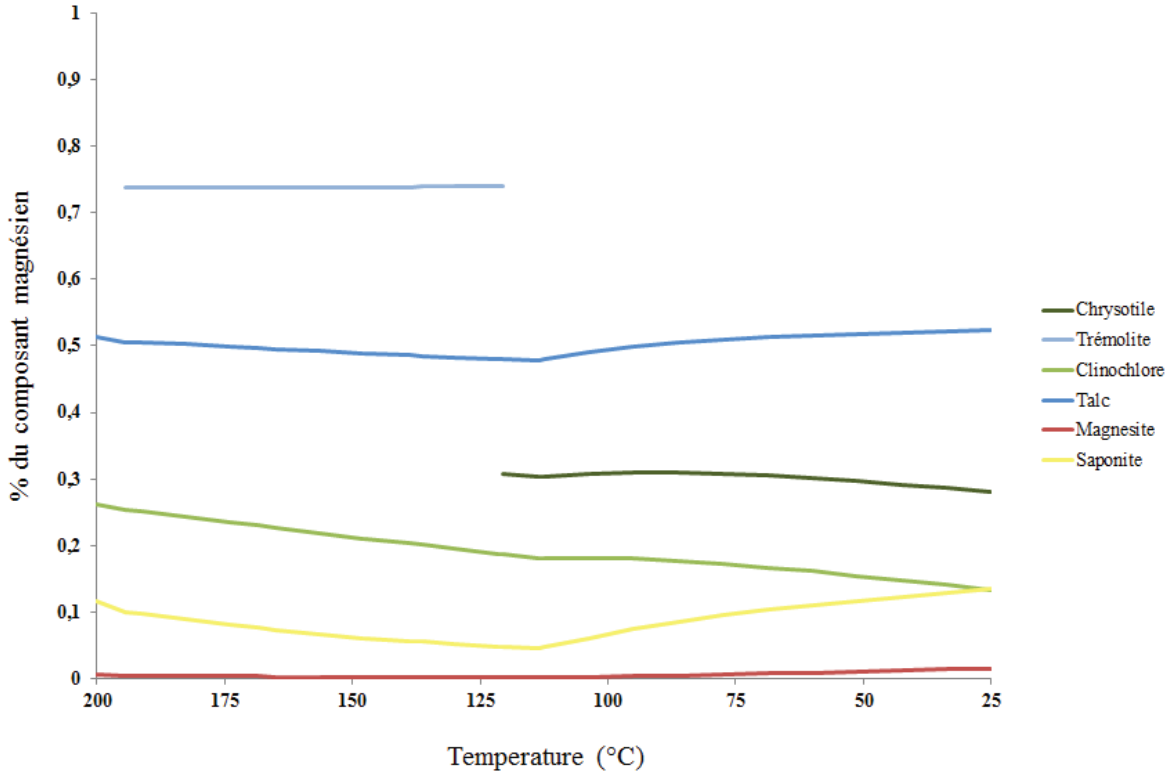


Figure 137 : Évolution en fonction de la température du pourcentage de phase riche en magnésium des minéraux secondaire.

La Figure 137 montre l'évolution en fonction de la température du pourcentage de phase riche en magnésium des minéraux secondaires formés durant l'interaction eau-roche. Vers 120°C, la solution solide de chlorite s'appauvrit en magnésium et la tremolite n'est plus stable. Ce qui coïncide avec l'enrichissement en magnésium des solutions solides de magnésite, saponite, talc et serpentine. Cela coïncide également avec l'enrichissement en magnésium du fluide.

L'absence d'oxyde de fer peut donc s'expliquer par les conditions d'Eh-pH plus favorables à la formation de sidérite que de magnétite. La formation de serpentine peut s'expliquer par l'enrichissement en magnésium, fer et silice du fluide. La formation de saponite, phyllosilicate ferromagnésien capable d'intégrer sodium, calcium et aluminium peut s'expliquer par la composition du fluide enrichi dans ces éléments lors de la déstabilisation du plagioclase.

4.1.4. Autres modèles avec de l'eau pure

Afin de mieux comprendre les conséquences de variations pour chaque paramètre, tous les modèles pouvant être réalisés l'ont été. Cependant, cela représente un nombre important de modèle ne faisant que confirmer ce que l'on peut déjà conclure avec les modèles présentés dans l'article présenté précédemment. La section qui suit comporte quelques-uns des modèles réalisés dont le lecteur peut trouver nécessaire de connaitre les résultats.

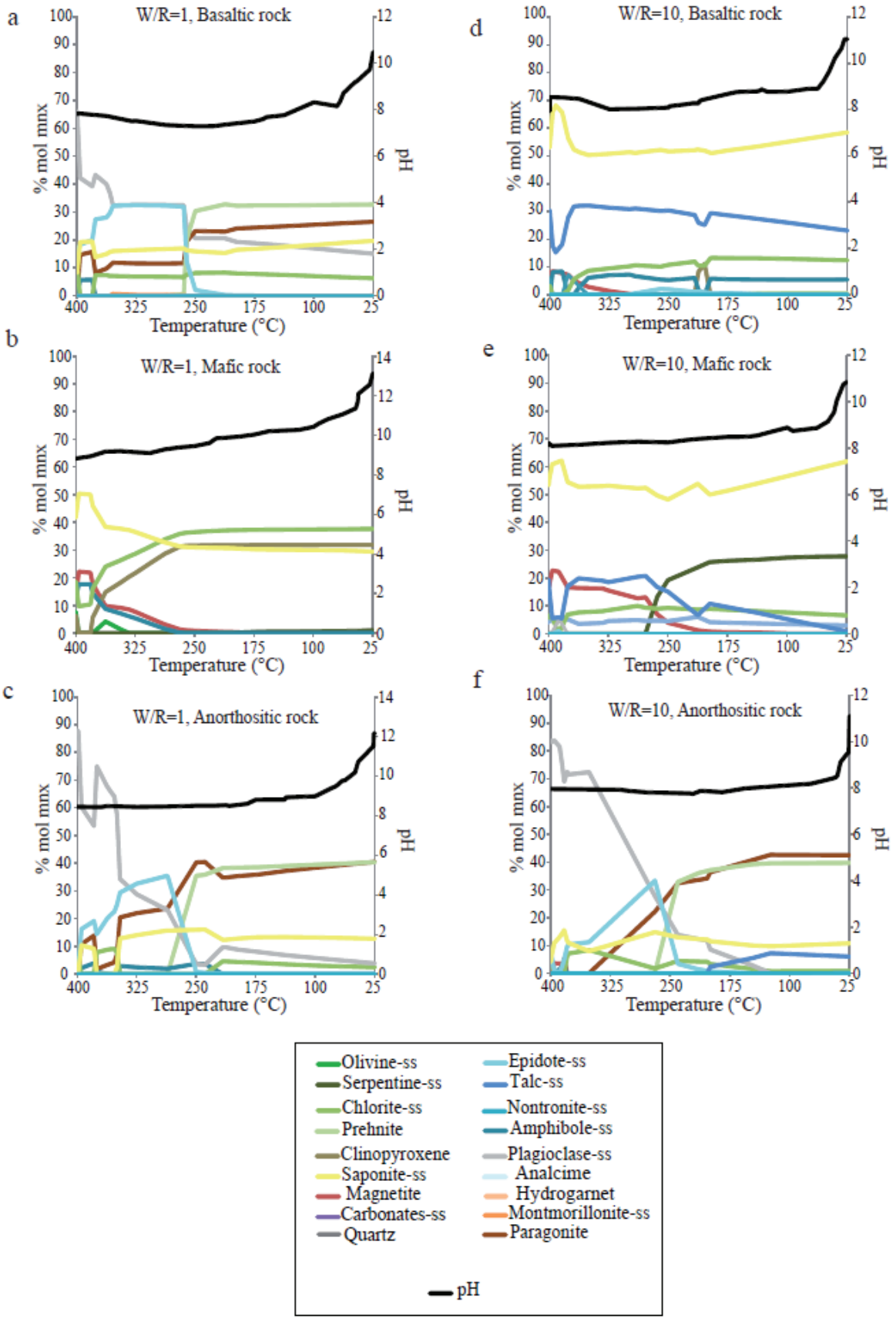


Figure 138 : a : Altération d'un basalte pauvre en olivine avec : un rapport eau sur roche de 1, une pression partielle de dioxyde de carbone de 6 mbar et un chauffage du fluide à 400°C. b : Altération d'un basalte riche en olivine avec : un rapport eau sur roche de 1, une pression partielle de dioxyde de carbone de 6 mbar et un

chauffage du fluide à 400°C. c : Altération d'une anorthosite avec : un rapport eau sur roche de 1, une pression partielle de dioxyde de carbone de 6 mbar et un chauffage du fluide à 400°C. d : Altération d'un basalte pauvre en olivine avec : un rapport eau sur roche de 10, une pression partielle de dioxyde de carbone de 6 mbar et un chauffage du fluide à 400°C. e : Altération d'un basalte riche en olivine avec : un rapport eau sur roche de 10, une pression partielle de dioxyde de carbone de 6 mbar et un chauffage du fluide à 400°C. f : Altération d'une anorthosite avec : un rapport eau sur roche de 10, une pression partielle de dioxyde de carbone de 6 mbar et un chauffage du fluide à 400°C. Le « -ss » ajouté aux noms des minéraux signifie qu'il s'agit d'une solution solide.

@ 400°C, pCO_2=6mbars, W/R=10 :

La Figure 158d illustre l'altération d'une roche basaltique pauvre en olivine à 400°C dans un système dominé par le fluide d'eau pure avec une pCO_2 de 6mbar. Les solutions solides de saponite et de talc sont prédites de 400°C jusqu'à 25°C. La solution solide de saponite est la phase majoritaire (représentant entre 50 et 60% du poids molaire). La solution solide de chlorite est prédite de 375°C à 25°C avec un pourcentage maximal de 13%. La solution solide d'amphibole est prédite entre 400 et 25°C mais reste une phase mineure (<9%). La magnétite est prédite entre 400°C et 290°C.

Lorsque les mêmes conditions sont appliquées pour une roche anorthositique (Figure 158f) les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus pour un rapport eau/roche de 1 dans les mêmes conditions.

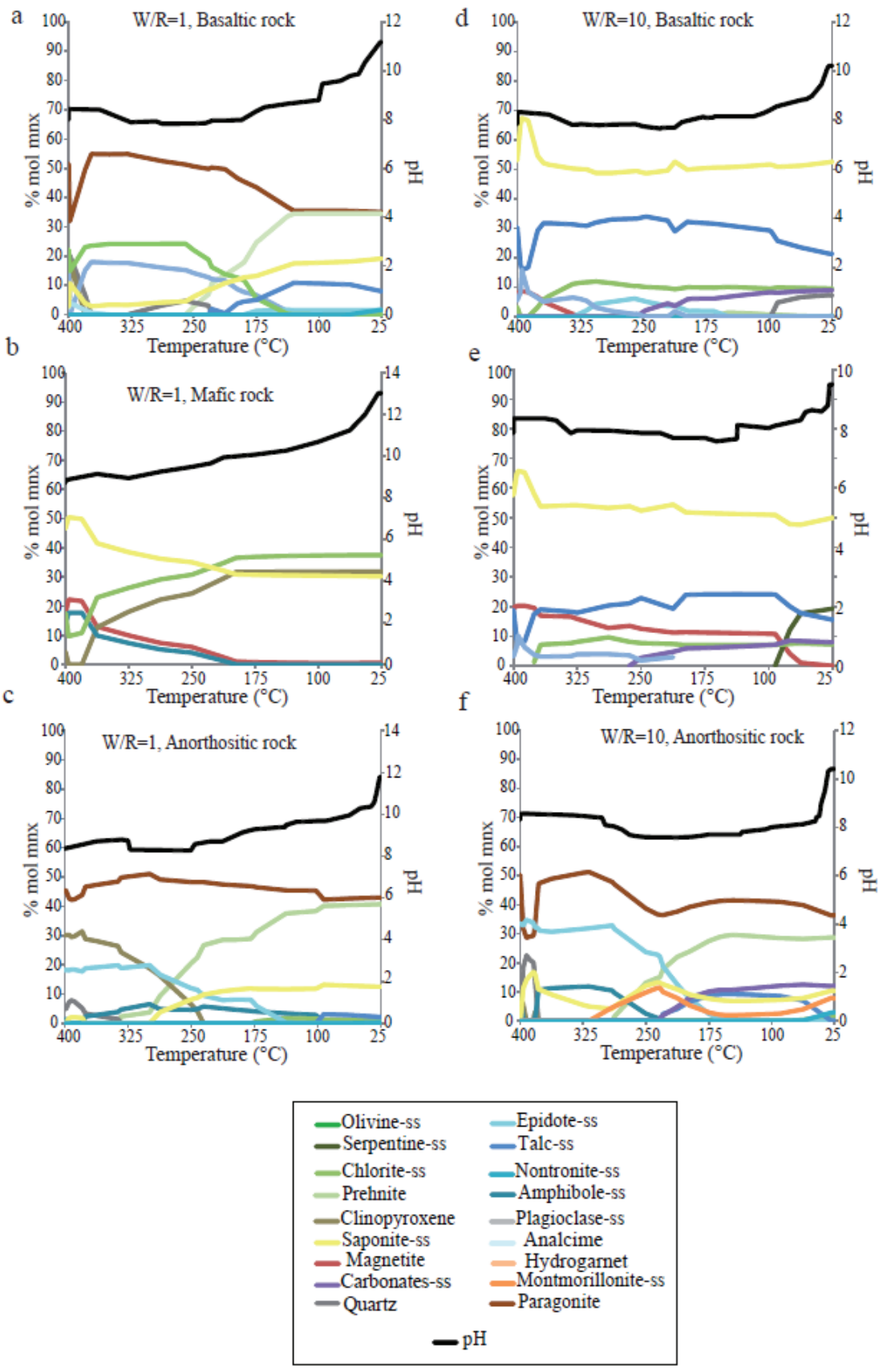


Figure 139 : a : Altération d'un basalte pauvre en olivine avec : un rapport eau sur roche de 1, une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar et un chauffage du fluide à 400°C. b : Altération d'un basalte riche en olivine avec : un rapport eau sur roche de 1, une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar et un

chauffage du fluide à 400°C. c : Altération d'une anorthosite avec : un rapport eau sur roche de 1, une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar et un chauffage du fluide à 400°C. d : Altération d'un basalte pauvre en olivine avec : un rapport eau sur roche de 10, une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar et un chauffage du fluide à 400°C. e : Altération d'un basalte riche en olivine avec : un rapport eau sur roche de 10, une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar et un chauffage du fluide à 400°C. f : Altération d'une anorthosite avec : un rapport eau sur roche de 10, une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar et un chauffage du fluide à 400°C. Le « -ss » ajouté aux noms des minéraux signifie qu'il s'agit d'une solution solide.

@ 400°C, pCO_2=1bar, W/R=1 :

La Figure 159a montre les résultats concernant l'altération d'une roche basaltique pauvre en olivine à 400°C dans un système dominé par la roche avec un fluide d'eau pure et une pCO2 de 1 bar. Les résultats obtenus sont similaire à ceux obtenus avec le modèle à pCO_2=6mbar. Les phases majoritaires prédites sont la paragonite et la prehnite, associées à divers phyllosilicates ferromagnésiens. Les mêmes conditions appliquées à une roche anorthositique (Figure 159c) donnent des résultats similaires à ceux obtenus avec une pCO2=6mbar.

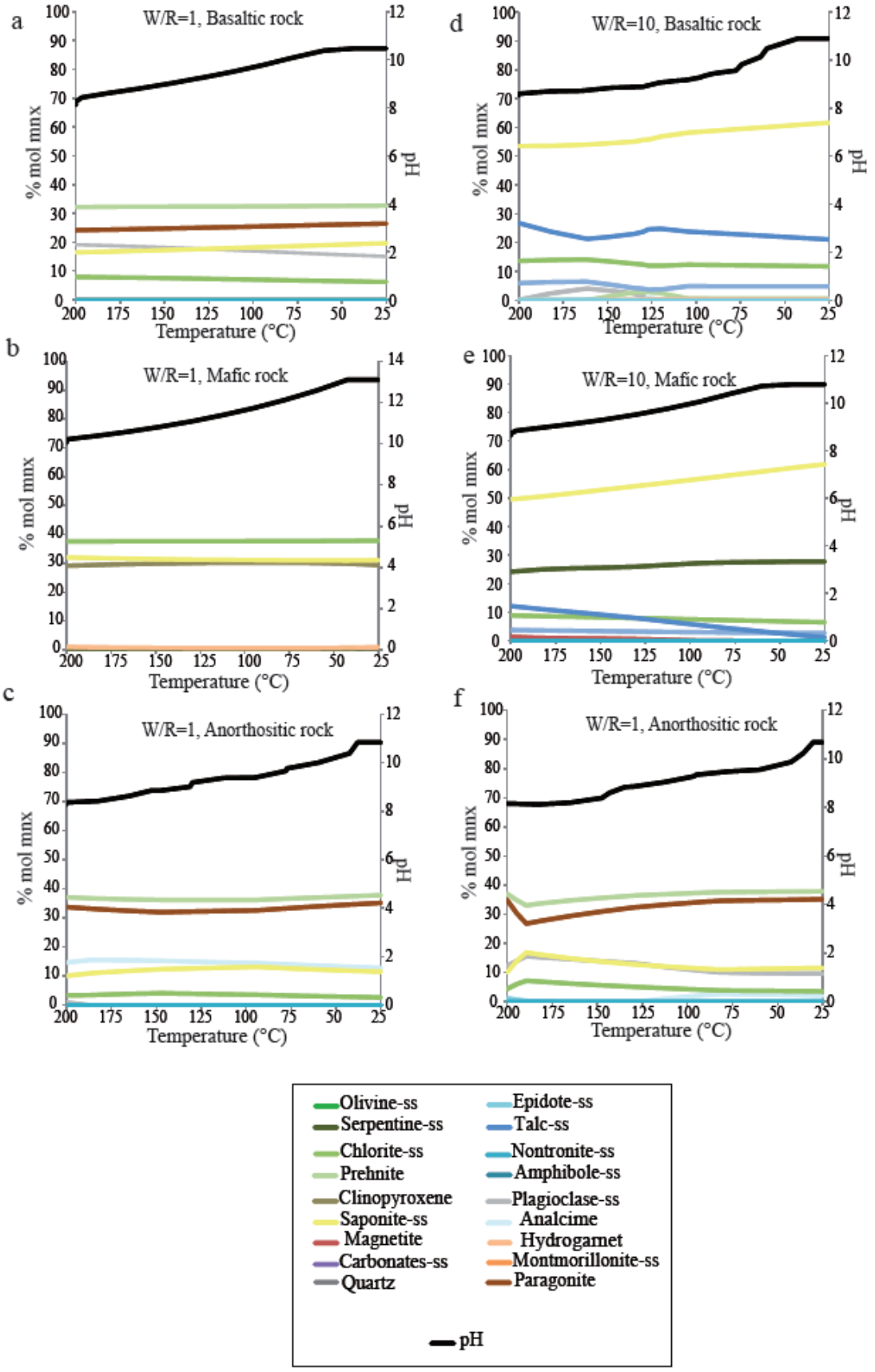


Figure 140 : a : Altération d'un basalte pauvre en olivine avec : un rapport eau sur roche de 1, une pression partielle de dioxyde de carbone de 6 mbar et un chauffage du fluide à 200°C. b : Altération d'un basalte riche en olivine avec : un rapport eau sur roche de 1, une pression partielle de dioxyde de carbone de 6 mbar et un

chauffage du fluide à 200°C. c : Altération d'une anorthosite avec : un rapport eau sur roche de 1, une pression partielle de dioxyde de carbone de 6 mbar et un chauffage du fluide à 200°C. d : Altération d'un basalte pauvre en olivine avec : un rapport eau sur roche de 10, une pression partielle de dioxyde de carbone de 6 mbar et un chauffage du fluide à 200°C. e : Altération d'un basalte riche en olivine avec : un rapport eau sur roche de 10, une pression partielle de dioxyde de carbone de 6 mbar et un chauffage du fluide à 200°C. f : Altération d'une anorthosite avec : un rapport eau sur roche de 10, une pression partielle de dioxyde de carbone de 6 mbar et un chauffage du fluide à 200°C. Le « -ss » ajouté aux noms des minéraux signifie qu'il s'agit d'une solution solide.

@200°C, pCO2=6mbars, W/R=1 :

La Figure 160a montre les résultats concernant l'altération d'une roche basaltique pauvre en olivine à 200°C dans un système dominé par la roche avec un fluide d'eau pure et une pCO_2 de 6 mbar. Prehnite, paragonite, la solution solide de saponite, plagioclase et la solution solide de chlorite sont prédits de 400°C à 25°C.

Lorsque ces conditions sont appliquées à une roche basaltique riche en olivine (Figure 160b), les solutions solides de chlorite, de saponite et de clinopyroxene secondaire sont prédites.

Lorsque ces conditions sont appliquées à une roche anorthositique (Figure 160c), la paragonite et la prehnite sont les majeures phases prédites (respectivement environ 33% et 36%). Les solutions solides de saponite et de chlorite sont prédites en tant que phases mineures (respectivement environ 12% et 3%).

@200°C, pCO_2=6mbars, W/R=10 :

La Figure 160d montre les résultats concernant l'altération d'une roche basaltique pauvre en olivine à 200°C dans un système dominé par un fluide d'eau pure et une pCO_2 de 6 mbar. Les solutions solides de saponite, de talc, de chlorite et de tremolite sont prédites de 200°C à 25°C. La solution solide d'épidote est prédite de 200°C à 150°C. Du plagioclase secondaire est prédit de 200°C à 130°C. La prehnite est prédite de 160°C à 25°C et l'hydrogrenat est prédit de 150°C à 25°C. Les phases majeures sont la saponite, le talc et la chlorite.

Les mêmes conditions sont appliquées à une roche basaltique riche en olivine (Figure 160e). Les phases majeures sont les solutions solides de saponite et de serpentine. Les solutions solides de talc, chlorite et de tremolite sont des phases mineures (~<10% chacune). La magnésite est prédite de 200°C à 40°C mais représente moins de 1% en dessous de 180°C.

Lorsque ces conditions sont appliquées à une roche anorthositique (Figure 160f), les phases majeures prédites sont la prehnite et la paragonite. Les solutions solides de saponite, de chlorite et de plagioclase secondaire sont également prédites.

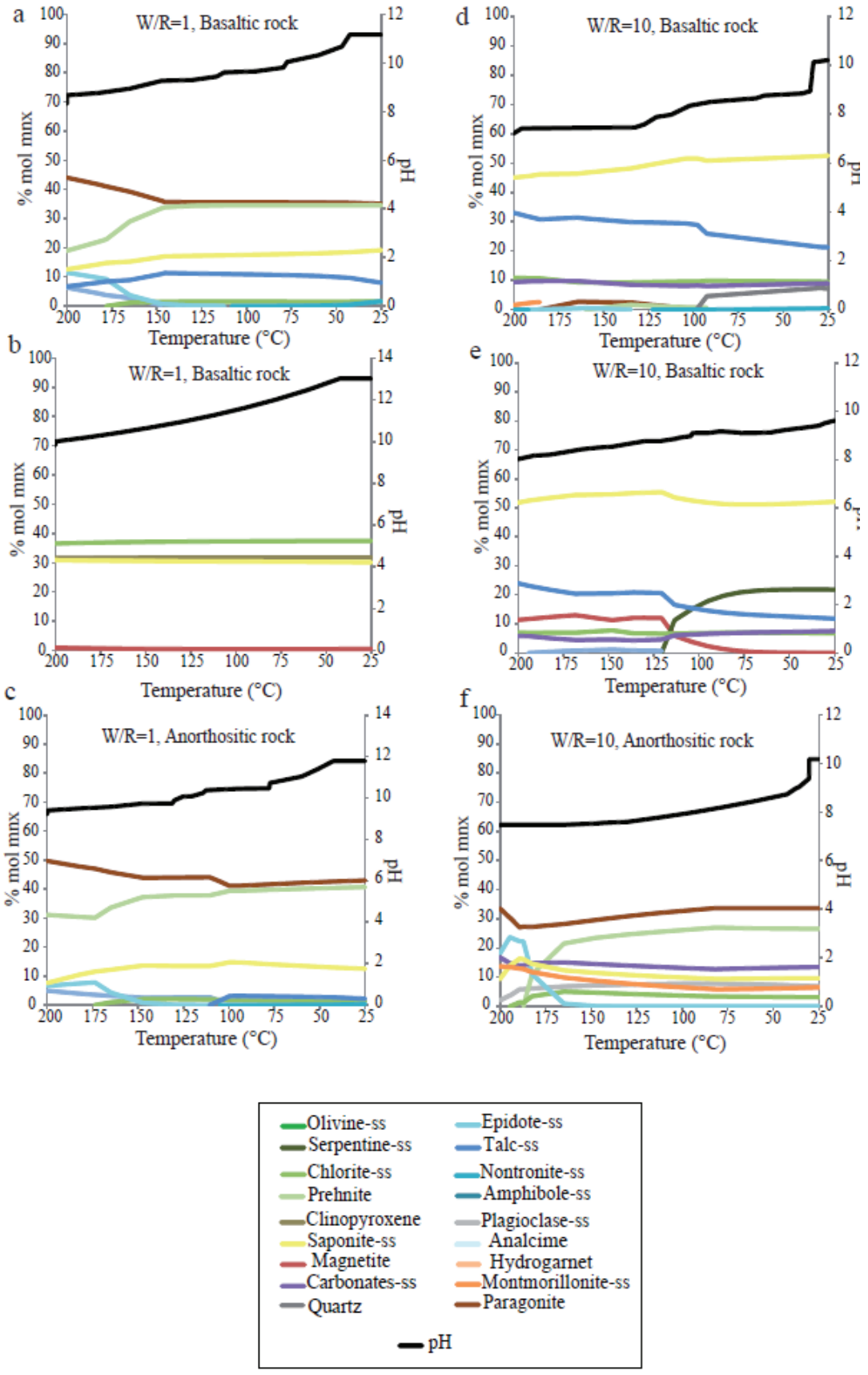


Figure 141 : a : Altération d'un basalte pauvre en olivine avec : un rapport eau sur roche de 1, une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar et un chauffage du fluide à 200°C. b : Altération d'un basalte riche en olivine avec : un rapport eau sur roche de 1, une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar et un

chauffage du fluide à 200°C. c : Altération d'une anorthosite avec : un rapport eau sur roche de 1, une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar et un chauffage du fluide à 200°C. d : Altération d'un basalte pauvre en olivine avec : un rapport eau sur roche de 10, une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar et un chauffage du fluide à 200°C. e : Altération d'un basalte riche en olivine avec : un rapport eau sur roche de 10, une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar et un chauffage du fluide à 200°C. f : Altération d'une anorthosite avec : un rapport eau sur roche de 10, une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar et un chauffage du fluide à 200°C. Le « -ss » ajouté aux noms des minéraux signifie qu'il s'agit d'une solution solide.

@200°C, pCO_2=1 bar, W/R=1 :

La Figure 161a montre les résultats concernant l'altération d'une roche basaltique pauvre en olivine à 200°C dans un système dominé par la roche avec un fluide d'eau pure et une pCO_2 de 1 bar.

Les mêmes conditions sont appliquées à une roche basaltique riche en olivine (Figure 161b). Du clinopyroxene secondaire et les solutions solides de chlorite et de saponite sont prédites. Les solutions solides de carbonates et de tremolite sont également prédites de façon minoritaire à partir des températures plus élevées (100°C et 150°C respectivement).

Lorsque ces conditions sont appliquées à une roche anorthositique (Figure 161c), les résultats sont similaires à ceux de l'altération d'une roche basaltique pauvre en olivine dans les mêmes conditions.

Parmi les modèles réalisés à 300°C et 100°C, seuls ceux conduisant à la fois à une serpentinisation et une carbonatation sont montrés.

@ 300°C, pCO_2=1bar, W/R=10 :

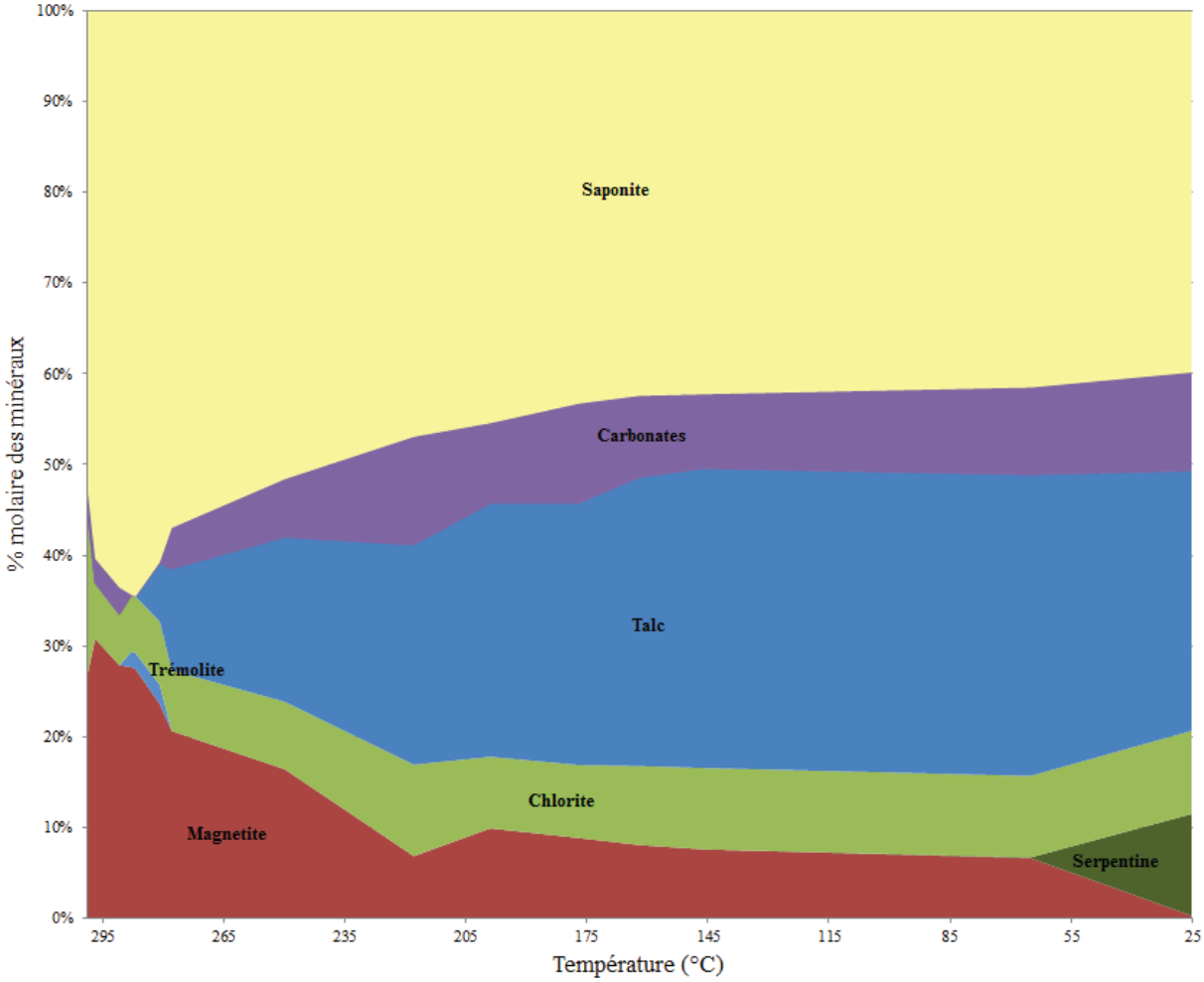


Figure 142 : Pourcentages des minéraux prédits en fonction de la température pour le modèle « 300°C, pCO2=1bar, W/R=10, basaltique riche en olivine ».

La Figure 162 montre l'évolution des phases minérales prédites lors de l'altération d'une roche basaltique riche en olivine sous un pCO_2 de 1 bar dans un système dominé par le fluide lors d'un refroidissement de 300°C à 25°C. Les phases minérales principales sont les solutions solides de saponite et de talc accompagnées par les solutions solide de chlorite et de carbonates. La magnétite est prédite à partir de 300°C et sa proportion diminue jusqu'à disparaitre totalement à 25°C. La serpentine n'est prédite qu'à une température inférieure à 75°C.

@ 100°C, pCO_2=1bar, W/R=10 :

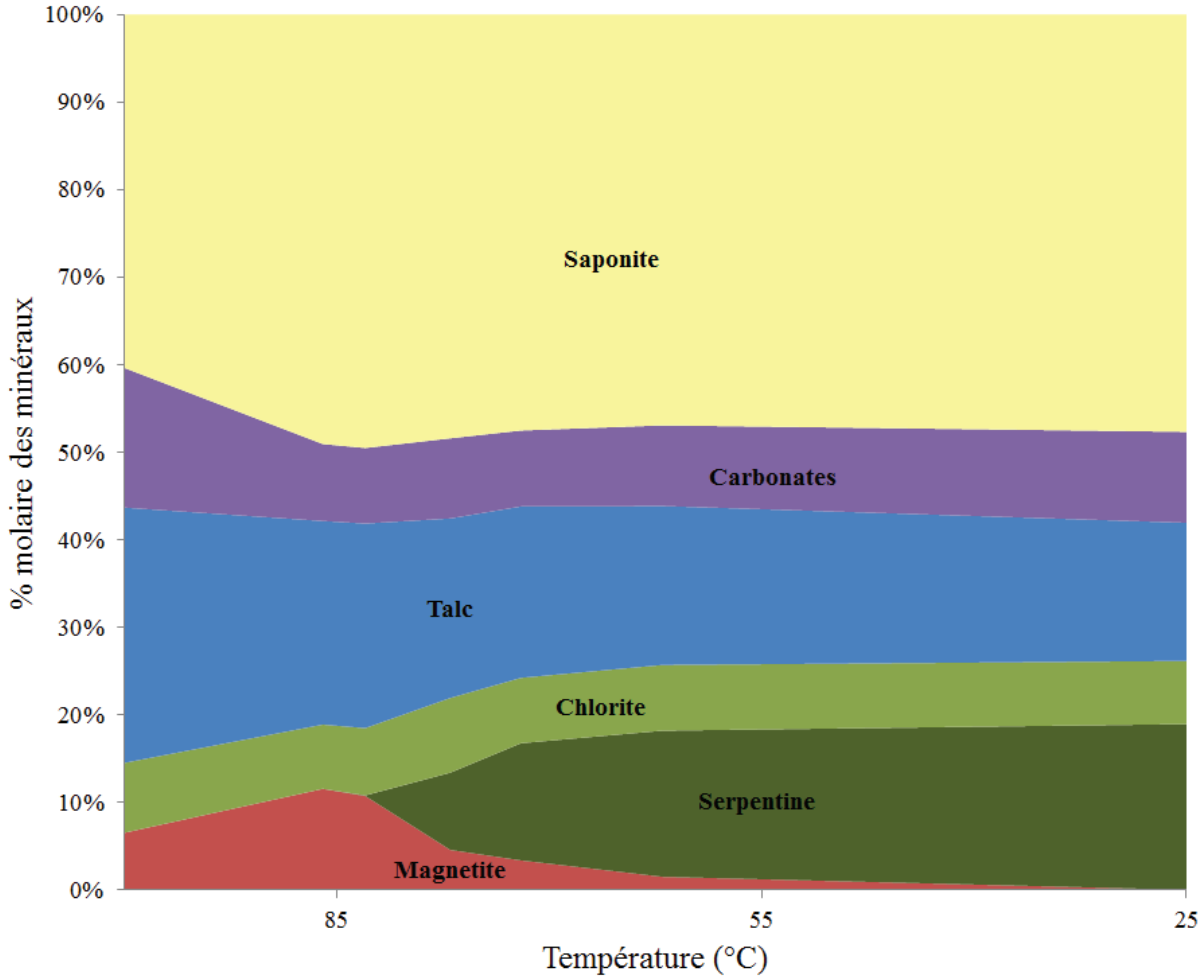


Figure 143 : Pourcentage des minéraux prédit en fonction de la température pour le modèle « 100°C, pCO2=1bar, W/R=10, basaltique riche en olivine ».

La Figure 163 montre l'évolution des phases minérales prédites lors de l'altération d'une roche basaltique riche en olivine sous un pCO_2 de 1 bar dans un système dominé par le fluide lors d'un refroidissement de 100°C à 25°C. Les phases minérales principales sont les solutions solides de saponite et de talc accompagnées par les solutions solide de chlorite et de carbonates. La magnétite est prédite à partir de 100°C et sa proportion diminue fortement en dessous de 80°C jusqu'à disparaitre totalement à 25°C. La serpentine n'est prédite qu'à une température inférieure à 85°C.

Ces résultats supplémentaires confirment les conclusions de la section (4.1.1). La carbonatation et la serpentinisation sont conjointement possibles lors de l'altération d'un roche basaltique riche en olivine (30%) avec de l'eau pure chauffé à partir de 100°C jusqu'à 400°C, à 500 bars, avec une pCO_2 de 1 bar dans un système dominé par le fluide (W/R=10).

Jusqu'ici, les modélisations sont effectuées avec un fluide d'eau pure. Cependant, pour un cas plus réaliste, il est nécessaire d'envisager un fluide plus riche en chlore et en soufre comme cela devrait être le cas sur Mars qui est une planète plus riche en ces éléments.

4.2. Les résultats obtenus pour les fluides riche en chlore et en soufre pour « 400°C, pCO_2=1bar, W/R=10, basaltique riche en olivine »

Jusqu'ici, le fluide utilisé est celui d'une eau pure. Bien que cela permette d'étudier une altération « idéale », cela ne représente pas une approche totalement réaliste du problème. Le fluide est censé être d'une composition proche de celle de la roche dans laquelle il circule.

Les interprétations concernant la composition du fluide d'altération durant le Noachien mènent à considérer un fluide enrichi en chlore et en soufre (i.e. Burt & Knauth, 2003 ; Clark & Baird, 1979 ; Newsom et al, 1999 ; Treiman et al, 1993). En effet, Les analyses effectuées par les rovers (i.e. Clark, 1993; Rieder et al., 1997), les modèles d'accrétion planétaire (i.e. Dreibus and Wänke, 1987), les analyses des SNC suggèrent tous un enrichissement en chlore important pour Mars (i.e. Prinn and Fegley, 1987).

Deux fluides riches en soufre et en chlore sont donc sélectionnés pour réaliser d'autres modèles. Ces fluides sont représentatifs de deux systèmes actifs de serpentinisation sur Terre. L'un concerne une interaction avec un protolith plutôt mafique l'autre avec un protolith ultramafique.

Seul le refroidissement à partir de 400°C est modélisé pour ces deux fluides et seulement pour une roche basaltique riche en olivine dans un système dominé par le fluide avec 1 bar de pCO_2. Ces paramètres sont sélectionnés pour favoriser l'étude de la serpentinisation conjointe à la carbonatation dans une large gamme de température.

4.2.1. Fluide de type Menez Gwen

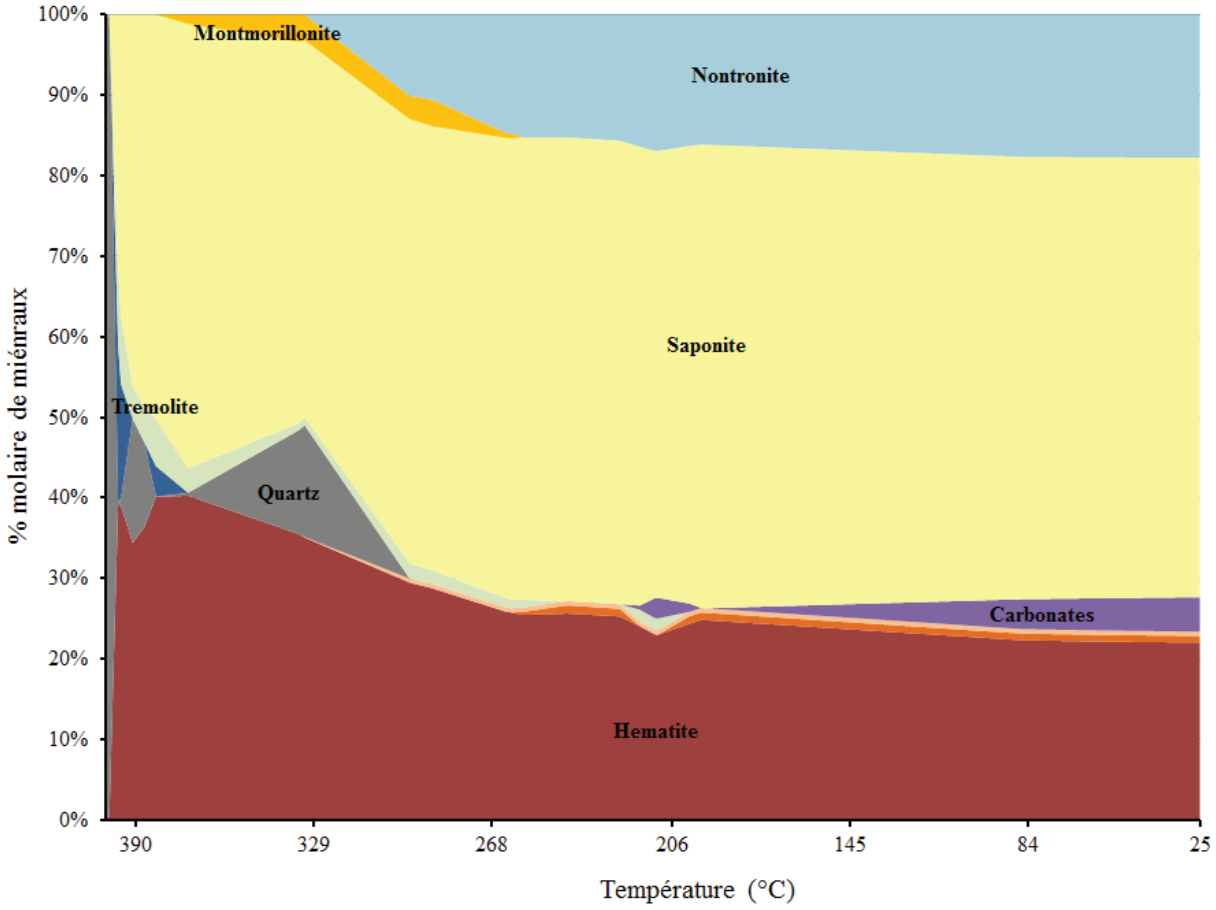


Figure 144 : Pourcentage des minéraux prédit en fonction de la température pour le modèle « 400°C, pCO2=1bar, W/R=10, basaltique riche en olivine » avec le fluide Menez Gwen.

La Figure 144 montre les résultats concernant le fluide influencé par un système basaltique. L'hématite est prédite de 400°C à 25°C mais sa proportion diminue avec la température. Il en va de même pour la solution solide de saponite qui reste tout de même la phase majoritaire des produits d'altération. À partir de 300°C jusqu'à 25°C, la solution solide de nontronite est prédite. Certains minéraux comme une solution solide d'épidote, une solution solide de montmorillonite, du quartz et une solution solide de carbonates sont prédit comme des phases mineures (<10%). D'autres, des oxydes ou sulfures pour la plupart, ne représentes que moins d'un pourcent des minéraux d'altération, parmi lesquels : bornite, pyrite, sphalérite, vaesite, linnaeite et cubanite.

