UNIVERSITÉ DE NANTES FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE SPIGA – SCIENCES POUR L'INGENIEUR, GEOSCIENCES, ARCHITECTURE

Année 2013

Etude de l'altération de la surface de Mars par imagerie hyperspectrale : minéralogie des régions de Noctis Labyrinthus et Valles Marineris.

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

Présentée et soutenue publiquement par

Patrick THOLLOT

Le 11 juillet 2013, devant le jury ci-dessous

Président M. Jean-Pierre BIBRING, professeur, IAS, Université Paris-Sud
Patrick PINET, directeur de recherche, IRAP, Université Paul Sabatier Toulouse
Cathy QUANTIN-NATAF, maître de conférences, LGL-TPE, Université Lyon 1
Examinateurs Véronique CARRÈRE, maître de conférences, LPGN, Université de Nantes
Violaine SAUTTER, directrice de recherche, Museum National d'Histoire Naturelle

Directeur de thèse : Nicolas MANGOLD, directeur de recherche, LPGN, Université de Nantes Co-encadrant : Stéphane LE MOUÉLIC, ingénieur de recherche, LPGN, Université de Nantes

Remerciements

Les remerciements sont, paraît-t-il, les lignes les plus lues d'un manuscrit de thèse... si ce ne sont pas les seules. J'espère que la lectrice ou le lecteur saura poursuivre au-delà de ces pages : vous ne serez pas déçus, c'est promis.

Mes premiers remerciements vont à mes encadrants : Nicolas Mangold et Stéphane Le Mouélic, martiens et explorateurs dans l'âme : merci pour votre inspiration. Merci Nicolas de m'avoir fait confiance en M2 quand je suis venu te proposer de me prendre sous ton aile pour une thèse sur la planète Mars, puis d'avoir su me guider sur la bonne trajectoire avec la souplesse adaptée à mon naturel. Merci de m'avoir permis de prendre pied dans l'arène planétologique mondiale dans les conférences et meetings de Houston à Venise. Merci à Stéphane pour ton enthousiasme tous horizons, des spectres de jarosite aux rovers Lego en passant par les écrans 3D et l'astronomie au télescope. Merci pour votre soutien et votre disponibilité, malgré la frénésie entourant la préparation et l'arrivée de Curiosity sur Mars.

Je tiens ensuite à remercier celles et ceux sans lesquel(le)s les données à la base de mon travail n'existeraient pas. En premier lieu, Jean-Pierre Bibring, qui a accepté de présider mon jury de soutenance, mais aussi et surtout qui a depuis près de 30 ans porté le projet de l'imagerie hyperspectrale martienne, d'ISM à OMEGA, afin d'en faire une réalité. Ensuite, tous les chercheurs et techniciens de l'IAS et de l'ESA, pour avoir fait exister et fonctionner l'instrument OMEGA et la mission Mars Express. Merci également à Scott Murchie et Jack Mustard, de l'autre côté de l'Atlantique, pour avoir transposé cette aventure dans l'instrument CRISM, et aux équipes de l'APL et de la NASA qui assurent son fonctionnement. J'en profite pour saluer Jack, grâce à qui j'ai pu, alors en M1, aller « au charbon » dans les données CRISM à Brown, moins de 6 mois après l'arrivée de cet instrument en orbite. Merci aussi à celles et ceux qui là-bas m'ont donné les premières ficelles du traitement de ces données, grâce auxquelles j'ai pu, 2 ans plus tard, démarrer cette thèse en terrain connu : Jack, Shannon, Leah, Bethany... Je pense aussi à François Forget qui encore en amont, en L3, a été le premier à m'ouvrir la porte de la planétologie martienne et m'a lancé sur la bonne piste.

En revenant à mon jury, un grand merci à Cathy Quantin et Patrick Pinet, mes deux rapporteurs, auprès de qui j'ai également eu l'opportunité de m'initier à la recherche martienne : Cathy pour son encadrement de mon stage de M2 à Lyon avec Pascal Allemand, qui m'a conforté dans la volonté de faire une thèse, et Patrick lors de rencontres diverses, entre Pasadena, Toulouse ou Venise. Merci pour votre lecture attentive de mon travail et les échanges que nous avons eus lors de ma soutenance. Merci aussi à Véronique Carrère et Violaine Sautter pour avoir lu mon travail et mis le doigt sur des points pertinents.

Au LPGN, mon travail a bénéficié de la donation de ses sulfates par Marion Massé, et de l'expertise d'Erwan Le Menn et Manuel Giraud avec les spectromètres. Merci aussi à Carole La, Mélanie Ségard ou Antoine Bézos pour leurs conseils lors de mes rares incursions en salle de chimie; à Laurent Lenta et Hervé Loyen pour leur disponibilité à l'atelier, de la préparation d'échantillons à la construction de pas de tir pour micro-fusées ; et à Eric Bœuf pour son expertise informatique. Merci également à Isabelle Berthaud, Stéphanie Beaunay et Marie-Claire Bréhier pour leur gestion efficace des missions et paperasses tous azimuts.

Pour leurs conseils en enseignement, merci à Daniel Mège, Véronique Ansan, Olivier Jaffrezic, Olivier Bourgois, et Stéphane Pochat, et à ces 2 derniers pour leurs conseils présoutenance.

Au delà des personnes impliquées dans le volet « travail » de ma thèse, je tiens également à remercier celles et ceux qui, au labo et ailleurs m'ont côtoyé lors de ces 4 années, partageant moments de détente ou de crispation, de doute ou d'excitation... à commencer par mes cobureaux successifs : Nicolas Loget, Mathieu Lefeuvre, Joana Oliveira et Julien Monteux, pour m'avoir supporté parfois plusieurs années, et me l'avoir bien rendu !