4.2.2. Fluide de type Rainbow

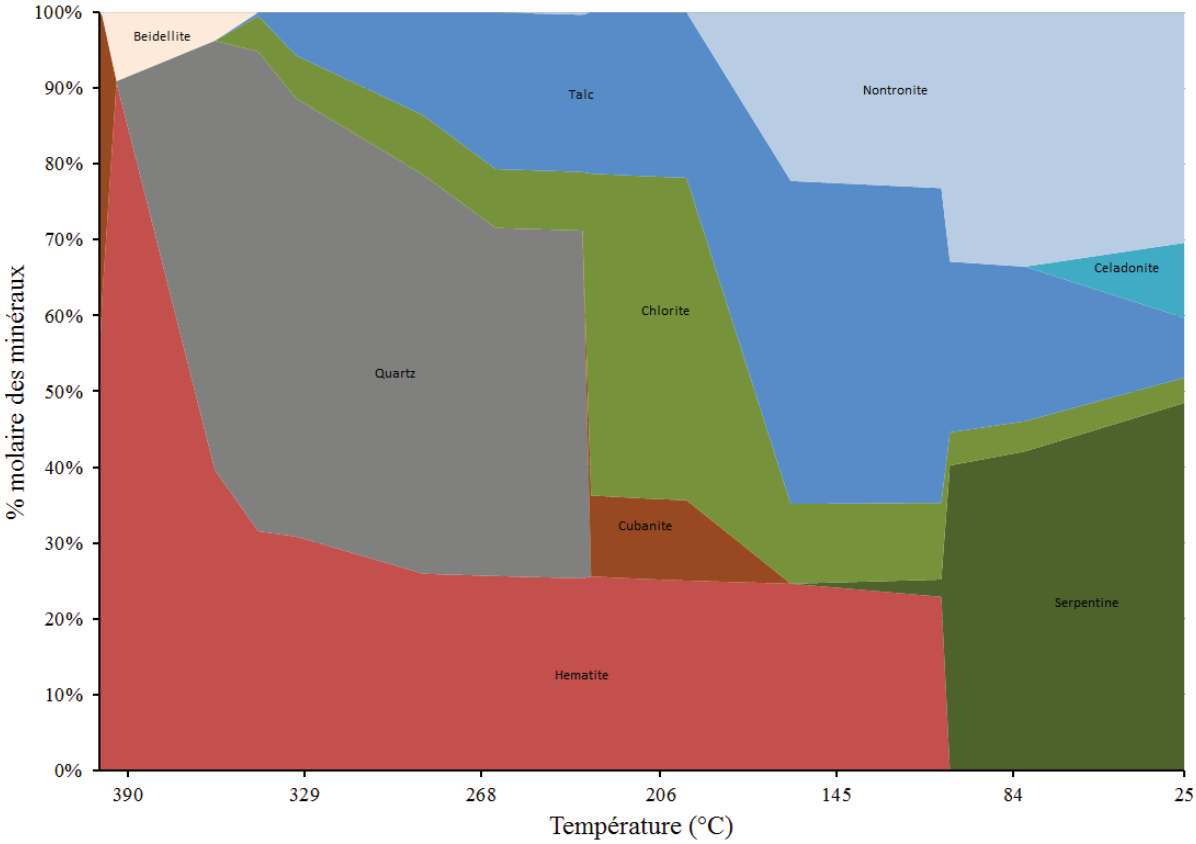


Figure 145 : Pourcentage des minéraux prédit en fonction de la température pour le modèle « 400°C, pCO2=1bar, W/R=10, basaltique riche en olivine » avec le fluide Rainbow.

La Figure 145 montre les résultats concernant le fluide influencé par un système ultramafique. L'hématite est prédite de 400°C à 100°C mais sa proportion diminue avec la température. La beidellite n'est stable qu'une une température supérieure à 360°C. Le quartz n'est stable qu'entre 390°C et 237°C. Les solutions solides de chlorite de talc sont prédites à partir de 345°C. La solution solide de la nontronite est prédite en dessous de 160°C. La solution solide de serpentine est prédite en dessous de 100°C. La solution solide de céladonite est prédite en dessous de 80°C. Deux sulfures sont également prédits, la cubanite entre 230°C et 200°C. L'autre, la sphalérite, est prédit en dessous de 160°C.

La présence de fluide riches en chlore et soufre ne facilite donc pas la carbonatation même si elle semble possible lorsque le fluide est influencé par un système basaltique. Par contre, la serpentinisation reste possible dans un fluide riche en soufre et en chlore influencé par un système ultramafique. Cela confirme que la présence de serpentine est un indicateur de l'altération d'une roche riche en fer et magnésium joue un rôle dans l'altération. L'absence ou la faiblesse de la carbonatation qui est prédite lors d'une interaction entre une roche basaltique riche en olivine et un fluide riche en chlore et en soufre est constaté lors de ces modélisations. Il est possible que le fluide soit appauvrit dans ces deux éléments ou que la pression partielle de CO_2 soit plus élevée pour que la carbonatation ait lieu. L'enrichissement en chlore et en

soufre du fluide peut donc expliquer l'absence ou la limitation de la carbonatation dans certains systèmes malgré une présence de CO_2 importante.

5. Discussions

5.1. Les conditions d'oxydo-réduction et la production de H_2 et CH_4

La serpentinisation est généralement accompagnée de réactions d'oxydo-réduction. Elle conduit à la formation de magnétite ou d'autres oxydes pendant la serpentinisation :

$$\begin{array}{c} 6\left(Mg,Fe\right)_2 SiO_4 + 7H_2O = 3\left(Mg,Fe\right)_3 Si_2O_5\left(OH\right)_4 + Fe_3O_4 + H_2 \\ olivine + eau \quad = \quad serpentine \; + \quad magnétite \; + \quad dihydrogène \end{array} \tag{0.28}$$

Cependant, la production de magnétite (le seul oxyde de fer prédit dans nos modèles d'eau pure) est faible voire nulle durant la phase de serpentinisation prédite dans les modèles présentés ici. Cette faible production de magnétite peut avoir deux explications : (1) la production de sidérite qui est favorisée par rapport à l'oxydation du fer à forte pCO_2 et (2) la serpentinisation est prédite à des températures inférieures à 280°C (voir 120°C ou 90°C) or, la production de magnétite n'est pas prédite en dessous de 200°C (Klein et al, 2013) (ce qui est confirmé par les observations (Klein et al, 2013)).

L'absence ou la limitation de l'oxydation du fer mène à une plus faible production de dihydrogène alors que c'est un des éléments clef pour le potentiel exobiologique du processus de serpentinisation. La serpentinisation ne devrait donc pas être systématiquement associée à un environnement habitable sans vérification de l'efficacité de la production de dihydrogène. Cependant, la serpentine, ainsi que d'autres phyllosilicates, peuvent intégrer des ions ferriques. Ce processus permet de continuer à considérer la serpentinisation comme un processus clef pour la problématique exobiologique.

5.2. La production de H_2 et CH_4

La production de méthane est liée à la production de dihydrogène. En effet, le méthane prédit dans nos modèles vient des réactions de Type Fischer-Tropsch (FTT) :

$$4H_2 + CO_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \tag{0.29}$$

L'étude des productions de H_2 et de CH_4 dans nos modèles est un outil de comparaison supplémentaire avec les systèmes de serpentinisation et de carbonatation terrestres. De plus, cela permet de déterminer si les systèmes modélisés peuvent être considérés comme clefs pour l'exobiologie.

Les Figure 146, 147 et 148 montrent l'évolution de la production de H_2 et de CH_4 pour les modèles avec un fluide d'eau pure où la serpentinisation et la carbonatation sont prédites. Cela correspond dans tous les cas à l'altération d'une roche basaltique riche en olivine à un rapport eau/roche de 10. Dans le cas d'une pCO_2 de 6 mbars, les productions de H_2 et de CH_4 diminue avec la température et sont $<10^{-3}$ mmoles par kilogramme. Dans le cas d'une pCO_2 de 1 bar, la production de H_2 diminue avec la température et est toujours inférieure à 10^{-4}

moles par kilogrammes, tandis que la production de CH_4 reste stable entre 200°C et 120°C (~$9x10^{-3}$m mol/kg) puis décroit en fonction de la température.

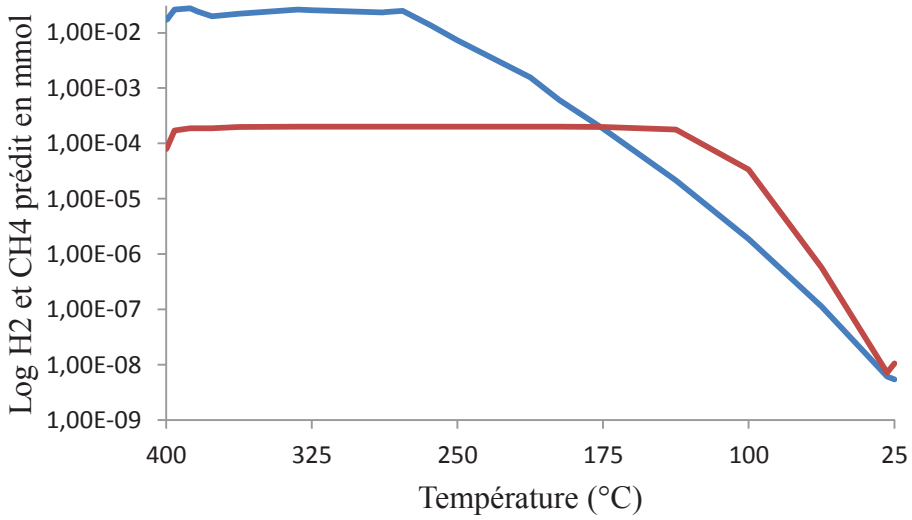


Figure 146 : Production de H_2 (en bleu) et de CH_4 (en rouge) pour le modèle « pCO_2=6mbars, roche riche en olivine, 400°C, WR=10 » en mmol

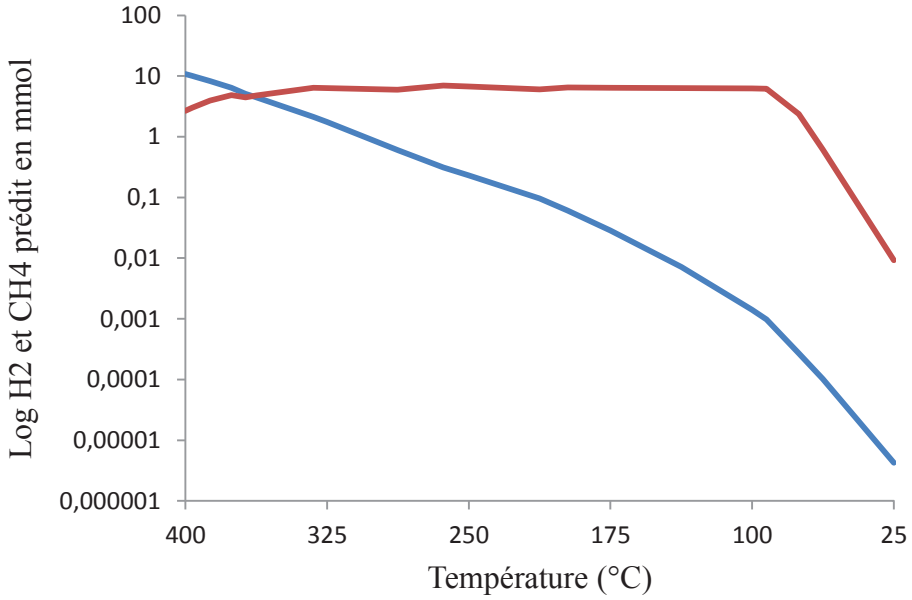


Figure 147 : Production de H_2 (en bleu) et de CH_4 (en rouge) pour le modèle « pCO_2=1 bar, roche riche en olivine, 400°C, WR=10 » en mmol

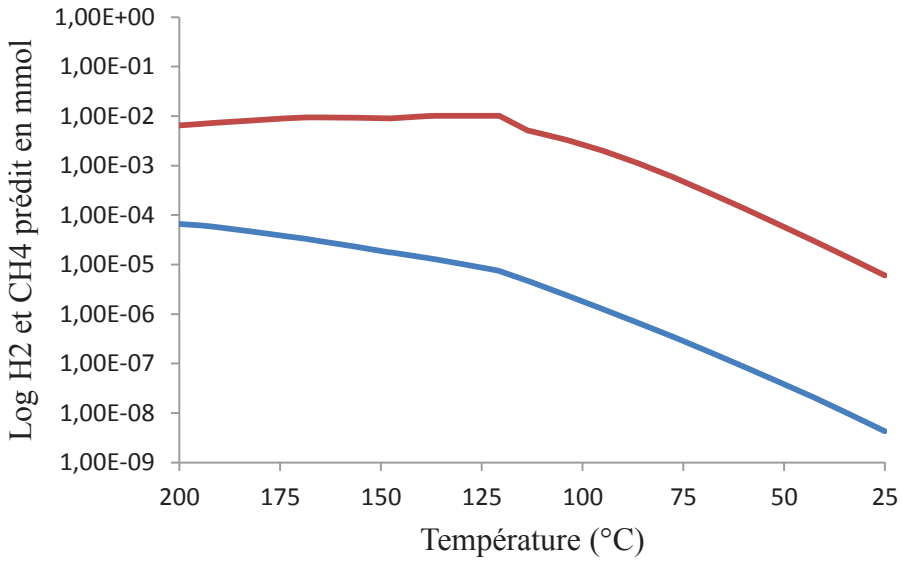


Figure 148 : Production de H_2 (en bleu) et de CH_4 (en rouge) pour le modèle « pCO_2=1 bar, roche riche en olivine, 200°C, WR=10 » en mmol

La Figure 149 compare les valeurs de production de H_2 et de CH_4 prédites dans deux de nos modèles prédisant à la fois serpentinisation et carbonatation avec des systèmes hydrothermaux terrestres. Parmi les sites hydrothermaux terrestres on distingue les sites océaniques basaltiques : Menez Gwen et Lucky Strike (Charlou et al, 2002); les sites océaniques ultramafique : Lost City, Rainbow, Logatchev et Ashadze (Konn et al, 2015 et les références de cet article); les sites continentaux de Bouclier Précambrien : Witwatersrand Basin d'Afrique du Sud et le Bouclier Fennoscandien (Sherwood Lollar et al, 2007) et enfin, les sources thermales continentales : les eaux souterraines de Lidy Hot Springs (Chapelle et al., 2002), les sources thermales du Yellowstone (Spear et al.,2005), la Columbia River avec un aquifère basaltique (Stevens and McKinley, 1995) et l'Oman (Boular et al, 2013). Pour certains de ces sites, les valeurs concernant le méthane n'est pas indiqué car la celui-ci est en partie produit par des organismes. Les valeurs indiquées concernent toutes des productions abiotiques.

Les sites hydrothermaux océaniques qu'ils soient dans un milieux basaltiques ou ultramafiques conduisent à de la serpentinisation et de la carbonatation et sont caractérisés par une importante production de méthane et de dihydrogène. Cependant, les milieux basaltiques sont moins efficaces que les milieux ultramafiques pour la production de H_2 et de CH_4. De plus, une différence peut être notée pour les sites de basse température, comme Lost City, où les valeurs sont plus faibles. On note également que la production de méthane est plus efficace que celle de dihydrogène pour les sites basaltiques. Les sites continentaux liés aux Boucliers du Précambrien sont eux aussi caractérisés par une importante production de dihydrogène comparable aux sites hydrothermaux océaniques liés aux milieux ultramafiques.

Dans la liste des sources thermales continentales, on distingue l'Oman qui est lié à des roches ultramafiques et les autres qui sont liées à des roches au (Fe+Mg)/Si plus proches de roches basaltiques. Les sites en Oman montrent un comportement similaire aux milieux océaniques ultramafiques bien qu'ils montrent une production de dihydrogène plus importante que celle de méthane comme les systèmes océaniques basaltiques. Concernant les autres

sources thermales continentales, les productions de dihydrogène sont plus faibles que les systèmes précédemment décrits.

Les valeurs prédites par nos deux modèles varient de plusieurs ordres de grandeurs en fonction de la température. La Figure 149 montrent les valeurs concernant les températures maximum et minimum. La production de dihydrogène à 400°C du modèle « 400°C, pCO_2=1bar, W/R=10, roche riche en olivine » est de même ordre de grandeur que les systèmes les plus productifs en hydrogènes (site hydrothermaux océaniques ultramafiques et sites continentaux de Boucliers Précambrien). Concernant, la production de dihydrogène à 200°C du modèle « 200°C, pCO_2=1bar, W/R=10, roche riche en olivine », elle est de même ordre de grandeur que celle des sites hydrothermaux océaniques liés à des roches basaltiques. Cependant ces valeurs de dihydrogène dans nos modèles ne sont pas liées à la production de serpentine. Lorsque la serpentine est prédite à plus basse température, la production de H_2 est beaucoup plus basse et plus proche de celles mesurée dans sources thermales continentales hors Oman (de l'ordre du nM).

Les productions de méthane prédites sont, elles, toujours très faibles comparées aux environnements dont les données sont disponibles à l'exception de la valeur prédites à 400°C du modèle « 400°C, pCO_2=1bar, W/R=10, roche riche en olivine », qui est comparable aux mesures dans les sites hydrothermaux océaniques ultramafiques.

La valeur récemment mesurée pour le méthane par l'instrument SAM de Curiosity est également ajoutée pour comparaison. Cette valeur semble très faible lorsqu'elle est comparée à nos modèles et aux sites terrestres. Cependant les auteurs de cette étude précise que le méthane est rapidement dégradé dans l'environnement actuel et que le méthane s'il est produit de façon abiotique, a dû l'être dans le passé puis emprisonné avant d'être ensuite libéré. Cette valeur n'est donc pas forcément représentative de la production effective de méthane.

En conclusion, nos valeurs (des Figures 146 à 148) bien qu'étant faibles sont comparables à des processus concernant des roches basaltiques. Notons que les valeurs de production de dihydrogène et de méthane sont minimisées dans nos modèles par le fait que la serpentine n'est pas capable d'intégrer du Fe^{3+}. Cela limite la production du dihydrogène et donc du méthane à basse température.

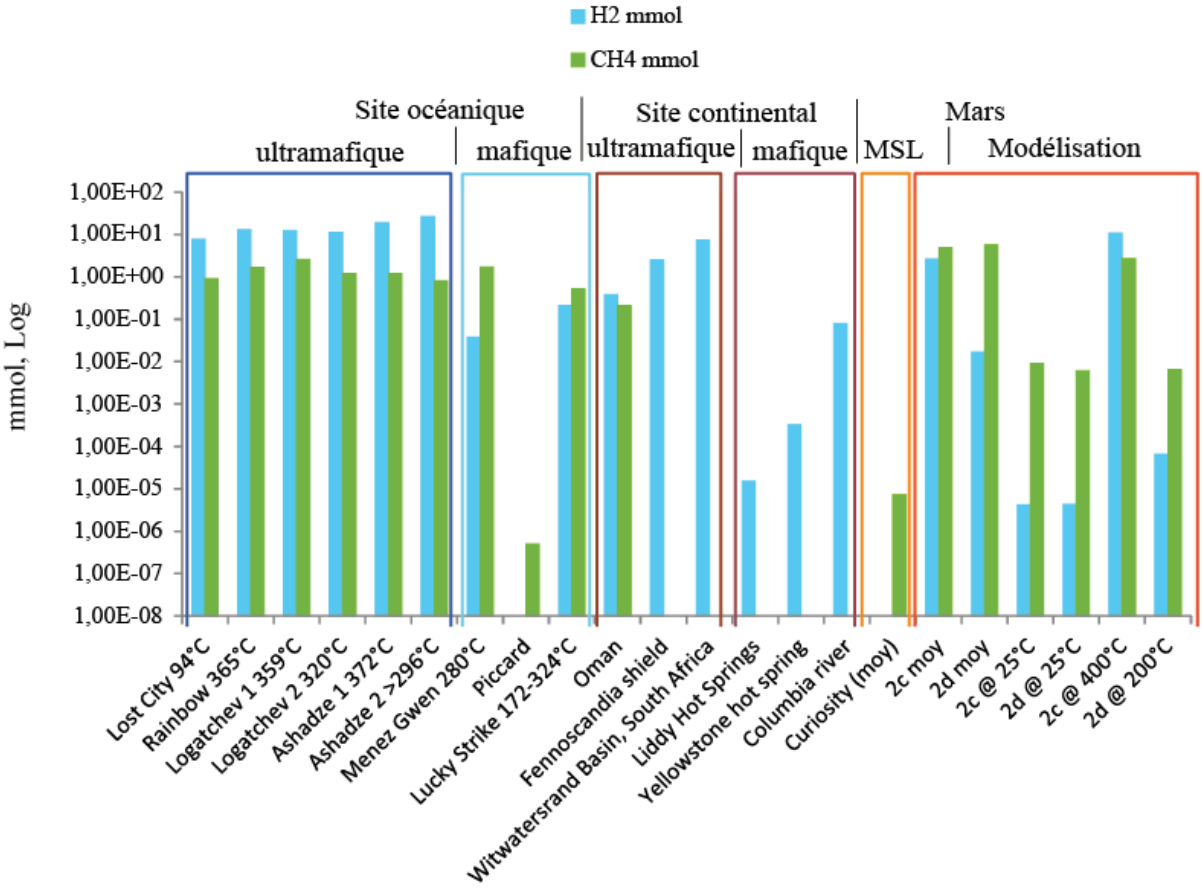


Figure 149 : Valeurs mesurés et prédites de H2 et de CH4 en mmol. Les valeurs mesurées sont issues de : Konn et al, 2015 ; Charlou et al, 2002 ; Sherwwod et al, 2007 ; Spear et al, 2005 et Stevens and McKinley, 1995.

5.3. Sur la compétition carbonatation-serpentinisation

La Figure 5 de l'article (4.1.1) montre les pourcentages de serpentine et de carbonates prédits dans certains des modèles réalisés au cours de cette thèse. Le Tableau 1 de l'article (4.1.1) résume les différentes possibilités : serpentinisation seule, carbonatation seule ou les deux combinées. La carbonatation associée à la serpentinisation est donc possible pour une roche mafique riche en olivine dont le système est dominé par le fluide en équilibre avec une atmosphère riche en CO_2.

Nos figures montrent également que la serpentinisation est moins efficace lorsque la carbonatation y est associée. La température maximum de serpentinisation est également plus basse lorsque la carbonatation a lieu (on passe de 280°C à 125 ou 90°C pour les modèles 2c et 2d de l'article : 4.1.1). Cette tendance est confirmée avec les modèles supplémentaires.

Les ions relâchés durant l'altération de la roche primaire sont préférentiellement intégrés dans les carbonates plutôt que dans la serpentine. Ceci reste cohérent avec les calculs, les modélisations et les expériences réalisées sur la compétition entre la serpentinisation et la carbonatation (Jones et al., 2010; Klein et al., 2013; Lafey et al., 2014). Nos résultats suggèrent une carbonatation et une serpentinisation synchrones qui devrait être ubiquistes

dans la croûte martienne. Ce processus prenant place préférentiellement à basse température dans les roches riches en olivines sous un pCO_2 élevée.

Ni les carbonates, ni la serpentine ne sont les minéraux principaux qui sont prédits dans nos modèles. Nos résultats indiquent au contraire que la formation de serpentine et de carbonates, bien que possible, ne devrait pas être l'un des processus principaux d'altération de la croûte martienne. Ces processus devraient accompagner la formation soit de phyllosilicates femiques (riche en Fe et Mg) soit de phyllosilicates riches en Na, Ca et Al en fonction du protolith. Ces prédictions sont en accord avec la totalité des études rapportant des détections de serpentine et de carbonates (Ehlmann et al., 2012; Bultel et al, Carter et al, 2012, Bishop et al, 2013, Viviano et al, 2013, Michalski and Niles, 2010).

5.4. Sur le stockage d'eau et de CO2

Les figures 150 et 151 montrent les volumes d'eau et de CO_2 que les minéraux d'altérations ont intégrés à 25°C pour les deux modèles les plus efficaces pour la serpentinisation et la carbonatation (altération de roche riche en olivine à 200°C et 400°C avec une pCO_2=1 bar et un W/R=10) ainsi que pour deux modèles efficaces pour la carbonatation et la formation de phyllosilicates ferromagnésiens (altération de roche pauvre en olivine à 200°C et 400°C avec une pCO_2=1 bar et un W/R=10). Il est important de se rappeler que cela concerne l'altération de 100 grammes de roches par 1 kg d'eau.

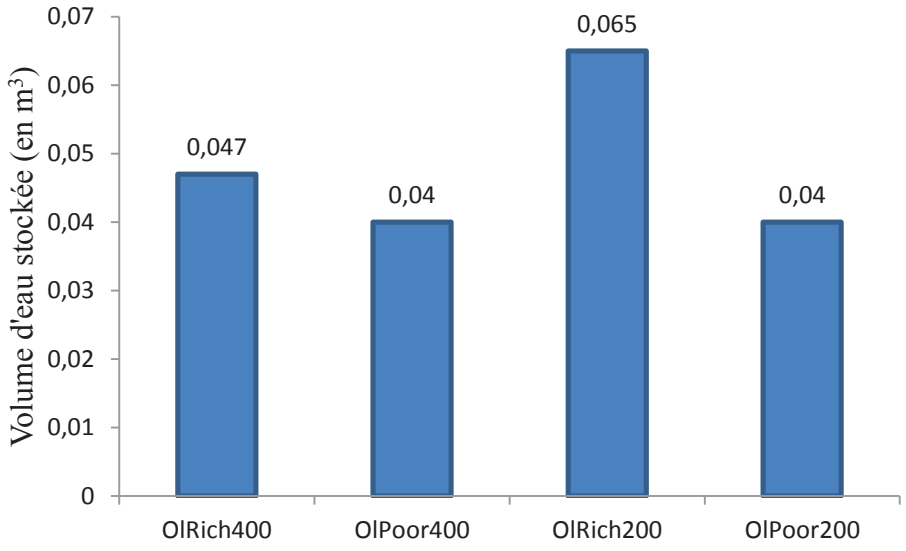


Figure 150 : volume d'eau stockée en m^3 pour les modèles altération de roche riche en olivine à 200°C (OlRich200) et 400°C (OlRich400) avec une pCO2=1 bar et un W/R=10 et ceux d'altération de roche pauvre en olivine à 200°C (OlPoor200) et 400°C (OlPoor400) avec une pCO2=1 bar et un W/R=10

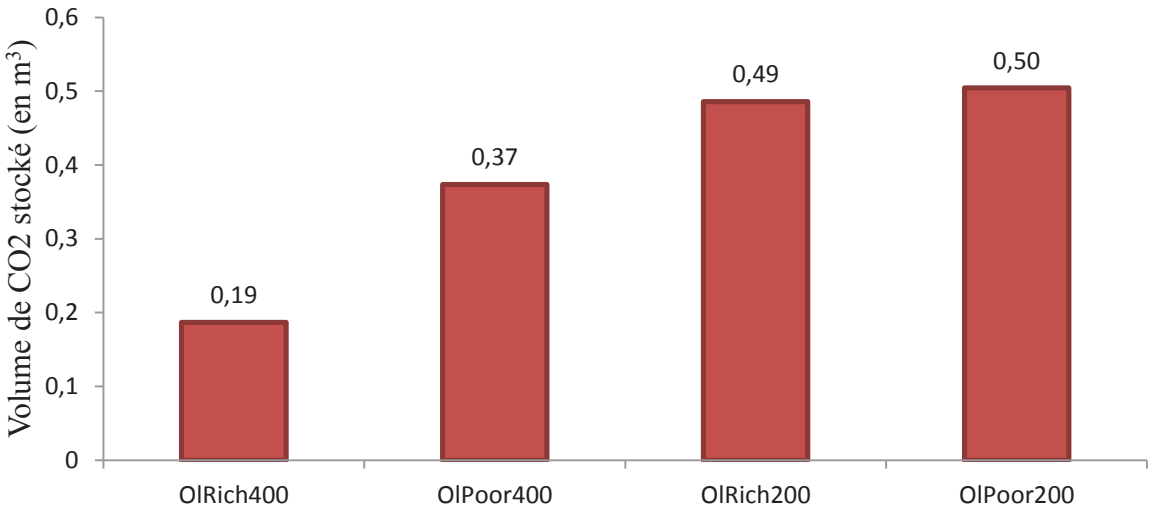


Figure 151 : volume de CO2 stocké en m^3 pour les modèles altération de roche riche en olivine à 200°C (OlRich200) et 400°C (OlRich400) avec une pCO2=1 bar et un W/R=10 et ceux d'altération de roche pauvre en olivine à 200°C (OlPoor200) et 400°C (OlPoor400) avec une pCO2=1 bar et un W/R=10

Les résultats de la Figure 150 confirment que la serpentinisation augmente la capacité de stockage d'eau liquide lors de l'altération. De plus, on constate que le stockage de CO_2 est plus important lors de l'altération d'une roche pauvre en olivine avec un fluide chauffé à 200°C que dans les autres cas. Le modèle le plus efficace à la fois pour le stockage d'eau et de CO_2 d'après les Figures 150 et 151 est donc celui de l'altération d'une riche en olivine à une température de chauffage à 200°C dans un système dominé par le fluide.

Si l'on estime qu'au maximum 7 kilomètres de la croûte ont été altérés pour former le type d'assemblage prédit dans les 4 modèles retenues. Cela représente de $1,01x10^{18}$ m^3 de roche totalement altérée soit de $3,03x10^{21}$ kg pour une densité de 3,0 $g.cm^{-3}$. La quantité d'eau stockée représenterait alors de 2,80 à 4,55 kilomètres de GEL (*Global Equivalent Layer*=couche globale équivalente). Le volume de CO_2 correspondrait à $1,9.10^{18}$-$5,0.10^{18}$ m^3 soit une pression de 0,81 bar à 2,17 bars de CO_2 stocké dans la croûte.

Afin d'apporter une valeur minimale d'épaisseur de croûte altérée, le cratère excavant l'épaisseur de croûte la plus faible dans notre étude détaillé du chapitre 3 est considérée. L'épaisseur minimale est alors de 600 mètres. Cela donne un volume de roche de $8,66x10^{16}$ m^3 soit de $2,60x10^{19}$ m^3. La GEL estimé est alors de 240 mètres à 390 mètres. Le volume de CO_2 correspond alors à $1,62x10^{17}$-$4,37x10^{17}$ m^3 soit une pression de 0,07 bar à 0,19 bar ce CO_2 stocké dans la croûte.

Les Figures 152 et 153 résument ces estimations sur les valeurs de GEL et d'équivalent de pression de CO_2.

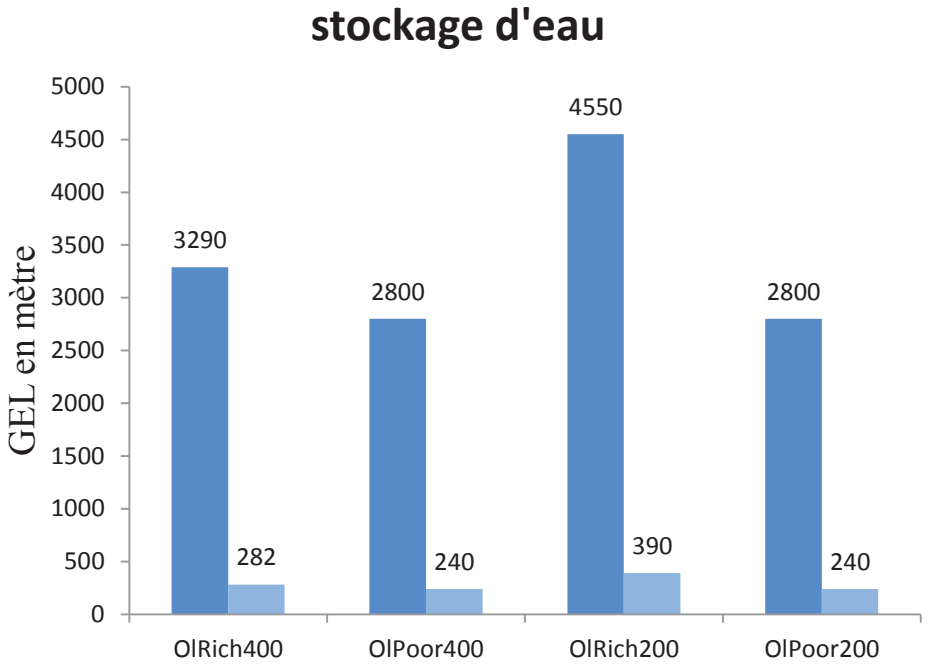


Figure 152 : stockage d'eau, GEL en mètre. Ces résultats concernent les modèles altération de roche riche en olivine à 200°C (OlRich200) et 400°C (OlRich400) avec une pCO2=1 bar et un W/R=10 et ceux d'altération de roche pauvre en olivine à 200°C (OlPoor200) et 400°C (OlPoor400) avec une pCO2=1 bar et un W/R=10

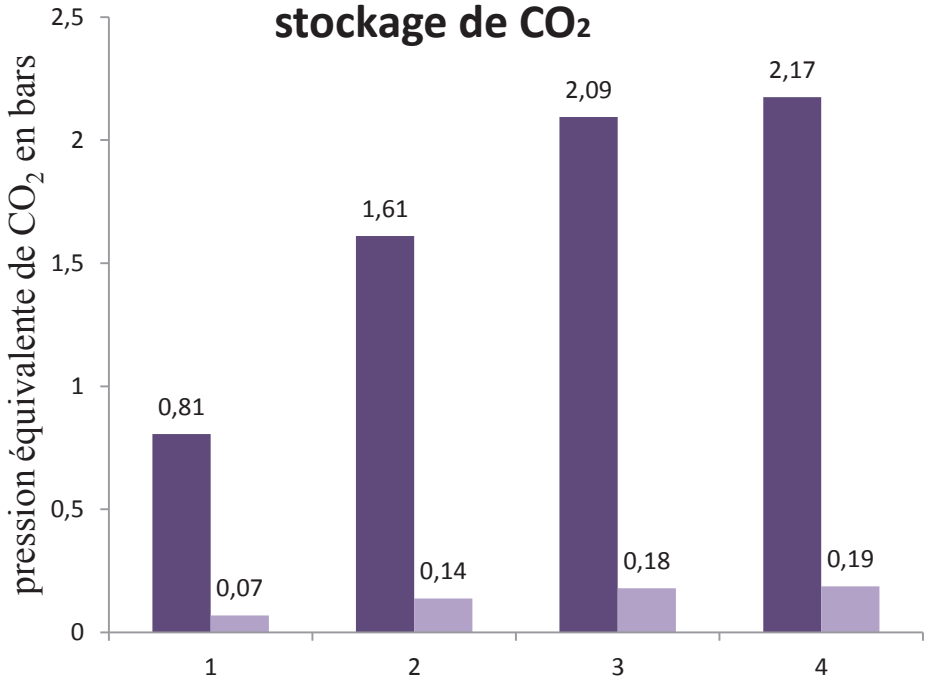


Figure 153 : stockage de CO2, pression équivalente de CO_2 en bar. Ces résultats concernent les modèles altération de roche riche en olivine à 200°C (OlRich200) et 400°C (OlRich400) avec une pCO2=1 bar et un W/R=10 et ceux d'altération de roche pauvre en olivine à 200°C (OlPoor200) et 400°C (OlPoor400) avec une pCO2=1 bar et un W/R=10

Pour le modèle jugé comme étant le plus efficace pour à la fois le stockage de CO_2 et d'eau (altération d'une roche riche en olivine à une température de chauffage à 200°C dans un

système dominé par le fluide) permettrait donc de stocker une GEL de 390 mètres à 4,55 kilomètres et une pression équivalente de CO_2 de 0,18 bar à 2,09 bars.

6. Implication pour l'habitabilité de la croûte de la planète Mars

Le potentiel d'habitabilité des milieux hydrothermaux caractérisés par la présence de serpentine et de carbonates vient de la production de H_2 et de CH_4 qui sont des briques élémentaires constituant le vivant.

La production de H_2 et de CH_4 est faible dans tous nos modèles présentés lorsque l'on compare aux environnements d'altération de roches ultramafiques sur Terre (Figure 149). Cependant, ils sont plus proches des résultats obtenu pour des systèmes basaltiques de sources thermales continentales. Les environnements modélisés ici sont donc particulièrement appropriés pour l'étude d'habitabilité de la croûte martienne.

7. Implication pour la carbonatation et la serpentinisation de la croûte Martienne

Nos résultats confirment que si la croûte martienne est globalement basaltique, il est possible qu'elle soit serpentinisée si elle est riche en olivine (30%). La carbonatation semble également possible lorsque la pCO_2 est importante (1 bar) quel que soit la roche altérée, mais elle est impossible avec une pCO_2 faible comme actuellement (6mbar). Les deux processus sont également facilités dans un système dominé par le fluide (W/R=10) cela peut signifier qu'ils nécessitent un apport d'eau important ainsi une porosité et/ou une taille de grains favorisant une importante circulation du fluide. Bien que la serpentinisation et la carbonatation soient possibles, ces processus ne conduisent jamais la serpentine et les carbonates à être les minéraux principaux dans les assemblages. Ils sont toujours accompagnés par d'autres phyllosilicates ferromagnésiens (saponite, talc et chlorite) dans le cas de roches basaltiques et de prehnite et paragonite dans le cas de roches felsiques. Un autre résultat remarquable est la faible température à laquelle la serpentinisation est prédite. Cela conduit à ne plus considérer ce minéral comme un marqueur de haute température d'altération. La présence de chlore et de soufre ne semble pas faciliter la carbonatation et la serpentinisation notamment lorsque le milieu est influencé par un système basaltique pour la serpentinisation et lorsque le milieu est influencé par un système ultramafique pour la carbonatation. Ces deux processus nécessitent donc un fluide qui ne s'est pas préalablement enrichi en chlore et/ou en soufre.

Si la serpentinisation et la carbonatation de la croûte martienne se sont déroulées comme les modèles le prédisent, la production de dihydrogène et de méthane associée a dû être faible en comparaison de la plupart des sites hydrothermaux océaniques ou continentaux ultramafiques (i.e. Bouclier Précambrien et Oman), souvent évoqués comme analogues. Cependant les valeurs sont proches de celles de sites continentaux de sources thermales dans des systèmes mafiques, et ne leur enlèvent pas leur intérêt exobiologique.

De plus, la capacité de stockage d'eau et de CO_2 de ces systèmes permet de considérer ces processus lorsque l'on réfléchit à la diminution d'eau ou de CO_2 disponible lors de l'évolution de la planète au Noachien.

Une meilleure modélisation de la serpentinisation et de la carbonatation de la croûte martienne passe nécessairement par l'introduction dans la base de donnée de phyllosilicates capable d'intégrer des ions Fe^{3+} ; notamment pour étudier la production de dihydrogène et de méthane.

Chapitre V

Synthèse et discussion

Après avoir vu dans le chapitre 3 quels sont les assemblages caractéristiques de serpentine et carbonates dans les affleurements crustaux, le chapitre 4 a permis de mieux contraindre les conditions thermodynamiques lié à la serpentinisation et la carbonatation de la croute martienne.

Ce chapitre propose une synthèse et une discussion des résultats obtenus durant l'analyse par imagerie hyperspectrale CRISM de l'altération primitive martienne avec la perspective des résultats obtenus sur la modélisation des interactions fluide-roche durant la période primitive martienne.

La première partie de ce chapitre discute de la distribution globale des détections et des contextes géologiques de la serpentinisation et de la carbonatation martienne.

La seconde partie est consacrée à la discussion sur les implications de la serpentinisation et de la carbonatation de la croûte martienne pour son l'évolution de Mars en prenant en compte les résultats sur la modélisation obtenue dans le chapitre 4. En particulier ces résultats soulèvent une discussion sur le rôle de serpentinisation et la carbonatation sur l'évolution de la quantité d'eau et de dioxyde de carbone disponible durant l'histoire de Mars mais aussi sur son potentiel d'habitabilité.

La troisième partie de ce chapitre est une réflexion sur le potentiel exobiologique de la serpentinisation et de la carbonatation de la croûte martienne.

1. Carte globale et discussion des détections par spectro-imagerie :

1.1. Distribution géographique des détections

1.1.1. Nos détections ont elles un lien avec les détections concernant les minéraux mafiques ?

Dans le chapitre 4, la corrélation entre le protolith et la serpentinisation/carbonatation a été étudiée. La conclusion de nos modélisations est que le pourcentage d'olivine est déterminant pour ce qui concerne la serpentinisation alors que qu'il n'en est rien pour la carbonatation. Puisque des cartes globales de détection d'olivine, pyroxène et plagioclase ont été effectuées avec les résultats de l'instrument OMEGA (Ody et al, 2012) et de l'instrument TES (Bandfield et al, 2002), cette section se consacre à la comparaison de ces cartes et nos détections pour confronter les résultats de la modélisation et de la détection via spectro-imagerie.

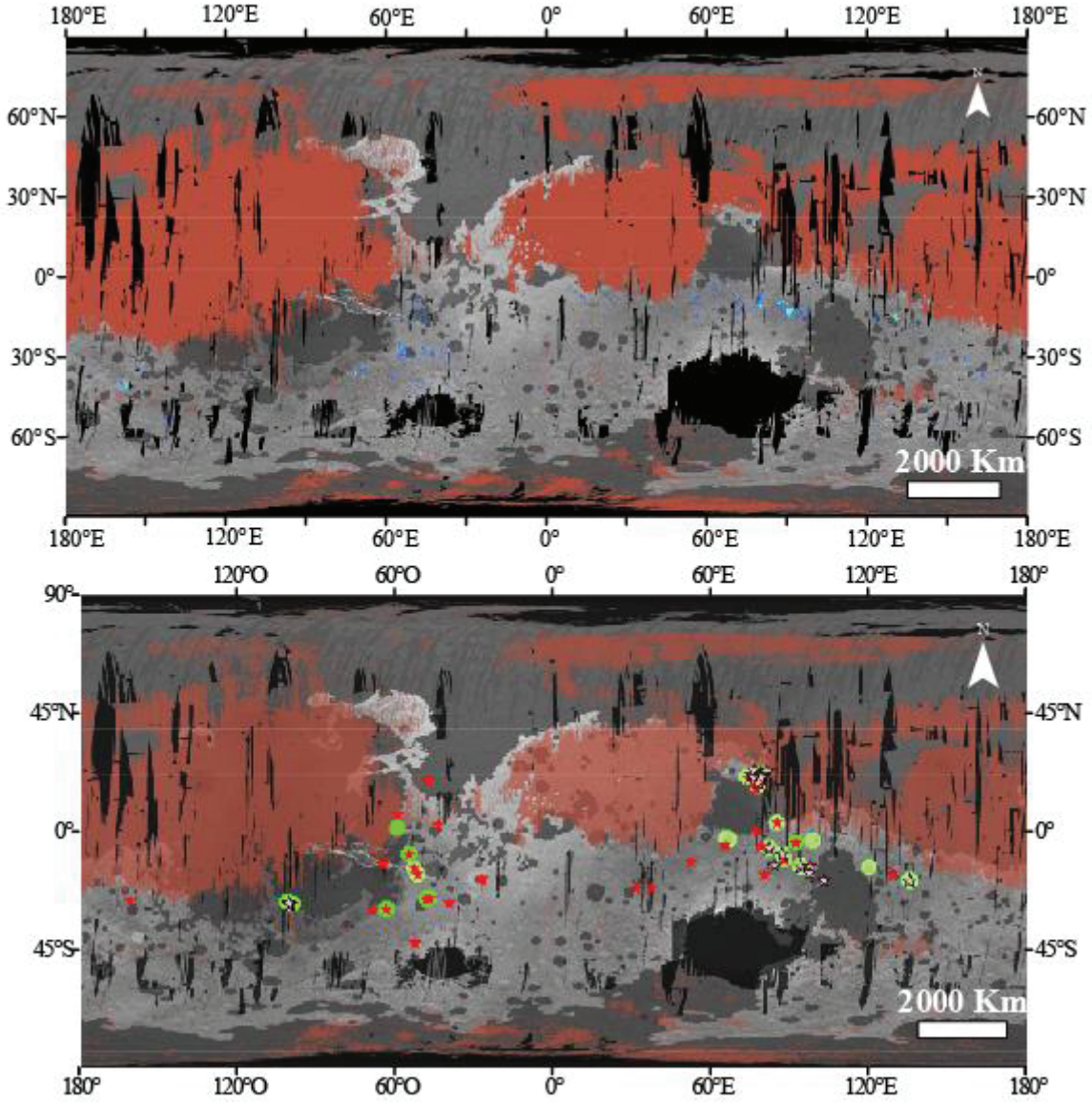


Figure 154 : Haut : En rouge les terrains poussiéreux (d'après Ody et al, 2012). En gris foncé les terrains plus jeunes que le Noachien (d'après Tanaka et al, 2014). Couleur de bleu à vert : détection d'olivine (OSP1, Ody et al, 2012). Bas : Carte globale de nos détections. Les détections de carbonates (étoile rouge), de possibles carbonates (étoile rouge clair), de serpentine (symbole vert), de possible serpentine (symbole vert clair) et d'autres phyllosilicates ferromagnésiens (symbole jaune) de notre carte globale sont ajoutées

Ody et al, 2012 est la plus récente étude permettant l'analyse des affleurements riches en olivine. C'est la carte du critère OSP1 déterminé dans cette étude qui est utilisée (cf : chapitre 2 pour une explication détaillée de ce critère). Ces résultats concernent les données OMEGA ayant une couverture globale mais ayant une résolution spatiale plus faible que CRISM (12 à 36 mètres/pixel versus 350 mètres/pixel à 4,5 kilomètre/pixel). Le manque de couverture ne gènes donc pas ces données. Néanmoins, la faible résolution spatiale limite les possibilités de détections pour les affleurements de taille inférieure au kilomètre carré. La carte globale de détection d'Ody et al, 2012 peut tout de même être utilisée pour contextualiser nos détections de serpentine et de carbonates.

La carte établie par le critère OSP1 permet de distinguer des terrains avec une forte teneur en fer et/ou une forte concentration en olivine. Ody et al, 2012 interprète la plupart de ces détections comme étant des formations Hespériennes dans certains cratères d'impact de l'hémisphère sud de la planète. L'olivine détectée témoigne d'une activité volcanique importante à l'Hespérien à l'échelle de la planète. Ces affleurements riches en olivine sont détectés ponctuellement dans les murs de Valles Marineris, dans des plaines intercratères de l'hémisphère sud, dans le fond de nombreux cratères de l'hémisphère sud ainsi que dans les plus grands cratères de l'hémisphère nord. Ody et al, 2012 suggère une remontée globale de magma par volcanisme fissural (directement depuis le manteau au travers de fractures présentes dans la croûte). La composition tendant vers l'ultramafique diffère des terrains Noachien de l'hémisphère sud mais est similaire à la croûte la plus ancienne/profonde parfois excavée dans des cratères.

Une grande partie des détections d'olivine ne peuvent pas être considérées lorsque l'on pose la question de la corrélation entre détection d'olivine et de serpentine et/ou de carbonates potentiellement formée au Noachien. La présence de serpentine et/ou de carbonates à chaque détection d'olivine ne peut pas se vérifier à cause de l'absence de couverture globale de l'instrument CRISM notamment. Néanmoins, la présence de serpentine et/ou de carbonates doit coïncider avec la détection d'olivine par le critère OSP1 pour vérifier les résultats de notre chapitre 4.

La Figure 154 permet de visualiser dans une gamme de couleurs (entre bleu clair et bleu foncé) les zones enrichies en olivine (le bleu foncé correspond à une zone très riche en olivine) en omettant les zones trop poussiéreuses (en rouge) et les régions non Noachiennes d'après Tanaka et al, 2014 (en noir).

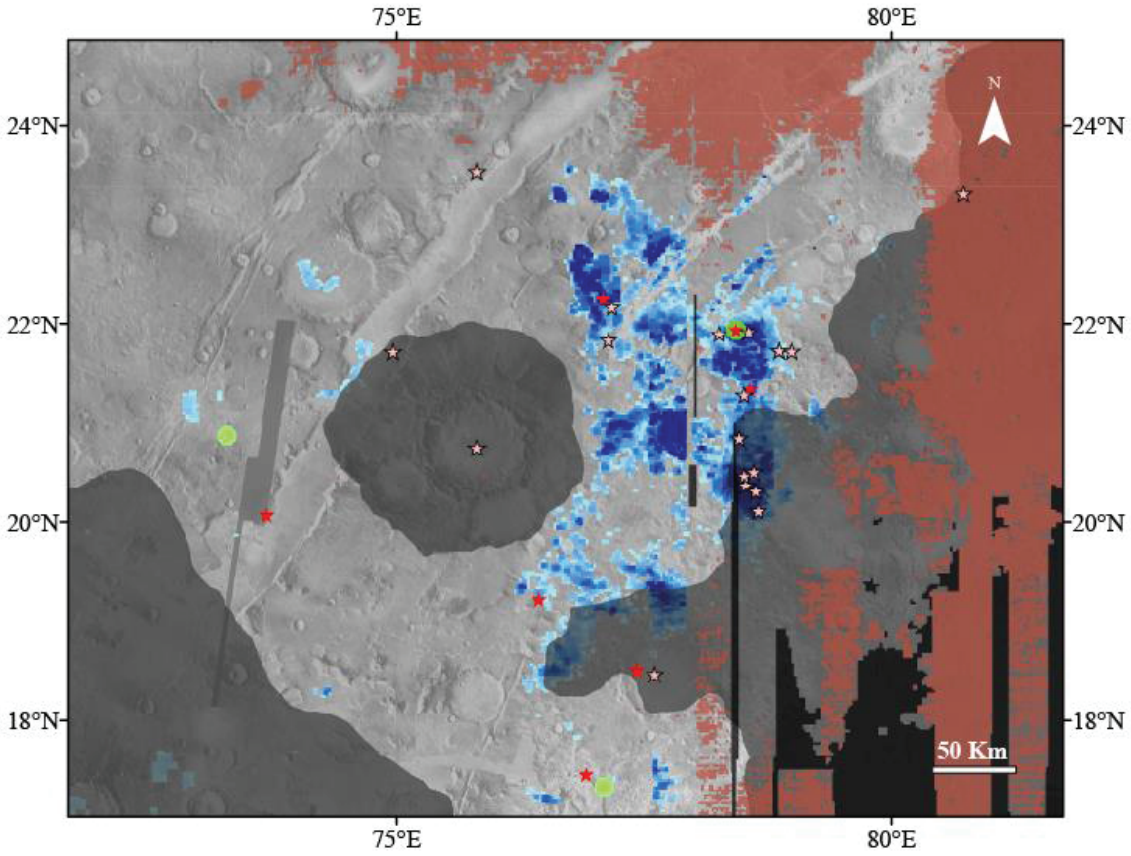


Figure 155 : Agrandissement sur Nili Fossae. En rouge les terrains poussiéreux (d'après Ody et al, 2012). En gris foncé les terrains plus jeunes que le Noachien (d'après Tanaka et al, 2014). En bleu : détection d'olivine (OSP1, Ody et al, 2012). Les détections de carbonates (étoile rouge), de possibles carbonates (étoile rouge clair) et de serpentine (symbole vert) de notre carte globale sont ajoutées.

En détail, la Figure 155 montre les localisations des images CRISM avec des détections de serpentine et de possible serpentine en vert ainsi que les détections de carbonates et de possible carbonates avec les étoiles rouges sur la région de Nili Fossae. Y est ajouté la carte du critère OSP1. Une grande partie des détections de serpentine et de carbonates coïncident avec la détection d'olivine bien que ce ne soit systématique.

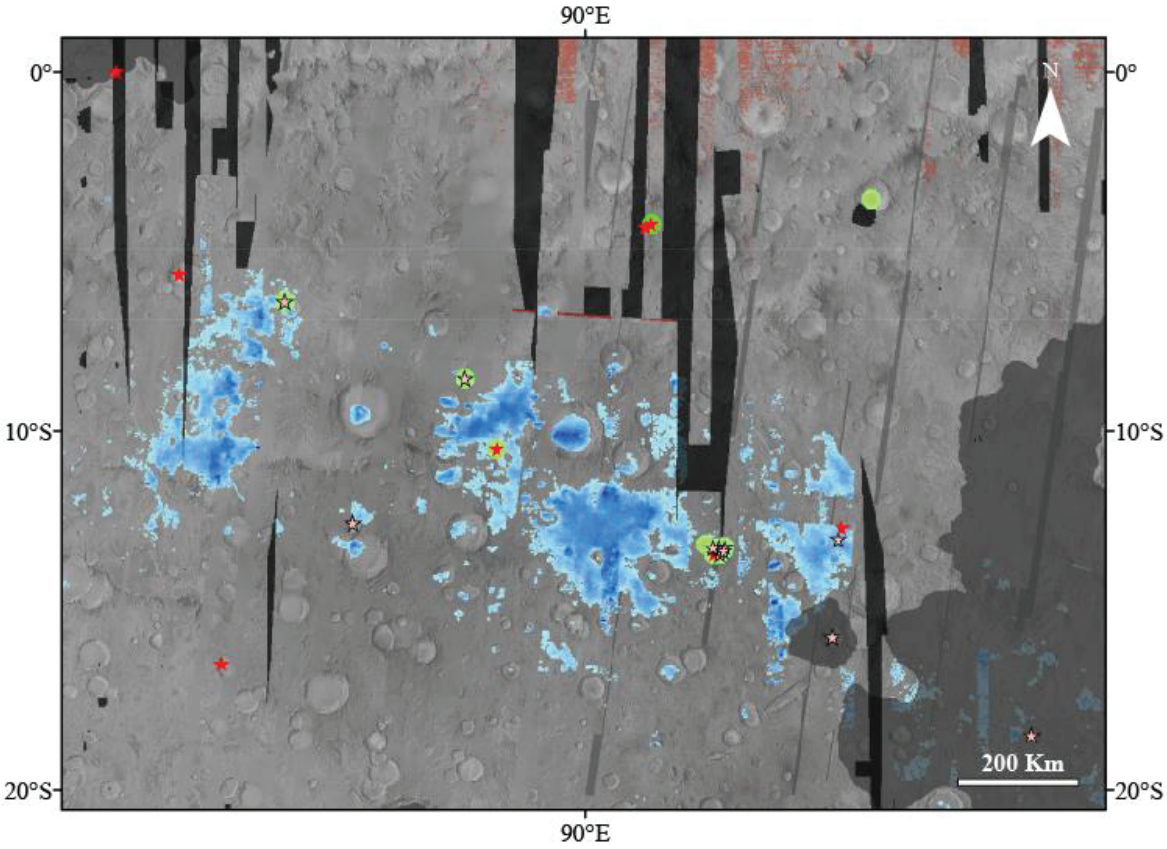


Figure 156 : Agrandissement sur Tyrrhena Terra. En rouge les terrains poussiéreux (d'après Ody et al, 2012). En gris les terrains plus jeunes que le Noachien (d'après Tanaka et al, 2014). En bleu : détection d'olivine (OSP1, Ody et al, 2012). Les détections de carbonates (étoile rouge), de possibles carbonates (étoile rouge clair) et de serpentine (symbole vert) de notre carte globale sont ajoutées.

Une autre zone est utilisée comme exemple sur la Figure 156. L'olivine est principalement détectée dans le fond des cratères. Les détections de serpentine et de carbonates sont effectuées sur des cratères à la fois sur les structures centrales, les murs et les éjectas. L'olivine remplie généralement le fond des cratères de cette région.

Encore une fois la corrélation, olivine-serpentine/carbonates n'est pas systématique : au moins deux cratères révélant la présence de serpentine ne montre pas de détection d'olivine (à ~5°S).

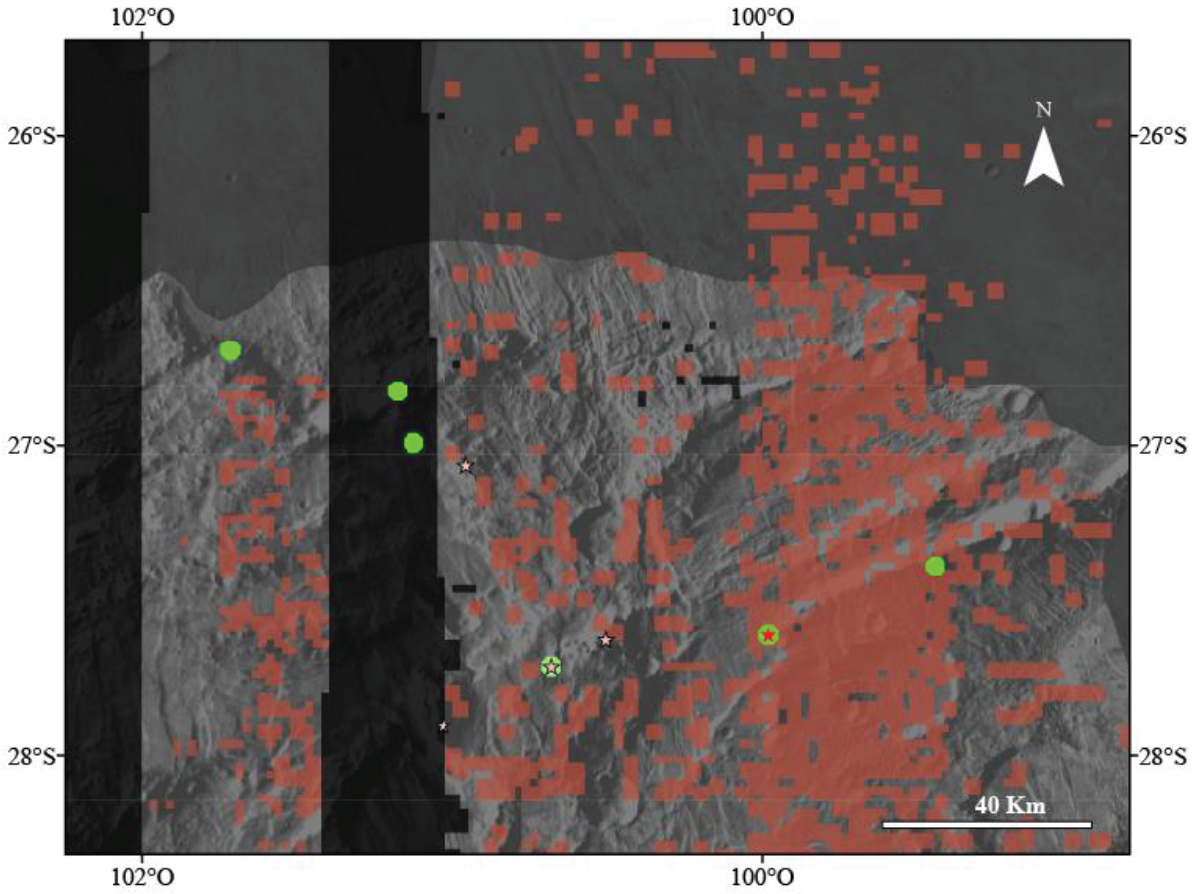


Figure 157 : Agrandissement sur Claritas Rise. En rouge les terrains poussiéreux (d'après Ody et al, 2012). En gris foncé les terrains plus jeunes que le Noachien (d'après Tanaka et al, 2014). En bleu : détection d'olivine (OSP1, Ody et al, 2012). Les détections de carbonates (étoile rouge), de possibles carbonates (étoile rouge clair) et de serpentine (symbole vert) de notre carte globale sont ajoutées.

Une troisième zone comportant d'importante détection de serpentine et de carbonates est étudiée avec la Figure 157. Il s'agit de la région de Claritas Rise. Nos détections concernent une région traversée de failles normale résultant probablement du bombement de Tharsis. L'absence de détection d'olivine selon le critère OSP1 est frappante. Il tend à infirmer la corrélation des entre détections d'olivine et celle de serpentine et de carbonates. On remarque néanmoins que cette zone est très poussiéreuse ce qui pourrait gêner la détection d'olivine via OMEGA dont la résolution spatiale est inférieure à celle de CRISM.

La corrélation entre la détection d'une croûte riche en olivine et les détections de serpentine et de carbonates ne semble donc pas complétement se vérifier avec ces résultats. Cependant, l'hypothèse d'une altération totale de l'olivine présente dans ce protolith pourrait expliquer l'absence de détection d'olivine via le critère OSP1. En outre, la question de la détectabilité, via les données OMEGA, du protolithe se pose. Les affleurements altérés sont en effet de taille proche d'un unique ou quelques pixels OMEGA. Ainsi l'utilisation des données CRISM serait potentiellement peut être plus pertinente pour identifier le protolithe. De plus, OMEGA ne regarde que les premiers microns de la surface. Or, la roche altérée n'affleure que ponctuellement à la surface. Il se pourrait que le protolithe ne soit pas accessible via les données OMEGA du fait de la résolution spatiale de l'instrument et de la profondeur d'échantillonnage de la surface.

Les pyroxènes

L'instrument TES a permis l'établissement de cartes globales de détections de pyroxènes. Comme c'est couramment le cas pour Mars, la distinction est faite entre les pyroxènes pauvres en calcium (LCP : Low Calcium Pyroxene) et riches en calcium (HCP : High Calcium Pyroxene). Les premiers sont plutôt caractéristiques de la croûte la plus ancienne (Noachienne) tandis que les seconds sont plutôt caractéristiques de la croûte plus récente (Mustard et al, 2012).

La comparaison est donc ici effectuée d'abord avec les LCP (Figure 158) puis avec les HCP (Figure 159). La plupart des détections de serpentine et de carbonates correspondent à des régions riches en LCP et en HCP. En particulier les régions de Tyrrhena Terra et de Nili Fossae. Les régions pauvres en LCP ne comportent que peu ou pas de détection tandis que certaines régions très riches en HCP et pauvres en LCP (i.e. Terra Meridiani, Arabia Terra) ne comportent aucune détection de serpentine et/ou de carbonates.

Bien qu'il soit difficile de lier les détections de serpentine et/ou de carbonates avec celle de pyroxène, il semblerait que les LCP soit plus communs que les HCP dans les régions où serpentine et carbonates sont détectés. Si cela était vérifié avec des cartes globales réalisées à une meilleure résolution spatiale, cela confirmerait que la serpentinisation et la carbonatation touchent principalement la croûte la plus ancienne riche en LCP selon Skok et al, 2012.

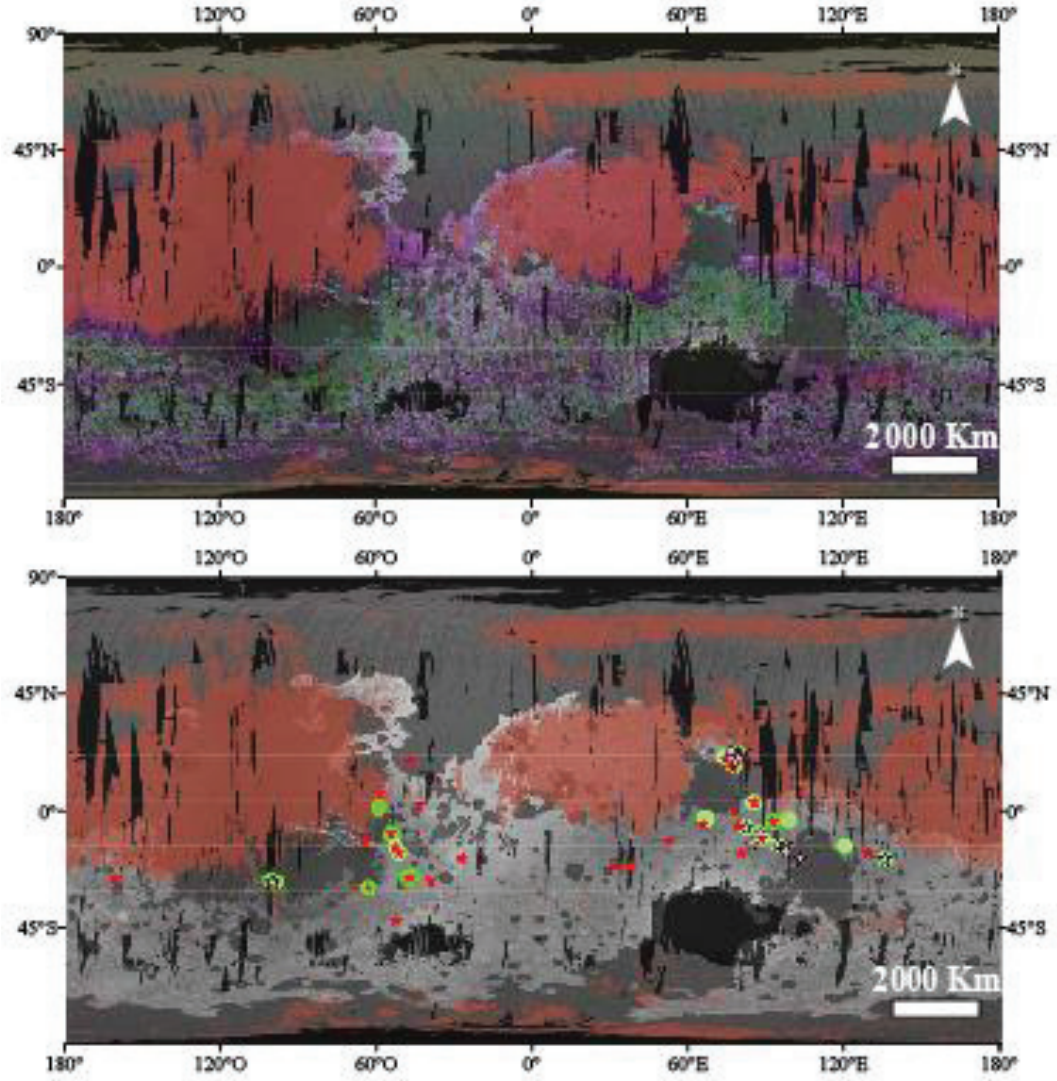


Figure 158 : Haut: Détection TES de pyroxène pauvre en calcium (LCP). L'échelle de couleur va de bleu (faible détection) à vert puis rouge (forte détection). Bas : Les détections de carbonates (étoile rouge), de possibles carbonates (étoile rouge clair) et de serpentine (symbole vert) de notre carte globale sont ajoutées.

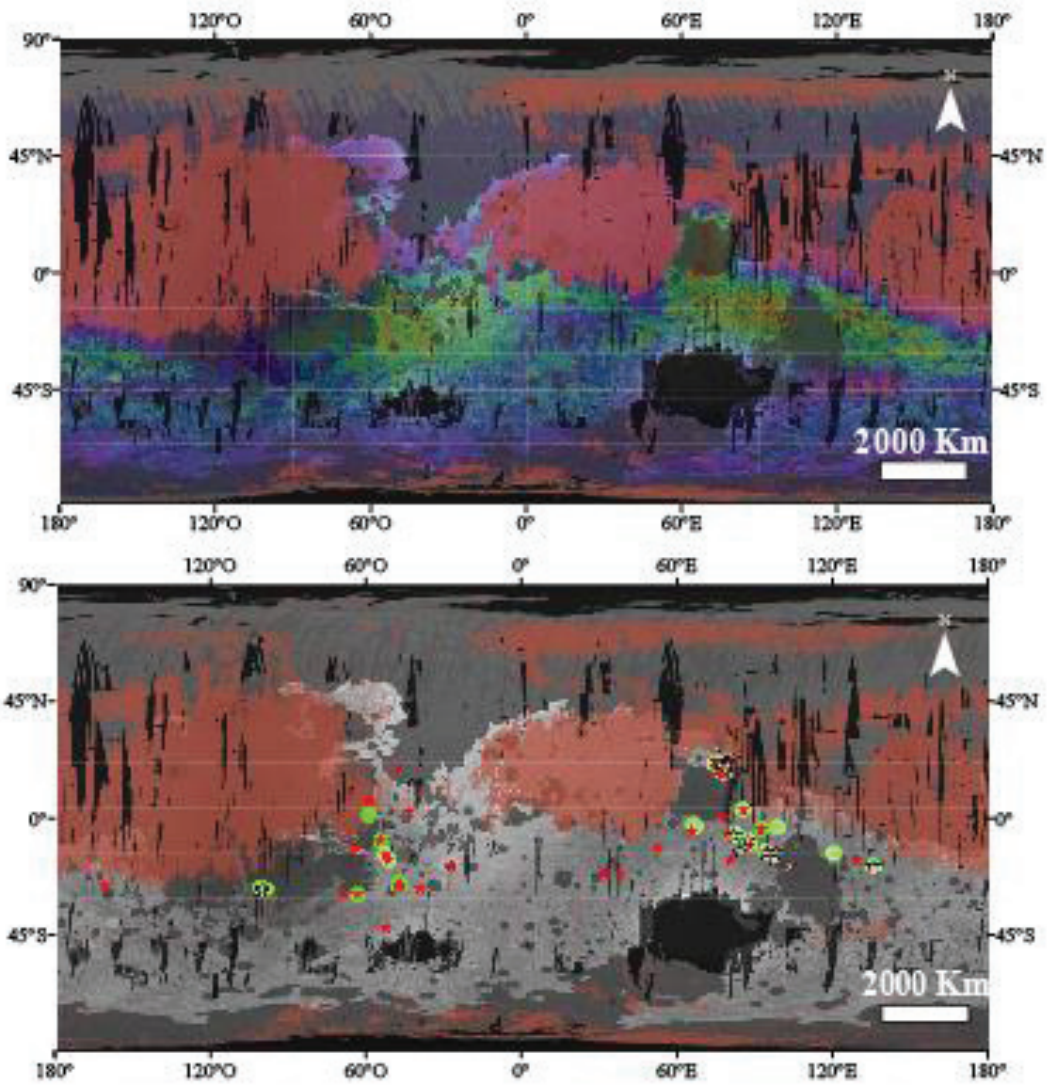


Figure 159 : Haut: Détection TES de pyroxène riche en calcium (HCP). L'échelle de couleur va de bleu (faible détection) à vert puis rouge (forte détection). Bas : Les détections de carbonates (étoile rouge), de possibles carbonates (étoile rouge clair) et de serpentine (symbole vert) de notre carte globale sont ajoutées.

Le plagioclase vue par TES

Le plagioclase et le troisième composant principal de la croûte martienne. Comme nos modélisations du chapitre 4 l'indiquent, la présence importante de plagioclase ne devrait pas gêner la carbonatation mais pourrait gêner la serpentinisation si l'olivine est présente en trop faible proportion.

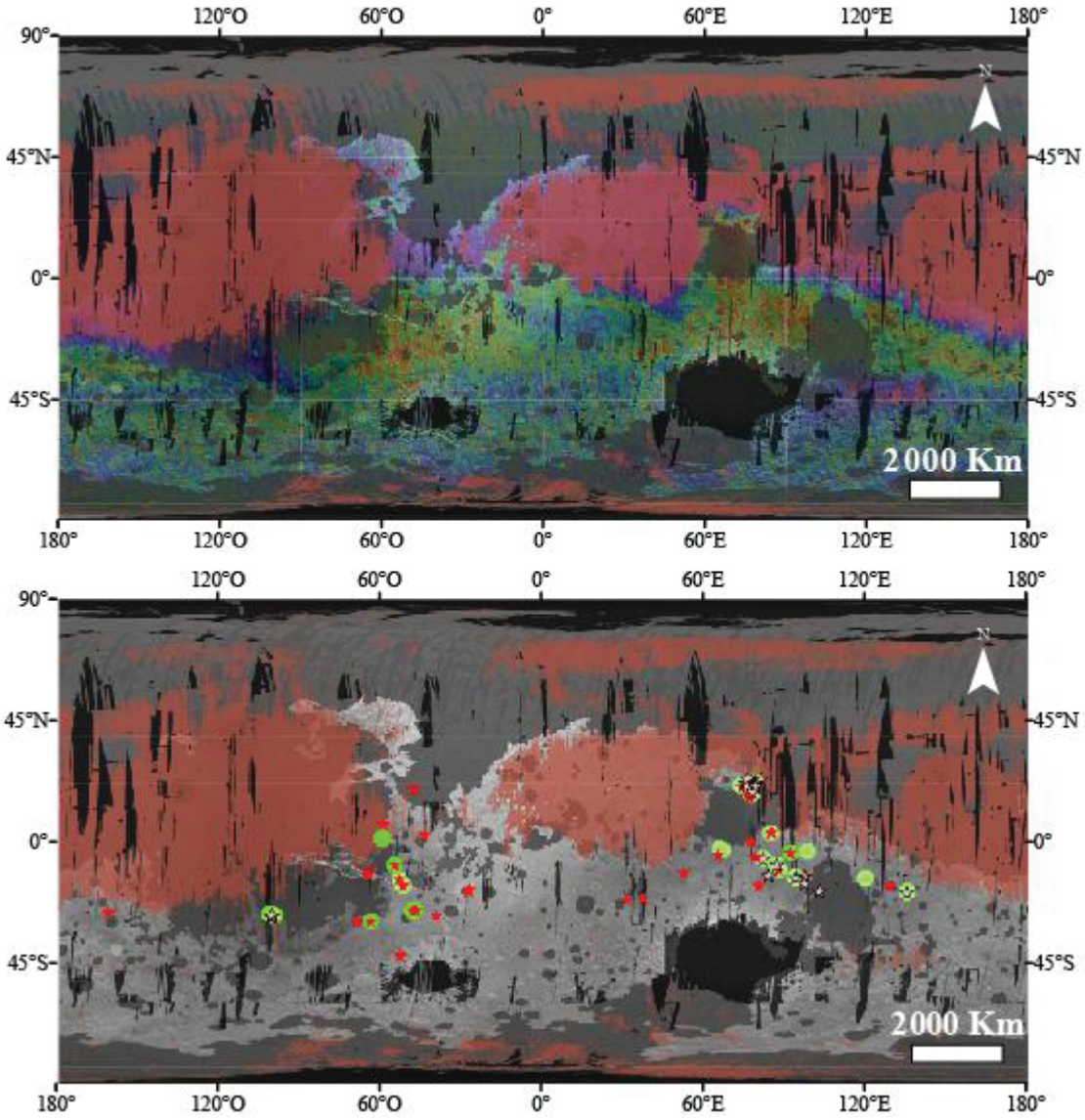


Figure 160 : Haut: Détection TES de plagioclase. L'échelle de couleur va de bleu (faible détection) à vert puis rouge (forte détection). Bas : Les détections de carbonates (étoile rouge), de possibles carbonates (étoile rouge clair) et de serpentine (symbole vert) de notre carte globale sont ajoutées.

La Figure 160 montre que les régions les plus riches en plagioclase (en rouge) coïncident avec les régions où les carbonates et/ou les serpentines sont détectés.

Avant de conclure sur la confrontation entre les détections d'olivine, de pyroxène et de plagioclase et celle de serpentine et de carbonates, il convient de discuter des détections d'olivine, de pyroxène et de plagioclase elles-mêmes. On remarque que les régions qui montrent d'importantes détections de pyroxènes (HCP et LCP) et de plagioclase sont les mêmes. Une explication pourrait être que la poussière gêne leurs détections dans les autres régions (Figure 161). En effet, les fortes détections de pyroxène et de plagioclase effectuées par TES semblent parfaitement corrélées avec le critère de poussière d'Ody et al, 2012.

La corrélation entre les détections de serpentine et de carbonates avec celle de pyroxène et de plagioclase est donc à relativiser. En revanche, la corrélation partielle entre les détections d'olivine et celles de serpentine et/ou de carbonates reste valable.

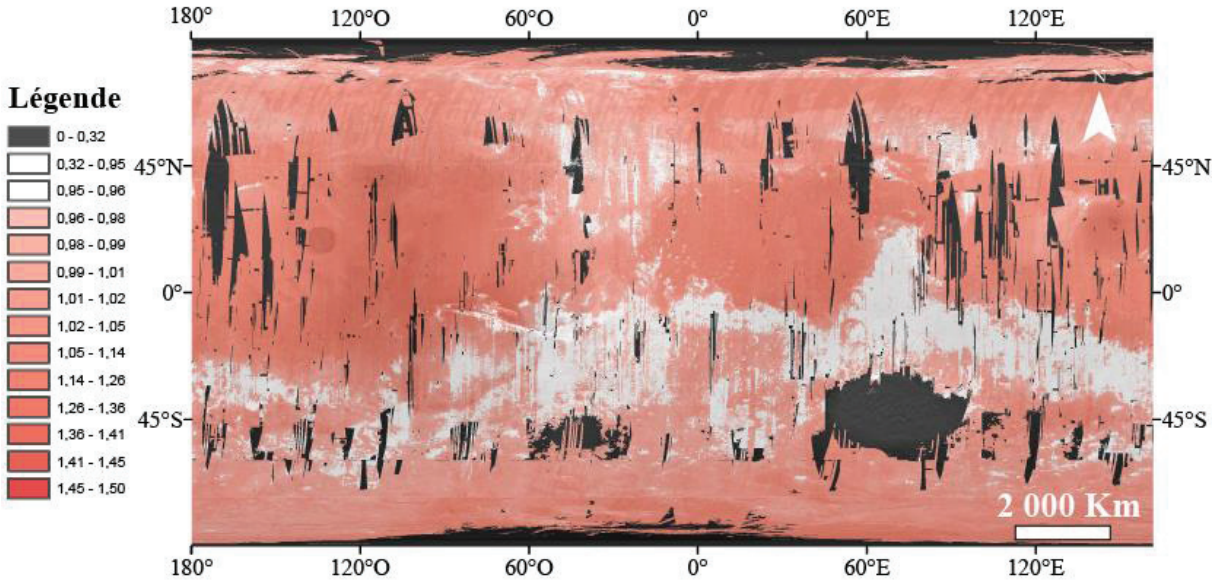


Figure 161 : Critère de poussière d'Ody et al, 2012.

Composition élémentaire martienne

Une autre possibilité pour discuter de nos détections de serpentine et de carbonates est de les comparer aux résultats de GRS (Gamma Ray Spectrometer) concernant les éléments composant la surface/subsurface de la croûte (Figure 162). Les détections de fer, de silicium et d'eau sont donc comparées à nos détections de serpentine et de carbonates. La serpentine étant un silicate ferromagnésien comportement une grande quantité d'eau, les régions comportant des détections de serpentine devraient ressortir comme étant riche en fer, silice et eau via les données GRS.

La Figure 162 montre qu'il n'en est rien pour le fer et la silice. Des régions sans détections de serpentine comportent de plus fortes détections de fer, silice et d'eau. On remarque par contre que certaines zones de détections de serpentine sont en effet corrélées à des zones à priori riches en eau en subsurface (Est de Valles Marineris, Tyrrhena Terra, Nili Fossae), tandis qu'au moins une autre montre le contraire (Claritas Rise).

La non-corrélation avec le fer peut s'expliquer par la grande proportion de fer dans d'autres minéraux que la serpentine notamment les oxydes de fer qui, puisqu'ils contiennent plus de fer, serait plus facilement détectable que la serpentine via ce critère. La non-corrélation avec la silice peut être dû au fait que les minéraux mafiques non-altérés ressortent plus que la serpentine qui contient moins de silice. Par contre, la non-corrélation avec l'eau suppose que des minéraux plus riches en eaux sont présents à la surface/subsurface de Mars. C'est très certainement le cas de la région de Valles Marineris par exemple (riche en sulfates).

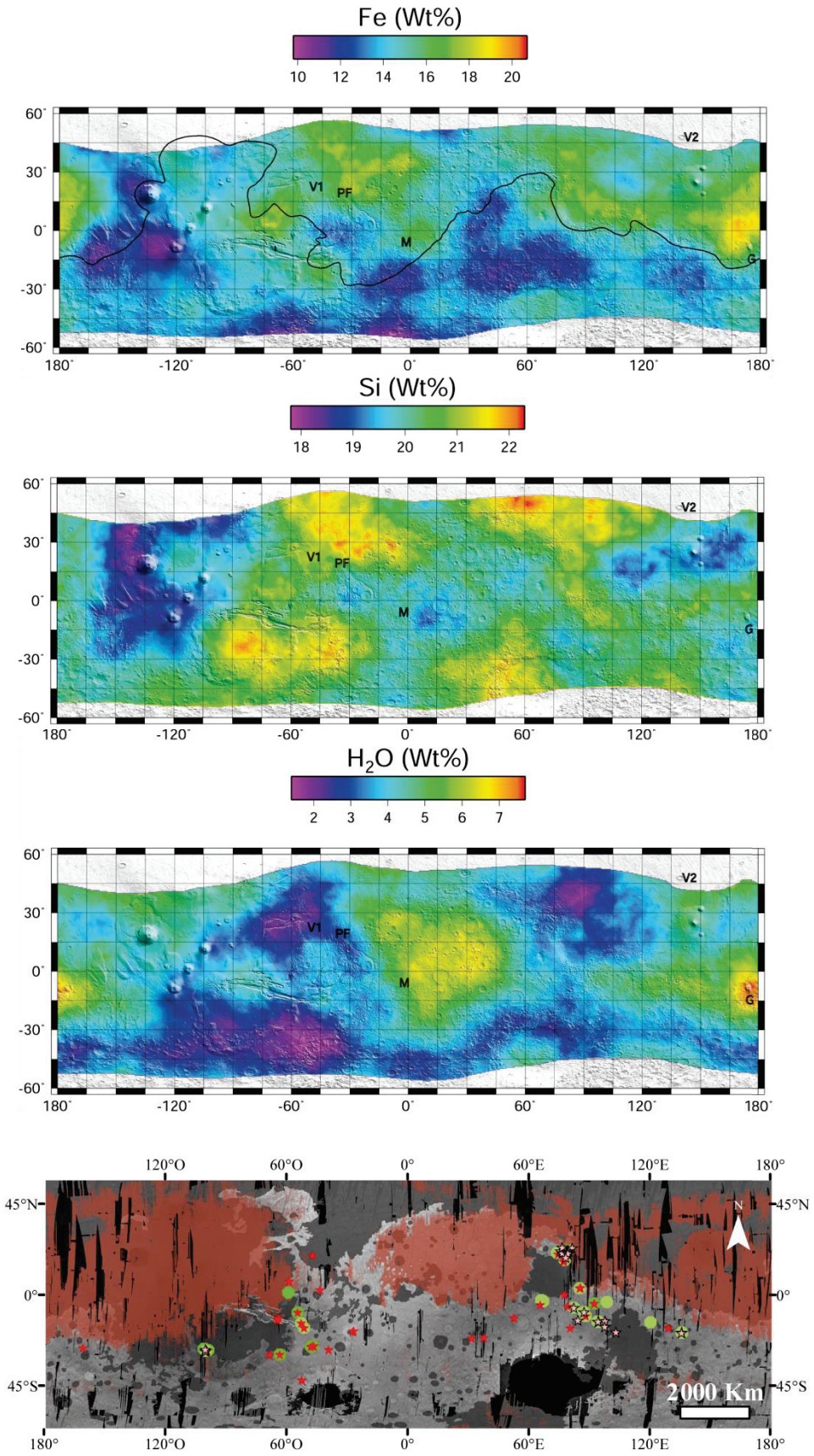


Figure 162 : A, B et C : cartes globale de GRS (Bandfield et al, 2002) pour le fer, la silice et l'eau. D: Les détections de carbonates (étoile rouge), de possibles carbonates (étoile rouge clair) et de serpentine (symbole vert) de notre carte globale sont ajoutées.

Vérifier la corrélation entre les détections de serpentine et/ou de carbonates avec les détections de minéraux mafiques ou des éléments constituant la croûte est donc assez délicat. Cela ne permet pas à priori de mieux contraindre les processus de serpentinisation et de carbonatation et leurs contextes géologiques.

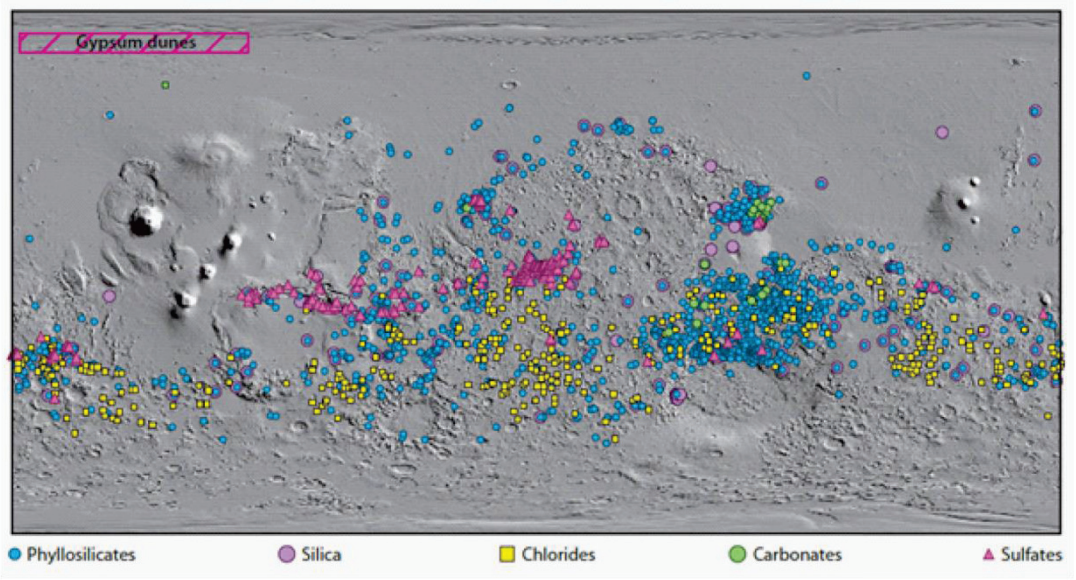
La confrontation de la détection d'eau en subsurface et des détections de serpentine ne permet pas non plus de conclure que cette eau est stockée dans la croûte serpentinisée. Cependant cela ne permet pas non plus de contredire l'hypothèse selon laquelle la serpentine a stocké une grande quantité d'eau puisque la subsurface riche en eau n'est pas toujours accessible pour une étude par spectro-imagerie.

1.1.2. Lien entre nos détections et les autres minéraux d'altérations ?

Après avoir confronté nos détections avec celles des minéraux mafiques et celles des éléments constituant la subsurface de la croûte, nous nous intéressons aux minéraux hydratés détectés lors de précédentes études. L'hypothèse que nous posons est que si nos détections de serpentine et de carbonates coïncident avec des détections d'un autre type de minéral hydraté, l'environnement décrit par via cet(ces) autre(s) minéral(aux) hydraté(s) doit correspondre à l'environnement permettant la serpentinisation et la carbonatation.

Comme déjà expliqué au chapitre 1, il est possible de les classer en au moins 3 groupes : les chlorides, plutôt représentatifs de la fin de l'Amazonien et coïncident à des environnements évaporitiques ; les sulfates plutôt représentatifs de l'Hespérien et les phyllosilicates/carbonates représentatifs du Noachien. Dans le dernier groupe on peut également différencier les phyllosilicates alumineux recouvrant les phyllosilicates ferromagnésiens ; les phyllosilicates ferromagnésiens seul et ceux associés à des carbonates.

Les Figures 163 et 164 permettent de visualiser ces détections de minéraux hydratés et d'y confronter nos détections de serpentine et de carbonates. La Figure 163 permet de confirmer que nos détections se corrèlent plutôt avec les phyllosilicates ferromagnésiens associés à des carbonates. Néanmoins certaines zones où les phyllosilicates ferromagnésiens étaient détectés seuls apparaissent maintenant être des zones où phyllosilicates ferromagnésiens sont associés à des carbonates. Ces cartes confirment que nos détections sont décorrélées des détections de chlorides et de sulfates qui ne concernent pas les mêmes environnements.