Mention spéciale pour Erwin Dehouck, mon « frère de thèse », bien au-delà de ses tuyaux en chimie ou au spectromètre FTIR, et des discussions scientifiques, pour son enthousiasme total, totalement légitime, pour l'espace et l'astronomie, qui dépasse même le mien ! Des derniers lancements de navette spatiale à l'atterrissage *Live* de Curiosity, de l'occultation de Jupiter par la lune au transit de Vénus, d'une éclipse de lune à Lisbonne à une l'éclipse annulaire au Lake Tahoe : de belles observations qui en appellent d'autres !

Un grand merci à Mélanie Drilleau, experte en Monte-Carlo, pour les soirées nouilles chinoises à refaire le monde du thésard en fin de rédaction et du futur docteur. Merci aussi à Mélanie et à Joana pour m'avoir offert un toit sur Nantes pendant ma dernière année. Merci à Thomas Cornet, expert en hydrocarbures, hélas titaniens (et qu'il ne pourra donc jamais utiliser dans son 4x4); à Philippe Cance et Olivier Bollengier (alias M. Black), entre autres aussi pour des soirées de rédaction à refaire le monde, souvent autour d'un MacKebab; à Mélanie Ségard pour sa fine appréciation de mon intérêt pour les « biscuites » à la pistache.

Merci aux participants de nos entrainements de touch-rugby, à commencer par notre coach Susan Conway et des joueurs déjà cités plus haut, auxquels je dois ajouter Benjamin Guillaume, Thibault Fougeroux, Boris Chauviré, Marion Nachon, Zeineb Kassouk, Colleen Milbury, Paul Pinzuti, Lucile Bezacier, Fabien Poulard...

Une pensée également pour les thésards, ATER, post-docs, stagiaires et autres qui sont sortis du ou entrés au LPGN pendant ses 4 ans, et que j'ai eu l'occasion de côtoyer pendant cette tranche de vie, avec en vrac : Damien Devismes, Olivia Golle, Téodolina Lopez, Erell Leocat, Adriana Oancea, Cécile Taffin, Déborah Chavrit, Aurore De Bigault De Granrut, Farzaneh Kazemipour, Emilie Gardin, Alexandra Houssaye, Jonathan Besserer, Gaëlle Plissart, Marine Gourronc, Axel Lefèvre, Nadia Marounina, Clémence Herny, Alice Hazotte, Rose-Marie Baland, Diana Saturnino, Ianis Gaudot, Maiwenn Lothode, Tristan Dequaire, Sylvain Philippe... et pardon à celles et ceux que j'oublie !

En bref, un grand merci à tous les membres permanents et non permanents du LPGN pour l'ambiance formidable qui y règne ; je suis convaincu que je ne pouvais pas trouver mieux pour mener ma thèse !

Au delà du labo, un mot pour les collègues martiens rencontrés au cours des meetings et conférences, pour les discussions scientifiques et les moments de détente : Laetitia Le Deit, John Carter, Anouck Ody, Cédric Pilorget, Damien Loizeau, Antoine Séjourné, Gwenael Jouannic, Harold Clénet, Jessica Flahaut, Thomas Appéré, Nicolas Bost, Frédéric Fouchet, Sylvain Bouley, Vincent Chevrier...

Enfin, merci à mes parents, Pascal et Isabelle, d'avoir fait le déplacement jusqu'à Nantes pour assister à ma soutenance, et pour avoir su éveiller et alimenter ma curiosité pour l'espace, et pour tout, en général... Merci également à Nicolas Chuecos et Agnès Candiotti d'être venus partager cette journée. Mention spéciale pour la préparation du pot à Agnès et Marion. Enfin et surtout, merci à Marion pour son soutien indéfectible, et bien plus, au cours de ces 4 années.

Table des matières

| INTRODUCTION | 1 |
|--|----|
| CHAPITRE 1 GEOLOGIE DE MARS : DES CARACTERISTIQUES GENERALES AUX PROCESSUS D'ALTERATION | 7 |
| 1.1 L'EXPLORATION DE MARS | |
| 1.1.1 Des premières tentatives décevantes | 7 |
| 1.1.2 La nouvelle Mars révélée par Mariner 9 et Vikina | |
| 1.1.3 Premiers atterrissages sur Mars | 9 |
| 1.1.4 L'exploration contemporaine de Mars – apercu des instruments utilisés | |
| 1.2 VADE-MECUM DE LA PLANETE MARS | |
| 1.2.1 Caractéristiques physiques et orbitales | |
| 1.2.2 Structure et dynamique des enveloppes de Mars | |
| 1.2.3 Caractères morphologiques et géologiques principaux de la lithosphère | |
| 1.3 L'EAU ET LE VOLCANISME, DEUX ACTEURS FONDAMENTAUX DE LA PLANETE MARS | 23 |
| 1.3.1 Signatures morphologiques de l'eau liquide | 23 |
| 1.3.2 Une planète façonnée par le volcanisme | 28 |
| 1.3.3 Eau, volcanisme et formations sédimentaires stratifiées | |
| 1.4 MINERALOGIE DE LA SURFACE MARTIENNE | |
| 1.4.1 Minéralogie primaire de la croûte martienne | |
| 1.4.2 L'altération aqueuse forme de nouveaux minéraux | |
| 1.4.3 Vue globale des minéraux secondaires d'altération sur Mars | 43 |
| 1.4.4 Zoom sur les deux classes minéralogiques hydratées dominantes sur Mars | 46 |
| 1.4.5 Diversité des minéraux d'altération aqueuse sur Mars | 50 |
| 1.4.6 Histoire géologique de Mars | 56 |
| 1.5 PROBLEMATIQUE ET DEMARCHE | 57 |
| 1.5.1 Des environnements d'altération en surface | 57 |
| 1.5.2 Quid de l'activité magmatique ? | 57 |
| 1.5.3 Démarche de recherche | 59 |
| CHAPITRE 2 APPROCHE, METHODES ET DONNEES | 61 |
| 2.1 LA PLANETOLOGIE COMPAREE | 61 |
| 2.2 PRINCIPES DE GEOLOGIE MARTIENNE | 62 |
| 2.2.1 La reconnaissance de roches | 62 |
| 2.2.2 Méthodes de datation | 63 |
| 2.3 TELEDETECTION ET SPECTROSCOPIE INFRAROUGE | 66 |
| 2.3.1 Du rayonnement électromagnétique | 66 |
| 2.3.2 Principe de la spectroscopie et définitions | 68 |
| 2.3.3 Principe de la spectro-imagerie hyperspectrale | 69 |
| 2.3.4 Origine physique des absorptions | 70 |
| 2.3.5 Spectroscopie de réflectance des surfaces planétaires | 73 |
| 2.3.6 Complications dues à l'atmosphère | 75 |
| 2.3.7 Complications dues à l'état de la surface | 78 |
| 2.3.8 Complications dues aux mélanges de constituants | 80 |
| 2.4 INSTRUMENTS ET JEUX DE DONNEES UTILISES | 82 |
| 2.4.1 OMEGA, spectro-imageur hyperspectral à moyenne résolution spatiale | 82 |
| 2.4.2 CRISM, spectro-imageur hyperspectral à haute résolution spatiale | 83 |
| 2.4.3 HRSC | 85 |
| 2.4.4 CTX | 86 |
| 2.4.5 HiRISE | 87 |
| 2.5 METHODES D'ANALYSE DES DONNEES HYPERSPECTRALES | 87 |