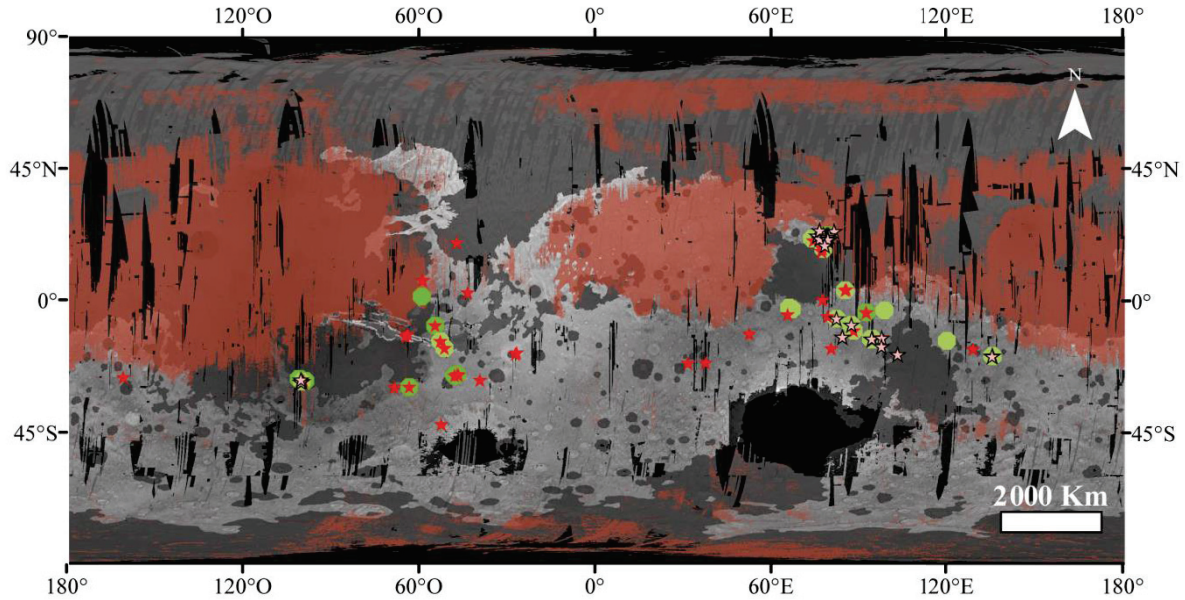


Figure 163 : Haut: Détection des minéraux hydratés (Ehlmann et al, 2014). Bas : Les détections de carbonates (étoile rouge), de possibles carbonates (étoile rouge clair) et de serpentine (symbole vert) de notre carte globale sont ajoutées.

La Figure 164 concerne également les détections des stratigraphies phyllosilicates alumineux sur phyllosilicates ferromagnésiens. Pour Nili Fossae, Her Desher Vallis et Lybia Montes ces profils d'altération correspondent à des détections de serpentine et de carbonates. Pour tous ces cas, l'hypothèse retenue est que l'épisode d'altération formant les phyllosilicates alumineux à partir des phyllosilicates ferromagnésiens est asynchrone et postérieur à la formation de serpentine et de carbonates (Ehlmann et al, 2014, Carter et al, 2014, Le Deit et al, 2012 ; Bishop et al, 2012).

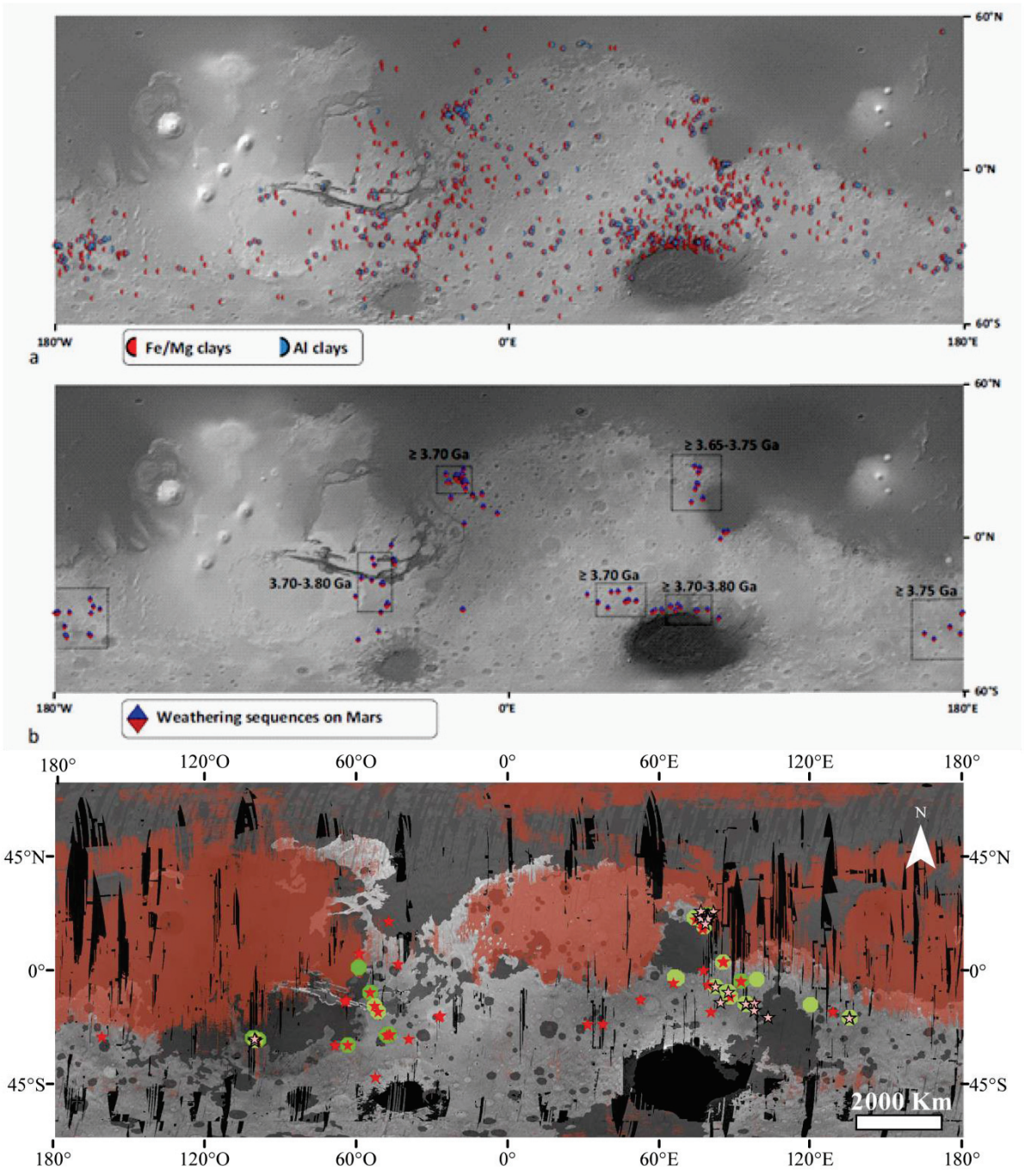


Figure 164 : A et B: Détection de phyllosilicates ferromagnésien et alumineux (Carter et al, 2014). Bas : Les détections de carbonates (étoile rouge), de possibles carbonates (étoile rouge clair) et de serpentine (symbole vert) de notre carte globale sont ajoutées.

La confrontation de nos détections avec les précédentes détections de minéraux hydratés tend à confirmer que la serpentinisation et la carbonatation sont restreints au Noachien uniquement. Cependant, certains sites de serpentinisation et de carbonatation témoignent d'une histoire aqueuse postérieure à la serpentinisation et la carbonatation.

En outre, le stockage d'eau dans la croûte par serpentinisation ne peut pas être confirmé tant qu'une partie de la croûte reste inaccessible à l'étude par des orbiteurs ou des rovers. Le biais induit par la présence de poussière est confirmé.

1.1.3. Lien entre nos détections et différents contextes géologiques ?

Après avoir discuté du contexte minéralogique de nos détections, nous proposons de discuter du contexte géologique de nos détections pour vérifier nos hypothèses sur l'environnement et l'époque de serpentinisation et de carbonatation de la croûte (e.g. un environnement Noachien aqueux). La serpentinisation et la carbonatation étant supposés marqueur d'hydrothermalisme par nos résultats du chapitre 4, il reste à vérifier l'hypothèse du volcanisme comme sources de chaleur permettant ces processus.

Lien entre nos détections et le volcanisme ?

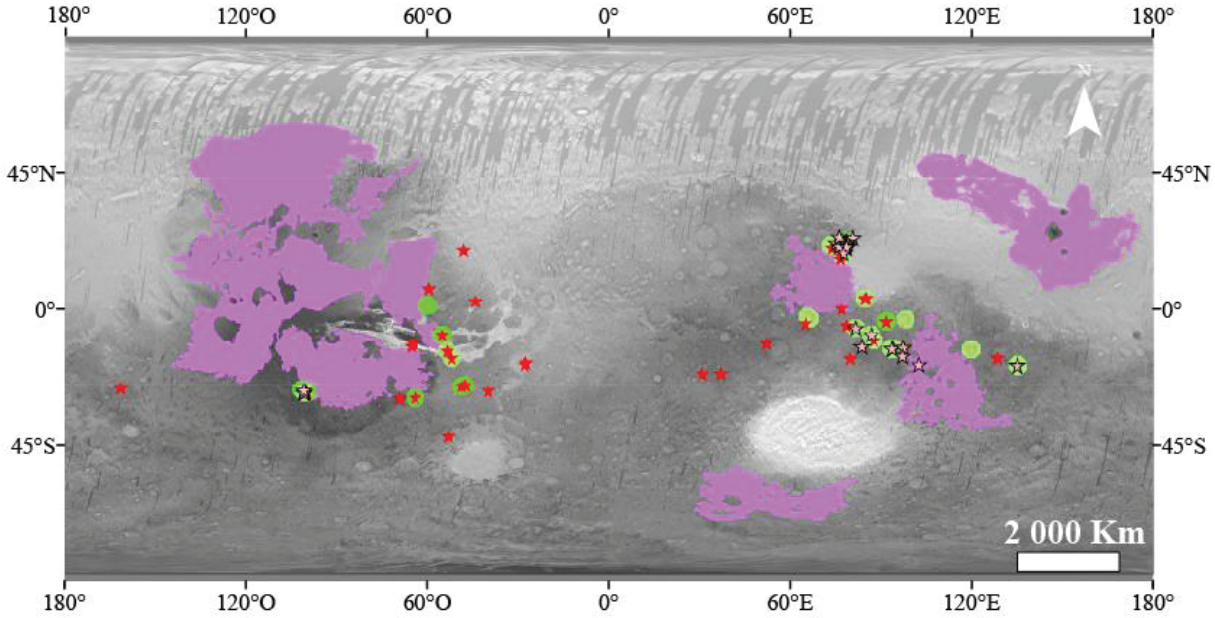


Figure 165 : Carte globale avec fonds THEMIS et MOLA superposés. Les régions volcaniques sont en violet (Tanaka et al, 2014). Les détections de carbonates (étoile rouge), de possibles carbonates (étoile rouge clair) et de serpentine (symbole vert) de notre carte globale sont ajoutées.

La Figure 165 confronte nos détections à la cartographie des régions volcaniques de l'Hespérien (Tharsis, Syrtis, Elysium, Alba, Tyrrhena et Malea). Certaines de nos détections se situent bel et bien à proximité de ces zones volcaniques. Les correspondances entre Tyrrhena Terra et Tyrrhena Planum ; la bordure de Tharsis et Tharsis ; Nili Fossae et Syrtis Major sont en effet flagrantes.

La correspondance partielle entre nos détections de serpentine et de carbonates avec certaines régions volcaniques Hespérienne ne peut cependant pas être perçue comme une corrélation des événements (volcanisme Hespérien & hydrothermalisme). En effet, plusieurs détections de serpentine et de carbonates ne coïncident pas avec des régions volcaniques, notamment celles d'Her Desher Vallis. Certaines détections sur des cratères dans Tyrrhena Terra sont également éloignées des régions volcaniques de Tyrrhena Planum et de Syrtis Major. Cependant, cette région a subit un événement volcanique majeur ayant rempli une partie des cratères de cette région à l'Hespérien (Ody et al, 2012).

Nous proposons que les régions comportant des détections de serpentine et de carbonates à l'heure actuelles ont pu être active volcaniquement au Noachien mais que les traces d'activités ne sont plus aussi évidente que celle de l'Hespérien. Celle-ci serait cachée soit par l'activité ayant perdurée à l'Hespérien soit à cause d'un important resurfaçage notamment par cratérisation.

L'hypothèse d'une altération synchrone au volcanisme de l'Hespérien poserait plusieurs problèmes. En premier lieu, la non-détection d'une altération de la croûte Hespérienne en contact avec les affleurements Noachien altérés. Néanmoins, il est possible que la différence de composition ou la différence de porosité (plus faible pour la croûte Hespérienne) explique une prépondérance pour la croûte Noachienne à être altérée. Cela pourrait également expliquer une altération différente de la croûte Hespérienne (altération caractéristique d'un plus faible rapport eau/roche dû à une plus faible porosité par exemple). Cependant, aucune altération n'est détectée sur la croûte Hespérienne. Cette altération pourrait également être trop faible pour être détectée. Cependant la carbonatation de la croûte Hespérienne impliquerait une présence importante de dioxyde de carbone ce qui est en contradiction avec notre connaissance de la planète (i.e. Ehlmann et al, 2014 ; Niles et al, 2013).

Lien entre nos détections et l'activité tectonique ?

Hormis la présence d'eau et de source de chaleur, le chapitre 4 nous apprend qu'un autre paramètre est essentiel pour permettre, ou tout du moins faciliter, la serpentinisation et la carbonatation. Il s'agit de la circulation du fluide importante (pour avoir un rapport eau/roche élevé) qui pourrait être facilitée par la présence importante de failles. Les zones de serpentinisation et de carbonatation seraient alors corrélées avec la présence importante de failles.

La Figure 166 confronte une cartographie des failles (Knapmeyer et al, 2006) avec nos détections. Toutes nos détections correspondent à des zones où des failles sont abondement présentes (notamment la bordure de Tharsis, Nili Fossae et Tyrrhena Terra).

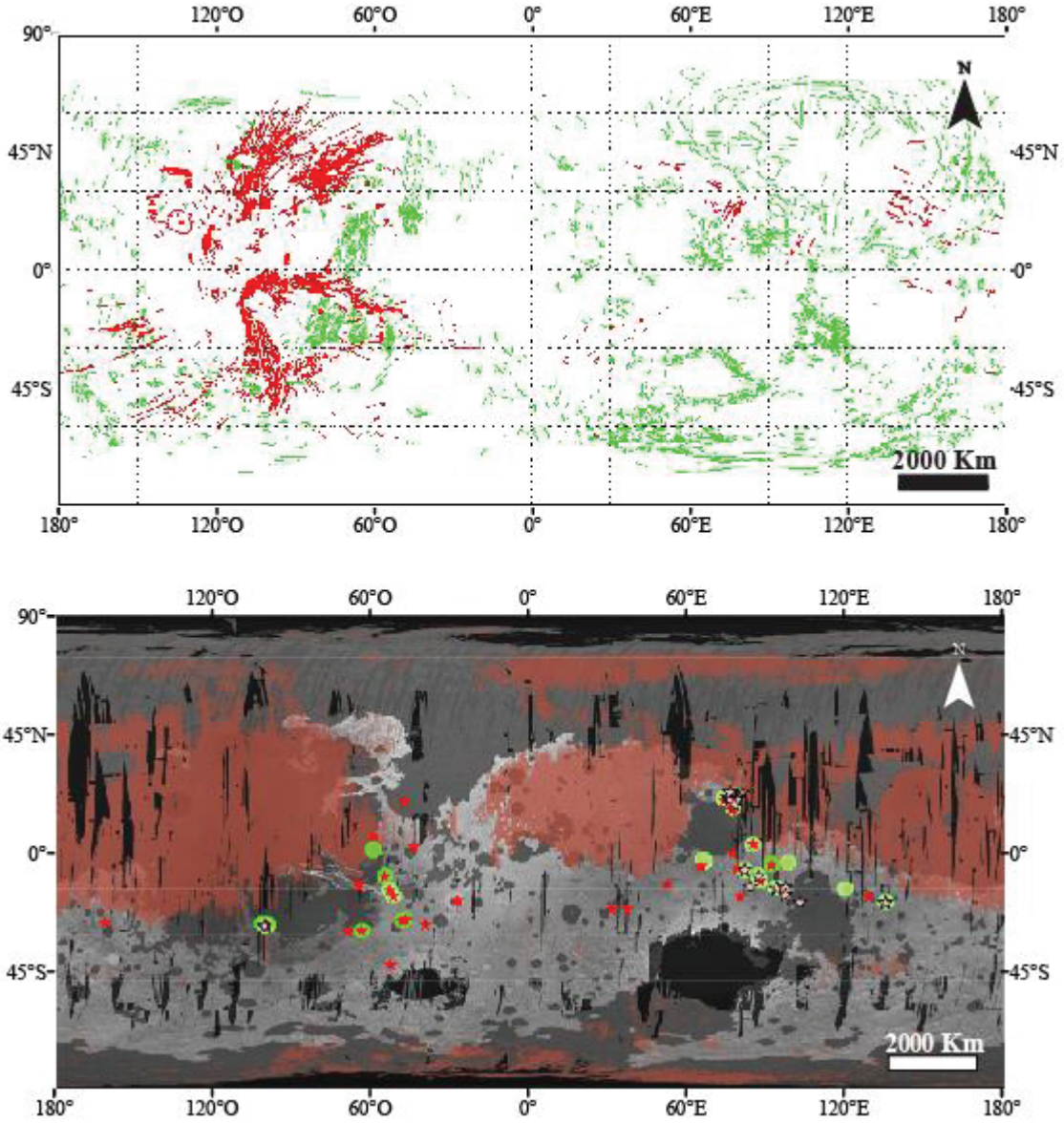


Figure 166 : Haut: les structures d'extensions sont en rouge et les structures de compression sont en vert (Knapmeyer et al, 2006). Bas : Les détections de carbonates (étoile rouge), de possibles carbonates (étoile rouge clair) et de serpentine (symbole vert) de notre carte globale sont ajoutées.

Notre hypothèse concernant le rapport eau/roche élevé à cause de la circulation de fluide importante facilité par les failles semblerait donc se vérifier.

D'après l'étude du contexte géologique de nos détections, l'environnement concernant la serpentinisation et la carbonatation de la croûte pourrait être une région avec un volcanisme important et devrait être une région témoignant d'une activité tectonique notable matérialisé par des failles.

1.1.4. Lien entre nos détections et les âges des surfaces ?

Nous proposons maintenant d'explorer l'âge des régions comportant des affleurements riches en serpentine et en carbonates. Les résultats sont présentés sur la Figure 167 en cartographie et en histogramme sur la Figure 168. Les surfaces du Noachien Ancien et du Noachien Moyen sont les plus impactés par la serpentinisation et la carbonatation.

Cependant, ce résultat est à relativiser. En effet, il n'est pas tenu compte de la proportion relative de terrain pour chaque période ni de la position de ces terrains. Si l'on tenait compte du fait que le Noachien Récent ne représente qu'une faible portion de la surface, alors il serait le plus impacté par la serpentinisation et la carbonatation. Néanmoins, si l'on tenait compte également de la couverture de poussière ou de la latitude (couverture par de la glace) la proportion de terrain du Noachien Ancien diminuerait fortement. Il faudrait également tenir compte de la faible couverture d'image CRISM pour certains terrains.

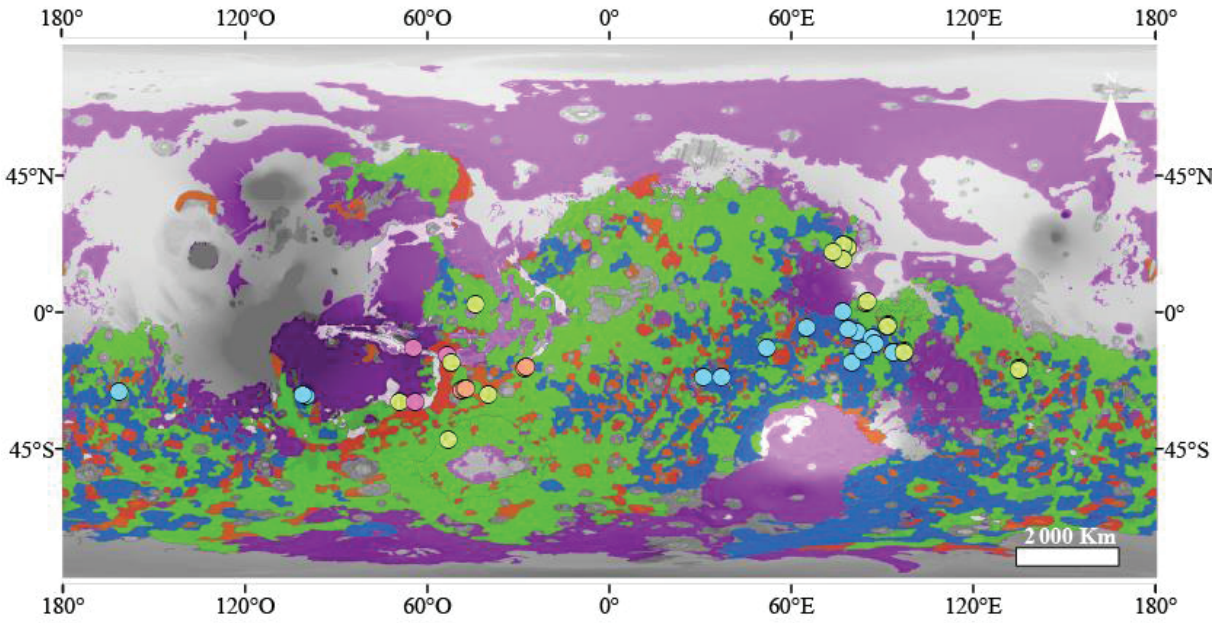


Figure 167 : Les terrains Amazoniens sont laissés en transparent ; les terrains Hespériens sont en violet ; les terrains du Noachien Récent sont en orange ; les terrains du Noachien Moyen sont en vert ; les terrains du Noachien Ancien sont en bleu ; les détections sur des terrains Noachien Récent sont en orange ; les détections sur des terrains Noachien Moyen sont en vert.; les détections sur des terrains Noachien Ancien sont en bleu.

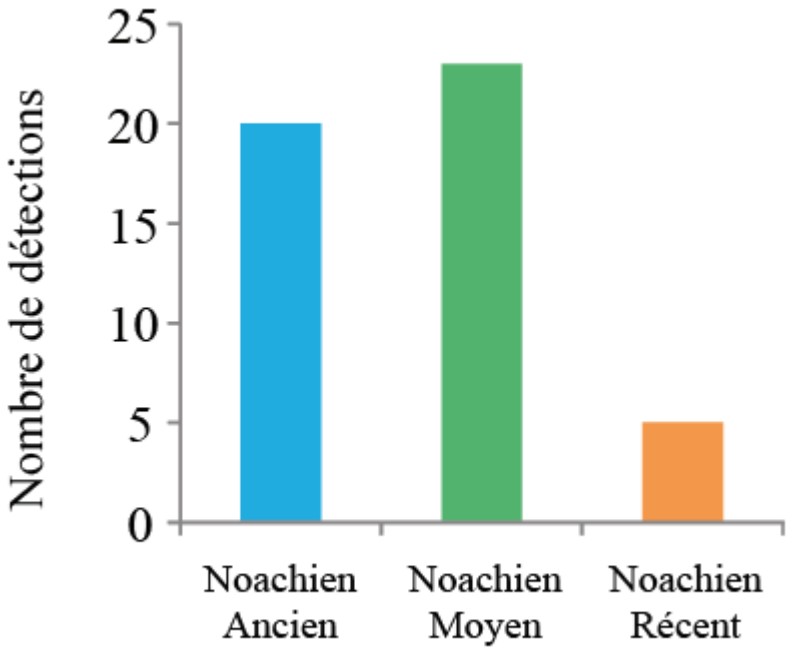


Figure 168 : Nombre de détections de serpentine et/ou carbonates en fonction de l'âge de la surface

Il reste donc difficile d'interpréter ces résultats avec tous ces biais. Mais ils confirment bien que les terrains concernés sont pratiquement tous Noachien d'après la carte établit par Tanaka et al, 2014.

1.1.5. Lien entre nos détections et le magnétisme crustal ?

Parmi les grandes questions qui se posent encore sur l'histoire primitive de Mars, la magnétisation de la croûte est une des plus débattu. Deux propositions principales existent. L'une d'elle considère un magnétisme qui durent jusqu'à la fin du Noachien et dont la cessation d'activité coïncide parfaitement avec la période de transition Hespérien-Noachien (Milbury et al, 2011). L'autre considère que l'activité du champ magnétique Martien est restreinte au Pre-Noachien et s'arrête pendant la transition vers le Noachien (Lillis et al, 2008).

La serpentinisation est supposée jouer un rôle important dans la magnétisation de la croûte. En effet, la serpentinisation s'accompagne généralement de la formation d'oxyde de fer (magnétite). Or, la présence important de magnétite permettrait d'expliquer la forte magnétisation de la croûte martienne.

La carte issue de Acuña et al, 2005 est superposée à nos détections sur la Figure 169. Chacune de nos détections correspond à une zone où le magnétisme mesuré est important.

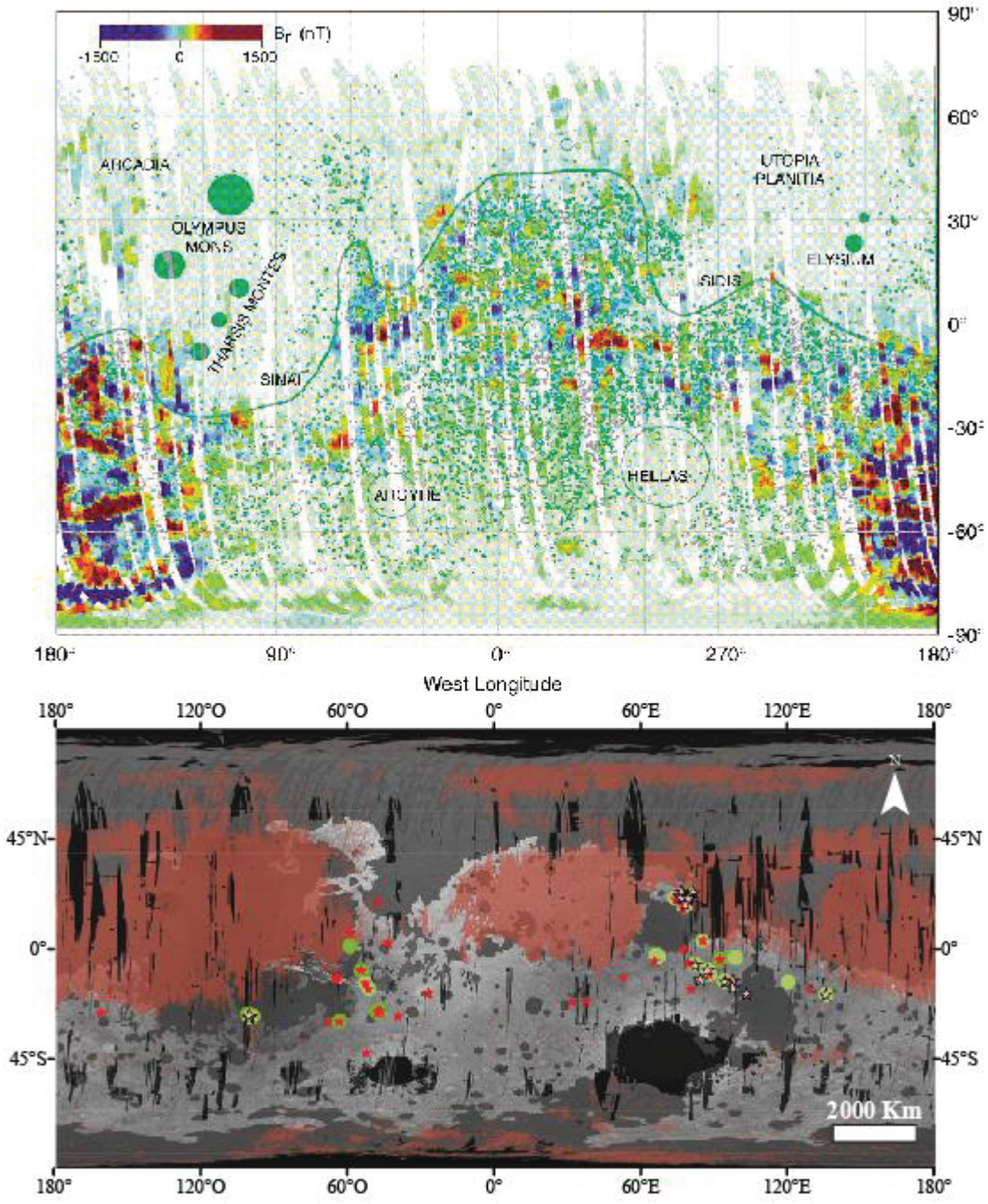


Figure 169 : Haut : Carte globale de magnétisme (Acuña et al, 2002). Bas : Les détections de carbonates (étoile rouge), de possibles carbonates (étoile rouge clair) et de serpentine (symbole vert) de notre carte globale sont ajoutées.

Cela tend à confirmer qu'une partie de la magnétisation de la croûte est bien dû à la serpentinisation de la croûte. L'hypothèse d'une coïncidence reste à envisager.

Ce résultat est à relativiser. La quantité de magnétite, responsable de la magnétisation associée à la serpentinisation, est très faible dans toutes nos prédictions de serpentinisation. En effet, la magnétite n'est ni prédite dans nos modèles ni observée dans la nature pour des cas de serpentinisation à basse température comme dans nos modèles. La question de la magnétisation de la croûte favorisée par la serpentinisation de la croûte ne peut donc pas être résolue au vue de nos résultats.

Néanmoins, la formation de magnétite est prédite à haute température (T~>170°C). Il est possible qu'une partie de la roche ne soit pas à l'équilibre lors de la baisse de température du système durant l'altération. De la magnétite rémanente, témoin des plus hautes températures du système pourrait être encore présente et expliquer cette magnétisation.

1.1.6. Lien entre nos détections et l'épaisseur crustal ?

Une autre question majeure dans la compréhension de l'évolution de la planète concerne la dichotomie Nord-Sud et en particulier le paradoxe d'une croûte épaisse mais peu dense dans l'hémisphère sud. Quesnel et al, 2009 propose que la serpentinisation pourrait être responsable de ce paradoxe. La Figure 170 qui compare l'épaisseur crustale, l'anomalie de gravité et nos détections de serpentine et de carbonates ne permet pas d'affirmer clairement que cette hypothèse est juste. Néanmoins, nos détections sont bien situées sur l'hémisphère concerné par ce paradoxe. De plus elles correspondent à des zones dont la densité paraît faible au vue de la forte épaisseur de croûte.

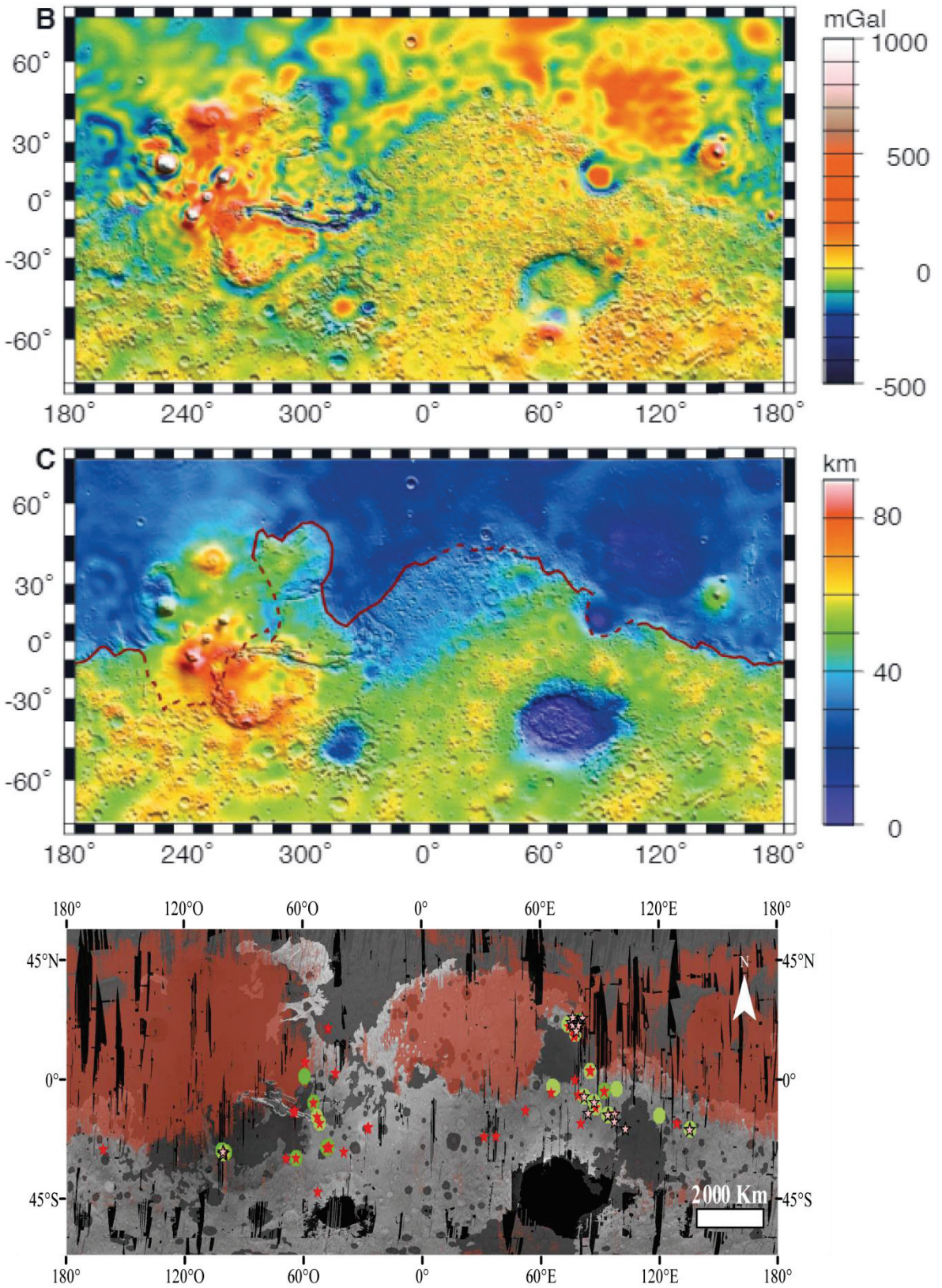


Figure 170 : A : Structure crustale via l'anomalie de gravité à l'air libre en mGal B : L'épaisseur de la croûte en kilomètre déduite de A. (A et B sont issus de Zuber et al, 2000): C : Les détections de carbonates (étoile rouge), de possibles carbonates (étoile rouge clair) et de serpentine (symbole vert) de notre carte globale sont ajoutées.

La totalité de la croûte potentiellement serpentinisée n'étant pas totalement accessible, il reste délicat de conclure sur cette hypothèse et impossible de résoudre ce paradoxe. Cependant, l'hypothèse reste valable.

1.2. Discussion générale

D'importantes questions restent donc en suspens : la question du protolith manque de données sur la composition de la croûte débarrassées d'un grand nombre de biais observationnels. La question du contexte géologique souffre d'un resurfaçage trop important depuis la période de serpentinisation et de carbonatation pour être résolue.

Néanmoins, les comparaisons entre nos détections et les cartes globales permettent de considérer que la serpentinisation et la carbonatation sont vraisemblablement des processus Noachien ayant affectés des régions actives tectoniquement et possiblement active volcaniquement.

2. Implications de la serpentinisation et carbonatation pour l'histoire de Mars

2.1. Stockage d'eau

En plus de la magnétisation de la croûte, au moins un autre processus peut être associé à la serpentinisation importante de la croûte martienne. En effet, la serpentine, comme les autres argiles, est capable d'emmagasiner une importante quantité d'eau. La serpentine est l'un des minéraux argileux le plus efficace en terme de stockage d'eau dans sa structure, une eau qui peut représenter jusqu'à 14% du poids du minéral ce qui en fait un des minéraux hydratés le plus riche en eau. Une serpentinisation importante de la croûte pourrait donc entraîner un stockage d'une quantité importante d'eau dans la croûte, qui, en l'absence de phénomène tel que la tectonique des plaques pour recycler la croûte, resterait stockée dans la croûte. Ce processus a ainsi logiquement déjà été proposé pour expliquer la diminution de la quantité d'eau liquide disponible dans l'histoire martienne.

2.1.1. Bilan de la quantité d'eau dans l'histoire martienne (Figure 171):

Aujourd'hui, la quantité d'eau présente sur Mars est équivalente à une couche d'eau recouvrant la totalité de la surface de la planète sur environ ~30 mètres d'épaisseur. On parle alors d'une équivalence d'une couche d'eau globale de ~30 mètres (*Global Equivalent Layer : GEL*, Kurokawa et al, 2014 et ses références). Cette estimation concerne l'eau disponible sous forme de glace en subsurface et aux pôles de la planète. On estime que durant l'Amazonien, un équivalent de ~3 mètres a été dégazé par activité volcanique et ~30 mètres perdues par érosion de l'atmosphère. La GEL à l'Hespérien est donc à environ ~57 mètres. Durant l'Hespérien, ~5 mètres sont dégazés par activité volcanique pour ~7 mètres perdues par érosion de l'atmosphère (Kurokawa et al, 2014 et ses références). On estime que la formation des chenaux d'écoulements nécessite l'ajout de ~40 mètres GEL, ce qui monte à ~100 mètres le GEL au Noachien. Cependant la morphologie des terrains Noachien amènent à une

estimation du GEL du Noachian entre ~100 et ~1000 mètres (Kurokawa et al, 2014 et ses références). Il y a donc une partie importante de l'eau dont le devenir n'est pas contraint. L'hydratation de la croûte et sa serpentinisation en particulier pourrait donc expliquer ce manque d'eau dans notre bilan.

La suite de la section se consacre donc à l'estimation du stockage d'eau possible via la serpentinisation de la croûte martienne.

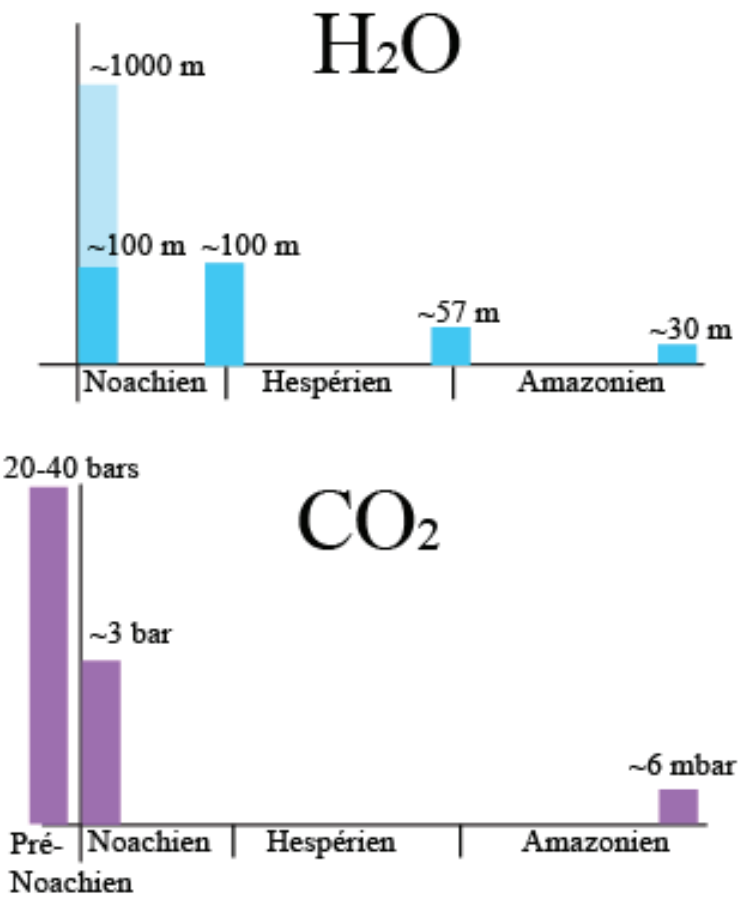


Figure 171 : Estimation de l'évolution de la quantité d'eau et de dioxyde de carbone sur Mars (Kurokawa et al, 2014 et Lammar et al, 2013)

2.1.2. Estimation de la quantité d'eau stockée :

D'après nos résultats du chapitre 3 concernant les cratères d'impact excavant la croûte profonde/ancienne jusqu'à 7 kilomètres de la croûte peuvent être concernés par l'hydrothermalisme qui nous intéresse (profondeur maximale excavée de croûte serpentinisée). Nous considérons qu'au maximum 100% de ces 7 kilomètres de croûte ont été altérés. Pour considérer un minimum nous avons procédé comme suit (Figure 172) : (1) mesure de la surface altérée sur un certain nombre d'image CRISM. La surface considérée comme altéré est celle mise en valeur par une combinaison de critères d'hydratation (BD231 et BD1900) sur l'image CRISM.(2) Calcul du pourcentage que représente cette surface en

fonction de la surface totale de l'images CRISM concernée. (3) Établissement d'un histogramme avec un pas de 9% représentant les différents pourcentages obtenus. (4) Détermination d'une distribution sous forme de gaussienne qui est censée représenter une distribution naturelle. (5) Le minimum à considérer correspond à la valeur maximum de la gaussienne (Figure 173). Nous obtenue un pourcentage de 10 à 19% pour le maximum de la gaussienne. C'est la valeur de 10% qui est retenue pour le pourcentage minimale de croûte altéré. Ce pourcentage est appliqué sur l'épaisseur de 7 kilomètres de croûte censée avoir subie cet hydrothermalisme.

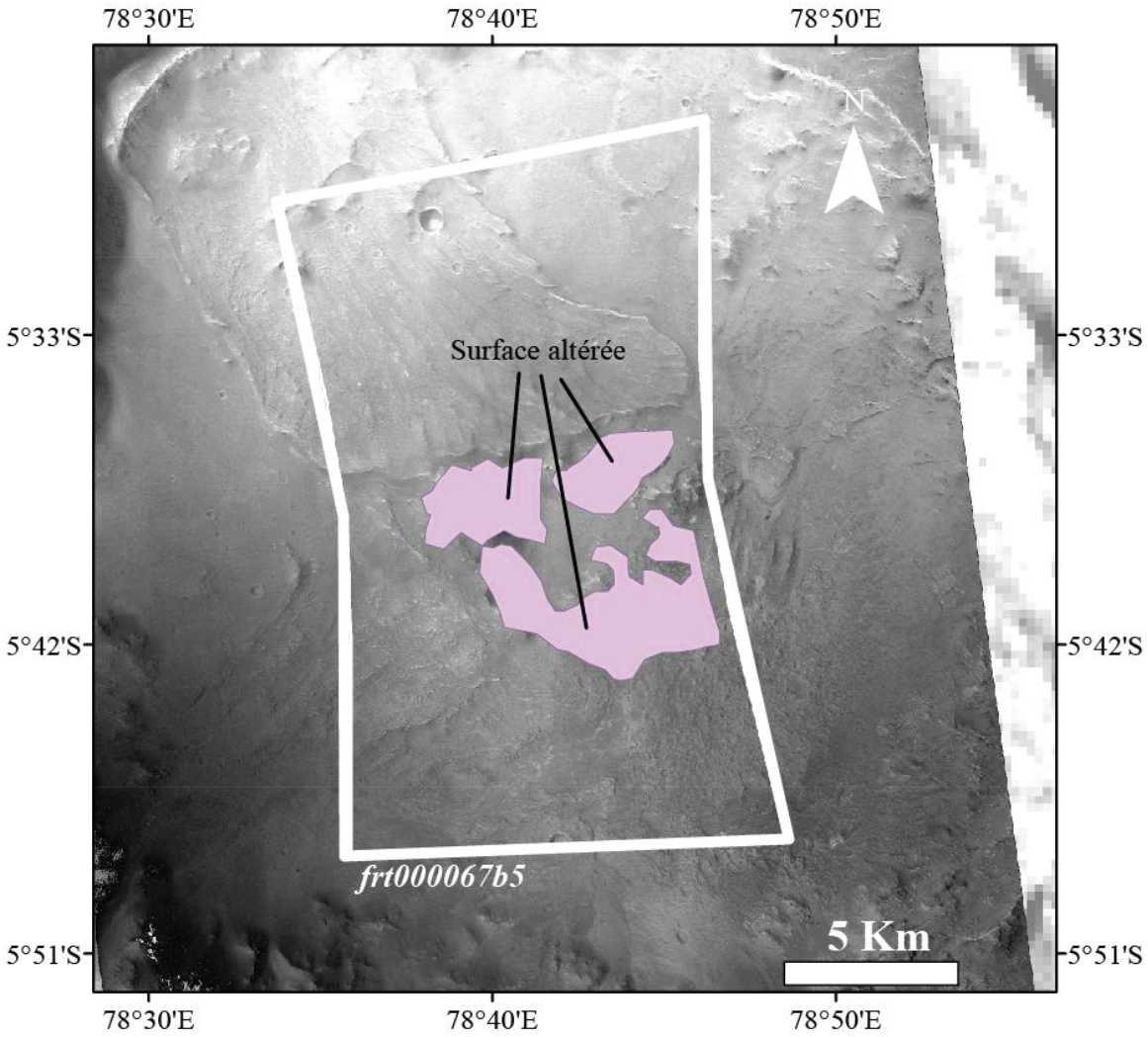


Figure 172 : Détermination de surface altérée sur une l'image CRISM frt000067b5.