| 2.5.1 | Présentation des spectres de minéraux | 87 |
|----------|--|------|
| 2.5.2 | Méthodes de détection éprouvées | 90 |
| 2.5.3 | Méthodes développées pour les données CRISM | 93 |
| CHAPITR | E 3 ETUDE D'UN CAS D'ALTERATION HYDROTHERMALE LOCALE DANS | |
| NOCTIS L | ABYRINTHUS | 101 |
| 3.1 | Résumé | 101 |
| 3.2 | INTRODUCTION | 101 |
| 3.3 | GEOLOGIC CONTEXT | 102 |
| 3.4 | DATA SETS AND METHODS | 104 |
| 3.5 | SPECTRAL ANALYSIS | 105 |
| 3.5.1 | Hydrated, Fe-rich minerals and sulfates | 105 |
| 3.5.2 | Sulfates-bearing material | 106 |
| 3.5.3 | Hydrated phyllosilicates | 108 |
| 3.5.4 | Si-OH bearing material | 110 |
| 3.5.5 | Jarosite-bearing and 2.21-2.28 Doublet materials | 112 |
| 3.5.6 | Noctis Labyrinthus walls and bedrock composition | 113 |
| 3.6 | MORPHOLOGY AND STRATIGRAPHY OF LAYERED DEPOSITS | 113 |
| 3.6.1 | Morphology of units | 113 |
| 3.6.2 | Stratigraphy | 117 |
| 3.6.3 | Constraints on ages | 124 |
| 3.6.4 | Summary and implications | 125 |
| 3.7 | DISCUSSION | 127 |
| 3.7.1 | Geological context | 127 |
| 3.7.2 | Alteration of layered deposits to Fe-sulfates and Fe-smectite | 131 |
| 3.7.3 | Alteration of the bedrock to halloysite and hydrated silica | 133 |
| 3.7.4 | Summary and sequence of events | 135 |
| 3.8 | Conclusion | 137 |
| СНАРІТВ | F A FTENDUE ET DIVERSITE REGIONALE DE L'ALTERATION DANS NOCTI | 2 |
| LARVRIN | THUS FN RFLATION AVEC L'ACTIVITE VOLCANIOUF | 139 |
| 4 1 | RÉSIMÉ | 139 |
| 4.2 | INTRODUCTION | |
| 4.3 | GEOLOGICAL CONTEXT | 141 |
| 4.4 | DATA AND METHODS | |
| 4.4.1 | Datasets | 142 |
| 4.4.2 | General remarks on the analysis of CRISM data in this survey | 143 |
| 4.5 | MINERALOGICAL IDENTIFICATIONS | 144 |
| 4.5.1 | Mafic mineraloay | 144 |
| 4.5.2 | Summary of hydrated minerals | |
| 4.5.3 | Fe/Ma-nhvllosilicates | |
| 4.5.4 | Kaolinite-aroun minerals | 148 |
| 4.5.5 | Si-OH bearing minerals | |
| 4.5.6 | Hvdrated sulfates | 1.51 |
| 4.5.7 | Doublet-bearing material | |
| 4.6 | MAPPING OF MINERAL EXPOSITIRES. | 158 |
| 4.6.1 | Regional mapping of alteration minerals | |
| 4.6.2 | Alteration minerals in West NI. | 1.59 |
| 4.6.3 | Alteration minerals in East NL | |
| 4.7 | Conclusions | |
| | | , |
| CHAPITR | E 5 LES SULFATES DE VALLES MARINERIS : CARTOGRAPHIE ET ANALYSE | 40- |
| QUANTI'I | A LIVE VIA UNE APPROCHE EMPIRIQUE | 197 |
| 5.1 | LE POINT SUR LES SULFATES EQUATORIAUX MARTIENS | 197 |
| 5.2 | METHODES DEVELOPPEES POUR LES DONNEES OMEGA | 199 |

| 5.2.1 Calibration des données OMEGA | 199 |
|--|------|
| 5.2.2 Problèmes posés par la construction de cartes mosaïques | 199 |
| 5.2.3 Modifications du traitement des données OMEGA | 201 |
| 5.2.4 Validation des améliorations OMEGA | 207 |
| 5.2.5 Procédure finale d'assemblage des mosaïques | 210 |
| 5.3 CARTOGRAPHIE DES SULFATES EQUATORIAUX | 211 |
| 5.3.1 Valles Marineris | 211 |
| 5.3.2 Terra Meridiani | 216 |
| 5.4 MELANGES BINAIRES CONTROLES BASALTE/MINERAUX D'ALTERATION | 221 |
| 5.4.1 Mélange et acquisition des spectres | 221 |
| 5.4.2 Sélection des pôles de mélange | 221 |
| 5.4.3 Spectres de mélanges binaires basalte – minéral hydraté | 228 |
| 5.4.4 Critères spectraux appliqués aux séries de mélanges | 230 |
| 5.5 QUANTIFICATION DES SULFATES DANS VALLES MARINERIS | 232 |
| 5.5.1 Du critère spectral à l'abondance massique | 232 |
| 5.5.2 Abondances modèle des sulfates observées sur les ILD | 234 |
| 5.5.3 Quantités des sulfates dans les ILD | 240 |
| 5.5.4 Discussion | 243 |
| 5.6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES | 247 |
| CHAPITRE 6 DISCUSSION | 251 |
| 6.1 CONTEXTE GEOLOGIOUE ET AGE DE L'ALTERATION | 251 |
| 6.2 SIGNIFICATION ENVIRONNEMENTALE DES DIFFERENTS MINERALIX | |
| 6.2.1 Nature possible du matériel à « doublet » spectral | |
| 6.2.2 Signification des sulfates « acides », en particulier larosite et Alunite | 253 |
| 6.2.3 Associations minéralogiques significatives | 254 |
| 6.2.4 Interprétation des phyllosilicates en termes d'environnements | 254 |
| 6.3 LE MAGMATISME DANS NOCTIS LABYRINTHUS ET VALLES MARINERIS | 255 |
| 6.3.1 Traces morphologiques et minéralogiques du magmatisme | 255 |
| 6.3.2 Magmatisme, soufre et altération | 257 |
| 6.4 PERSPECTIVES DE RECHERCHES FUTURES | 258 |
| CONCLUCION | 064 |
| CUNCLUSION | |
| ANNEXE 1 L'OBSERVATION DE MARS AVANT L'ERE SPATIALE | 265 |
| A1.1 POURQUOI OBSERVER LES PLANETES ? | 265 |
| A1.2 LE MOUVEMENT DE MARS : DU GEOCENTRISME AUX LOIS DE KEPLER | 267 |
| A1.3 PREMIERES OBSERVATIONS TELESCOPIQUES DE LA SURFACE DE MARS | 267 |
| A1.3.1 Les pionniers | 267 |
| A1.3.2 Premières cartes de Mars : les variations d'albedo | 268 |
| A1.4 LA CARTOGRAPHIE DE MARS : ENTRE ROMANTISME, FANTASMES ET SCIENCE | 269 |
| A1.4.1 L'« affaire » des canaux martiens – syndrome de « surinterprétation » | 270 |
| A1.4.2 Dernières avancées au télescope – satellites, atmosphère et poussière globale . | 271 |
| ANNEXE 2 APERCII DII PROBLEME DE LA DIFFUSION ATMOSPHERIOUF | |
| A2.1 FORMALISME DES PHENOMENES DE DIFFUSION | |
| A2.2 MODELISATION NUMERIOUE DE LA DIFFUSION ATMOSPHERIOUE | |
| | 0.04 |
| ЫЫЛИКАРПЕ | |

Introduction

Brillant point rouge vagabond du ciel jusqu'à l'invention de la lunette astronomique au XVII^e siècle, Mars est devenue à la fin du XIX^e siècle l'objet de tous les fantasmes de vie extraterrestre. En cause notamment l'observation supposée de canaux rectilignes à la surface de la planète. Popularisée par l'américain Percival Lowell et le français Camille Flammarion, la théorie de canaux d'irrigation gigantesques construits par une civilisation martienne sur une planète en désertification est le point de départ de nombreux ouvrages de science-fiction (La guerre des Mondes, Chroniques martiennes, etc.). Il est vrai que Mars semble de loin bien semblable à la Terre : une surface rouge et noire changeante, des nuages, des calottes polaires, une journée de presque 24 h et un phénomène de saisons comparable, bien que sur une année deux fois plus longue. Pourquoi cette planète, la plus semblable à la Terre, et parfois la plus proche d'elle, n'abriterait-elle pas la vie ?

Avec les progrès des sciences et techniques du XX^e siècle, l'hypothèse de la vie sur Mars a pris du plomb dans l'aile. Il semblait en effet que la vie terrestre connue nécessitait énormément de conditions : eau liquide pérenne à température modérée, source de carbone abondante, éléments minéraux mobilisables, protection du rayonnement UV solaire par une couche d'ozone... Parallèlement, notamment suite aux premières missions spatiales Mariner 4, 6 et 7, Mars se révélait une planète criblée de cratères d'impacts rappelant la Lune, avec une température de surface quasiment toujours négative, sous une atmosphère de dioxyde de carbone cent fois moindre que celle de la Terre et extrêmement aride, interdisant l'existence d'eau liquide. En point d'orgue, les expériences des missions Viking conçues pour détecter la vie dans le sol martien donnèrent des résultats négatifs.

Si Mars n'est qu'un désert sans vie, pourquoi la Terre, au contraire, est-elle si hospitalière ? Les autres planètes étant soumises aux mêmes phénomènes physiques et chimiques que la Terre, si la vie n'est présente actuellement que sur Terre, quels facteurs sont à l'origine de cette spécificité ? Et par le passé, la situation était-elle différente ? Depuis le début du XXI^e siècle, la réalité semble rejoindre en partie la science-fiction, mais avec un retard de... 3 à 4 milliards d'années.