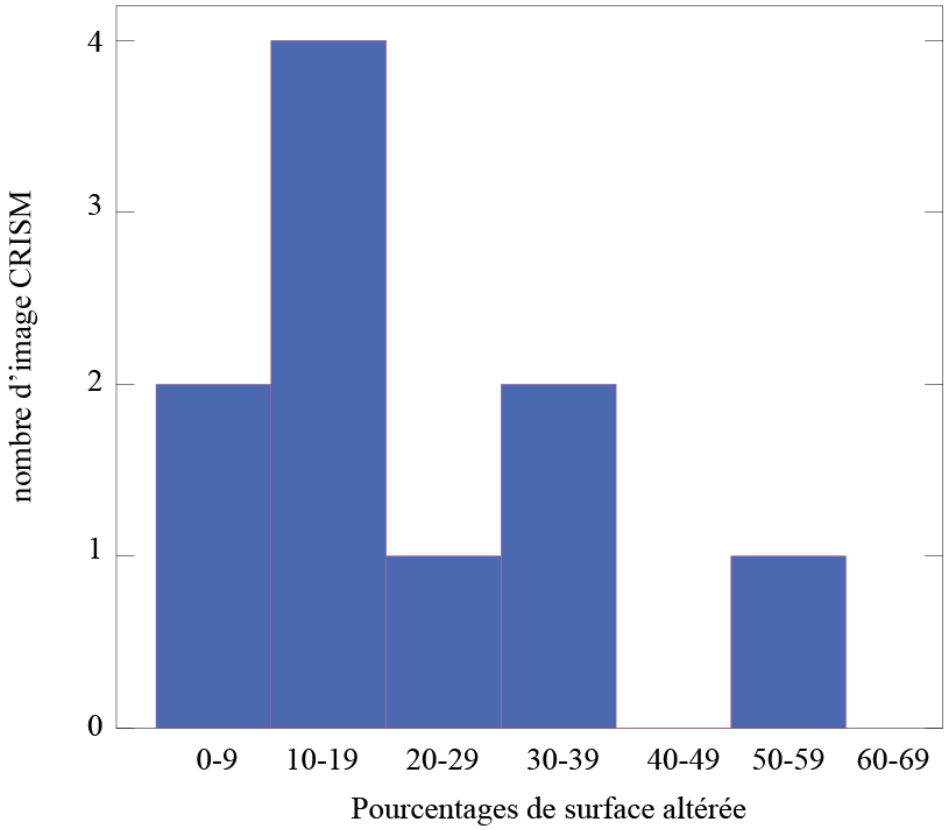


Figure 173 : Histogramme des pourcentages de surfaces altérées en fonction du nombre d'images CRISM concernées. Effectuées sur 10 images CRISM

Le calcul de la quantité d'eau stocké est le même qu'au chapitre 4 pour les 4 mêmes modèles qui sont retenus (confere la légende de la Figure 174). Il s'agit de l'altération soit à 400°C, soit à 200°C d'un basalte soit riche soit pauvre en olivine. On considère que 7 kilomètre de croûte altérée représente de $1{,}01 \times 10^{18}$ m^3 soit $3{,}03 \times 10^{21}$ kg pour une densité de 3,0 $g.cm^{-3}$. La quantité d'eau stockée serait alors de 0,28 kilomètre GEL pour l'altération d'un basalte pauvre en olivine (à 200 et à 400°C) à 0,46 kilomètre GEL pour l'altération d'un basalte riche en olivine à 200°C (le plus efficace pour la serpentinisation). Au chapitre 4, les valeurs maximales estimées étaient de 2,8 kilomètres GEL à 4,6 kilomètres GEL. Les Figure 174 et Figure 175 représentent les différentes valeurs estimées pour les différents modèles et pour les différents volumes de croûte altérée considérés.

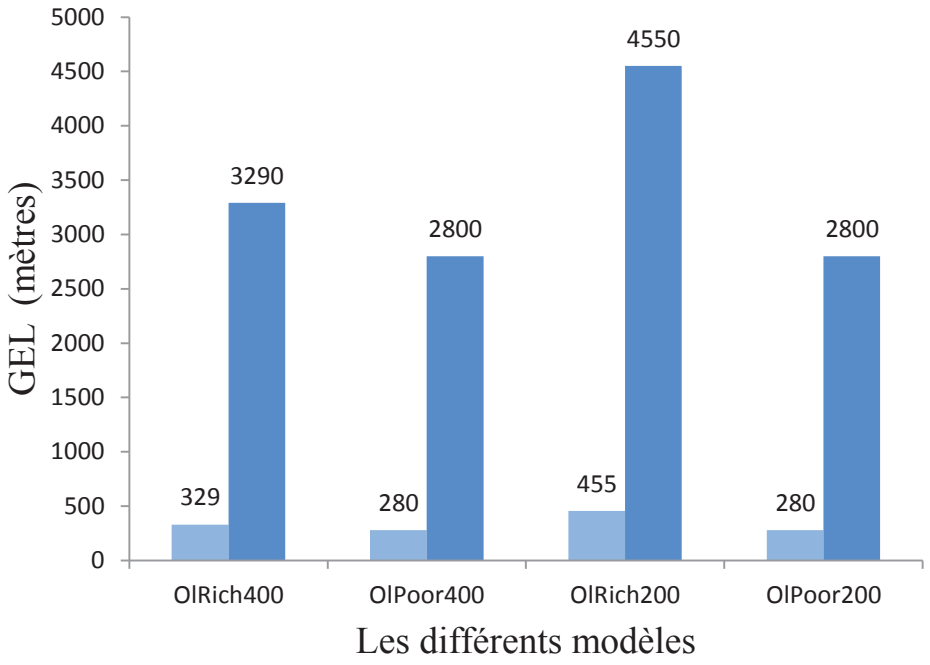


Figure 174 : Estimation de la GEL en mètre pour les 4 modèles jugés représentatifs. L'estimation minimale concernant 10% de 7 kilomètres de croûte altérée est en bleu clair et l'estimation maximale concernant l'entièreté des 7 kilomètres de croûte altérée est en bleu foncé. OlRich400 correspond au modèle d'altération à 400°C d'un basalte riche en olivine ; OlPoor400 correspond au modèle d'altération à 400°C d'un basalte pauvre en olivine ; OlRich200 correspond au modèle d'altération à 200°C d'un basalte riche en olivine ; OlPoor200 correspond au modèle d'altération à 200°C d'un basalte pauvre en olivine.

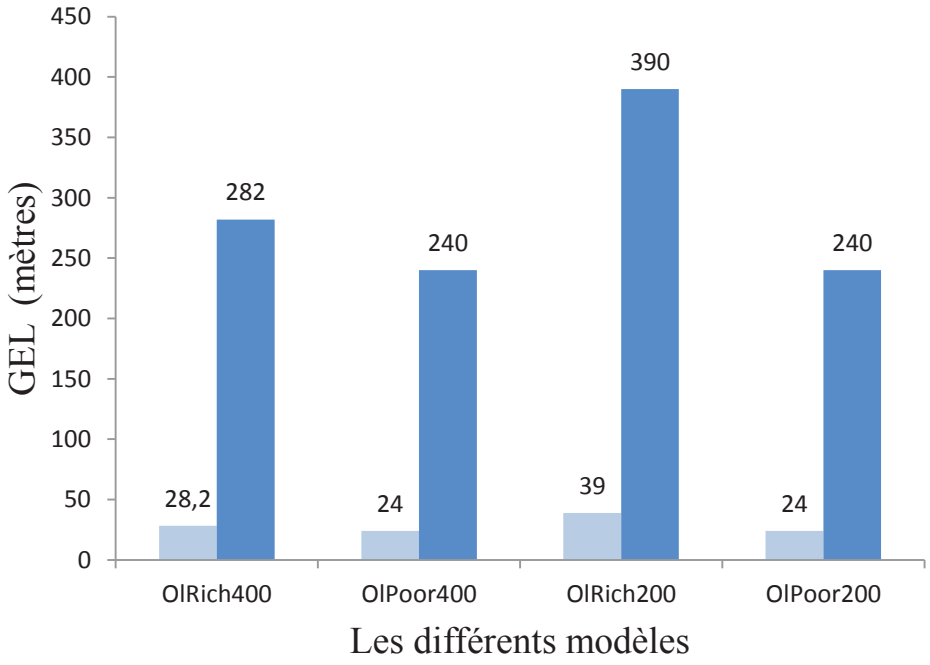


Figure 175 : Estimation de la GEL en mètre pour les 4 modèles jugés représentatifs. L'estimation minimale concernant 10% de 600 mètres de croûte altérée est en bleu clair et l'estimation maximale concernant l'entièreté des 600 mètres de croûte altérée est en bleu foncé. OlRich400 correspond au modèle d'altération à 400°C d'un basalte riche en olivine ; OlPoor400 correspond au modèle d'altération à 400°C d'un basalte pauvre en olivine ;

OlRich200 correspond au modèle d'altération à 200°C d'un basalte riche en olivine ; OlPoor200 correspond au modèle d'altération à 200°C d'un basalte pauvre en olivine.

Afin d'avoir de considérer un minimum d'épaisseur de croûte altérée nous reprenons une fois encore les résultats concernant notre étude des cratères de Tyrrhena Terra. Le cratère excavant la croûte serpentinisée la moins profonde apporte un résultat de 600 mètres au minimum d'épaisseur de croûte altérée. Les estimations minimales du stockage de l'eau dans la croûte sont de 24 m GEL (pour 10% de 600m de croûte altérée) à 455 mètres GEL (pour 10% de 7 kilomètres de croûte altérée).

Nos estimations permettent donc largement d'expliquer la diminution de la quantité d'eau liquide disponible durant l'évolution de la planète.

2.2. Stockage de CO2

Le dioxyde de carbone est également supposé plus présent au Noachien qu'à l'actuellement pour expliquer la stabilité d'eau liquide à la surface de Mars. La diminution de la quantité de dioxyde de carbone sur Mars pose le même problème que celle de l'eau.

C'est pourquoi, de la même manière qu'un mécanisme est proposé pour la diminution de l'eau liquide disponible au cours de l'évolution de Mars, un mécanisme pour la diminution de CO_2 disponible est proposé. Il permettrait d'expliquer la disparition du CO_2 nécessaire au Noachien pour l'équilibre thermodynamique de l'eau liquide en surface (confere : chapitre 1, 3 et 4). De la même manière que les argiles sont tenus responsables du stockage de l'eau dans la croûte, les carbonates détectés dans le chapitre 3 et prédit par les modèles du chapitre 4 peuvent être responsable de stockage de CO_2.

2.2.1. Bilan du dioxyde de carbone dans l'histoire martienne :

En faisant l'hypothèse d'une planète Mars formée à partir d'un matériel similaire à la Terre, (Tian et al, 2010) estime la quantité de dioxyde de carbone au moment de l'accrétion de la planète à environ 20 à 40 bars (le maximum résulte d'une hypothèse d'un enrichissement en volatile de Mars par rapport à la Terre dû à sa position par rapport au Soleil). Dans l'hypothèse où tout le dioxyde de carbone est dégazé durant l'accrétion et se retrouve dans l'atmosphère il est alors soumis à l'échappement atmosphérique très tôt et est totalement perdu. (Tian et al, 2010) estime que cette atmosphère primitive de la période d'accrétion est perdue en moins de 40 millions d'années. Néanmoins, il est peu probable que la totalité ait été dégazée dès le début de l'accrétion. Une partie a pu être dégazée progressivement durant les épisodes volcaniques. Cette quantité est estimé à 0,05-3,0 bars suivant les auteurs et leurs hypothèses (i.e. Craddock, 2009 ; Phillips et al, 2001). La seule autre source pour le dioxyde de carbone serait l'apport par le matériel météoritique. Il est estimé à ~0-0,3 bar. D'après Lammer et al, 2013, les divers mécanismes de perte de dioxyde de carbone durant l'histoire de Mars sont : le bombardement météoritique (LHB : ~0-0,15 bar), la perte d'ion (~0,001-0,1 bar), l'instabilité de Kelvin Helmholtz (~0,001 bar), le *sputerring* (échappement : ~0,001 à 0,05 bar), la recombinaison dissociative (~0,001-0,1 bar) et la photo dissociation (~0,005-0,05 bar). Le bilan de ces processus avec le dégazage par

volcanisme et apport météoritique donne une pression maximale de ~2,991 bar. Or, la pression de dioxyde de carbone actuelle est estimée à ~0,006 bar. Il est ainsi raisonnable de supposer qu'une partie peut avoir été stockée dans la croûte.

2.2.2. Estimation de la quantité de dioxyde de carbone stockée :

En appliquant la même méthode que pour le stockage d'eau vu précédemment, l'équivalence en pression de CO_2 est déterminée (Figure 176 et Figure 177). D'après nos résultats du chapitre 3 concernant les cratères d'impact excavant la croûte profonde/ancienne jusqu'à 7 kilomètres de la croûte peuvent être concernés par l'hydrothermalisme qui nous intéresse. Nous considérons qu'au maximum 100% de ces 7 kilomètres de croûte ont été altérés. Pour considérer un minimum nous avons procédé comme suit : (1) mesure de la surface altérée sur un certain nombre d'image CRISM. La surface considérée comme altéré est celle mise en valeur par une combinaison de critères d'hydratation (BD23 et BD39) sur l'image CRISM.(2) Calcul du pourcentage que représente cette surface en fonction de la surface totale de l'images CRISM concernée. (3) Établissement d'un histogramme avec un pas de 9% représentant les différents pourcentages obtenus. (4) Détermination d'une distribution sous forme de gaussienne qui est censée représenter une distribution naturelle. (5) Le minimum à considérer correspond à la valeur maximum de la gaussienne. Nous obtenons un pourcentage de 10 à 19% pour le maximum de la gaussienne. C'est la valeur de 10% qui est retenue pour le pourcentage minimale de croûte altéré. Ce pourcentage est appliqué sur l'épaisseur de 7 kilomètres de croûte censée avoir subi cet hydrothermalisme. Comme précédemment, pour 7 kilomètres de croûte altérée à 100%, on considère $1,01x10^{18}$ m^3 de roche totalement altérée soit de $3,03x10^{21}$ kg pour une densité de 3,0 $g.cm^{-3}$.

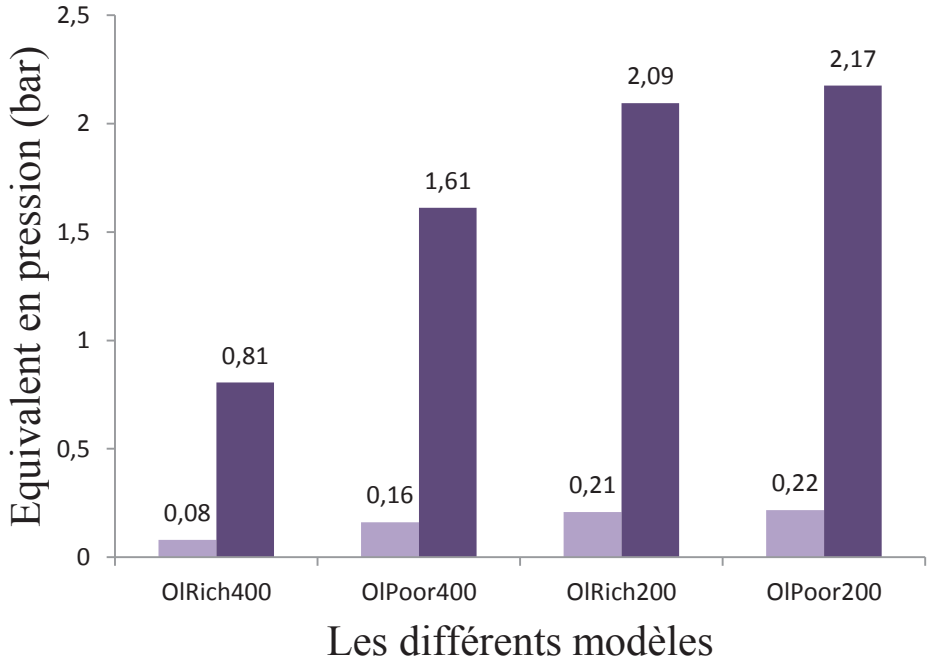


Figure 176 : Estimation de l'équivalence en pression de CO_2 (en bar) pour les 4 modèles jugés représentatifs. L'estimation minimale concernant 10% de 7 kilomètres de croûte altérée est en bleu clair et l'estimation maximale concernant l'entièreté des 7 kilomètres de croûte altérée est en bleu foncé. OlRich400 correspond au

modèle d'altération à 400°C d'un basalte riche en olivine ; OlPoor400 correspond au modèle d'altération à 400°C d'un basalte pauvre en olivine ; OlRich200 correspond au modèle d'altération à 200°C d'un basalte riche en olivine ; OlPoor200 correspond au modèle d'altération à 200°C d'un basalte pauvre en olivine.

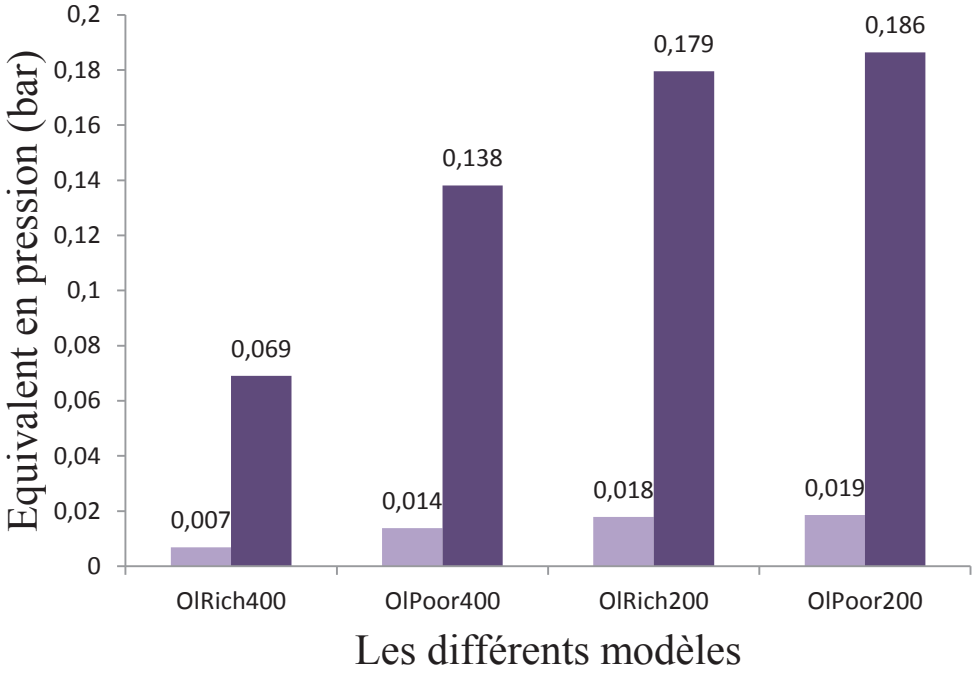


Figure 177 : Estimation de l'équivalence en pression de CO_2 (en bar) pour les 4 modèles jugés représentatifs. L'estimation minimale concernant 10% de 600 mètres de croûte altérée est en bleu clair et l'estimation maximale concernant l'entièreté des 600 mètres de croûte altérée est en bleu foncé. OlRich400 correspond au modèle d'altération à 400°C d'un basalte riche en olivine ; OlPoor400 correspond au modèle d'altération à 400°C d'un basalte pauvre en olivine ; OlRich200 correspond au modèle d'altération à 200°C d'un basalte riche en olivine ; OlPoor200 correspond au modèle d'altération à 200°C d'un basalte pauvre en olivine.

Dans le cas des hypothèses les plus basses, l'équivalent en pression de CO_2 est similaire à l'atmosphère actuelle (~7 mbar) tandis que les estimations les plus hautes sont de l'ordre de 2 bars soit le double de notre hypothèse de départ pour le CO_2 présent dans le système lors de nos modélisation. Cependant, toutes les estimations sont dans la gamme de pression aujourd'hui considérée dans les études sur l'atmosphère primitive martienne et sont cohérentes avec notre bilan du dioxyde de carbone dans l'histoire martienne.

Nos modélisation et nos résultats sont donc capable compléter le bilan du dioxyde du carbone. Cela permet de réconcilier les hypothèses et les observations actuelles.

Nos hypothèses concernant l'estimation de la quantité de croûte altérée recouvrent une gamme très large dont les maxima peuvent paraitre irréalistes. Cependant, nos modèles permettent déjà de décrire nos observations. L'application de ces modèles à ces hypothèses permet de mieux contraindre l'évolution des quantités d'eau et de dioxyde de carbone disponible dans l'histoire martienne.

3. Production d'hydrogène et de méthane et potentiel exobiologique

3.1. Le méthane détecté aujourd'hui sur Mars.

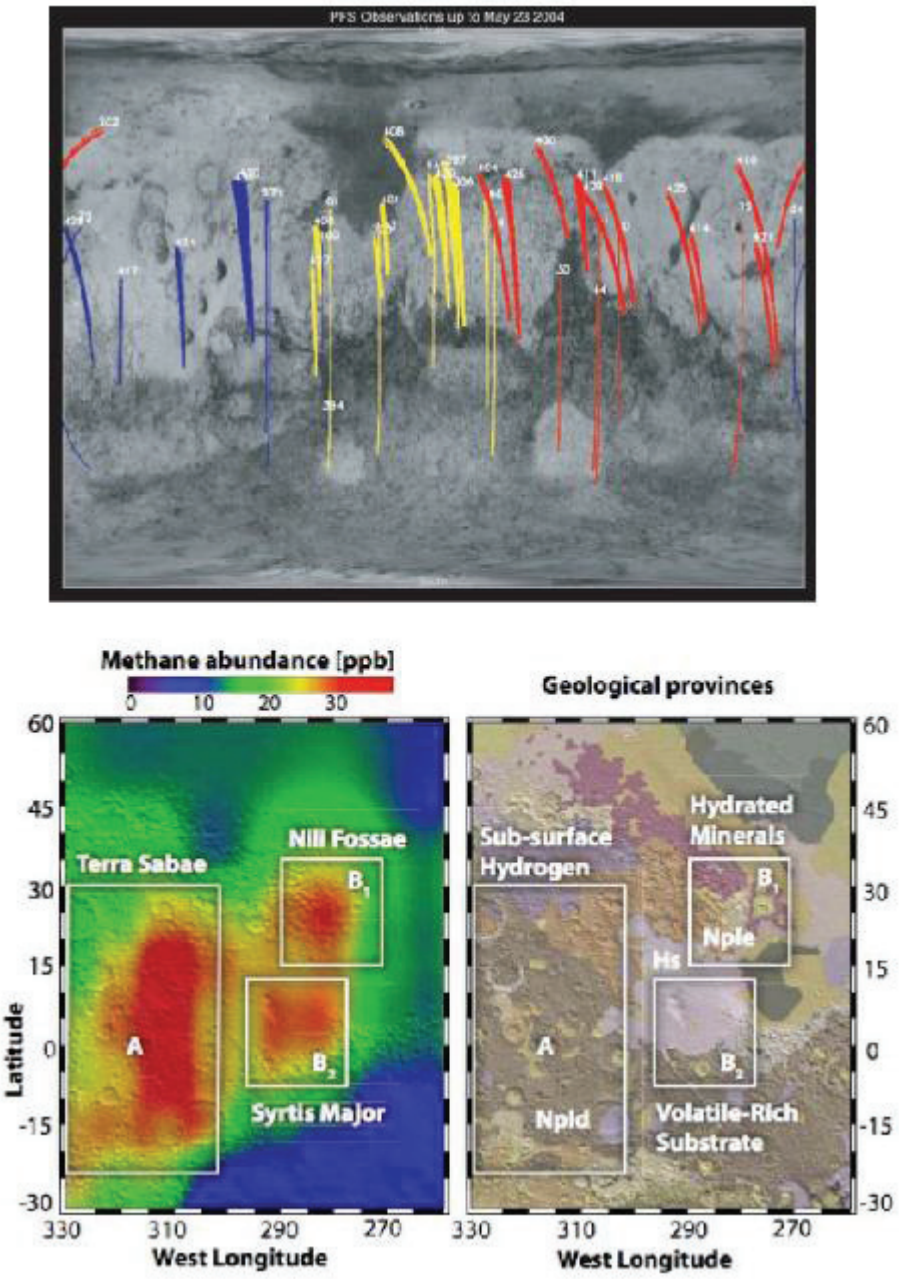


Figure 178 : Haut : détection de méthane par PFS (de Formisano et al, 2004). Bas : détection de méthane depuis la Terre (de Mumma et al, 2009)

Avant d'évoquer la production de méthane prédite dans nos modèles, nous proposons de discuter des détections de méthane effectué ces dernières années sur Mars. Celles effectué depuis la Terre et depuis l'orbite sont présentés sur la Figure 178.

Le méthane produit au Noachien n'est, en théorie plus présent dans l'atmosphère martienne aujourd'hui puisque son temps de résidence est inférieur au millier d'années (Krasnopolsky et al, 2014). Cependant plusieurs mécanismes ont été proposé pour le stockage du méthane en subsurface (Herri et Chassefière, 2012). La détection de méthane faite via

l'orbite peut difficilement être expliquée par la serpentinisation de la croûte que nous détectons mais celle effectuée depuis la Terre via CSHELL (Cryogenic Echelle Spectrograph) et NIRSPEC (Near Infrared Spectrograph) qui serait situé sur Nili Fossae pourrait être corrélé aux détections de serpentine de cette région. Cela nécessite que le méthane soit stocké au moment de sa formation et relâché récemment. Des mécanismes impliquant des chlatrates ont été évoqués (Herri et Chassefière, 2012) mais n'ont pas encore été démontrés.

3.2. Analogues terrestres

Le potentiel exobiologique (favorable à la fois habitabilité et à l'émergence de la vie) de ces environnements tiens à la production d'hydrogène et de méthane. Or, les taux de production de ces deux éléments restent faibles dans tous nos modèles. La Figure 179 déjà évoquée au chapitre 4 montre une comparaison des quantités de dihydrogène et de méthane prédite par nos modèles comparait à des mesures d'environnements terrestres jugées habitables.

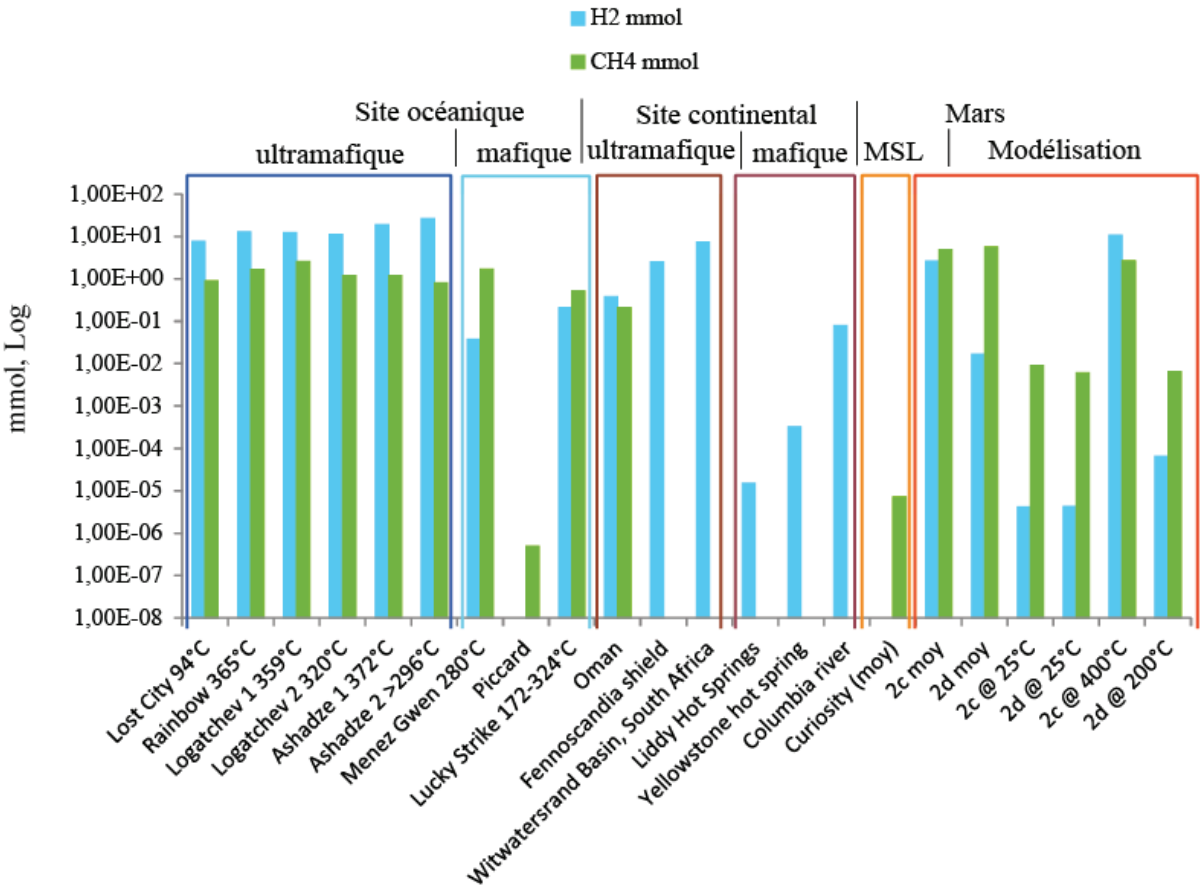


Figure 179 : Valeurs mesurés et prédites de H2 et de CH4 en mmol. Les valeurs mesurées sont issues de : Konn et al, 2015 ; Charlou et al, 2002 ; Sherwwod et al, 2007 ; Spear et al, 2005 et Stevens and McKinley, 1995.

La valeur récemment mesurée pour le méthane par l'instrument SAM de Curiosity est également ajoutée pour comparaison. Cette valeur semble très faible lorsqu'elle est comparée à nos modèles et aux sites terrestres. Cependant les auteurs de cette étude précise que le méthane est rapidement dégradé dans l'environnement actuel et que le méthane s'il est produit

de façon abiotique, a dû l'être dans le passé puis emprisonné avant d'être ensuite libéré. Cette valeur n'est donc pas forcément représentative de la production effective de méthane.

Le modèle correspondant à l'altération d'une roche riche en olivine avec un fluide chauffé à 400°C pour un W/R de 10 et une pCO_2 de 1 bar (2c, 400°C) est similaire à ce qui est mesuré dans les sites océaniques avec altération de roche ultramafique (fumeurs noirs : *Rainbow* et blancs : *Lost City*). Le ratio H2/CH4 prédit pour ce modèle est également similaire (>1) à ceux mesuré pour les systèmes ultramafiques. Cependant pour le même modèle lorsque la température de 25°C est atteinte (2c, 25°C), la quantité de méthane est très inférieure à celle mesuré dans les systèmes terrestre. Néanmoins, la quantité de dihydrogène alors prédite est du même ordre que pour les sites continentaux concernant des roches mafiques. Le modèle correspondant à l'altération d'une roche riche en olivine avec un fluide chauffé à 200°C pour un W/R de 10 et une pCO_2 de 1 bar (2d, 200°C et 2d, 25°C) prédit également des valeurs comparables à ces sites continentaux concernant des roches mafiques et cela tout au long du refroidissement jusqu'à 25°C.

Les valeurs moyennes de production de dihydrogène et de méthane prédites dans les deux modèles atteignent des valeurs de même ordre de grandeur que les sites océaniques terrestres ce qui suggère un fort potentiel d'habitabilité des systèmes modélisés.

La production de dihydrogène et donc de méthane sont fonction de l'efficacité de l'oxydation du fer associé à la serpentinisation. Or, dans tous nos modèles, seule la magnétite peut porter cette oxydation. En effet, bien que cela soit faisable dans la nature, aucun phyllosilicates de notre base de données ne comporte du Fe^{3+}. Aucun composant de notre base de donnée ne peut donc porter cette oxydation et permettre la prédiction de la production de dihydrogène qui y est lié. En ajoutant la possibilité pour la serpentine notamment d'intégrer du Fe^{3+}, la production de dihydrogène et donc de méthane serait plus importante et pourrait potentiellement atteindre les valeurs les plus élevées mesuré sur Terre et ainsi augmenté le potentiel d'habitabilité de la croûte martienne subissant la serpentinisation et la carbonatation tel que nos modèles le prédisent.

Après comparaison avec des systèmes de serpentinisation et de carbonatation terrestre, ces valeurs ne sont donc pas contradictoires avec un environnement habitable et favorable à l'émergence de la vie. Toutes les régions correspondant à l'assemblage phyllosilicates ferromagnésiens (dont serpentine) et carbonates peuvent donc être considéré comme des environnements habitables et favorables à l'émergence de la vie.

4. Conclusion

Ce chapitre a permis la synthèse de nos résultats de détections par spectro-imagerie de serpentine et de carbonates avec ceux de nos modélisations géochimiques de serpentinisation et de carbonatation. Il ressort que ces processus ont pu être facilités par l'activité tectonique et volcanique de la planète au Noachien. Ces processus sont également suspectés de précéder la période d'altération des phyllosilicates ferromagnésien en phyllosilicates alumineux. La carbonatation et la serpentinisation serait donc l'un des types d'altération le plus ancien

détecté à la surface de Mars. Suivrait ensuite une altération formant majoritairement des phyllosilicates ferromagnésiens (hors serpentine). L'altération de certains de ces phyllosilicates ferromagnésiens en phyllosilicates alumineux suivrait avant que l'on n'arrive à la transition Noachien-Hespérien où les sulfates deviennent progressivement le produit d'altération majoritaire.

Cela permet de confirmer que la croûte serpentinisée et carbonatée représente potentiellement un élément de réponse pour expliquer l'évolution de l'hydrosphère et de l'atmosphère martienne.

En outre, nos résultats indiquent que la serpentinisation et la carbonatation ont pu permettre l'émergence de la vie sur Mars et/ou permettre son habitabilité.

Conclusion générale et perspectives

Grâce à la méthodologie développée pour le traitement des données de spectro-imagerie CRISM, de nombreuses nouvelles détections de serpentine et de carbonates ont pu être réalisées. Ces résultats confirment que durant l'hydrothermalisme primitif de la planète, la serpentinisation et la carbonatation étaient des processus actifs. Néanmoins, les signatures de serpentine et de carbonates sont toujours faibles et mélangées avec d'autres phyllosilicates ferromagnésiens (saponite, chlorite, talc, etc). Ce qui conduit à considérer que bien que ces processus aient existé, ils n'ont pas conduit à une serpentinisation/carbonatation massive de la croûte ce qui pourrait expliquer la difficulté de leur détection. En revanche nos résultats suggèrent qu'ils ont pu affecter une large portion de la croûte (jusqu'à 7 kilomètres d'épaisseur).

Après avoir modélisé les interactions eau-roche correspondantes à l'hydrothermalisme primitif de la croûte martienne, des contraintes supplémentaires sont apportées sur ces processus. Ces résultats permettent de suggérer que la serpentinisation de la croûte martienne a pu avoir lieu lorsqu'au moins 30% de celle-ci était constitué d'olivine et pour un rapport eau sur roche élevé. L'altération était vraisemblablement un processus de basse température (~<270°C). La carbonatation a pu, elle, être efficace pour tout type de protolith lors d'altération basse température (~<270°C) pour une pression partielle de dioxyde de carbone de 1 bar et d'un rapport eau sur roche élevé. Le modèle permettant le mieux de modéliser les associations minéralogiques observées sur Mars étant celui de l'altération d'une roche basaltique riche en olivine (30%) altérée à 200°C pour un rapport eau sur roche élevé (10) et une pression partielle de dioxyde de carbone élevée (1 bar). Ces systèmes seraient en outre capables de produire autant de dihydrogène et de méthane que certains systèmes terrestres analogues à des environnements favorables à l'émergence de la vie.

En étudiant la répartition des détections, il ressort qu'elles sont parfois liées à des détections d'olivine, des mesures de magnétisme importantes et des zones qui auraient été très actives tectoniquement. En effet, la présence d'olivine et de failles facilite probablement la serpentinisation et la carbonatation. La mesure de magnétisme, elle, pourrait avoir un lien avec l'oxydation du fer accompagnant la serpentinisation. En estimant une portion maximale et minimale de croûte altérée, la capacité de stockage d'eau de la serpentine, et parallèlement celle du dioxyde de carbone par les carbonates, ont été évaluées en considérant les modèles de serpentinisation/carbonatation le plus vraisemblable. Les estimations basses de la quantité d'eau stockée par hydratation hydrothermale de la croûte sont de 39 à 390 mètres GEL et les estimations hautes de 455 à 4550 mètres GEL. De la même manière, les estimations basses pour le dioxyde de carbone sont de 18 mbar EPP (Équivalent Pression Partielle) à 179 mbar EPP et les estimations hautes sont de 210 mbar EPP à 2,1 mbar EPP.

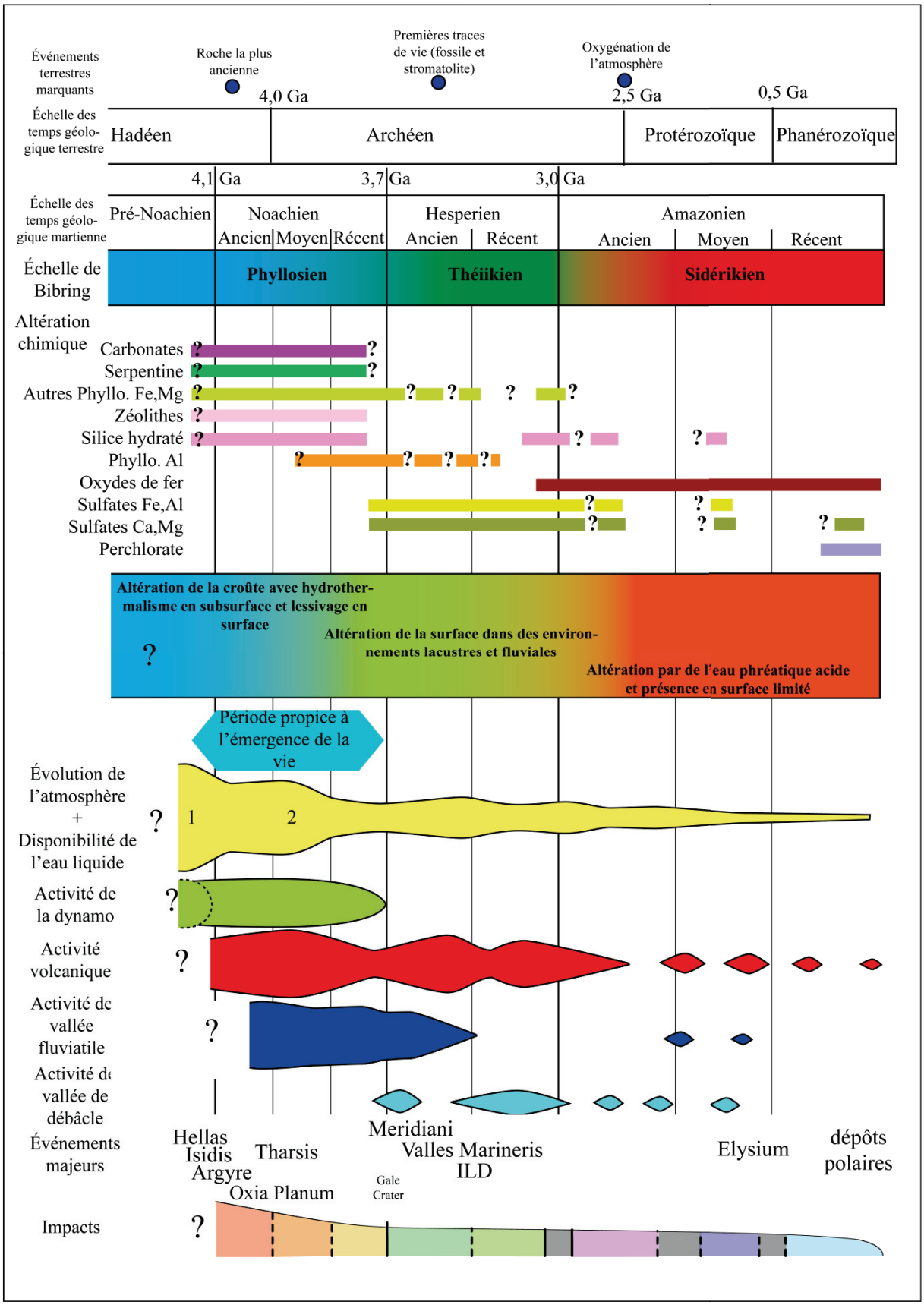


Figure 180 : Histoire géologique de la planète Mars revue et corrigée après les conclusions de la thèse.

Ces interprétations permettent de réévaluer le rôle de la serpentinisation et de la carbonatation dans l'évolution de la quantité d'eau liquide disponible et la quantité de dioxyde de carbone disponible durant l'histoire géologique martienne. Ces processus pourraient avoir participé au changement important ayant affecté la planète durant le Noachien. Cela permet également de supposer un changement progressif et non un bouleversement brutal entre le Noachien et l'Hespérien. La Figure 34 du chapitre 1 peut donc être en partie modifiée pour devenir la Figure 180. Les événements à noter sont les suivants :

1) Peu de temps après l'accrétion de la planète, son atmosphère est perdue suite aux nombreux impacts et à cause de la faible taille de la planète et des flux solaires érodent l'atmosphère.

2) Le volcanisme permet le dégazage d'une quantité importante de dioxyde de carbone et d'eau ce qui nourrit la serpentinisation et la carbonatation de la croûte mais ce qui permet également la stabilité de l'eau liquide. En revanche, la serpentinisation et la carbonatation stockent une partie de l'eau et du dioxyde de carbone, ce qui provoque une diminution de la densité de l'atmosphère et une diminution de la quantité d'eau disponible (Figure 181). Le phénomène se répète alors avec une intensité décroissante au cours de l'histoire martienne mais ne permettant pas forcément de produire une forte quantité de serpentine et de carbonates.

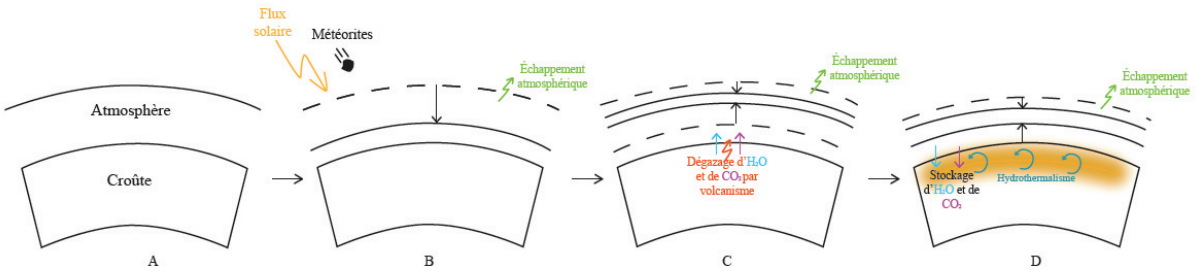


Figure 181 : A : état initiale peu après l'accrétion de la planète avec une atmosphère dense. B : érosion de l'atmosphère par divers processus. C : Une atmosphère secondaire issue du volcanisme est générée. D : L'hydrothermalisme dans la croûte conduit au stockage d'eau et de dioxyde de carbone cela s'ajoute à l'érosion de l'atmosphère toujours en cours.