En effet, nos connaissances sur les environnements habitables ont progressé, révélant l'extraordinaire capacité de la vie à s'adapter à des environnements « extrêmes ». Ainsi, la vie a été découverte sur Terre dans des milieux insoupçonnés, comme les sources hydrothermales au fond des océans, isolées de toute lumière solaire, où des organismes vivent à des températures de parfois plus de 100°C, dans des conditions parfois très acides, et exploitent des sources d'énergie originales (oxydation du fer et des sulfures des roches, rayonnement thermique) ; ou au sein même des roches continentales, où des bactéries vivant dans des fractures tirent leur énergie uniquement des éléments minéraux, voire de la radioactivité naturelle. La phylogénie semble même indiquer que le dernier ancêtre commun à tous les êtres vivants actuels était hyper-thermophile, vivant peut-être en milieu hydrothermal. A l'opposé, des communautés bactériennes autotrophes et hétérotrophes vivent dans la glace des vallées sèches de l'Antarctique, malgré des températures dépassant rarement 0°C, même au cœur de l'été.

Si Mars est actuellement aride et gelée, la morphologie de sa surface raconte une histoire passée en partie différente. Les images à la résolution spatiale de plus en plus fine ont révélé des immenses chenaux de débâcle, des lits de rivières asséchés, des deltas et des ravines

creusées par de l'eau liquide... L'essentiel de ces traces d'écoulements liquide ne se trouve que dans les terrains les plus anciens, âgés de 3,5 à 4 milliards d'années. Sur Terre, cette époque n'a laissé que peu de traces géologiques, la surface ayant été modifiée, érodée, recyclée par l'activité géodynamique. C'est cependant dans les rares formations géologiques préservées depuis cette époque que l'on trouve les premières traces de vie (ségrégation isotopique du carbone léger, puis fossiles de stromatolites). Si l'eau coulait sur Mars à la même époque, il est possible que l'environnement ait été favorable à l'apparition de la vie sur Mars comme sur Terre. Cependant, pour faire la part des choses entre de brefs épisodes humides épars sur des centaines de millions d'années formant ça et là des traces d'écoulements, et des environnements aqueux stables favorables à la vie, d'autres indicateurs que la morphologie sont nécessaires.

Les premières roches formées à la surface des planètes rocheuses sont issues du refroidissement d'un magma liquide et constituées de minéraux dits primaires, anhydres. Au contact de l'eau liquide, ces roches subissent une altération par apport et retrait d'éléments en solution, qui se traduit par la formation de minéraux d'altération, dit secondaires : argiles, hydroxydes, carbonates, sulfates, sels... La formation de ces minéraux prend du temps, et signe donc des environnements où l'eau liquide est relativement pérenne. Or, ces minéraux d'altération (argiles, sulfates) ont été récemment détectés sur Mars, pour l'essentiel dans les terrains les plus anciens. Des environnements martiens favorables à la vie il y a 3,5 à 4 milliards d'années sont donc plausibles...

Cependant, la nature exacte de nombreux environnements aqueux martiens passés ayant favorisé la formation de minéraux d'altération, notamment les plus anciens, fait encore débat. L'eau liquide était-elle stable en surface? Ou bien s'agissait-il d'environnements hydrothermaux, où de l'eau circulait dans les roches, chauffée par la proximité d'intrusions magmatiques ou par un flux géothermique global plus élevé? La présence d'argiles dans des configurations stratigraphiques typiques de sols terrestres semble indiquer de l'altération par de l'eau liquide de surface dans un environnement neutre à alcalin. Inversement, dans certaines formations, l'abondance de sulfates, minéraux riches en soufre, élément typique des contextes magmatiques terrestres, peut plaider pour des environnements acides hydrothermaux. Si le premier type d'environnement semble le plus favorable aux formes de vie les plus visibles à la surface de la Terre, le second type n'est pas incompatible avec certaines formes de vie dites « extrêmes », citées plus haut, qui sont également abondantes, et peut-être même les plus proches des premières formes de vie terrestre.

L'un des obstacles à l'interprétation des environnements martiens passés vient de ce que, seule, la détection d'une unique classe minéralogique ne permet pas de conclure. En effet, des argiles peuvent être formées en conditions hydrothermales, et certains sulfates précipiter dans des environnements de surface à pH neutre. Il faut donc s'appuyer sur un ensemble de critères morphologiques et minéralogiques. Cela est envisageable pour les terrains martiens de ~3 à \sim 3,7 milliards d'années, à la morphologie relativement bien préservée. Cependant, les terrains plus anciens ont subi des modifications morphologiques complexes, dues notamment au bombardement météoritique et a une plus grande activité érosive et sédimentaire. Certains environnements d'altération, révélés seulement par la minéralogie, restent donc parfois équivoques. Comment notamment distinguer les environnements d'altération magmatiques de ceux de surface dans les terrains les plus anciens ?

A proximité des grandes provinces magmatiques de la planète, comme le dôme de Tharsis, des environnements hydrothermaux magmatiques passés sont plus probables qu'ailleurs. Or, des affleurements de minéraux d'altération variés y ont récemment été détectés, dans la région

de Noctis Labyrinthus. L'âge relativement récent de ces terrains (moins de 3,6 milliards d'années) leur assure une relative fraîcheur morphologique qui pourrait permettre de conclure sur l'environnement d'origine de ces minéraux. En croisant l'analyse de la morphologie, de la minéralogie et du contexte géologique de ces affleurements, des associations minéralogiques caractéristiques d'environnements donnés pourraient être dégagées, et proposées comme critère de reconnaissance de ces environnements dans des terrains plus anciens, où le contexte géologique et la morphologie ont été effacés. Nous avons donc focalisé dans un premier temps nos analyses géologiques sur la minéralogie de la région de Noctis Labyrinthus.

L'étude de la minéralogie de la surface de Mars passe par l'acquisition, depuis une sonde en orbite martienne, d'images couplées avec le spectre du rayonnement visible et infrarouge réfléchi par la surface, les images hyperspectrales. Le rayonnement étant modifié par la présence d'un grand nombre de minéraux primaires ou secondaires, l'analyse des spectres permet la détection de ces minéraux. Pour l'essentiel, les études menées jusqu'à présent sur les minéraux d'altération restent cependant qualitatives. Afin d'aller plus loin dans l'interprétation des environnements passés à l'origine de la formation de ces minéraux, il est nécessaire de passer à une étape quantitative. La modélisation numérique du transfert radiatif dans les surfaces planétaires est une approche intéressante de ce problème. Cependant cette approche manque encore de contraintes expérimentales sur des mélanges intimes de minéraux d'altération. La constitution de spectres de mélanges intimes de matériaux connus en proportions contrôlées pourrait permettre d'estimer empiriquement les quantités de ces matériaux dans les terrains martiens, et ainsi d'en tirer des conséquences sur les processus d'altération de ces terrains.

Afin d'établir de façon détaillée ces problématiques sur des bases précises, ce manuscrit présente d'abord le contexte scientifique et technique de ce travail de thèse. Le premier chapitre revient ainsi en détail sur la géologie de Mars et permet de dégager dans le détail les questions scientifiques concernant l'altération de la surface, abordées ci-dessus. Le second chapitre présente l'ensemble des principes et méthodes d'étude de la géologie martienne appliquées au cours de ce travail de thèse ainsi que les données utilisées et les techniques de traitement appliquées et développées.

Dans un second temps, sont présentés les résultats des analyses de la minéralogie de Noctis Labyrinthus. Le chapitre 3 expose les résultats d'une première étude qui a consisté à analyser en détail la géologie d'un site de Noctis Labyrinthus à la diversité minéralogique exceptionnelle. Considéré comme une clé pour l'interprétation de la minéralogie à l'échelle régionale, ce site révèle une altération d'origine hydrothermale. Dans le chapitre 4, nous examinons la minéralogie et le contexte de tous les affleurements potentiels de minéraux d'altération de Noctis Labyrinthus pour lesquels des données permettant cette analyse étaient disponibles, mettant en évidence le rôle du magmatisme dans la mise en place de la morphologie et de la minéralogie d'altération de cette région.

Le chapitre 5 s'intéresse au problème de la quantification des minéraux d'altération sur la région adjacente de Valles Marineris, dont les dépôts sédimentaires stratifiés sont parmi les plus importants de la planète. Après avoir mis à jour la cartographie de l'ensemble des sulfates détectés dans la région de Valles Marineris, nous appliquons une approche empirique de quantification. Nos estimations quantitatives nous permettent de dégager des interprétations en terme d'inventaire régional de soufre et de mécanismes possibles de formation des sulfates, avec de meilleures contraintes que dans les études antérieures.

Un dernier chapitre est ensuite consacré à la synthèse des environnements d'altération probables mis en évidence au cours de ce travail et discute du rôle vraisemblablement majeur

du magmatisme dans l'altération des régions de Noctis Labyrinthus et Valles Marineris. Ce chapitre est suivi d'une conclusion générale qui remet ce travail dans la perspective de l'étude de l'altération de Mars et de son habitabilité passée.

En fin de manuscrit, une première annexe permettra au lecteur d'en apprendre plus sur l'histoire de l'observation de Mars avant l'ère spatiale. Une seconde annexe offre un aperçu des conséquences des aérosols sur l'observation des surfaces planétaires, dont la correction constitue un axe de recherche à part entière.

Chapitre 1 Géologie de Mars : des caractéristiques générales aux processus d'altération

« If I have seen further it is by standing on ye shoulders of Giants. *

Isaac Newton, lettre à Robert Hooke, février 1676.

* « Si j'ai vu plus loin, c'est en me tenant sur les épaules des Géants. »

1.1 L'exploration de Mars

L'exploration spatiale de Mars, comme celle du système solaire en général, s'inscrit clairement dans la guerre froide opposant les Etats-Unis et l'URSS depuis la fin de la seconde guerre mondiale. L'espace, nouvelle frontière, est rapidement un domaine où les 2 puissances cherchent à démontrer leur suprématie.

1.1.1 Des premières tentatives décevantes

En parallèle aux médiatiques et très politiques programmes de vols spatiaux habités, les deux puissances tentent de se démarquer en survolant, puis en posant sur la lune, puis sur Mars et Vénus, des engins robotisés équipés d'instruments scientifiques. Mars est survolée pour la première fois en 1964 par la sonde américaine Mariner 4, qui prend 22 clichés de 200 pixels de côté (Figure 1-1), détermine la composition (dioxyde de carbone) et la pression (entre 4 et 7 mbar) de l'atmosphère, et l'absence de champ magnétique. On réalise la prouesse technique que cela représente à l'époque en notant simplement que le téléchargement vers la Terre de chacun des clichés, malgré une résolution 4000 fois inférieure aux meilleures images actuelles, prit tout de même plusieurs heures !