L'investigation de l'altération de la croûte n'est pas complète sur des zones non accessibles par spectro-imagerie (à cause de la poussière notamment) ou qui ne sont pas encore imagées par CRISM ce qui laisse supposer que l'hydrothermalisme primitif de la croûte pourrait recéler d'autres caractéristiques inédites. En outre, les modélisations effectuées jusqu'ici se sont concentrées sur des interactions avec de l'eau pure mais se sont peu portées sur les interactions avec des fluides plus réalistes et caractéristiques de l'hydrothermalisme de la croûte martienne. De même que les protolithes utilisés, bien que représentatif au premier ordre de ce que pourrait être la croûte martienne, ne prennent pas en compte certaines compositions pourtant rencontrées sur Mars, cela pourrait alors apporter de nouvelles contraintes sur les processus de serpentinisation et de carbonatation de la croûte.

Un autre volet qui nécessiterait un plus grand travail est celui de l'estimation de la portion de croûte effectivement altérée sur Mars. Cela n'est pas encore contraint et limite l'estimation des quantités d'eau et de dioxyde de carbone effectivement stockés dans la

croûte martienne. Une méthode envisageable serait l'estimation de la profondeur maximum de croûte altérée via l'analyse de la totalité des cratères d'impact.

En ce qui concerne le potentiel exobiologique de la serpentinisation et de la carbonatation, un point important est celui de la compétition entre ces deux processus. La carbonatation semble toujours favorisée sur la serpentinisation qui ne démarre que lorsque le système est saturé en carbonates. Le timing des deux processus est donc déterminant. Un milieu trop favorable à la carbonatation pourrait empêcher la serpentinisation. Or ce processus est indispensable car le plus efficace pour la production de dihydrogène. De plus, l'oxydation du fer à basse température est dépendante de la capacité de la serpentine à intégrer des ions Fe^{3+} pour ainsi générer du dihydrogène. Le méthane ne se forme qu'ensuite ce qui donne le point de départ d'une chimie plus complexe et ainsi renforce le potentiel exobiologique du système. Ce phénomène (timing et concurrence de la serpentinisation et de la carbonatation et la production de dihydrogène via l'oxydation du fer à basse température) mériterait une étude plus approfondit pour être mieux contraint. Pour cela la base de données utilisée pour la modélisation devrait être complété par une serpentine et d'autre phyllosilicates pouvant intégrer des ions Fe^{3+}.

L'étude de la serpentinisation/carbonatation de la croûte martienne n'a pour l'instant pas été possible via les missions *in situ*. Seul le rover Spirit a eu l'occasion d'analyser un affleurement de carbonates hydrothermaux. Les résultats indiquant 16-34% de carbonates semblent par ailleurs en accord avec les nôtres. Il y a peu de chance pour qu'Opportunity permette d'étudier un affleurement contenant serpentine et/ou carbonates. Les phyllosilicates détectés par Opportunity font plutôt partie des profils phyllosilicates alumineux sur phyllosilicates ferromagnésiens qui serait plus récent que la période à priori favorable à la serpentinisation/carbonatation de la croûte. Le rover Curiosity a peu de chance d'apporter des renseignements sur cette période puisqu'il est pour le moment dans des sédiments post-datant un cratère Hespérien. Ainsi, aucune des missions *in situ* actuelle ne permet l'étude de ces processus clef de l'histoire géologique martienne.

En revanche, les missions futures permettront peut-être de changer la donne. La mission ExoMars notamment, à la fois avec l'orbiteur et le rover, pourrait permettre de mieux contraindre l'histoire primitive martienne. Le site d'atterrissage actuellement favoris, Oxia Planum, présente en effet des détections de phyllosilicates sur des affleurements datant du Noachien. Concernant l'orbiteur TGO (lancement en 2016), il pourrait révéler la présence de méthane qui pourrait être dégazé actuellement mais aussi déterminer la concentration en hydrogène dans la couche superficielle de la croûte à haute résolution. Le méthane produit durant le Noachien pourrait en effet n'être dégazé que maintenant. La concentration en hydrogène dans la croûte permettrait une estimation de la quantité d'eau qui y est stockée.

La mission Insight (lancement en 2016) doté d'un sismomètre afin de contraindre la structure interne de la planète, pourrait également permettre de mieux contraindre la portion de croûte hydratée. La prochaine mission *in situ* américaine, Mars 2020, pourrait également avoir comme objectif une croûte ancienne potentiellement serpentinisée et/ou carbonatée. Des sites tel que Nili Fossae, Libya Montes et Coprates Chasma dont les données orbitales montrent des détections de serpentine et de carbonates sont d'ailleurs proposés comme site d'atterrissage.

L'étude d'affleurement comportant serpentine et carbonates pourrait representer aujourd'hui l'une des meilleures chances de détecter des organiques à la surface de Mars et de mieux appréhender le changement global qui a fait basculer le climat de chaud et humide à froid et sec. Enfin, dans l'optique de confirmer le potentiel exobiologique de la croûte martienne et de résoudre le paradoxe de la faible quantité d'eau et de dioxyde de carbone disponible sur Mars aujourd'hui, les futurs missions *in situ* pourraient changer leur leitmotiv de « *Follow the water »* pour « *Follow the serpentine and the carbonates »*.

Références

Abramov, O., & Kring, D. A. (2005). Impact-induced hydrothermal activity on early Mars. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 110(E12).

Ackiss, S., & Wray, J. (2012, March). Hydrated sulfates in the southern high latitudes of Mars. In Lunar Planet. Sci. Conf. Abstr (Vol. 43, p. 2434).

Acuna, M. H., Connerney, J. E. P., Lin, R. P., Mitchell, D., Carlson, C. W., McFadden, J., et al, (1999). Global distribution of crustal magnetization discovered by the Mars Global Surveyor MAG/ER experiment. Science, 284(5415), 790-793.

Adams, W. S., & St John, C. E. (1926). An Attempt to Detect Water-Vapor and Oxygen Lines in the Spectrum of Mars with the Registering Microphotometer. The Astrophysical Journal, 63, 133.

Andrews-Hanna, J. C., & Lewis, K. W. (2011). Early Mars hydrology: 2. Hydrological evolution in the Noachian and Hesperian epochs. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 116(E2).

Arvidson, R. E., Goettel, K. A., & Hohenberg, C. M. (1980). A post-Viking view of Martian geologic evolution. Reviews of Geophysics, 18(3), 565-603.

Arvidson, R. E., Squyres, S. W., Anderson, R. C., Bell, J. F., Blaney, D., Brueckner, J., et al, (2006). Overview of the Spirit Mars Exploration Rover Mission to Gusev Crater: Landing site to Backstay Rock in the Columbia Hills. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012),111(E2).

Bach, W., & Klein, F. (2009). The petrology of seafloor rodingites: insights from geochemical reaction path modeling. Lithos, 112(1), 103-117.

Baker, V. R., Strom, R. G., Gulick, V. C., Kargel, J. S., Komatsu, G., & Kale, V. S. (1991). Ancient oceans, ice sheets and the hydrological cycle on Mars.

Ballou, E. V., Wood, P. C., Wydeven, T., Lehwalt, M. E., & Mack, R. E. (1978). Chemical interpretation of Viking Lander 1 life detection experiment.

Bandfield, J. L. (2002). Global mineral distributions on Mars. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 107(E6), 9-1.

Bandfield, J. L., Glotch, T. D., & Christensen, P. R. (2003). Spectroscopic identification of carbonate minerals in the Martian dust. Science, 301(5636), 1084-1087.

Banin, A., & Rishpon, J. (1979). Smectite clays in Mars soil: Evidence for their presence and role in Viking biology experimental results. Journal of molecular evolution, 14(1-3), 133-152.

Barlow, N. G. (2006). Impact craters in the northern hemisphere of Mars: Layered ejecta and central pit characteristics. Meteoritics & Planetary Science,41(10), 1425-1436.

Barnhart, C. J., Howard, A. D., & Moore, J. M. (2009). Long-term precipitation and late-stage valley network formation: Landform simulations of Parana Basin, Mars. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 114(E1).

Barnhart, C. J., Nimmo, F., & Travis, B. J. (2010). Martian post-impact hydrothermal systems incorporating freezing. Icarus, 208(1), 101-117.

Beard, J. S., Frost, B. R., Fryer, P., McCaig, A., Searle, R., Ildefonse, B., et al, (2009). Onset and progression of serpentinization and magnetite formation in olivine-rich troctolite from IODP Hole U1309D. Journal of Petrology, egp004.

Bell, J. F., McSween, H. Y., Crisp, J. A., Morris, R. V., Murchie, S. L., Bridges, N. T., et al, (2000). Mineralogic and compositional properties of Martian soil and dust: Results from Mars Pathfinder. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 105(E1), 1721-1755.

Bertka, C. M., & Fei, Y. (1998). Density profile of an SNC model Martian interior and the moment-of-inertia factor of Mars. Earth and Planetary Science Letters, 157(1), 79-88.

Bibring, J. P., Langevin, Y., Mustard, J. F., Poulet, F., Arvidson, R., Gendrin, A., ... & Neukum, G. (2006). Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data. Science, 312(5772), 400-404.

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-serpentines, chlorites and micas. Clay Minerals, 43(1), 35-54.

Bishop, J. L., Tirsch, D., Tornabene, L. L., Jaumann, R., McEwen, A. S., McGuire, P. C., ... & Neukum, G. (2013). Mineralogy and morphology of geologic units at Libya Montes, Mars: Ancient aqueously derived outcrops, mafic flows, fluvial features, and impacts. Journal of Geophysical Research: Planets, 118(3), 487-513.

Boulart, C., Chavagnac, V., Monnin, C., Delacour, A., Ceuleneer, G., & Hoareau, G. (2013). Differences in gas venting from ultramafic-hosted warm springs: the example of oman and voltri ophiolites. Ofioliti, 38(2), 143-156.

Bouvier, A., Blichert-Toft, J., & Albarede, F. (2009). Martian meteorite chronology and the evolution of the interior of Mars. Earth and Planetary Science Letters, 280(1), 285-295.

Boyce, J. M., Mouginis-Mark, P., & Garbeil, H. (2005). Ancient oceans in the northern lowlands of Mars: Evidence from impact crater depth/diameter relationships. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 110(E3).

Boynton, W. V., Feldman, W. C., Squyres, S. W., Prettyman, T. H., Brückner, J., Evans, L. G., et al, (2002). Distribution of hydrogen in the near surface of Mars: Evidence for subsurface ice deposits. science, 297(5578), 81-85.

Boynton, W. V., Ming, D. W., Kounaves, S. P., Young, S. M. M., Arvidson, R. E., Hecht, M. H., et al, (2009). Evidence for calcium carbonate at the Mars Phoenix landing site. Science, 325(5936), 61-64.

Bragg, S. L. (1977). Characteristics of Martian Soil at Chryse Planitia: As Inferred by Reflectance Properties, Magnetic Properties, and Dust Accumulation on Viking Lander 1. Thesis, Washington Univ., Saint Louis, Mo., 1977

Bridges, J. C., & Schwenzer, S. P. (2012). The nakhlite hydrothermal brine on Mars. Earth and Planetary Science Letters, 359, 117-123.

Brock, T. D. (2012). Thermophilic microorganisms and life at high temperatures. Springer Science & Business Media.

Brown, A. J., Hook, S. J., Baldridge, A. M., Crowley, J. K., Bridges, N. T., Thomson, B. J., ... & Bishop, J. L. (2010). Hydrothermal formation of Clay-Carbonate alteration assemblages in the Nili Fossae region of Mars. Earth and Planetary Science Letters, 297(1), 174-182.

Bultel, B., Quantin-Nataf, C., Andréani, M., Clénet, H., & Lozac'h, L. (2015). Deep alteration between Hellas and Isidis Basins. Icarus, 260, 141-160.

Bultel, B., Quantin, C., & Lozac'h, L. (2015). Description of CoTCAT (Complement to CRISM Analysis Toolkit). IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing, Volume 8 Issue 6

Carr, M. H., Masursky, H., Baum, W. A., Blasius, K. R., Briggs, G. A., Cutts, J. A., ... & Wellman, J. B. (1976). Preliminary results from the Viking orbiter imaging experiment. Science, 193(4255), 766-776.

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(28), 4055-4065.

Carr, M. H., & Head, J. W. (2003). Oceans on Mars: An assessment of the observational evidence and possible fate. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 108(E5).

Carr, M. H., & Head, J. W. (2010). Geologic history of Mars. Earth and Planetary Science Letters, 294(3), 185-203.

Carter, J., & Poulet, F. (2012). Orbital identification of clays and carbonates in Gusev crater. Icarus, 219(1), 250-253.

Carter, J., & Poulet, F. (2013). Ancient plutonic processes on Mars inferred from the detection of possible anorthositic terrains. Nature Geoscience, 6(12), 1008-1012.

Carter, J., Poulet, F., Bibring, J. P., Mangold, N., & Murchie, S. (2013). Hydrous minerals on Mars as seen by the CRISM and OMEGA imaging spectrometers: Updated global view. Journal of Geophysical Research: Planets, 118(4), 831-858.

Carter, J., Poulet, F., Murchie, S., & Bibring, J. P. (2013). Automated processing of planetary hyperspectral datasets for the extraction of weak mineral signatures and applications to CRISM observations of hydrated silicates on Mars. Planetary and Space Science, 76, 53-67.

Carter, J., Loizeau, D., Mangold, N., Poulet, F., & Bibring, J. P. (2015). Widespread surface weathering on early Mars: A case for a warmer and wetter climate. Icarus, 248, 373-382.

Ceamanos, X., & Douté, S. (2010). Spectral smile correction of CRISM/MRO hyperspectral images. Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on, 48(11), 3951-3959.

Cerulli, V. (1897). Observations de Mars faites a Teramo (Italie). Bulletin de la Societe Astronomique de France et Revue Mensuelle d'Astronomie, de Meteorologie et de Physique du Globe, 11, 233-235.

Changela, H. G., & Bridges, J. C. (2010). Alteration assemblages in the nakhlites: Variation with depth on Mars. Meteoritics & Planetary Science,45(12), 1847-1867.

Chapelle, F. H., O'Neill, K., Bradley, P. M., Methé, B. A., Ciufo, S. A., Knobel, L. L., & Lovley, D. R. (2002). A hydrogen-based subsurface microbial community dominated by methanogens. Nature, 415(6869), 312-315.

Charlou, J. L., Donval, J. P., Douville, E., Jean-Baptiste, P., Radford-Knoery, J., Fouquet, Y., ... & Stievenard, M. (2000). Compared geochemical signatures and the evolution of Menez Gwen (37 50′ N) and Lucky Strike (37 17′ N) hydrothermal fluids, south of the Azores Triple Junction on the Mid-Atlantic Ridge. Chemical geology, 171(1), 49-75.

Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., & Holm, N. (2002). Geochemistry of high H 2 and CH 4 vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36 14′ N, MAR). Chemical Geology,191(4), 345-359.

Chassefière, E., & Leblanc, F. (2004). Mars atmospheric escape and evolution; interaction with the solar wind. Planetary and Space Science, 52(11), 1039-1058.

Chassefière, E., Langlais, B., Quesnel, Y., & Leblanc, F. (2013). The fate of early Mars' lost water: the role of serpentinization. Journal of Geophysical Research: Planets, 118(5), 1123-1134.

Chevrier, V., Poulet, F., & Bibring, J. P. (2007). Early geochemical environment of Mars as determined from thermodynamics of phyllosilicates.Nature, 448(7149), 60-63.

Chevrier, V., & Mathé, P. E. (2007). Mineralogy and evolution of the surface of Mars: a review. Planetary and Space Science, 55(3), 289-314.

Chojnacki, M., McEwen, A. S., Dundas, C. M., & Ojha, L. (2015, March). Widespread Recurring Slope Lineae of Valles Marineris. In Lunar and Planetary Science Conference (Vol. 46, p. 2537).

Christensen, P.R., Anderson, D.L., Chase, S.C., Clark, R.N., Kieffer, H.H., Malin, M.C., Pearl, J.C., Carpenter, J., Bandiera, N., Brown, F.G., 1992. Thermal emission spectrometer experiment - Mars Observer mission 97, 7719–7734. doi:10.1029/92JE00453

Christensen, P. R., Bandfield, J. L., Hamilton, V. E., Howard, D. A., Lane, M. D., Piatek, J. L., et al, (2000). A thermal emission spectral library of rock-forming minerals. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 105(E4), 9735-9739.

Christensen, P. R., Bandfield, J. L., Smith, M. D., Hamilton, V. E., & Clark, R. N. (2000). Identification of a basaltic component on the Martian surface from Thermal Emission Spectrometer data. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 105(E4), 9609-9621.

Christensen, P. R., Bandfield, J. L., Hamilton, V. E., Ruff, S. W., Mehall, G. L., Gorelick, N., et al, (2001). Mars Global Surveyor Thermal Emission Spectrometer experiment- Investigation description and surface science results. Journal of Geophysical Research, 106(E10), 23823-23871.

Christensen, P. R., Ruff, S. W., Fergason, R. L., Knudson, A. T., Anwar, S., Arvidson, R. E., et al, (2004). Initial results from the Mini-TES experiment in Gusev Crater from the Spirit Rover. Science, 305(5685), 837-842.

Christensen, P. R., Jakosky, B. M., Kieffer, H. H., Malin, M. C., McSween Jr, H. Y., Nealson, K., ... & Ravine, M. (2004). The thermal emission imaging system (THEMIS) for the Mars 2001 Odyssey Mission. Space Science Reviews, 110(1-2), 85-130.

Cintala, M. J., & Grieve, R. A. (1998). Scaling impact-melt and crater dimensions: Implications for the lunar cratering record. Meteoritics and Planetary Science, 33, 889-912.

Clark, B. C., & Baird, A. K. (1979). Is the Martian lithosphere sulfur rich?.Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012), 84(B14), 8395-8403.

Clark, R. N., King, T. V., Klejwa, M., Swayze, G. A., & Vergo, N. (1990). High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012), 95(B8), 12653-12680.

Clenet, H. (2009). Télédétection hyperspectrale: minéralogie et pétrologie, application au volcan Syrtis Major (Mars) et à l'ophiolite d'Oman (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III).

Coblentz, W. W., Lampland, C. O., & Menzel, D. H. (1927). Temperatures of Mars, 1926, as derived from the Water-Cell Transmissions. Publications of the Astronomical Society of the Pacific, 97-100.

Connerney, J. E. P., Acuña, M. H., Ness, N. F., Kletetschka, G., Mitchell, D. L., Lin, R. P., & Reme, H. (2005). Tectonic implications of Mars crustal magnetism. Proceedings of the national Academy of Sciences of the United States of America, 102(42), 14970-14975.

Craddock, R. A., & Greeley, R. (2009). Minimum estimates of the amount and timing of gases released into the martian atmosphere from volcanic eruptions.Icarus, 204(2), 512-526.

Croft, S. K. (1985, February). The scaling of complex craters. In Lunar and Planetary Science Conference Proceedings (Vol. 15, p. 828).

Curran, P., & Dungan, J. (1988). Estimating the Signal-to-noise Ratio of AVIRIS Data.

De Grenier M., Pinet P.C. (1995), Near opposition martian limb-darkening : quantification and implication for visible near infrared bidirectional reflectance studies. Icarus, 115, pp.354-368

Di Achille, G., & Hynek, B. M. (2010). Ancient ocean on Mars supported by global distribution of deltas and valleys. Nature Geoscience, 3(7), 459-463.

Dollfus, A. (1965, February). Étude de la planète Mars de 1954 a 1958. InAnnales d'Astrophysique (Vol. 28, p. 722).

Dreibus, G., & Wa, H. (1987). Volatiles on Earth and Mars: A comparison.Icarus, 71(2), 225-240.

Edwards, C. S., Bandfield, J. L., Christensen, P. R., & Rogers, A. D. (2014). The formation of infilled craters on Mars: Evidence for widespread impact induced decompression of the early martian mantle? Icarus, 228, 149-166.

Ehlmann, B. L., Mustard, J. F., Murchie, S. L., Poulet, F., Bishop, J. L., Brown, A. J., et al, (2008). Orbital identification of carbonate-bearing rocks on Mars. Science, 322(5909), 1828-1832.

Ehlmann, B. L., Mustard, J. F., Swayze, G. A., Clark, R. N., Bishop, J. L., Poulet, F., et al, (2009). Identification of hydrated silicate minerals on Mars using MRO-CRISM: Geologic context near Nili Fossae and implications for aqueous alteration. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 114(E2).

Ehlmann, B. L., Mustard, J. F., & Murchie, S. L. (2010). Geologic setting of serpentine deposits on Mars. Geophysical research letters, 37(6).

Ehlmann, B. L., Mustard, J. F., Murchie, S. L., Bibring, J. P., Meunier, A., Fraeman, A. A., & Langevin, Y. (2011). Subsurface water and clay mineral formation during the early history of Mars. Nature, 479(7371), 53-60.

Ehlmann, B. L., Mustard, J. F., Clark, R. N., Swayze, G. A., & Murchie, S. L. (2011). Evidence for low-grade metamorphism, hydrothermal alteration, and diagenesis on Mars from phyllosilicate mineral assemblages. Clays and Clay Minerals, 59(4), 359-377.

Ehlmann, B. L., Berger, G., Mangold, N., Michalski, J. R., Catling, D. C., Ruff, S. W., et al, (2013). Geochemical consequences of widespread clay mineral formation in Mars' ancient crust. Space Science Reviews, 174(1-4), 329-364.

Ehlmann, B. L., Berger, G., Mangold, N., Michalski, J. R., Catling, D. C., Ruff, S. W., ... & Poulet, F. (2013). Geochemical consequences of widespread clay mineral formation in Mars' ancient crust. Space Science Reviews, 174(1-4), 329-364.

Ehlmann, B. L., & Mustard, J. F. (2012). An in-situ record of major environmental transitions on early Mars at Northeast Syrtis Major. Geophysical Research Letters, 39(11).

Ehlmann, B. L., & Edwards, C. S. (2014). Mineralogy of the martian surface. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 42, 291-315.

Einstein, A. (1905). On a heuristic point of view about the creation and conversion of light. Annalen der Physik, 17(6), 132-148.

Fassett, C. I., & Head, J. W. (2008). Valley network-fed, open-basin lakes on Mars: Distribution and implications for Noachian surface and subsurface hydrology. Icarus, 198(1), 37-56.

Fassett, C. I., & Head, J. W. (2011). Sequence and timing of conditions on early Mars. Icarus, 211(2), 1204-1214.

Fei, Y., & Bertka, C. (2005). The interior of Mars. Science, 308(5725), 1120-1121.

Flahaut, J., Mustard, J. F., Quantin, C., Clenet, H., Allemand, P., & Thomas, P. (2011). Dikes of distinct composition intruded into Noachian-aged crust exposed in the walls of Valles Marineris. Geophysical Research Letters,38(15).

Flahaut, J., Quantin, C., Clenet, H., Allemand, P., Mustard, J. F., & Thomas, P. (2012). Pristine Noachian crust and key geologic transitions in the lower walls of Valles Marineris: Insights into early igneous processes on Mars.Icarus, 221(1), 420-435.

Flahaut, J., Quantin, C., Mustard, J. F., Clénet, H., Allemand, P., & Thomas, P. (2011, October). Evidence for Preserved dikes intruding the Noachian Crust and Major Geologic Transitions in the Walls of Valles Marineris, Mars. InEPSC-DPS Joint Meeting 2011 (Vol. 1, p. 527).

Formisano, V., Atreya, S., Encrenaz, T., Ignatiev, N., & Giuranna, M. (2004). Detection of methane in the atmosphere of Mars. Science, 306(5702), 1758-1761.

Fraeman, A. A., Mustard, J. F., Ehlmann, B. L., Roach, L. H., Milliken, R. E., & Murchie, S. L. (2009, March). Evaluating models of crustal cooling using CRISM observations of impact craters in Terra Tyrrhena and Noachis Terra. InLunar and Planetary Science Conference (Vol. 40, p. 2320).

Schmidt, F., Legendre, M., & Le Mouëlic, S. (2014). Minerals detection for hyperspectral images using adapted linear unmixing: LinMin. Icarus, 237, 61-74.

Frey, H. V. (2006). Impact constraints on, and a chronology for, major events in early Mars history. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012),111(E8).

Friedman, R. C., McCoy, T. J., & Taylor, G. J. (1994, March). Constraints on the physical details of nakhlite formation. In Lunar and Planetary Science Conference (Vol. 25, p. 391).

Frost, B. R., & Beard, J. S. (2007). On silica activity and serpentinization.Journal of Petrology, 48(7), 1351-1368.

Gaffey, S. J. (1984). Spectral reflectance of carbonate minerals and rocks in the visible and near infrared (0.35 to 2.55 [mu] m) and its applications in carbonate petrology (Doctoral dissertation).

Gaffey, S. J. (1987). Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35–2.55 um): Anhydrous carbonate minerals. Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012), 92(B2), 1429-1440.

Gargaud, M., Montmerle, T., Pascal, R., López-García, P., & Martin, H. (2012). Young sun, early earth and the origins of life.

Gendrin, A., Mangold, N., Bibring, J. P., Langevin, Y., Gondet, B., Poulet, F., et al, (2005). Sulfates in Martian layered terrains: the OMEGA/Mars Express view. Science, 307(5715), 1587-1591.

Glotch, T. D., & Rogers, A. D. (2013). Evidence for magma-carbonate interaction beneath Syrtis Major, Mars. Journal of Geophysical Research: Planets, 118(1), 126-137.

Golombek, M. P., Grant, J. A., Crumpler, L. S., Greeley, R., Arvidson, R. E., Bell, J. F., et al, (2006). Erosion rates at the Mars Exploration Rover landing sites and long-term climate change on Mars. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 111(E12).

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. Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on, 26(1), 65-74.

Green, R. O., & Boardman, J. (2000). Exploration of the relationship between information content and signal-to-noise ratio and spatial resolution in AVIRIS spectral data. Spectrum, 7, 8.

Griffin, M. K., Hsu, S. M., Burke, H. K., Orloff, S. M., & Upham, C. A. (2005).Examples of EO-1 Hyperion data analysis. MASSACHUSETTS INST OF TECH LEXINGTON LINCOLN LAB.

Griffith, L. L., & Shock, E. L. (1997). Hydrothermal hydration of Martian crust: Illustration via geochemical model calculations. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 102(E4), 9135-9143.

Gueymard, C. A., Myers, D., & Emery, K. (2002). Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing. Solar energy, 73(6), 443-467.

Guisseau, D., Patrier Mas, P., Beaufort, D., Girard, J. P., Inoue, A., Sanjuan, B., et al, (2007). Significance of the depth-related transition montmorillonite-beidellite in the Bouillante geothermal field (Guadeloupe, Lesser Antilles). American Mineralogist, 92(11-12), 1800-1813.

Gulick, V. C. (1998). Magmatic intrusions and a hydrothermal origin for fluvial valleys on Mars. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012),103(E8), 19365-19387.

Hamilton, V. E., Christensen, P. R., McSween, H. Y., & Bandfield, J. L. (2003). Searching for the source regions of Martian meteorites using MGS TES: Integrating Martian meteorites into the global distribution of igneous materials on Mars. Meteoritics & Planetary Science, 38(6), 871-885.

Hapke, B. (1993). Theory of Reflectance Spectroscopy. Cambridge University Press.

Hartmann, W. K. (1973). Martian cratering, 4, Mariner 9 initial analysis of cratering chronology. J. Geophys. Res, 78(20), 4096-4116.

Hartmann, W. K. (2005). Martian cratering 8: Isochron refinement and the chronology of Mars. Icarus, 174(2), 294-320.

Hartmann, W. K., Quantin, C., Werner, S. C., & Popova, O. (2010). Do young martian ray craters have ages consistent with the crater count system?.Icarus, 208(2), 621-635.

Head, J. W., Kreslavsky, M., Hiesinger, H., Ivanov, M., Pratt, S., Seibert, N., et al, (1998). Oceans in the past history of Mars: Tests for their presence using Mars Orbiter Laser Altimeter (MOLA) data. Geophys. Res. Lett,25(24), 4401-4404.

Hecht, M. H., Kounaves, S. P., Quinn, R. C., West, S. J., Young, S. M. M., Ming, D. W., et al, (2009). Detection of perchlorate and the soluble chemistry of martian soil at the Phoenix lander site. Science, 325(5936), 64-67.

Helgeson, H. C. (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. American journal of science, 267(7), 729-804.

Helgeson, H. C., Brown, T. H., Nigrini, A., & Jones, T. A. (1970). Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions.Geochimica et Cosmochimica Acta, 34(5), 569-592.

Herri, J. M., & Chassefiere, E. (2012). Carbon dioxide, argon, nitrogen and methane clathrate hydrates: Thermodynamic modelling, investigation of their stability in Martian atmospheric conditions and variability of methane trapping.Planetary and Space Science, 73(1), 376-386.

Hicks, L. J., Bridges, J. C., & Gurman, S. J. (2014). Ferric saponite and serpentine in the nakhlite martian meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 136, 194-210.

Howard, A. D., Moore, J. M., & Irwin, R. P. (2005). An intense terminal epoch of widespread fluvial activity on early Mars: 1. Valley network incision and associated deposits. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012),110(E12).

Huck, F. O., Jobson, D. J., Park, S. K., Wall, S. D., Arvidson, R. E., Patterson, W. R., & Benton, W. D. (1977). Spectrophotometric and color estimates of the Viking lander sites. Journal of Geophysical Research, 82(28), 4401-4411.

Hunt, G. R. (1970). Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: I silicate minerals. Modern Geology, 1, 283-300.

Hunt, G. R. (1977). Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. Geophysics, 42(3), 501-513.

Hynek, B. M., Beach, M., & Hoke, M. R. (2010). Updated global map of Martian valley networks and implications for climate and hydrologic processes.Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 115(E9).

Ikeda, Y. (1994). Petrography and petrology of the ALH-77005 shergottite.Antarctic Meteorite Research, 7, 9.

Irwin, 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. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 110(E12).

Irwin, R. P., Craddock, R. A., Howard, A. D., & Flemming, H. L. (2011). Topographic influences on development of Martian valley networks. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 116(E2).

Janecky, D. R., & Seyfried, W. E. (1986). Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: experimental investigations of mineralogy and major element chemistry. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50(7), 1357-1378.

Johnson, C. L., & Phillips, R. J. (2005). Evolution of the Tharsis region of Mars: Insights from magnetic field observations. Earth and Planetary Science Letters, 230(3), 241-254.

Johnson, J. R., Grundy, W. M., Lemmon, M. T., Bell III, J. F., Johnson, M. J., Deen, R. G., et al, (2006). E02Sl4-Spectrophotometric properties of materials observed by Pancam on the Mars Exploration Rovers: 1. Spirit (DOI 10.1029/2005JE002494). Journal of Geophysical Research-Part E-Planets,111(2).

Kaplan, L. D., Münch, G., & Spinrad, H. (1964). An Analysis of the Spectrum of Mars. The Astrophysical Journal, 139, 1.

Kelley, D. S., Karson, J. A., Früh-Green, G. L., Yoerger, D. R., Shank, T. M., Butterfield, D. A., ... & Sylva, S. P. (2005). A serpentinite-hosted ecosystem: the Lost City hydrothermal field. Science, 307(5714), 1428-1434.

King, T. V., & Clark, R. N. (1989). Spectral characteristics of chlorites and Mg-serpentines using high-resolution reflectance spectroscopy. Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012), 94(B10), 13997-14008.

Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B., & Berquó, T. (2009). Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15 N on the Mid-Atlantic Ridge. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(22), 6868-6893.

Klein, F., & Garrido, C. J. (2011). Thermodynamic constraints on mineral carbonation of serpentinized peridotite. Lithos, 126(3), 147-160.

Koeppen, W. C., & Hamilton, V. E. (2008). Global distribution, composition, and abundance of olivine on the surface of Mars from thermal infrared data.Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 113(E5).

Korn, L. K., & Gilmore, M. S. (2015, March). Possible Carbonate Minerals Within an Unnamed Gullied Crater in Eridania Basin, Mars. In Lunar and Planetary Science Conference (Vol. 46, p. 2224).

Kounaves, S. P., Hecht, M. H., West, S. J., Morookian, J. M., Young, S. M., Quinn, R., ... & Smith, P. H. (2009). The MECA wet chemistry laboratory on the 2007 Phoenix Mars Scout lander. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 114(E3).

Kurokawa, H., Sato, M., Ushioda, M., Matsuyama, T., Moriwaki, R., Dohm, J. M., & Usui, T. (2014). Evolution of water reservoirs on Mars: Constraints from hydrogen isotopes in martian meteorites. Earth and Planetary Science Letters,394, 179-185.

Kraal, E. R., Asphaug, E., Moore, J. M., Howard, A., & Bredt, A. (2008). Catalogue of large alluvial fans in martian impact craters. Icarus, 194(1), 101-110.

Krasnopolsky, V. A., Maillard, J. P., & Owen, T. C. (2004). Detection of methane in the martian atmosphere: evidence for life?. Icarus, 172(2), 537-547.

Lammer, H., Chassefière, E., Karatekin, Í., Morschhauser, A., Niles, P. B., Mousis, O., ... & San Pham, L. B. (2013). Outgassing history and escape of the Martian atmosphere and water inventory. Space Science Reviews, 174(1-4), 113-154.

Lane, M. D., Dyar, M. D., & Bishop, J. L. (2004). Spectroscopic evidence for hydrous iron sulfate in the Martian soil. Geophysical research letters, 31(19).

Langevin, Y., Poulet, F., Bibring, J. P., Schmitt, B., Douté, S., & Gondet, B. (2005). Summer evolution of the north polar cap of Mars as observed by OMEGA/Mars express. Science, 307(5715), 1581-1584.

Langlais, B., Purucker, M. E., & Mandea, M. (2004). Crustal magnetic field of Mars. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 109(E2).

Langlais, B., & Purucker, M. (2007). A polar magnetic paleopole associated with Apollinaris Patera, Mars. Planetary and Space Science, 55(3), 270-279.

Le Deit, L., Flahaut, J., Quantin, C., Hauber, E., Mège, D., Bourgeois, O., ... & Jaumann, R. (2012). Extensive surface pedogenic alteration of the Martian Noachian crust suggested by plateau phyllosilicates around Valles Marineris.Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 117(E11).

Leighton, R. B., & Murray, B. C. (1966). Behavior of carbon dioxide and other volatiles on Mars. Science, 153(3732), 136-144.

Lillis, R. J., Frey, H. V., & Manga, M. (2008). Rapid decrease in Martian crustal magnetization in the Noachian era: Implications for the dynamo and climate of early Mars. Geophysical Research Letters, 35(14).

Lillis, R. J., Fillingim, M. O., Peticolas, L. M., Brain, D. A., Lin, R. P., & Bougher, S. W. (2009). Nightside ionosphere of Mars: Modeling the effects of crustal magnetic fields and electron pitch angle distributions on electron impact ionization. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 114(E11).

Loizeau, D., Mangold, N., Poulet, F., Ansan, V., Hauber, E., Bibring, J. P., ... & 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., Bouley, S., Mangold, N., Poulet, F., Bibring, J. P., ... & 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.

Lollar, B. S., Onstott, T. C., Lacrampe-Couloume, G., & Ballentine, C. J. (2014). The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H2 production. Nature, 516(7531), 379-382.

Lozac'h, L., Quantin-Nataf, C., Allemand, P., Bultel, B., Clenet, H., Harrisson, S., ... & Thollot, P. (2015, March). MarsSIpulami: A Distributed Information System for Managing Data of the Surface of Mars. In Lunar and Planetary Science Conference (Vol. 46, p. 2139).

Lundin, R., Barabash, S., Andersson, H., Holmström, M., Grigoriev, A., Yamauchi, M., ... & Bochsler, P. (2004). Solar wind-induced atmospheric erosion at Mars: First results from ASPERA-3 on Mars Express. science,305(5692), 1933-1936.

Lyot, B. (1929). 1re [ie première] thèse: recherches sur la polarisation de la lumière des planètes et de quelques substances terrestres; 2me thèse: propositions données par la Faculté. H. Tessier.

Lyot, B. (1944). The birefringent filter and its application in solar physics. Ann. Astrophys, 7(1-2), 31.

Martin p., Pinet p.c., Bacon r., Rousset a., Bellagh F. (1996), Martian surface mineralogy from 0.8-1.05 µm TIGER spectro-imagery measurements in Terra Sirenum and Tharsis Montes Formation, Planetary and Space Science, Vol. 44, N°8, 859-888.

MacKenzie, J. M., & Canil, D. (1999). Composition and thermal evolution of cratonic mantle beneath the central Archean Slave Province, NWT, Canada.Contributions to Mineralogy and Petrology, 134(4), 313-324.

Madeleine, J. B., Forget, F., Head, J. W., Levrard, B., Montmessin, F., & Millour, E. (2009). Amazonian northern mid-latitude glaciation on Mars: A proposed climate scenario. Icarus, 203(2), 390-405.

Malin, M. C., & Edgett, K. S. (1999). Oceans or seas in the Martian northern lowlands: High resolution imaging tests of proposed coastlines. Geophysical Research Letters, 26(19), 3049-3052.

Malin, M. C., Bell, J. F., Cantor, B. A., Caplinger, M. A., Calvin, W. M., Clancy, R. T., et al, (2007). Context camera investigation on board the Mars Reconnaissance Orbiter. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 112(E5).

Malin, M. C., & Edgett, K. S. (2003). Evidence for persistent flow and aqueous sedimentation on early Mars. Science, 302(5652), 1931-1934.

Mangold, N., Poulet, F., Mustard, J. F., Bibring, J. P., Gondet, B., Langevin, Y., et al, (2007). Mineralogy of the Nili Fossae region with OMEGA/Mars Express data: 2. Aqueous alteration of the crust. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 112(E8).

Mangold, N., Gendrin, A., Gondet, B., LeMouelic, S., Quantin, C., Ansan, V., et al, (2008). Spectral and geological study of the sulfate-rich region of West Candor Chasma, Mars. Icarus, 194(2), 519-543.

Mangold, N., Roach, L., Milliken, R., Le Mouélic, S., Ansan, V., Bibring, J. P., et al, (2010). A Late Amazonian alteration layer related to local volcanism on Mars. Icarus, 207(1), 265-276.

Mangold, N., Kite, E. S., Kleinhans, M. G., Newsom, H., Ansan, V., Hauber, E., et al, (2012). The origin and timing of fluvial activity at Eberswalde crater, Mars. Icarus, 220(2), 530-551.

Martin, B., & Fyfe, W. S. (1970). Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. Chemical Geology, 6, 185-202.

Marzo, G. A., Davila, A. F., Tornabene, L. L., Dohm, J. M., Fairén, A. G., Gross, C., et al, (2010). Evidence for Hesperian impact-induced hydrothermalism on Mars. Icarus, 208(2), 667-683.

Massé, 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 (Doctoral dissertation, Université de Nantes).

Masursky, H., Boyce, J. M., Dial, A. L., Schaber, G. G., & Strobell, M. E. (1977). Classification and time of formation of Martian channels based on Viking data. Journal of Geophysical Research, 82(28), 4016-4038.

Maunder, E. W. (1888). The canals on Mars. The Observatory, 11, 345-348.

McCollom, T. M., & Shock, E. L. (1997). Geochemical constraints on chemolithoautotrophic metabolism by microorganisms in seafloor hydrothermal systems. Geochimica et cosmochimica acta, 61(20), 4375-4391.

McCollom, T. M., & Bach, W. (2009). Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(3), 856-875.

McElroy, M. B., Kong, T. Y., & Yung, Y. L. (1977). Photochemistry and evolution of Mars' atmosphere: A Viking perspective. Journal of Geophysical Research, 82(28), 4379-4388.

McEwen, A. S., Eliason, E. M., Bergstrom, J. W., Bridges, N. T., Hansen, C. J., Delamere, W. A., et al, (2007). Mars reconnaissance orbiter's high resolution imaging science experiment (HiRISE). Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 112(E5).

McGuire, P. C., Bishop, J. L., Brown, A. J., Fraeman, A. A., Marzo, G. A., Morgan, M. F., et al, (2009). An improvement to the volcano-scan algorithm for atmospheric correction of CRISM and OMEGA spectral data.Planetary and Space Science, 57(7), 809-815.

McSween, H. Y., & Jarosewich, E. (1983). Petrogenesis of the Elephant Moraine A79001 meteorite: Multiple magma pulses on the shergottite parent body. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47(8), 1501-1513.

McSween, H. Y. (1994). What we have learned about Mars from SNC meteorites. Meteoritics, 29(6), 757-779.

McSween, H. Y., Wyatt, M. B., Gellert, R., Bell, J. F., Morris, R. V., Herkenhoff, K. E., et al, (2006). Characterization and petrologic interpretation of olivine-rich basalts at Gusev Crater, Mars. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 111(E2).

van der Meer, F. (1995). Estimating and simulating the degree of serpentinization of peridotites using hyperspectral remotely sensed imagery.Nonrenewable Resources, 4(1), 84-98.

Menzel, D. H. (1926). The atmosphere of Mars. The Astrophysical Journal, 63, 48.

Melosh, H. J. (1989). Impact cratering: A geologic process. Research supported by NASA. New York, Oxford University Press (Oxford Monographs on Geology and Geophysics, No. 11), 1989, 253 p., 1.

Metzger, S. M., Carr, J. R., Johnson, J. R., Parker, T. J., & Lemmon, M. T. (1999). Dust devil vortices seen by the Mars Pathfinder camera. Geophysical research letters, 26(18), 2781-2784.

Michalski, J. R., & Niles, P. B. (2010). Deep crustal carbonate rocks exposed by meteor impact on Mars. Nature Geoscience, 3(11), 751-755.

Michalski, J. R., Cuadros, J., Niles, P. B., Parnell, J., Rogers, A. D., & Wright, S. P. (2013). Groundwater activity on Mars and implications for a deep biosphere. Nature Geoscience, 6(2), 133-138.

Michalski, J. R., Cuadros, J., Dekov, V., Bishop, J. L., Fiore, S., & Dyar, M. D. (2014, March). Constraints on the crystal chemistry of Fe-Mg clays on Mars based on infrared analyses of Fe-rich seafloor clays. In Lunar and Planetary Science Conference (Vol. 45, p. 1781).

Milam, K. A., McSween, H. Y., Moersch, J., & Christensen, P. R. (2010). Distribution and variation of plagioclase compositions on Mars. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 115(E9).

Milbury, C., Schubert, G., Raymond, C. A., Smrekar, S. E., & Langlais, B. (2012). The history of Mars' dynamo as revealed by modeling magnetic anomalies near Tyrrhenus Mons and Syrtis Major. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 117(E10).

Milliken, R. E., Grotzinger, J. P., & Thomson, B. J. (2010). Paleoclimate of Mars as captured by the stratigraphic record in Gale Crater. Geophysical Research Letters, 37(4).

Mittlefehldt, D. W. (1994). ALH84001, a cumulate orthopyroxenite member of the Martian meteorite clan. Meteoritics, 29, 214-221.

Morris, R. V., Ruff, S. W., Gellert, R., Ming, D. W., Arvidson, R. E., Clark, B. C., et al, (2010). Identification of carbonate-rich outcrops on Mars by the Spirit rover. Science, 329(5990), 421-424.

Moroz, V. I. (1964). The Infrared Spectrum of Mars (lambda1. 1-4.1 mu). Soviet Astronomy, 8, 273.

Mouroulis, P., Green, R. O., & Chrien, T. G. (2000). Design of pushbroom imaging spectrometers for optimum recovery of spectroscopic and spatial information. Applied Optics, 39(13), 2210-2220.

Mousis, O., Chassefière, E., Lasue, J., Chevrier, V., Madden, M. E. E., Lakhlifi, A., et al, (2013). Volatile trapping in martian clathrates.Space Science Reviews, 174(1-4), 213-250.

Mumma, M. J., Villanueva, G. L., Novak, R. E., Hewagama, T., Bonev, B. P., DiSanti, M. A., et al, (2009). Strong release of methane on Mars in northern summer 2003. Science, 323(5917), 1041-1045.

Mustard, J. F., Poulet, F., Head, J. W., Mangold, N., Bibring, J. P., Pelkey, S. M., et al, (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 (1991–2012), 112(E8).

Murchie, S., Arvidson, R., Bedini, P., Beisser, K., Bibring, J. P., Bishop, J., et al, (2007). Compact reconnaissance imaging spectrometer for Mars (CRISM) on Mars reconnaissance orbiter (MRO). Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 112(E5).

Murchie, S. L., Mustard, J. F., Ehlmann, B. L., Milliken, R. E., Bishop, J. L., McKeown, N. K., et al, (2009). A synthesis of Martian aqueous mineralogy after 1 Mars year of observations from the Mars Reconnaissance Orbiter. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 114(E2).

Mustard, J. F., Ehlmann, B. L., Murchie, S. L., Poulet, F., Mangold, N., Head, J. W., et al, (2009). Composition, morphology, and stratigraphy of Noachian crust around the Isidis basin. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 114(E2).

Mustard, J. F., Poulet, F., Gendrin, A., Bibring, J. P., Langevin, Y., Gondet, B., et al, (2005). Olivine and pyroxene diversity in the crust of Mars.Science, 307(5715), 1594-1597.

Neumann, G. A., Zuber, M. T., Wieczorek, M. A., McGovern, P. J., Lemoine, F. G., & Smith, D. E. (2004). Crustal structure of Mars from gravity and topography. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 109(E8).

Newsom, H. E., Hagerty, J. J., & Goff, F. (1999). Mixed hydrothermal fluids and the origin of the Martian soil. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 104(E4), 8717-8728.

Niles, P. B., Catling, D. C., Berger, G., Chassefière, E., Ehlmann, B. L., Michalski, J. R., et al, (2013). Geochemistry of carbonates on Mars: implications for climate history and nature of aqueous environments. Space Science Reviews, 174(1-4), 301-328.

Nyquist, L. E., Bogard, D. D., Shih, C. Y., Greshake, A., Stöffler, D., & Eugster, O. (2001). Ages and geologic histories of Martian meteorites. InChronology and evolution of Mars (pp. 105-164). Springer Netherlands.

O'Keefe, J. D., & Ahrens, T. J. (1999). Complex craters: Relationship of stratigraphy and rings to impact conditions. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 104(E11), 27091-27104.

Ody, A., Poulet, F., Langevin, Y., Bibring, J. P., Bellucci, G., Altieri, F., et al, (2012). Global maps of anhydrous minerals at the surface of Mars from OMEGA/MEx. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012),117(E11).

Ody, A., Poulet, F., Bibring, J. P., Loizeau, D., Carter, J., Gondet, B., & Langevin, Y. (2013). Global investigation of olivine on Mars: Insights into crust and mantle compositions. Journal of Geophysical Research: Planets, 118(2), 234-262.

Opik, E. J. (1950). Mars and the asteroids. Irish Astronomical Journal, 1, 22.

Opik, E. J. (1965). Mariner IV and craters on Mars.

Osterloo, M. M., Anderson, F. S., Hamilton, V. E., & Hynek, B. M. (2010). Geologic context of proposed chloride-bearing materials on Mars. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 115(E10).

Parente, M. (2008, March). A new approach to denoising CRISM images. InLunar and Planetary Science Conference (Vol. 39, p. 2528).

Parente, M., Clark, J. T., Brown, A. J., & Bishop, J. L. (2010). End-to-end simulation and analytical model of remote-sensing systems: Application to CRISM. Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on, 48(11), 3877-3888.

Parker, T. J., & Gorsline, D. S. (1993). Extent and timing of fluvial and lacustrine events in Argyre Planitia, Mars. In American Geophysical Union, Spring Meeting.

Pelkey, S. M., Mustard, J. F., Murchie, S., Clancy, R. T., Wolff, M., Smith, M., et al, (2007). CRISM multispectral summary products: Parameterizing mineral diversity on Mars from reflectance. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 112(E8).

Phillips, R. J., Zuber, M. T., Solomon, S. C., Golombek, M. P., Jakosky, B. M., Banerdt, W. B., ... & Hauck II, S. A. (2001). Ancient geodynamics and global-scale hydrology on Mars. Science, 291(5513), 2587-2591.

PINET, P. and CHEVREL, S. (1990). Spectral identification of geological units on the surface of Mars related to the presence of silicates from earthbased near-infrared telescopic CCD imaging, Journ. Geoph. Res. (Mars special issue), vol. 95, n°B9, 14435-14446.

Planck, M. K. E. L. (1900). Zur theorie des gesetzes der energieverteilung im normalspectrum. Verhandl. Dtsc. Phys. Ges., 2, 237.

Pollack, J. B., Kasting, J. F., Richardson, S. M., & Poliakoff, K. (1987). The case for a wet, warm climate on early Mars. Icarus, 71(2), 203-224.

Poulet, F., Bibring, J. P., Mustard, J. F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y., et al, (2005). Phyllosilicates on Mars and implications for early Martian climate. Nature, 438(7068), 623-627.

Poulet, F., Gomez, C., Bibring, J. P., Langevin, Y., Gondet, B., Pinet, P., et al, (2007). Martian surface mineralogy from Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité on board the Mars Express spacecraft (OMEGA/MEx): Global mineral maps. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 112(E8).

Quantin, C., Flahaut, J., Clenet, H., Allemand, P., & Thomas, P. (2012). Composition and structures of the subsurface in the vicinity of Valles Marineris as revealed by central uplifts of impact craters. Icarus, 221(1), 436-452.

Quesnel, Y., Sotin, C., Langlais, B., Costin, S., Mandea, M., Gottschalk, M., & Dyment, J. (2009). Serpentinization of the martian crust during Noachian. Earth and Planetary Science Letters, 277(1), 184-193.

Rieder, R., Gellert, R., Anderson, R. C., Brückner, J., Clark, B. C., Dreibus, G., ... & Zipfel, J. (2004). Chemistry of rocks and soils at Meridiani Planum from the Alpha Particle X-ray Spectrometer. Science, 306(5702), 1746-1749.

Robbins, S. J., Di Achille, G., & Hynek, B. M. (2011). The volcanic history of Mars: High-resolution crater-based studies of the calderas of 20 volcanoes. Icarus, 211(2), 1179-1203.

Rogers, A. D. (2011). Crustal compositions exposed by impact craters in the Tyrrhena Terra region of Mars: Considerations for Noachian environments. Earth and Planetary Science Letters, 301(1), 353-364.

Rogers, A. D., & Fergason, R. L. (2011). Regional-scale stratigraphy of surface units in Tyrrhena and Iapygia Terrae, Mars: Insights into highland crustal evolution and alteration history. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 116(E8).

Rogers, A. D., & Nazarian, A. H. (2013). Evidence for Noachian flood volcanism in Noachis Terra, Mars, and the possible role of Hellas impact basin tectonics. Journal of Geophysical Research: Planets, 118(5), 1094-1113.

Salisbury, J. W., & Hunt, G. R. (1971). Spectroscopic remote sensing of water-bearing minerals. In Geological Problems in Lunar and Planetary Research(Vol. 1, p. 35).

Salvatore, M. R., Mustard, J. F., Wyatt, M. B., & Murchie, S. L. (2010). Definitive evidence of Hesperian basalt in Acidalia and Chryse planitiae. Journal of Geophysical Research: Planets, 115(E7).

Sautter, V., Toplis, M. J., Wiens, R. C., Cousin, A., Fabre, C., Gasnault, O., et al, (2015). In situ evidence for continental crust on early Mars.Nature Geoscience, 8(8), 605-609.

Schroeder, R. A., Weir, C. E., & Lippincott, E. R. (1962). Lattice frequencies and rotational barriers for inorganic carbonates and nitrates from low temperature infrared spectroscopy. J. Res. US Natl. Bur. Stand. A, 66, 407-434.

Schulte, M., Blake, D., Hoehler, T., & McCollom, T. (2006). Serpentinization and its implications for life on the early Earth and Mars. Astrobiology, 6(2), 364-376.

Seager, S., & Deming, D. (2010). Exoplanet atmospheres. arXiv preprint arXiv:1005.4037.

Sherwood Lollar, B., Voglesonger, K., Lin, L. H., Lacrampe-Couloume, G., Telling, J., Abrajano, T. A., et al, (2007). Hydrogeologic controls on episodic H2 release from Precambrian fractured rocks-Energy for deep subsurface life on Earth and Mars. Astrobiology, 7(6), 971-986.

Sinton, W. M. (1957). Spectroscopic Evidence for Vegetation on Mars. The Astrophysical Journal, 126, 231.

Skok, J. R., Mustard, J. F., Murchie, S. L., Wyatt, M. B., & Ehlmann, B. L. (2010). Spectrally distinct ejecta in Syrtis Major, Mars: Evidence for environmental change at the Hesperian-Amazonian boundary. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 115(E2).

Skok, J. R., Mustard, J. F., Tornabene, L. L., Pan, C., Rogers, D., & Murchie, S. L. (2012). A spectroscopic analysis of Martian crater central peaks: Formation of the ancient crust. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 117(E11).

Smith, D. E., Zuber, M. T., Solomon, S. C., Phillips, R. J., Head, J. W., Garvin, J. B., et al, (1999). The global topography of Mars and implications for surface evolution. Science, 284(5419), 1495-1503.

Smith, D. E., Zuber, M. T., Frey, H. V., Garvin, J. B., Head, J. W., Muhleman, D. O., et al, (2001). Mars Orbiter Laser Altimeter: Experiment summary after the first year of global mapping of Mars. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 106(E10), 23689-23722.

Smith, P. H., Tamppari, L. K., Arvidson, R. E., Bass, D., Blaney, D., Boynton, W. V., et al, (2009). H2O at the Phoenix landing site. Science,325(5936), 58-61.

Solomon, S. C., & Head, J. W. (1982). Evolution of the Tharsis province of Mars: The importance of heterogeneous lithospheric thickness and volcanic construction. Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012),87(B12), 9755-9774.

Spear, J. R., Walker, J. J., & Pace, N. R. (2005). Hydrogen and primary productivity: inference of biogeochemistry from phylogeny in a geothermal ecosystem. Geothermal Biology and Geochemistry in Yellowstone National Park, 113-128.

Spinrad, H., Münch, G., & Kaplan, L. D. (1963). Letter to the Editor: the Detection of Water Vapor on Mars. The Astrophysical Journal, 137, 1319.

Stefánsson, A., Gíslason, S. R., & Arnórsson, S. (2001). Dissolution of primary minerals in natural waters: II. Mineral saturation state. Chemical Geology,172(3), 251-276.

Stevens, T. O., & McKinley, J. P. (1995). Lithoautotrophic microbial ecosystems in deep basalt aquifers. Science, 270(5235), 450.

Swayze, G. A., Clark, R. N., Goetz, A. F., Chrien, T. G., & Gorelick, N. S. (2003). Effects of spectrometer band pass, sampling, and signal-to-noise ratio on spectral identification using the Tetracorder algorithm. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 108(E9).

Tanaka, K. L., Skinner, J. A., & Hare, T. M. (2005). Geologic map of the northern plains of Mars.

Tanaka, K. L., Skinner, J. A., Dohm, J. M., Irwin III, R. P., Kolb, E. J., Fortezzo, C. M., Platz, T., et al, (2014). Geologic map of Mars. US Department of the Interior, US Geological Survey.

Taylor, S. R., & McLennan, S. (2009). Planetary crusts: their composition, origin and evolution (Vol. 10). Cambridge University Press.

Thollot, P., Mangold, N., Ansan, V., Le Mouelic, S., Milliken, R. E., Bishop, J. L., et al, (2012). Most Mars minerals in a nutshell: Various alteration phases formed in a single environment in Noctis Labyrinthus. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 117(E11).

Tian, F., Claire, M. W., Haqq-Misra, J. D., Smith, M., Crisp, D. C., Catling, D., et al, (2010). Photochemical and climate consequences of sulfur outgassing on early Mars. Earth and Planetary Science Letters, 295(3), 412-418.

Tomkinson, T., Lee, M. R., Mark, D. F., & Smith, C. L. (2013). Sequestration of Martian CO2 by mineral carbonation. Nature communications, 4.

Tornabene, L. L., Osinski, G. R., McEwen, A. S., Boyce, J. M., Bray, V. J., Caudill, C. M., et al, (2012). Widespread crater-related pitted materials on Mars: Further evidence for the role of target volatiles during the impact process. Icarus, 220(2), 348-368.

Treiman, A. H. (1986). The parental magma of the Nakhla achondrite: Ultrabasic volcanism on the shergottite parent body. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50(6), 1061-1070.

Treiman, A. H. (1987, March). Geology of the nakhlite meteorites: cumulate rocks from flows and shallow intrusions. In Lunar and Planetary Science Conference (Vol. 18, p. 1022).

Treiman, A. H. (1995). A petrographic history of Martian meteorite ALH84001: Two shocks and an ancient age. Meteoritics, 30(3), 294-302.

Velde, B., Suzuki, T. T., & Nicot, E. (1986). Pressure-Temperature-Composition of illite/smectite mixed-layer minerals: Niger delta mudstones and other examples. Clays and Clay Minerals, 34(4), 435-441.

Viviano, C. E., Moersch, J. E., & McSween, H. Y. (2013). Implications for early hydrothermal environments on Mars through the spectral evidence for carbonation and chloritization reactions in the Nili Fossae region. Journal of Geophysical Research: Planets, 118(9), 1858-1872.

Viviano-Beck, C. E., Seelos, F. P., Murchie, S. L., Kahn, E. G., Seelos, K. D., Taylor, H. W., et al, (2014). Revised CRISM spectral parameters and summary products based on the currently detected mineral diversity on Mars. Journal of Geophysical Research: Planets, 119(6), 1403-1431.

von Paris, P., Grenfell, J. L., Rauer, H., & Stock, J. W. (2013). N 2-associated surface warming on early Mars. Planetary and Space Science, 82, 149-154.

Werner, S. C. (2008). The early martian evolution—Constraints from basin formation ages. Icarus, 195(1), 45-60.

Werner, S. C., & Tanaka, K. L. (2011). Redefinition of the crater-density and absolute-age boundaries for the chronostratigraphic system of Mars. Icarus,215(2), 603-607.

Williams, R. M., Grotzinger, J. P., Dietrich, W. E., Gupta, S., Sumner, D. Y., Wiens, R. C., et al, (2013). Martian fluvial conglomerates at Gale crater. science, 340(6136), 1068-1072.

Wolery, T., (1979). Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals: the EQ 3/6 software package 46.

Wolery, T.J., (1992). EQ3/6, A software package for geochemical aqueous systems: Package Overview and installation guide (Ver.7.0).

Wray, J. J., Milliken, R. E., Dundas, C. M., Swayze, G. A., Andrews-Hanna, J. C., Baldridge, A. M., et al, (2011). Columbus crater and other possible groundwater-fed paleolakes of Terra Sirenum, Mars. Journal of Geophysical Research: Planets (1991–2012), 116(E1).

Wyatt, M. B., & McSween, H. Y. (2002). Spectral evidence for weathered basalt as an alternative to andesite in the northern lowlands of Mars. Nature,417(6886), 263-266.

Wray, J. J., & Ehlmann, B. L. (2011). Geology of possible Martian methane source regions. Planetary and Space Science, 59(2), 196-202.

Wray, J. J., Murchie, S. L., Ehlmann, B. L., Milliken, R. E., Seelos, K. D., Noe Dobrea, E. Z., et al, (2011, March). Evidence for regional deeply buried carbonate-bearing rocks on Mars. In Lunar and Planetary Science Conference (Vol. 42, p. 2635).

Young, L. G. (1971). Interpretation of high resolution spectra of Mars—II calculations of CO 2 abundance, rotational temperature and surface pressure.Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 11(7), 1075-1086.

Zachs, A., & Fung, A. K. (1969). Radar observations of Mars. Space Science Reviews, 10(3), 442-454.

Zuber, M. T., Solomon, S. C., Phillips, R. J., Smith, D. E., Tyler, G. L., Aharonson, O., ... & Zhong, S. (2000). Internal structure and early thermal evolution of Mars from Mars Global Surveyor topography and gravity. science,287(5459), 1788-1793.

Annexe 1

Description of CoTCAT (Complement to CRISM Analysis Toolkit)

Benjamin Bultel, Cathy Quantin, and Loïc Lozac'h

***Abstract*—Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) hyperspectral data have a spatial resolution ranging from 12 to 36 m/pixel allowing the high-resolution mapping of minerals at the surface of Mars. However, the signal-to-noise ratio (SNR) makes the discrimination of minerals with close spectral signature such as hydrated minerals challenging. We describe here a pipeline to be used as complement to CRISM Analysis Toolkit (CAT) together with different ratioing methods used to highlight the signal. We present tests on library spectra artificially noised as well as on CRISM data. These tests show that our pipeline is efficient to improve the visualization and the qualitative analysis CRISM data with an SNR higher than 20.**

***Index Terms*—Hyperspectral imaging, image denoising, Mars, minerals, signal-to-noise ratio (SNR).**

I. Introduction

SPECTROSCOPIC analysis of planetary surface is largely used today in planetary sciences to assess the composition of planetary surfaces. With the multiplication of orbiters carrying spectro-imagers, the amount of data increase and the need of efficient systematic and automatic processing is an issue to solve. Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) onboard Mars Reconnaissance Orbiter (MRO), the NASA mission launched toward Mars in 2007, is visible to near-infrared (NIR) hyperspectral imaging spectrometer between 0.4 and $4.0\ \mu\mathrm{m}$ with a spectral resolution of $6 \times 10^{-3}\ \mu\mathrm{m}$. CRISM has a targeted data mode that acquires hyperspectral data at spatial resolutions ranging from 12 [FRT (full resolution targeted)] to 36 m/pixel [HRL (high resolution targeted)]. The S detector samples wavelengths from 0.4 to $1.0\ \mu\mathrm{m}$ (107 channels), and the L detector samples wavelengths from 1.0 to $4.0\ \mu\mathrm{m}$ (438 channels) [1]. The NIR domain is often used to detect hydrated minerals as they have diagnostic absorptions between 1.9 and $2.6\ \mu\mathrm{m}$ [1]. CRISM Analysis Toolkit (CAT) is a pipeline developed by the CRISM team that allows the correction of the photometric effects, the atmosphere contribution, and the first-order noise [1]–[4]. Even after these processing, it is still challenging to discriminate different minerals with slight spectral difference like certain alteration mineral such as dolomite, serpentine, and/or chlorite [5], [6]. We first present a review of the tools developed for CRISM noise reduction. We then present a simple tool, we named Complement To CRISM Analysis Toolkit (CoTCAT), to be used as a complement of CAT to remove the noise still present in the data after the use of CAT. Finally, we present tests on synthetic data cube built with artificially noised spectra from spectral library and on CRISM data. Our attempt, here, is to improve the signal versus noise discrimination to better differentiate the type of alteration mineral spectra present in CRISM data. This noise removal technique could be used to apply minerals detection techniques (such as [7] or [8]) on a cleaner signal.

Manuscript received September 15, 2014; revised February 04, 2015; accepted February 11, 2015. Date of publication March 17, 2015; date of current version July 30, 2015. This work was supported by the European Research Council under the European Union's Seventh Framework Program (FP7/2007-2013)/ERC under Grant 280168. *(Corresponding author: Benjamin Bultel.)*

The authors are with the Laboratoire de Géologie de Lyon, Terre, Planètes, Environnements, Université Lyon 1, 69622 Villeurbanne cedex, France (e-mail: benjamin.bultel@univ-lyon1.fr).

This paper has supplementary downloadable multimedia material available at http://ieeexplore.ieee.org provided by the authors. This includes a supplementary figure that describes the study of histograms of noise of library spectra artificially noised to compare to the similar study of the CRISM data (Fig. 1 of supplementary). The same synthetic data cube as in part VI are generated but with the same SNR on the whole cube. The kurtosis and the skewness of the three different SNR presented are positives. The noise added in this study is so similar of the noise of the CRISM data in term of distribution. This material is 307 KB in size.

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online at http://ieeexplore.ieee.org.

Digital Object Identifier 10.1109/JSTARS.2015.2405095

II. Noise in CRISM

At the beginning of the mission of MRO, CRISM was supposed to have a signal-to-noise ratio (SNR) of 425 at $2.3\ \mu\mathrm{m}$ and an $\mathrm{SNR} > 100$ between 3.0 and $4.0\ \mu\mathrm{m}$ for average material at 30° phase angle [1]. As explained in [9], the noise in CRISM data is mainly due to the degradation of the cooling system of the CCDs (additive black noise) and to the striping (multiplicative noise) resulting from acquisition mode of the instrument. The term additive is used because the noise is added to the original signal and the term black is linked to the thermal dependence of the noise. Because of the degradation of the cooling system of the CCDs, the SNR decreased (Fig. 1) with time making difficult the study of the diagnostic features of hydrated minerals with the data acquired from a certain orbit and noise reduction is more than ever an issue. This is illustrated by Fig. 1 where ratioed spectra are presented from data, respectively, acquired in 2007 right after MRO entered Mars orbit, in 2009 and in 2012. The three displayed spectra are selected on Martian outcrops known to bear hydrated minerals. We clearly observe that the number of outlying values (spikes) is increasing with time. Our pipeline is designed to detect and replace these spikes. In addition to outlying values, the striping or the "spectral smile" is a well-known artifact in spectro-imagery data acquired by pushbroom sensors [10]. The "smile" effect is caused by optical distortion in the detector leading to a nonuniform spectral response of the instrument for the cross-track dimension (see [11] and [10] for full description). The noise

1939-1404 © 2015 IEEE. Personal use is permitted, but republication/redistribution requires IEEE permission.
See http://www.ieee.org/publications_standards/publications/rights/index.html for more information.

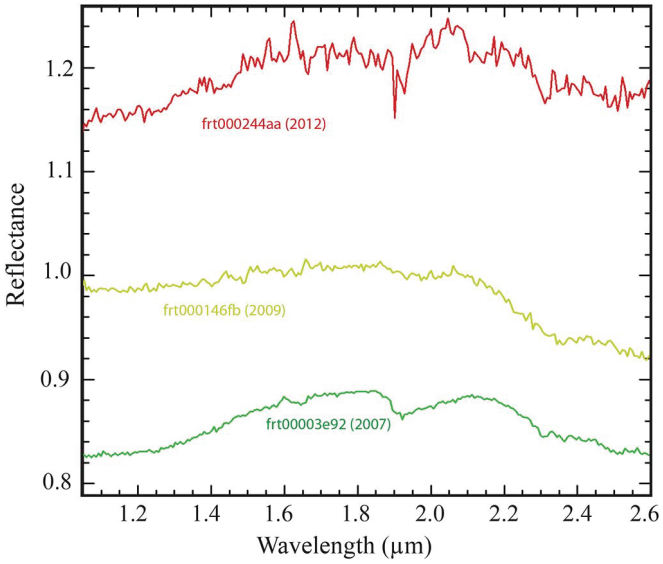


Fig. 1. Ratioed spectra from three different CRISM images. For the cube frt00003e92, the numerator coordinates are x: 211; y: 35 and the denominator x: 211; y: 180. For the cube frt000146fb, the numerator coordinates are: x: 268; y: 91 and the denominator: x: 268; y: 277. For the cube frt000244aa, the numerator coordinates are: x: 338; y: 126 and the denominator: x: 338; y: 264. The years of acquisition are given with the ID of the observation. The green spectrum displays absorptions centered at 1.9, 2.3, and 2.5 μm typical of hydrated mineral such as phyllosilicates. The yellow spectrum does not exhibit clear centers of absorption at 1.9, 2.3, or 2.5 μm, so it is difficult to identify a mineral. The red spectrum shows possible absorptions near 1.9, 2.1, 2.3, and 2.5 μm, but, due to the noise, mineral identification is too challenging.

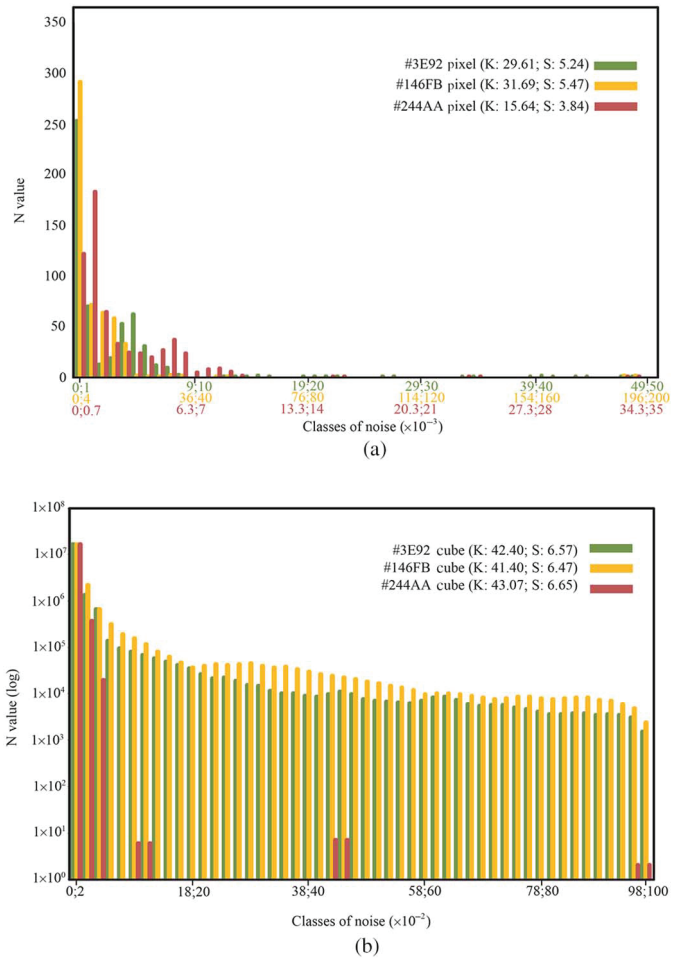


Fig. 2. (a) Histogram of the noise on all band on one pixel (x: 50; y: 50) for frt00003e92 (#3E92), frt000147fb (#147fb), and frt000244aa (#244AA). (b) Histogram of the noise on all band cube wide for frt00003e92 (#3E92), frt000147fb (#147fb), and frt000244aa (#244AA). The numbers K and S specified in brackets are, respectively, the kurtosis and the skewness. The number of class is the same for all histograms (50). Each histogram has a different size of classes. In abscissa, the different colors correspond to the one used for the histograms.

is so column-dependent, which leads to work column by column on most of the denoising tools, including our pipeline, to avoid any dispersion of this noise. We establish the histograms of the noise of all bands cube wide and for one pixel (x: 50; y: 50) on three CRISM images to test the nonlinearity of the noise [Fig. 2(a) and (b)] from (1), we assume that there is a symmetry between positive and negative noise, which is impossible to test here because the SNR is based on the calculation of a standard deviation. We exclude the wavelength between 2.65 and 2.79 μm of the calculation because they represent an important atmosphere artifact in term of reflectance (four to six orders of magnitude than the higher value of noise represented here). We compute the fourth order moment to further characterize the shape of the distribution of the noise. The flattening coefficient of Fisher (or kurtosis K in Fig. 2) being positive, the distribution is larger than a Gaussian distribution (super-Gaussian or leptokurtic), the tails contain more observations, and a lot of values are away of the median. The asymmetry coefficient of Pearson (or skewness S in Fig. 2) being positive, the distribution is right-skewed

$$SNR(\lambda) = \frac{\overline{R(\lambda)}}{\sigma_\lambda}. \quad (1)$$

III. Miscellaneous CRISM Noise Reduction Techniques

To reduce the noise of CRISM data, several tools have been proposed. The maximum noise fraction (MNF [12]) is a method often used to segregate the noise in hyperspectral data. It has been proposed to process data of spectro-imagers similar to CRISM [i.e., [13] for airborne visible/infrared imaging spectrometer (AVIRIS) [14] for Hyperion, [15] for Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité: OMEGA]. The MNF consists of two consecutive linear data reduction operations. The first is based on an estimation of noise in the data represented by the correlation matrix. This first step decorrelates and rescales the noise in the data. The second operation is a principal component analysis (PCA) of the noise-weighted data. The MNF depends on linear projections that do not allow to detect spikes or nonlinear noise effects. Since this is the most problematic noise of CRISM data, this method has not been preferred so far for CRISM processing.

CRISM Iterative Recognition and Removal of Unwanted Spiking (CIRRUS), a tool developed by Parente [16] and added by the CRISM team, is available to reduce the noise from CRISM data [17]. There are two major steps in this processing. The "despike" is used to remove isolated noise spikes

in the spectral dimension and the "destripe" to correct the detector-dependent noise. With the "despike," on a box of three channels, the measured reflectances are considered as outlier values if: 1) the signs of the difference of the current spectral channel with its neighbor differ and 2) the magnitude is higher than a tunable threshold. For each channel, the "destripe" removes the detector-dependent noise [16]. An alternative tool (OCAT) is developed by Carter *et al.* [18] to process OMEGA and CRISM data. First, to correct high variation of reflectance, Carter *et al.* [18] used a fast Fourier transform (FFT) on a box of ten channels to smooth the discontinuities. In a second time, the values of reflectance are considered as outliers if: 1) they are higher than a threshold based on the relative variation between the raw data and data resulted from the previous smoothing and 2) an inflection point is detected. The correction applied is a nearest-neighbor interpolation. The algorithm is applied iteratively twice, with a threshold of 4% and then of 2%. Then, on a box of 15×15 pixels on the center of the image, for each channel, if 50% of the pixels have outlier values, the channel is flagged as outlier cube-widely and is reconstructed through linear interpolation. Finally, for the next step, Carter *et al.* [18] used a mobile box of 15×15 pixels on the whole cube where any pixel with a relative variation $>30\%$ between the raw image and the image obtained at the previous step is flagged as outlier and replaced by its interpolated value. The algorithm is automatically applied in each channel of the cube. More recently, Parente *et al.* [8] proposed a method of noise reduction associating 1) a column-average-based noise reduction and 2) a neighborhood-based despiking. The first step estimates the column-dependent noise specific to the detector and removes it from the reflectance values by subtraction. This is based on the modeling of the surface contribution obtained by DISORT (discrete ordinative radiative transfer [9 and references therein]). The second step estimates a spectral region as a spike if the intensity differential is greater than 115% of the average intensity differential. Then, the spike is corrected with regard to the nonspiky neighboring pixels in the same region.

We propose here a complementary method to CAT and alternative to OCAT and to the method proposed by Parente *et al.* [8] to process CRISM data working mainly in the spectral dimension of CRISM data. Our method associates noise removal processing and different ratioing methods and is tested on artificially noised synthetic spectra.

IV. Method of Denoising

A. CRISM Preprocessing With CAT

We use CAT to preprocess the CRISM data. It first applies a photometric correction [1]. As shown by Fernando [19] and Shaw *et al.* [20], the Martian surface is not lambertian. However, D'Agostino and Stephens [21] showed that the hypothesis of a lambertian surface is true for most of targeted CRISM observations because of the high roughness and low reflectance of the Martian regolith. Moreover, the photometric properties of the Martian surface do not affect the absolute reflectance of the mineral detection. We thus assume that the reflected solar flux is isotropic and depends only on the surface reflectance and the incident angle. The raw values are divided by the cosine of the incidence angle as a simple photometric correction. Then, the tool corrects the contribution from the atmosphere [2], [3], the atmospheric contribution being assessed by comparison between spectra acquired at the base and at the summit of Olympus Mons. However, we have to keep in mind that the aerosol contribution is not removed with this method. CAT also includes CIRRUS, the noise cleaning tool described above. Even after these processing, data are still noisy, especially the ones acquired after several years of MRO spacecraft around Mars (Fig. 1). The hypothesis of a lambertian surface and the noncorrection of the aerosol affect the exact reconstruction of the signal. Indeed, the position of the absorption is reconstructed, but the depth of the absorption is, however, not well rebuilt. As our goal here is to detect the presence of alteration mineral phases by the position of an absorption, this is not an issue. It would have been different if our goal were to quantify mineral phases.

B. Spectral Denoising: Description of CoTCAT

We design a noise removal pipeline (CoTCAT) to be used after CAT preprocessing to denoise and smooth the data in the spectral dimension. It consists in the application of three successive filters applied pixel by pixel: 1) the sharpening-median filter; 2) a mobile median; and 3) a mobile average filter. The mobile average is used to smooth the signal, but this filter is sensitive to isolated value (spike). Thus, we use a median filter before, which is supposed to be less sensitive to isolated values. We start with a sharpening-median filter, which function is to detect the isolated value and replace them [22]. This filter is, thus, the less sensitive to isolated values allowing afterward the use of the mobile median and the mobile average. The filters are thus applied from the less sensitive to isolated value filter to the most sensitive.

1) The sharpening-median filter detects outlying values by comparison between the reflectance at spectral channel n and the nearby values included between $n-5$ and $n+5$. The values are sorted in ascending order in a matrix. Two fences are defined for the lower limit (LwL) and upper limit (UpL) as follows:

$$LwL = LwQ - 1.5 \times InQ \tag{2}$$

$$UpL = UpQ + 1.5 \times InQ \tag{3}$$

where LwQ, InQ, and UpQ are, respectively, the lower quartile, the inner quartile, and the upper quartile. Then, the outlying values are replaced by the median on a window of five values ($n-2$ to $n+2$).
2) The next filter is a mobile median used to smooth the data on a sliding window of five values ($n = 5$).
3) Finally, a mobile average on a sliding-window of five values ($n = 5$) is applied.

The spectrals from 1 to 4 and from end-4 to end are not processed. We conserve their original value. The different steps of this filter combination are presented in Fig. 3 from a spectrum

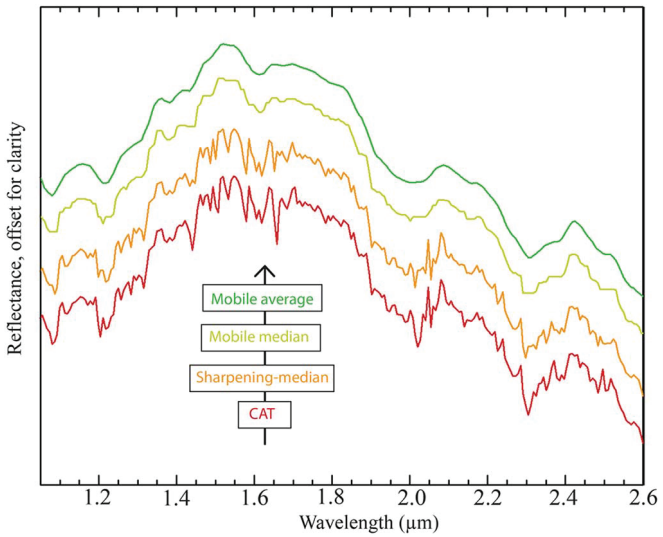


Fig. 3. Different steps of CoTCAT. Red spectrum is obtained after using CAT on the cube (CRISM data hrl000119c7; pixel location from the nonprojected cube: x: 212; y: 36). Then, we applied our sharpening-median filter (orange spectrum). Again, we applied the mobile median filter (yellow spectrum) and finally the mobile average (green spectrum).

such as the one obtained after CAT processing. The resulting spectrum illustrated by the green spectrum of Fig. 3 is a good example how the pipeline reduces the noise of CRISM data.

V. Ratioing Methods

The remnant contribution of atmosphere, the meteorological conditions of the acquisition, the presence of dust, and the existence of instrumental artifacts still bother the study of any CRISM FRT/HRL image. Ratioing methods are used to remove their contributions [1], [5]. The most usual method is to use as denominator a spectrum judged by the user as spectrally neutral when possible in the same column of detector as the target spectrum [5], [23]. This method has the disadvantage to be manual and to possibly introduce a user bias. We investigate here different ways of automatic ratioing method of a CRISM FRT/HRL image. First, we analyze the use of the median spectrum of the whole data cube as denominator as expressed by the expression 4 with i the position in a line of the cube, j the position in a column of the cube. $D'_{i,j}$ is the column ratioed spectrum at the position i, j. $D_{i,j}$ is the spectrum at the position i, j. $\tilde{D}_{i,j}$ is the median of the spectra over the whole image. This method automatically removes the observation-dependent noise such as the remnant atmospheric contribution.

$$D'_{i,j} = \frac{D_{i,j}}{\tilde{D}_{i,j}}. \tag{4}$$

However, the method also removes the mean spectral contribution of an area what may be useful to highlight the very distinctive spectra but may also hide part of the signal. For comparison, we also process to the automatic ratio of the data cube by the median spectrum of each column that is supposed to remove the detector-dependent effects, or the smile effect [1], [23], [24]. It is expressed by (5) with i the position in a line of the image, j the position in a column of the cube. $D'_{i,j}$ is the column ratioed spectrum at the position i, j. $D_{i,j}$ is the spectrum at the position i, j. $\tilde{D}_j$ is the median of the spectra over the whole column at the same i

$$D'_{i,j} = \frac{D_{i,j}}{\tilde{D}_j}. \tag{5}$$

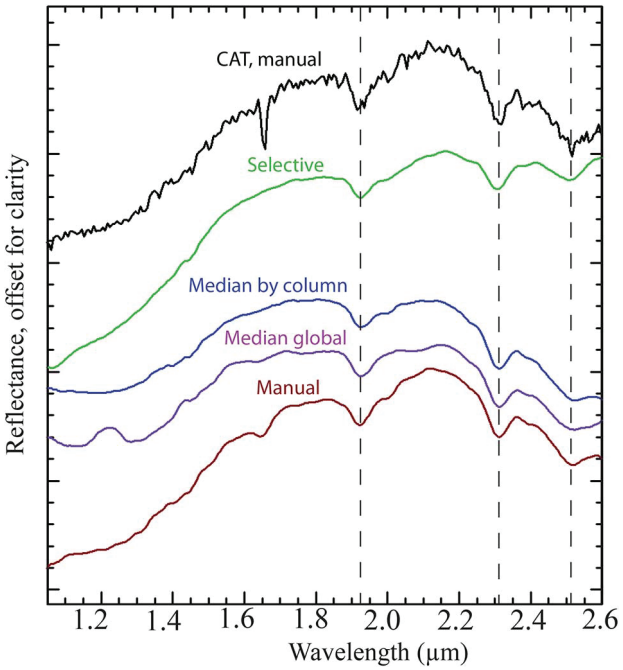


Fig. 4. Result of the different ratioing methods applied to CRISM image frt0000862b at the coordinates: x: 354; y: 262 (5×5 pixels average). The dotted lines are located at 1.92, 2.305, and 2.51 μm. Spectrum obtained after CAT processing with a manual ratio is shown in black for comparison (CAT, manual), and the denominator used is at the coordinates x: 354; y: 77 (5×5 pixels average).

The disadvantage of this method is that the median spectrum on each column may not be spectrally neutral, so that the result may have a bias. We thus developed an automatic tool to search for the most spectrally neutral spectrum of each column of detector. We call the processing further in the paper the "selective ratioing method." This ratio is also applied column by column to avoid the "smile" effect. On each column, the spectrum with the less variation in reflectance [Sc in (6)] channel by channel is selected to be the denominator for the studied column. For each column, we calculate the Sc at each line as shown in (6), where D is the studied signal at the column i, the line j, and the reflectance k. Sc corresponds to the sum of the difference of the reflectance channel by channel. The minimal Sc is, thus, the pixel for which the signal has the less important variation in reflectance

$$S_c = \sum_{k=0}^{nb} \left| D_{(i,j,k)} - D_{(i,j,k+1)} \right|. \tag{6}$$

Fig. 4 shows the results of the different ratioing techniques for a pixel of the CRISM data cube frt0000862b centered on a central peak of a crater in Tyrrhena Terra (Mars). First, we observe that for the four types of ratio, the remnant contribution

of the Martian atmosphere centered at $2\ \mu m$ is removed. The combinations of absorptions near 1.9, 2.3, and $2.5\ \mu m$ are present whatever the ratio. This absorption combination is diagnostic of certain phyllosilicates and carbonates [25]–[30]. The global shape of the spectrum is different in the case of the selective ratio. The absorption near $1\ \mu m$ due to Fe^{2+} electronic transition [26] is deeper, whereas the absorption near $2.7-2.9\ \mu m$ [25], [26] causing the drop after $2.2\ \mu m$ is not present on this spectrum. The artifact near $1.2\ \mu m$ is only observed on the median global ratio. The artifact near $1.6\ \mu m$ is only observed on the manual ratio and possibly on the median global ratio. A comparison of the different ratios allows us to conclude that they are all efficient to highlight alteration minerals, but that their use for interpretation of the global shape of the spectrum may by strongly affected by the choice of the denominator [1]. Our conclusion here is that each of the presented ratioing method is robust for hydrated mineral detection, while it may be more challenging for mafic mineral whose detections are strongly dependent on the global shape of the spectrum.

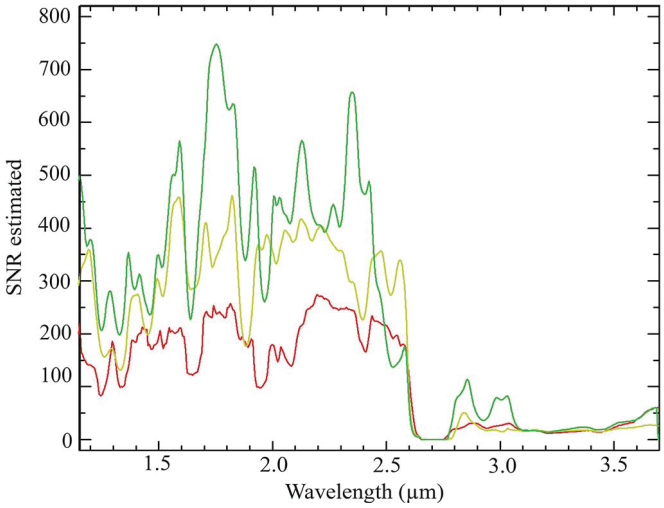


Fig. 5. SNR function as returned by (1). SNR is computed as a function of the wavelength on a single column of detector for three different CRISM images acquired, respectively, in 2007 (green spectrum), 2009 (yellow spectrum), and 2012 (red spectrum). Mean SNR on all wavelengths of frt00003e92, frt000146fb, and frt000244aa are, respectively, 168.6, 152.2, and 109.7.

VI. Tests

Before applying our pipeline to CRISM data, we need to know if the denoising processing does not alter the signal. We test the pipeline on artificially noised library spectra. This way, both the signal to keep and the noise to remove are known. To assess the range of noise to add to spectral library data, we estimate the observed SNR of CRISM data. Then, we apply the pipeline to both synthetic noised data and CRISM data. In the second part, we test the mapping of spectral criteria with or without our pipeline on both synthetic data cubes and CRISM data.

A. SNR Estimation for CRISM Data

Since our goal here is to estimate the SNR to test the efficiency of our pipeline and, precisely, to test if our pipeline removes only noise and not the important signal, this estimation has to be independent of our noise reduction processing. This SNR in CRISM data is estimated to quantify the noise present in all CRISM data to test our pipeline on data containing the same order of magnitude of noise. Both [9] and [31] proposed to estimate the noise from the dark current. The noise estimated in this case is dependent of the period for which the dark current is acquired and might not be representative of a different period of data acquisition. However, our purpose is to assess the range of SNR for the most CRISM data as possible.

The SNR is defined by Swayze *et al.* [32] as the ratio of the mean signal and the standard deviation of this signal. To estimate the SNR of the CRISM data, we use (1) [33].