Figure 1-1 – A : première image rapprochée de Mars par Mariner 4. D'intérêt historique plus que scientifique, c'est la toute première image rapprochée d'une autre planète prise par une sonde spatiale, en 1964. Le Nord est en haut. Environ 330 km de gauche à droite et 1200 km du limbe au bas de l'image, centrée entre Elysium Planitia à l'ouest et Arcadia Planitia à l'est (37°N, 187°W). Résolution : environ 5 km/pixel. B : l'une des meilleures images de Mars par Mariner 4, montrant le cratère Mariner (151 km de diamètre), nommé en l'honneur de la sonde. On distingue aussi Sirenum Fossae traversant l'image depuis le coin inférieur gauche vers le nord-est (le Nord est en haut). Environ 250x250 km, centrée sur (35°S, 164°W). Résolution : environ 1 km/pixel. (source : NSSDC image catalog – http://nssdc.gsfc.nasa.gov)

La déception à la vue des images de Mariner 4 fut à la hauteur de l'attente suscitée par la théorie popularisée par Lowell au tournant des XIXème et XXème siècles sur la présence de canaux artificiels d'irrigation à la surface de Mars, supposément créés par une civilisation technologiquement avancée¹. La surface de Mars semblait en réalité semblable à celle de la lune : on n'y voyait que des cratères d'impact. En 1969, les missions américaines Mariner 6 et 7 réussirent également leur survol de Mars et retournèrent quelques dizaines de clichés où l'on voit essentiellement des cratères, même si l'on devine un effondrement chaotique sur l'un d'eux et une plaine relativement lisse sur un autre. Les radiomètres permirent de déterminer la température de la calotte polaire sud, celle de la glace carbonique.

1.1.2 La nouvelle Mars révélée par Mariner 9 et Viking

En 1971, Mariner 9 devint la première sonde à entrer en orbite autour de Mars. L'arrivée est une nouvelle fois décevante car Mars subit alors une tempête globale de poussière et ne présente qu'un globe opaque, à l'exception de 4 tâches au niveau de la zone équatoriale, tâches qui se révéleront être des volcans boucliers assez hauts pour percer au-dessus de la basse atmosphère chargée en poussières (Figure 1-2). Il faudra attendre 2 mois que la tempête se calme avant que Mariner 9 ne commence à révéler les détails morphologiques de la surface de Mars.



Figure 1-2 – L'une des premières images de Mariner 9, montrant la région de Tharsis. Le nord est en haut à gauche. On voit dépasser de la tempête de poussière les 3 volcans boucliers de Tharsis, du nord on sud : Ascraeus, Pavonis et Arsia Montes. A l'est de ces volcans, sous la poussière atmosphérique, se cache la région de Noctis Labyrinthus.

Mariner 9 couvrira l'intégralité de la surface de Mars avec des images grand angle à 1 km de résolution en moyenne, et environ 5% de la surface avec une résolution de l'ordre de 100 m. La plus spectaculaire découverte de Mariner 9 sera le gigantesque complexe de fossés d'effondrement de Mars, qui sera nommé *Valles Marineris* en l'honneur de la sonde. La géologie de ce complexe est toujours un sujet de recherche actif, et qui fait notamment l'objet d'une partie de cette étude.

Non moins gigantesque : le volcan Olympus Mons, culminant 22 km au-dessus de sa base, large de 600 km. Parmi les autres découvertes faites à partir des images de Mariner 9 on citera par exemple : la dichotomie martienne (l'hémisphère Nord étant globalement plus lisse et

¹ Pour un historique de l'observation de Mars avant l'ère spatiale, le lecteur est renvoyé à l'annexe 1.

plusieurs km plus bas que l'hémisphère Sud, plus haut et cratérisé), de nombreux édifices volcaniques, des fossés d'effondrements et des failles compressives indiquant l'existence d'une tectonique passée, des champs de dunes, les dépôts stratifiés de glace et poussière des calottes polaires, et surtout, des traces d'écoulements passés de liquide, avec des chenaux de débâcles catastrophiques et des réseaux de vallées fluviatiles, preuve que de l'eau liquide a vraisemblablement coulé à une époque à la surface de Mars.

Les données de Mariner 9 permirent de réaliser les premières cartes morphologiques globales de la surface de Mars. Trois ères géologiques majeures furent alors définies, et chacune nommée d'après une région type : du plus ancien au plus récent furent définis : le **Noachien**, l'**Hespérien** et l'**Amazonien** (Tanaka et al., 1992).

Devant la diversité morphologique des structures et édifices martiens, la nomenclature romantique établie au XIXème siècle par Giovanni Schiaparelli, qui observait Mars à la lunette, avec des mers et autres étendues liquides, se révéla totalement inappropriée. Si la toponymie des marques d'albédo fut largement conservée, de nouveaux termes furent introduits, et validés par l'IAU (Union Astronomique Internationale) en 1973.

Noms de quelques types morphologiques et géologiques employés pour la planète Mars :

Catena : chaîne de cratères ou effondrements Chasma : fossé très large (comme ceux de Valles Marineris) Dorsum : ride Fossa (pl. fossae) : fossé(s) étroit(s) et alongé(s) Labyrinthus : complexe de fossés dont les directions s'intersectent Mensa (pl. mensae) : relief(s) au sommet plat Mons (pl. montes) : montagne(s) Planitia : plaine Patera : cratère peu profond aux bords festonnés Tholus : petit relief en forme de dôme Vallis (pl. valles) : vallée(s) Vastitas : plaine étendue de basse altitude

L'observation répétée de la surface permise par Mariner 9 mit en évidence des changements dus au transport de poussière par les vents (variations dans des traînées sombres et claires), et la couverture de givre de CO_2 que constituent les calottes polaires saisonnières (e.g. Mccauley et al., 1972 ; Sagan et al., 1972 ; Murray et al., 1972). La pression de vapeur atmosphérique, déterminée au télescope, fut confirmée dans les 10-20 microns précipitables. Les silicates furent identifiés comme constituant majeur de la poussière atmosphérique. La pression atmosphérique moyenne à la surface de Mars étant proche du point triple de l'eau (610 Pa), cette valeur fut choisie pour définir une altitude zéro. La pression et la température de surface furent utilisées respectivement pour en dériver pour la première fois la topographie et les vents locaux (e.g. Hanel et al., 1972).

En 1976, l'arrivée des orbiteurs Viking 1 et 2 améliora encore la résolution spatiale des images de Mars, ceux-ci réalisant entre 1976 et 1980 une couverture globale à 150-300 m/pixel, et des images de détail à 8 m/pixel. Ces images furent compilées pour réaliser le Mars Digital Image Model (MDIM), une mosaïque d'images de la planète à 231 m/pixel.