The mean signal $\overline{R(\lambda)}$ is calculated for each pixel considering a median on a window of 15×15 pixels. Then, a median is also calculated on a window of 39 wavelengths. The standard deviation is calculated on a window of 11 values of reflectance (σ_λ). The size of the window in spectral and spatial domain is defined to be small enough to reduce the computing time, but large enough to be the most independent as possible on the absorption present in the CRISM FRT/HRL images.

We present in Fig. 5 the SNR estimated of the CRIM images displayed in Fig. 1. This result confirms the degradation of the SNR over time. We can notice the very low SNR after $2.6\ \mu m$. The wavelength supposed to be affected by artifacts (1.2, 1.6, and 3.0–3.3 μm) exhibits lower SNR than their neighbor's wavelength. Low SNR is also observed at key wavelength to discriminate hydrated minerals. For example, the SNR decreases around $1.9\ \mu m$ for the CRISM image frt00003e92 acquired in 2007 (Fig. 4). In fact, it is due to the high abundance of hydrated minerals on this particular data cube. Hydrated minerals display a deep spectral feature centered at $1.9\ \mu m$ due to the presence of water. As the reflectance is reduced around those wavelengths, the relative noise seems to be increased. So, a lower SNR at a key wavelength is not necessarily synonym of corrupted signal.

According to Fig. 5, the best SNR observed on CRISM data is around 800, while the SNR may be as low as 5 depending on the channel. We thus decide to use a range of SNR from 5 to 1000 to artificially noise spectra from library and test our pipeline.

B. Test of the Denoising Pipeline

1) Building and Noising Synthetic Data: To test our spectral denoising tool, we generate synthetic data cubes from laboratory spectra. We use laboratory spectra from RELAB library. The spectra are resampled at CRISM scale to sample the same wavelength. We then artificially introduce noise to our synthetic data cube to reach a similar SNR as CRISM data (from 5 to 1000). We define the noise to add by normally distributed (Gaussian) pseudorandom numbers with a mean of zero and a standard deviation of one. A random coefficient

channel [λ in (7)] is used to increase the unpredictable aspect of the added noise as indicated in the following equation:

$$N = \frac{R \times \lambda}{\alpha \times D} \tag{7}$$

where N is a one-column matrix of same size of data representing the noise function, D is the data, R is the table of value randomly generated of same size of D, λ is a coefficient also randomly generated to lead to a random variation of added noise at each channel, α depends on SNR which is estimated by (7). The noise is added to the data following (8)

$$D_f = D_i + N \tag{8}$$

where D_f is the noised data, D_i is the initial data, and N is the noise

2) Noise Removal of Noised Synthetic Data: We apply our personal pipeline (CoTCAT) to the noised spectrum and compare the result to the original spectrum. The goal is to test if absorptions features close to the noise level are modified or even erased by the spectral denoising pipeline. Fig. 6 presents the case of a laboratory spectrum of serpentine artificially noised where the diagnostic absorption features are narrow and shallow. In the $1.0-2.6$ μm spectral domain, serpentine has five absorptions. The absorptions near 1.39 and near 1.9 μm are due to the presence of a hydroxyl OH [34]. Two absorptions are weak: one between 2.09 and 2.15 μm is centered at 2.12 μm due to the Mg-OH stretching and bending mode. Its depth depends on the type of serpentine and on grain size [34]. The other one near 2.51 μm is also due to the Mg-OH stretching and bending mode. Its width and depth depend on the type of serpentine. The main absorption is between 2.32 and 2.34 μm due to the combination of the OH stretch mode with the Mg-OH bending mode [35]. The maximum of reflectance after the 2.32-μm absorption is around 2.365 μm. The 2.1-μm feature can sometimes be missing in the case of a small grains size or a low serpentinization [34], [36]. After the processing, the thin absorption of serpentine spectrum centered at 2.32 μm is conserved at the same position, but is slightly enlarged by the cleaning process. We show with a red square on the spectrum with an SNR of 30 at 1.96 μm that a downward spike followed by an upward spike can be erased by the cleaning process and do not disturb the reconstruction of the signal. The absorptions smaller than the noise level are lost. Others are reduced by the smoothing steps and enlarged by the whole process, but we still easily identify them with confidence until SNR as low as 20. Fig. 7 illustrates an example with large absorptions with the spectrum of magnesite. In the $1.0-2.6$ μm spectral domain, the magnesite has four main absorptions: near 1.4 μm and near 1.9 μm due to the presence of water and near 2.31 and 2.51 μm due to C–O stretching and bending fundamental vibrations [27]. After the processing, all absorptions are enlarged and smoothed, but still can be distinguished after denoising until an SNR as low as 20 for the raw data. We have to keep in mind that this enlargement and smoothing as well as the sharpening can cause a loss of a part of the signal. For example, the doublet at 2.1 μm of the serpentine library spectrum is lost (see Fig. 6). We conclude from these tests that our personal noise removal pipeline can be used for an SNR higher than 20 bearing in mind that the cleaning process may remove a part of the signal. It also means that it will not be possible to attempt at quantification of the detected mineral phases. We remind here that CRISM SNR is supposed to be higher than 100 at all wavelength [1], while our SNR estimation on data ranges more between 5 and 1000 depending on wavelength. The mean SNR for the CRISM data cube presented in Figs. 1, 2, and 5 ranges from 110 to 169.

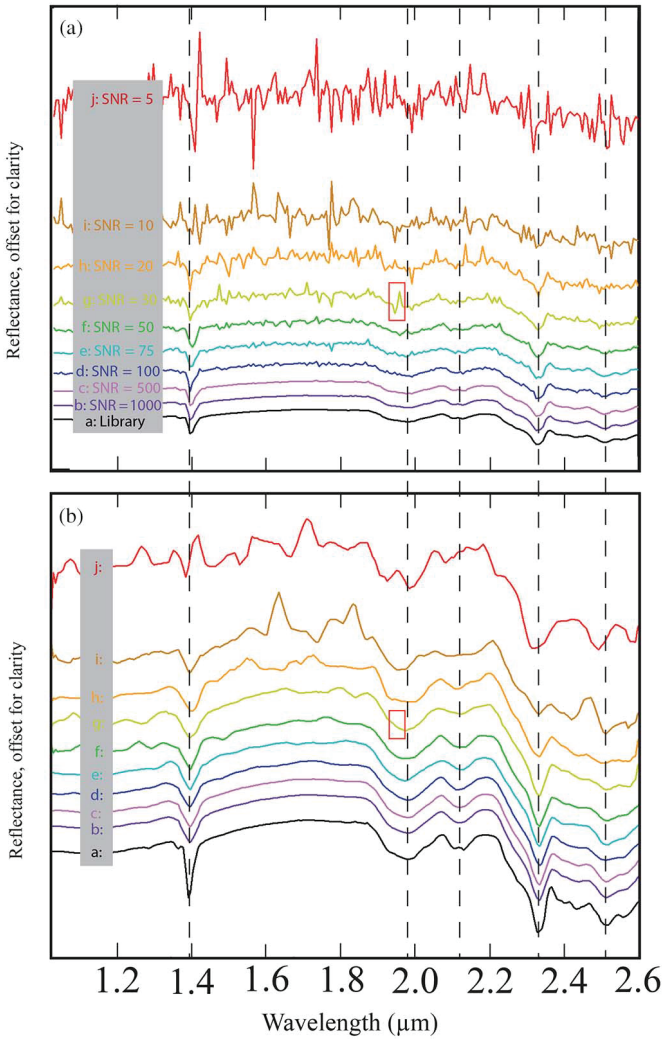


Fig. 6. (a): a) Library spectrum of serpentine (from RELAB: SERPENTINE C2CR01). Library spectrum is noised with an SNR of 1000 (b), 500 (c), 100 (d), 75 (e), 50 (f), 30 (g), 20 (h), 10 (i), and 5 (j). (b) Result of our spectral denoising pipeline. Letters identify the noised spectra. Vertical dashed lines, showing the position of the diagnostic features of serpentine, are located at 1.39, 1.98, 2.1, 2.32, and 2.51 μm.The red square on the spectra g highlights the presence of a downward spike followed by an upward spike on the noised spectrum.

At an SNR equal or lower than 50, denoising pipeline can lead to the construction of "false" absorptions like at 1.3 μm of the spectra f in Fig. 5(b). However, such false absorption will be isolated over one pixel, which is a criterion to rule out a detection.

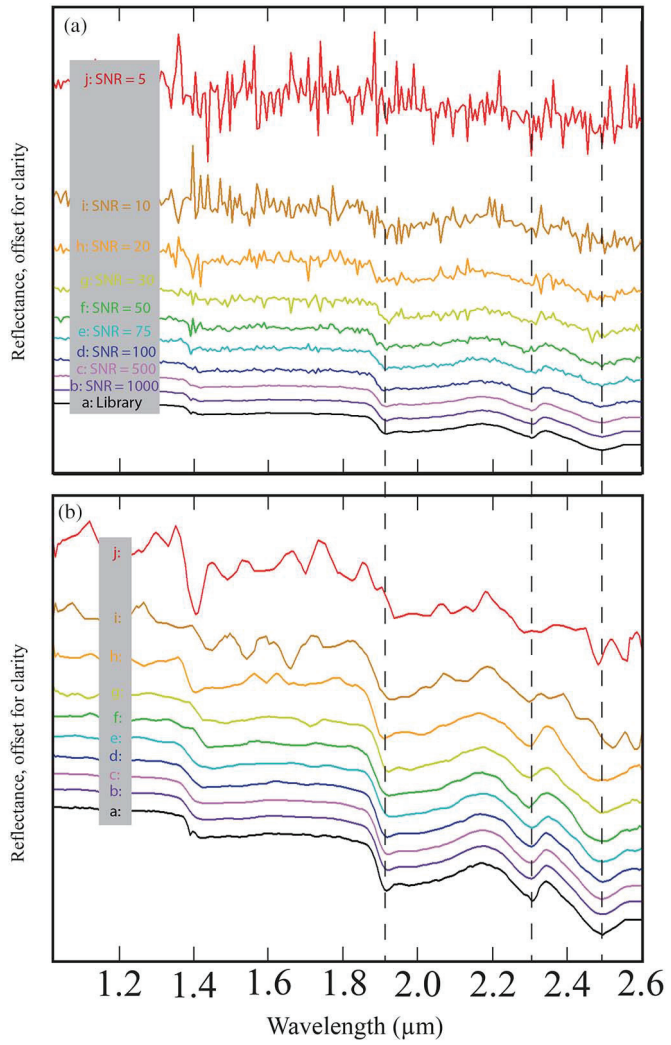


Fig. 7. (a) Library spectrum of magnesite (from RELAB: MAGNESITE F1CC06B) (a). Library spectrum is noised with an SNR of 1000 (b), 500 (c), 100 (d), 75 (e), 50 (f), 30 (g), 20 (h), 10 (i), and 5 (j). (b) Result of our spectral denoising pipeline. Letters correspond to the letters of the noised spectra. Vertical dashed lines, showing diagnostic features, occur at 1.91, 2.30, and 2.51 μm.

To evaluate the biases possibly induced by the pipeline, we compute the coefficient of variation in the root-mean-square deviation [CV(RMSD) in (9)] between the synthetic data cube before the noising and after noising, then the denoising process. Fig. 8(a) shows the CV(RMSD) on the synthetic cube represented by a color scale. The evolution of the CV(RMSD) as function of the SNR for the magnesite is shown in Fig. 8(b). It represents the y-profile acquired from A to B [Fig. 8(a)]. As the SNR decreases from the bottom to the top of the image, the CV(RMSD) behaves in the opposite way. The higher value of CV(RMSD) is around 0.14 (or 14%). For the mafic minerals with large absorptions, the CV(RMSD) is logically equal to zero for clean starting spectra. However, we observe that the magnesite and serpentine with finer absorptions have a low value of CV(RMSD) (lower than 0.01% or 1%), but nonequal to zero for clean starting spectra. This is mostly explained by the enlargement of the absorption during the denoising processing. The CV(RMSD) is higher than 0.10 only in the area

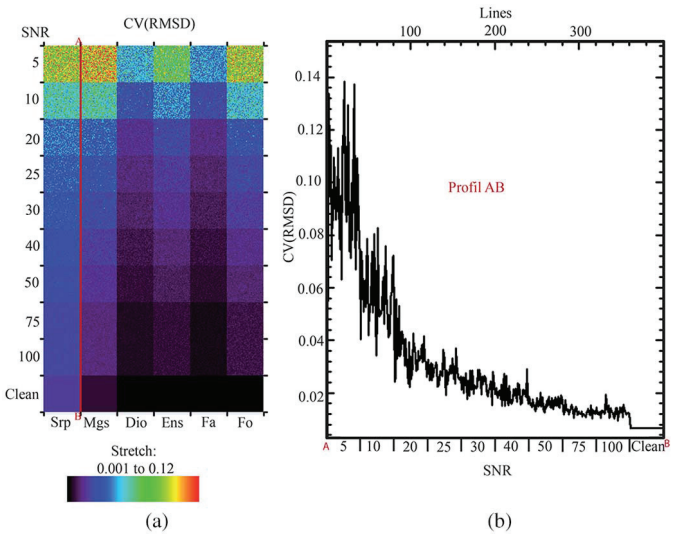


Fig. 8. (a) CV (RMSD) value on a synthetic cube with library spectra of serpentine (Serp), magnesite (Mgs), diopside (Dio), enstatite (Ens), fayalite (Fa), and forsterite (Fo). Each mineral is represented by 40 columns and 400 lines. Noise is added to library spectra at different SNR. SNR varies from 5 to 100. SNR varies every 40. (b) y-profile of CV(RMSD) made from A to B as displayed in Fig. 8(a).

of an SNR equal to 5. It means that in the rest of the image, the reconstructed signal is the same as at least 90% of the initial spectra

$$CV(RMSD) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=0,j=0,k=0}^{ns,nl,nb}\left(R_{(i,j,k)}-D_{(i,j,k)}\right)^2}{n}}}{\overline{R_{(i,j,k)}}}. \quad (9)$$

C. Tests on Spectral Criteria Maps

The challenge of denoising CRISM data is to clean the signal to allow the detection of the key mineral phase present at the surface. The mineral identification and the mapping of the mineral are done, thanks to the definition of spectral criteria specific to each mineral. CRISM team [37], [38], and other authors [i.e., 18] proposed spectral criteria, each of them or combination of them leading to the identification of the mineralogy in CRISM data and especially to its mapping. We propose to compare the computation of the spectral criteria map with and without our noise removal pipeline on both synthetic and CRISM data (Figs. 9 and 10).

1) On Synthetic Data: We built synthetic cubes (Figs. 9 and 10) with library spectra resampled at CRISM scale and artificially noised at different SNR (5, 10, 20, 25, 30, 40, 50, 75, and 100) according to the method described previously. The library spectra are chosen to have a large panel of characteristics: serpentine is chosen because of its thin absorptions (on about three channels). Magnesite is chosen for its largeness and repeated absorptions (about 15 channels). Mafic minerals such as diopside, enstatite, fayalite, and forsterite are chosen for their extra-large absorption band (about 70 channels). We end up with a synthetic cube where every 40 lines of the SNR increase and where each of the minerals represents 40 columns (see Figs. 9 and 10).

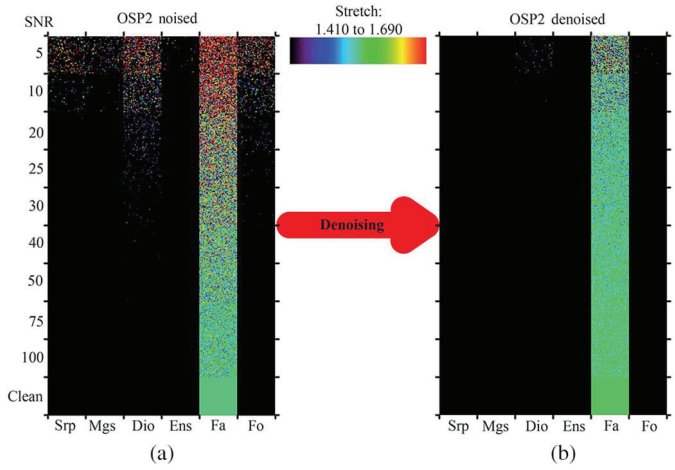


Fig. 9. (a) Color map with OSP2 criterion on synthetic cube with library spectra of serpentine (Serp), magnesite (Mgs), diopside (Dio), enstatite (Ens), fayalite (Fa), and forsterite (Fo). Each mineral represents the 40 columns and 400 lines. Noise is added to library spectra at different SNR. SNR varies from 5 to 100. SNR varies every 40 lines. (b) Color map with OSP2 criterion on synthetic cube after the denoising with library spectra of serpentine (Serp), magnesite (Mgs), diopside (Dio), enstatite (Ens), fayalite (Fa), and forsterite (Fo). Noise is added to library spectra at different SNR. SNR varies from 5 to 100. The same stretch is applied (1.41–1.69).

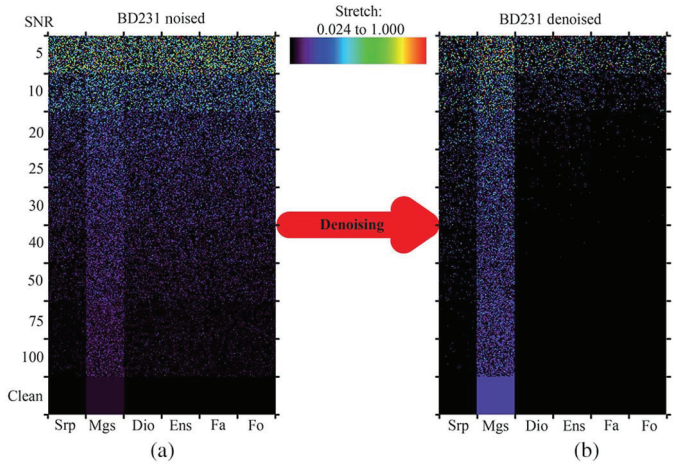


Fig. 10. (a) Color map with BD231 criterion on synthetic cube with library spectra of serpentine (Serp), magnesite (Mgs), diopside (Dio), enstatite (Ens), fayalite (Fa), and forsterite (Fo). Each mineral is represented by 40 columns and 400 lines. Noise is added to library spectra at different SNR. SNR varies from 5 to 100. Each SNR is applied on 40 lines. (b) Color map with BD231 criterion on synthetic cube after denoising with library spectra of serpentine (Serp), magnesite (Mgs), diopside (Dio), enstatite (Ens), fayalite (Fa), and forsterite (Fo). Noise is added to library spectra according to different SNR. SNR varies from 5 to 100. Stretch range is from 0.024 to 1.0.

We present tests using two spectral criteria. The first one is a spectral criteria focusing on the extra-large absorption observed in the olivine spectrum and the second is a criteria of a thinner absorption band centered at 2.31 diagnostic of certain hydrated minerals. Both hydrated minerals and olivine have been reported at the surface of Mars by CRISM data analyses.

Fig. 9 illustrates the result with the criterion OSP2 from Ody *et al.* [39] used to detect olivine and especially fayalite, the Fe-rich olivine based on the depth of 1.0 μm band. The stretch of the final product is defined as follows: the lower value determined by Ody *et al* [39] as a threshold to avoid the false detection of Fe-rich olivine and the higher value of the stretch is the highest value observed. With the noised data, high values of criterion are even observed on serpentine and magnesite at an SNR lower or equal to 10, on diopside at an SNR lower or equal to 30, on enstatite at an SNR of 5 and on Mg-rich olivine (forsterite) at an SNR lower or equal to 20. Still with the noised data, the depth of the absorption of the Fe-rich olivine evaluated by the criterion is overestimated as it is supposed to be around 1.55 based on the characteristic of the initial library spectra, while the criterion returns values from 1.4 and 2.27. On the denoised data, the high values of criterion are restricted to the area of diopside at an SNR of 5. On the Fe-rich olivine area, the depth of the absorption is better estimated. The values of the criterion range from 1.4 to 1.7.

Fig. 10 illustrates the result with the criterion BD231 (10) that is a marker of the presence of an absorption at 2.31 μm as suggested in [25]

$$BD231 = 1 - \frac{2 \times R(2.3118)}{R(2.2781) + R(2.3508)}. \tag{10}$$

The absorption is present in the library spectra of magnesite but not in serpentine or in mafic minerals. High values of the BD231 criterion are expected only in the magnesite columns. The stretch applied has been determined by the analysis of the result of the criterion on the clean data. The chosen stretch is supposed to avoid the false detection. On the noised cube, even if the magnesite is highlighted by the criterion, there are high values of the criterion for other minerals that could lead to mapping errors. The presence of those high values increases as the SNR decreases. The different minerals present in this synthetic cube are concerned by these "false" high values of criterion. After the use of our processing (Fig. 10), the "false" high values of criterion are removed from mafic mineral columns until an SNR as low as 20 and partially removed at lower SNR. On the serpentine column, they are removed until an SNR as low as 50 and are partially removed at lower SNR.

The reduction in noise, thanks to our pipeline, is particularly efficient for the mapping of spectral criteria of thin absorptions such as BD231. As thin absorptions are a common characteristic shared by most of the alteration minerals, this noise removal of CRISM data is especially relevant. The surface of Mars imaged by CRISM has undergone intense water-related processes and the rigorous mapping of alteration minerals is required to further characterize the past Martian environments and to conduct geological investigations.

2) On CRISM Data: We applied our pipeline (CoTCAT) and our three different ratios on a CRISM image. Fig. 11 illustrates an example on a band map retrieved from an FRT cube acquired in 2010. We applied the criterion BD231 (10).

On the image processed only with CAT [Fig. 11(a)], some columns are highlighted due to remnant detector-dependent noise. This makes challenging the precise mapping of mineral [Fig. 11(b)]. After the use of our processing, the noise in the bad columns is removed [Fig. 11(c)] and we more easily identify the boundaries of an outcrop enriched in a particular mineral [Fig. 11(d)]. The remaining noise is explained by our assumption about the independence of the noise pixel to pixel.

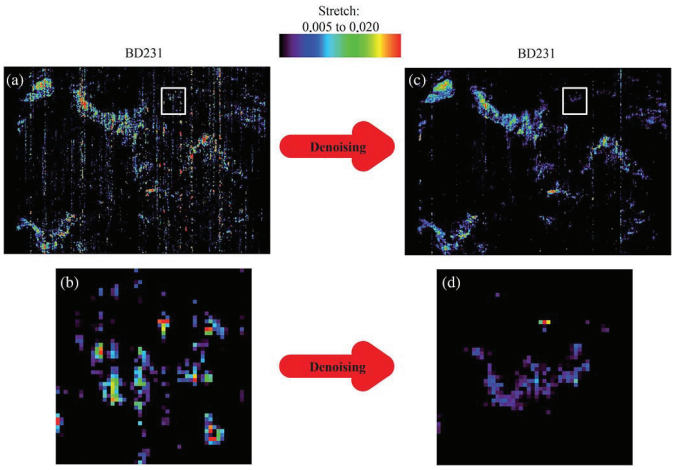


Fig. 11. (a) Color map with BD231 criterion on CRISM image (FRT00018800) after CAT processing. (b) Zoom from the white square on (a). (c) Color map with BD231 criterion on CRISM image (FRT00018800) after CAT and our denoising processing. (d) Zoom from the white square on (c).

VII. Comparison of Two CRISM Images

To assess the efficiency of our pipeline, we compare the data acquired 2 years apart over the same outcrop bearing hydrated minerals. Such coupled data are rare. When it is the case, the data have not necessarily the same acquisition conditions: number of photons received, atmosphere, or the presence of dust in the area targeted. This is leading to a different value of reflectance, a difference in the efficiency of the atmospheric correction and different continuum. Beside these differences, the most recently data acquired suffer an increasing noise compared to the oldest one. We try to compare data coupled with our pipeline.

Fig. 12 illustrates the study of two CRISM FRT images on Noctis Labyrinthus. The emergence angles of the two observations are, respectively, 97.5° (FRT0000B7DA) and 79.1° (FRT000180E9). Fig. 12 shows the comparison of two spectra obtained from an average on 3×3 pixels on the same outcrops. The image FRT000B7DA is dated from 2008 and the image FRT000180E9 is dated from 2010. The raw spectra obtained after using CAT are shown in color (FRT000180E9 in red and FRT000B7DA in green). The black spectra are obtained after the use of our processing. Thollot [40] reports the detection of Ca-sulfate bassanite and/or gypsum and possible detection of Ca-zeolite or Mg-sulfate on the oldest observation. We investigate an outcrop which is supposed to bear a strong gypsum signature (Ca-sulfate). This mineral has characteristic features at 1.45, 1.75, and 1.94 μm, a weak absorption near 2.2 μm and a strong absorption around 2.5 μm [26], [40].

Both nonratioed spectra [Fig. 12(a)] exhibit an absorption near 1.45 μm hidden by the remnant atmosphere contribution near 1.5 μm. The absorptions near 1.75 and 2.2 μm are visible but stronger on the youngest observation. The absorption near 1.94 μm and a drop of the reflectance around 2.4 μm are present on both observations. We show in Fig. 12(b) the ratioed spectra obtained with the median ratio column by column. The absorptions near 1.45 μm, near 1.75 μm, and near 1.94 μm are present on both spectra. The weak absorption around 2.2 μm

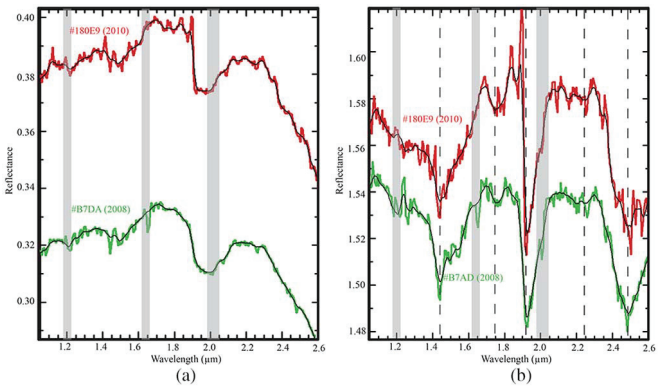


Fig. 12. (a) Red spectrum is from the CRISM image frt000180E9 after the CAT preprocessing at the coordinates x: 337; y: 369 on 3×3 pixels. The overlapping black spectrum is acquired at the same coordinates after CoTCAT processing. Green spectrum is from the CRISM image frt0000B7DA after the CAT preprocessing at the coordinates x: 274; y: 343 on 3×3 pixels. The overlapping black spectrum is acquired at the same coordinates after CoTCAT processing. Gray areas (at 1.2, 1.6, and 2.0 μm) are for artifacts. (b) The same spectra as "A" but ratioed by the median of their corresponding column (y = 369 and y = 343, respectively).

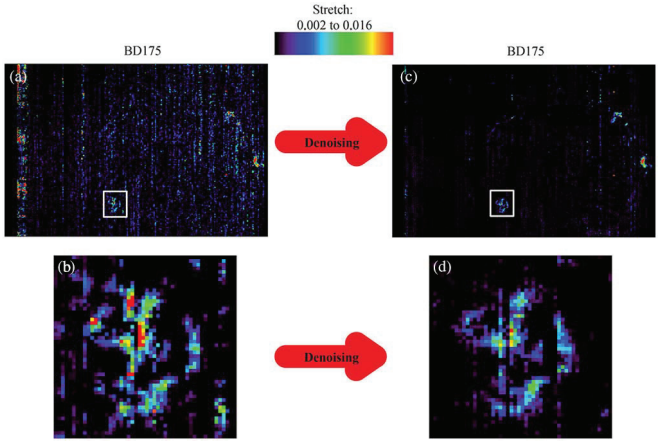


Fig. 13. (a) Color map with BD175 criterion on CRISM image (FRT0000B7DA) after CAT processing. (b) Zoom from the white square on (a). (c) Color map with BD175 criterion on CRISM image (FRT0000B7DA) after CAT and our denoising processing. (d) Zoom from the white square on (c).

is also present on both spectra. The strong absorption near 2.5 μm is present on both spectra, which are centered near 2.49 μm. The interpretation for both spectra would be the same: a Ca-sulfate (possibly gypsum). The differences on the two observations come from a different denominator for the ratio and a different contribution of the atmosphere. Our pipeline allows a better visualization of the diagnostic absorptions and thus facilitates the mineral identification.

Figs. 13 and 14 show the mapping of the absorption near 1.75 μm with the criterion BD175 (11) on the two CRISM observations compared. Figs. 13(a) and 14(a) are obtained after using CAT and a median ratio by column. Figs. 13(c) and 14(c) are obtained after using CAT and our pipeline (CoTCAT) with a median ratio by column. A zoom is shown on the outcrops of interest. The same stretch is used with the same criterion. We clearly see the higher amount of noise present on the younger CRISM observation [Figs. 13(a) and 14(a)]. In Fig. 13(a), the

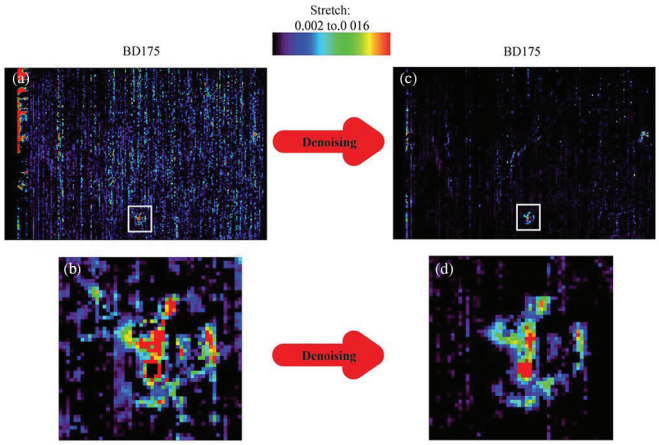


Fig. 14. (a) Color map with BD175 criterion on CRISM image (FRT000180E9) after CAT processing. (b) Zoom from the white square on (a). (c) Color map with BD175 criterion on CRISM image (FRT000180E9) after CAT and our denoising processing. (d) Zoom from the white square on (c).

outcrops with a strong absorption near 1.75 μm can be differentiated from the noise, whereas it becomes difficult in Fig. 14(a). The use of CoTCAT allows a better emphasis on the outcrops of interest

$$BD175 = 1 - \frac{R(1.7501) + R(1.7567)}{R(1.6908) + R(1.7633)} \tag{11}$$

$$OSP2 = \frac{0.5\times R(1.69)+0.5\times R(1.70)}{0.05\times R(1.01)+0.05\times R(1.21)+0.45\times R(1.36)+0.45\times R(1.5)}. \tag{12}$$

This comparison of two CRISM observations on the same outcrops 2 years apart illustrates the pertinence of our pipeline.

VIII. Conclusion

We suggest here a simple tool of noise removal to be used as a complement to other noise removal techniques. We have tested this complement tool using artificially noised library spectra. We have used these noised spectra to produce synthetic data cube that has served to test the reliability and the relevance of the tool. These tests reveal the relevance of our tools until an SNR as low as 20. Then, we have compared the analysis of CRISM data cube with and without our complement tools. We have demonstrated that the use of our tools greatly improves the mineral mapping technique using band depth map computation, but that quantitative data processing must be carried out with care due to the decrease in the spectral fidelity.

During this study, we take a great attention to test and validate every step of the denoising pipeline on both synthetic and CRISM data. However, our ratioing methods are not tested on synthetic data since the selective ratioing methods do not bring incoherent result compare to other ratioing methods used in previous study. All the ratioing methods would need to be tested on synthetic data to better understand all the consequences. As mention in [41], the ratioing method can induce false detection when the denominator contains mineral information.

Even if we consider our pipeline as validated, we do not quantify the positive/negative detections. This directly depends on the SNR of the studied observation. Furthermore, it needs a clear definition of a positive detection.

The intense coverage of the surface of Mars by high spatial resolution of spectro-imagery data leads the community to focus more and more on precise mineralogical mapping to be combined to high-resolution imagery. This tool could be a valuable support to Martian local geological investigation such as the ones required for the landing sites' selection of robotic missions.

References

[1] S. Murchie *et al.*, "Compact reconnaissance imaging spectrometer for Mars (CRISM) on Mars reconnaissance orbiter (MRO)," *J. Geophys. Res.*, vol. 112, p. E05S03, 2007.

[2] Y. Langevin *et al.*, "Summer evolution of the North polar cap of mars as observed by OMEGA/Mars express," *Science*, vol. 307, pp. 1581–1584, 2005.

[3] P. C. McGuire *et al.*, "An improvement to the volcano-scan algorithm for atmospheric correction of CRISM and OMEGA spectral data," *Planet. Space Sci.*, vol. 57, pp. 809–815, 2009.

[4] M. Parente, *Denoising CRISM Images: A New Look*, LPSC 39, #1391, 2008.

[5] B. L. Ehlmann *et al.*, "Identification of hydrated silicate minerals on Mars using MRO-CRISM: Geologic context near Nili Fossae and implications for aqueous alteration," *J. Geophys. Res.*, vol. 114, E00D08, 2009, doi: 10.1029/2009JE003339.

[6] B. Bultel *et al.*, "A new CRISM data analysis tool for the detection of miscellaneous alteration phases," in *Proc. Eur. Planet. Sci. Congr. (EPSC'13)*, vol. 8, EPSC2013-654, 2013.

[7] F. J. A. van Ruitenbeek *et al.*, "Mapping the wavelength position of deepest absorption features to explore mineral diversity in hyperspectral images," *Planet. Space Sci.*, vol. 101, pp. 108–117, 2014.

[8] M. Parente, A. M. Saranathan, S. Wiseman, B. L. Ehlmann, and L. Pan, "Denoising CRISM images: A new look," in *Proc. Lunar Planet. Inst. Sci. Conf. Abstr.*, Mar. 2014, vol. 45, p. 2900.

[9] M. Parente, J. Clark, A. J. Brown, and J. L. Bishop, "End-to-end simulation and analytical model of remote-sensing systems: Application to CRISM," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 48, no. 11, pp. 3877–3888, Nov. 2010.

[10] P. Mouroulis, R. O. Green, and T. G. Chrien, "Design of pushbroom imaging spectrometers for optimum recovery of spectroscopic and spatial information," *Appl. Opt.*, vol. 39, no. 13, pp. 2210–2220, May 2000.

[11] X. Ceamanos and S. Douté, "Spectral smile correction of CRISM/MRO hyperspectral images," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 48, no. 11, pp. 3951–3959, Nov. 2010.

[12] A. A. Green *et al.*, "A transformation for ordering multispectral data in terms of image quality with implications for noise removal," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 26, no. 1, pp. 65–74, Jan. 1988.

[13] R. O. Green and J. Boardman, "Exploration of the relationship between information content and signal/noise ratio and spatial resolution in AVIRIS spectral data," in *Proc. 9th JPL Airborne Earth Sci. Workshop*, Pasadena, CA, 2000, pp. 195–206.

[14] M. K. Griffin, S. M. Hsu, H. K. Burke, S. M. Orloff, and C. A. Upham, "Examples of EO-1 Hyperion data analysis," Massachusetts Inst. of Technol., Lincoln Lab., Lexington, MA, 2005 [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2010.04.017

[15] M. Massé *et al.*, "Martian polar and circum-polar sulfate-bearing deposits: Sublimation tills derived from the North Polar Cap," *Icarus*, vol. 209, no. 2, pp. 434–451, Oct. 2010, ISSN 0019-1035.

[16] M. Parente, "A new approach to denoising CRISM images," in *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.*, 2008, vol. 39, p. 2528.

[17] F. P. Seelos *et al.*, "CRISM hyperspectral data filtering with application to MSL landing site selection," in *Proc. AGU Fall Meeting Abstr.*, 2009, vol. 1, p. 1234.

[18] J. Carter *et al.*, "Automated processing of planetary hyperspectral datasets for the extraction of weak mineral signatures and applications to CRISM observations of hydrated silicates on Mars," *Planet. Space Sci.*, vol. 76, pp. 53–67, Feb. 2013.

[19] J. Fernando *et al.*, "Surface reflectance of Mars observed by CRISM/MRO: 2. Estimation of surface photometric properties in Gusev Crater and Meridiani Planum," *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 118, no. 3, pp. 534–559, 2013.
[20] A. Shaw, M. J. Wolff, F. P. Seelos, S. M. Wiseman, and S. Cull, "Surface scattering properties at the opportunity Mars rover's traverse region measured by CRISM," *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 118, no. 8, pp. 1699–1717, 2013.
[21] R. B. D'Agostino and M. A. Stephens, *Goodness-of-Fit Techniques*. New York, NY, USA: Marcel Dekker, 1986, ch. 12.
[22] J. R. Johnson *et al.*, "Spectrophotometric properties of materials observed by Pancam on the Mars exploration Rovers: 1. Spirit," *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 111, p. E02S14, 2006.
[23] J. Carter *et al.*, "Hydrous minerals on Mars as seen by the CRISM and OMEGA imaging spectrometers: Updated global view," *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 118, pp. 831–858, 2013, doi: 10.1029/2012JE004145.
[24] P. Thollot *et al.*, "Most Mars minerals in a nutshell: Various alteration phases formed in a single environment in Noctis Labyrinthus," *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 117, no. E11, E00J06, 2012, doi: 10.1029/2011JE004028.
[25] J. W. Salisbury *et al.*, *Infrared (2.1–25 Micrometers) Spectra of Minerals*. Baltimore, MD, USA: The Johns Hopkins Univ. Press, 1991, pp. 294
[26] R. N. Clark *et al.*, "High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals," *J. Geophys. Res.*, vol. 95, no. B8, pp. 12653–12680, 1990.
[27] S. J. Gaffey, "Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35-2.55 um): Anhydrous carbonate minerals," *J. Geophys. Res.*, vol. 92, no. B2, pp. 1429–1440, 1987.
[28] J. L. Bishop *et al.*, "Coordinated spectral and XRD analyses of magnesite-nontronite-forsterite mixtures and implications for carbonates on Mars," *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 118, pp. 487–513, 2013.
[29] S. J. Gaffey, "Spectral reflectance of carbonate minerals and rocks in the visible and near infrared (0.35–2.55 microns) and its applications in carbonate petrology," *Amer. Mineral.*, vol. 71, pp. 151–162, 1986.
[30] J. L. Bishop *et al.*, "Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: Smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas," *Clay Miner.*, vol. 43, pp. 35–54, 2008.
[31] F. Schmidt, M. Legendre, and S. Le Mouëlic, "Minerals detection for hyperspectral images using adapted linear unmixing: LinMin," *Icarus*, vol. 237, pp. 61–74, 2014.
[32] G. A. Swayze, R. N. Clark, A. F. H. Goetz, T. G. Chrien, and N. S. Gorelick, "Effects of spectrometer band pass, sampling, and signal-to-noise ratio on spectrometer identification using the Tetracorder algorithm," *J. Geophys. Res.*, vol. 108, no. E9, p. 5105, 2003.
[33] P. J. Curran and J. L. Dungan, "Estimation of signal-to-noise: A new procedure applied to AVIRIS data," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 27, no. 5, pp. 620–628, Sep. 1989.
[34] T. V. V. King and R. N. Clark, "Spectral characteristics of chlorites and Mg-serpentines using high resolution reflectance spectroscopy," *J. Geophys. Res.*, vol. 94, pp. 13997–14008, 1989.
[35] G. R. Hunt, "Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared," *Geophysics*, vol. 42, no. 3, pp. 501–513, 1977.
[36] F. Van Der Meer, "Estimating and simulating the degree of serpentinization of peridotites using hyperspectral remotely sensed imagery," *Nonrenew. Resour.*, vol. 4, no. 1, pp. 84–98, 1995.
[37] S. M. Pelkey *et al.*, "CRISM multispectral summary products: Parameterizing mineral diversity on Mars from reflectance," *J. Geophys. Res.*, vol. 112, p. E08S14, 2007.
[38] C. E. Viviano-Beck *et al.*, "Revised CRISM spectral parameters and summary products based on the currently detected mineral diversity on Mars," *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 119, pp. 1403–1431, 2014, doi: 10.1002/2014JE004627.
[39] A. Ody *et al.*, "Global maps of anhydrous minerals at the surface of Mars from OMEGA/MEx," *J. Geophys. Res. Planets (1991–2012)*, vol. 117, no. E11, E00J14, 2012, doi: 10.1029/2012JE004117.
[40] P. Thollot, "Etude de l'altération de la surface de Mars par imagerie hyperspectrale: Minéralogie des régions de Noctis Labyrinthus et Valles Marineris," M.S. thesis, Université De Nantes Faculté Des Sciences Et Des Techniques, 2012.
[41] J. Carter and F. Poulet, "Ancient plutonic processes on Mars inferred from the detection of possible anorthositic terrain," *Nat. Geosci.*, vol. 6, pp. 1008–1012, 2013.

Benjamin Bultel, photograph and biography not available at the time of publication.

Cathy Quantin, photograph and biography not available at the time of publication.

Loïc Lozac'h, photograph and biography not available at the time of publication.

RESUME en français

Depuis ces 3 derniers milliards d'années l'eau liquide est extrêmement peu présente sur Mars. Cependant les multiples données disponibles sur la planète montrent des preuves d'une présence importante d'eau liquide depuis l'accrétion de la planète jusqu'à environ 3,7 milliards d'années. L'hypothèse dominante aujourd'hui est que Mars possédait une atmosphère plus dense (possiblement riche en CO_2) au début de son histoire. Une grande partie de cette atmosphère et de l'eau auraient été perdu dans l'espace. Une autre hypothèse pour la diminution de la quantité d'eau liquide disponible et pour la diminution de l'atmosphère est le stockage d'eau et de CO_2 dans la croûte. La croûte martienne est étudiée via les données de spectro-imagerie CRISM pour caractériser l'altération hydrothermale primitive de la planète. Des détections de serpentine et de carbonates confirment que le stockage d'une partie de l'eau et de l'atmosphère martienne a eu lieu. Des contraintes supplémentaires sont apportées par de la modélisation géochimique de la serpentinisation et de la carbonatation de la croûte martienne via les programme EQ3/6. L'importance de la serpentinisation et de la carbonatation de la croûte martienne est ainsi réévaluée. Les résultats permettent d'ouvrir la réflexion sur le rôle de la serpentinisation et de la carbonatation sur l'évolution de la quantité d'eau liquide disponible et sur l'évolution de l'atmosphère. En outre, les conditions thermodynamiques permettent d'apporter des contraintes sur le potentiel exobiologique de la croûte martienne.

TITRE en anglais Serpentinization and carbonation of the Martian crust

RESUME en anglais

Over the last 3 billion years liquid water has an extremely limited presence on Mars. However, the multiple data available on the planet show evidences of a significant presence of liquid water from the accretion of the planet until about 3.7 billion years. The prevailing hypothesis today is that Mars had a denser atmosphere (possibly rich in CO2) early in its history. Much of this atmosphere and water were lost in space. Another possibility for reducing the amount of liquid water available and the reduction of the atmosphere is the water storage of water and CO2 in the crust. The Martian crust is studied via CRISM spectro-imaging data to characterize the early hydrothermal alteration of the planet. Serpentine and carbonates of detections confirm that the storage of a portion of the water and the atmosphere of Mars occurred. Additional constraints are provided by the geochemical modeling of serpentinization and carbonation of the Martian crust through EQ3/6 programs. The importance of serpentinization and carbonation of the Martian crust is thus reassessed. The results allow to open the debate on the role of serpentinization and carbonation on the evolution of the liquid water available and the evolution of the atmosphere. In addition, the thermodynamic conditions help provide constraints on the exobiology potential of the Martian crust.

DISCIPLINE Planétologie

MOTS-CLES

Serpentine, Carbonates, Mars, Hydrothermalisme, Spectro-imagerie, Modélisation Géochimique

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE : Laboratoire de Géologie de Lyon: Terre, Planètes, Environnements, Université Lyon 1, ENS Lyon, CNRS UMR 5276, Villeurbanne, 2, rue Raphaël Dubois, 69622 Villeurbanne cedex, France