1.1.3 Premiers atterrissages sur Mars

Chacun des orbiteurs Viking emportait un « ammarsisseur », ou « lander » : Viking 1 se posa dans Chryse Planitia à 22.48° N, 49.97° W et Viking 2 dans Utopia Planitia à 47.97° N, 225.74° W (Figure 1-3). Ces landers réalisèrent l'analyse *in situ* de l'atmosphère martienne, révélant sa composition chimique et isotopique, et du sol. Entre autres résultats, les landers

montrèrent que les éléments les plus abondants en surface sont le silicium et le fer, que le sol martien est fortement enrichi en soufre par rapport à la Terre, extrêmement aride et surtout fortement oxydant, une caractéristique très défavorable à la vie. Des expériences conçues pour détecter une trace de métabolisme vivant dans les échantillons de sol récoltés par les landers donnèrent un résultat négatif, refroidissant les ardeurs des supporteurs de la vie martienne... Pendant 4 et 6 ans les deux landers mesurèrent également la température et la pression atmosphérique, enregistrant la condensation saisonnière partielle de l'atmosphère sous forme de glace carbonique.



Figure 1-3 – Images prises par les landers Viking 1 (A) et 2 (B). Source : http://history.nasa.gov/

1.1.4 L'exploration contemporaine de Mars – aperçu des instruments utilisés

Après les missions Viking, suivent deux décennies de vaches maigres dans l'exploration spatiale de Mars, brièvement interrompues par les sondes soviétiques Phobos en 1989. Mais Phobos 1 fut perdue lors du transfert vers Mars et Phobos 2 trois mois après sa mise en orbite. Malgré cela, et une antenne défaillante, Phobos 2 renvoya les premières données de **spectro-imagerie proche infrarouge** de Mars, acquises par l'instrument ISM. Conçu avec l'objectif de permettre de déterminer la minéralogie de la surface de Mars depuis l'orbite, ISM permit de valider l'utilisation de ce type d'instrument, démontrant la présence de 2 types de pyroxènes (riches et pauvres en calcium), minéraux primaires ferro-magnésiens. Avec une résolution spatiale (22 km/pixel) et spectrale (64 canaux) limitée, ISM ne détecta cependant pas de minéraux hydratés secondaires...

Malgré 3 échecs techniques américains dans les années 1990, l'exploration martienne reprit en 1997 avec Mars Pathfinder, premier rover martien, qui se posa à l'embouchure d'Ares Vallis à 19.13°N, 33.22°W, et Mars Global Surveyor (MGS), orbiteur qui inaugura la technique de l'aérofreinage pour circulariser son orbite. A bord de MGS, entre autres, la Mars Orbiter Camera (MOC) prit des clichés d'une résolution de 12 à 1.5 m/pixel (Malin et Edgett, 2001), l'altimètre laser MOLA (Mars Orbiter Laser Altimeter) permit de construite un modèle topographique global à environ 1 km de résolution horizontale et 1 m de résolution verticale, et l'interféromètre TES (Thermal Emission Spectrometer) réalisa une imagerie globale dans l'infrarouge thermique à 3 km/pixel et à très haute résolution spectrale. Les données TES permirent d'étudier la minéralogie primaire de la surface martienne, mais ne révélèrent pas de minéraux hydratés. TES découvrit cependant des régions riches en hématite, un oxyde de fer formé par altération, dont l'une sera choisie comme site d'atterrissage du rover Opportunity en 2003. L'instrument Themis (Thermal imaging spectrometer), emporté sur la sonde Mars Odyssey, lancée en 2001, réalisa une couverture globale d'images infrarouge à 100 m/pixel, prises de jour et de nuit. Le spectromètre gamma et neutrons GRS permit d'étudier la composition intégrée du premier mètre de la surface martienne, apportant des contraintes sur la composition élémentaire globale de la planète (e.g. Boynton, 2007; Hahn, 2007), et révélant la présence probable d'une couche de glace de sous-sol aux hautes latitudes polaires (e.g. Boynton, 2002 ; Feldman, 2004).

En janvier 2004, les deux Mars Exploration Rovers (MER) Spirit et Opportunity réussirent leur atterrissage sur Mars, respectivement dans le cratère Gusev et sur Meridiani Planum. Le succès de ces deux rovers géologues, qui trouvèrent chacun des traces d'une activité d'eau liquide passée, notamment sous la forme de **minéraux d'altération aqueuse** (hématite ; jarosite et autres sulfates de fer, magnésium et calcium ; silice ; carbonates), dépassa toutes les espérances. Spirit fonctionna jusqu'en 2010, et début 2013, Opportunity roulait toujours sur Mars, avec plus de 35 km au compteur. En 2008, l'atterrisseur Phoenix se posa sur les plaines boréales de Vastitas Borealis par 68°N et 126°W. Il confirma la présence de glace d'eau déduite des données de Mars Odyssey, cachée sous quelques cm de poussière, et analysa le sol, trouvant un pH légèrement alcalin et détectant la présence de perchlorates.

Arrivés en orbite autour de Mars respectivement fin 2003 et début 2006, Mars Express (MEx) et Mars Reconnaissance Orbiter (MRO) apportèrent notamment deux imageurs hyperspectraux proche infrarouge : **OMEGA** (sur MEx) et **CRISM** (sur MRO), qui révolutionnèrent notre compréhension de l'histoire minéralogique de Mars (lire section 1.4). Autre nouveau type d'instrument : deux radars pénétrateurs, MARSIS (sur MEx) et SHARAD (sur MRO), qui permirent d'estimer l'épaisseur et la composition des calottes polaires, ainsi que d'autres dépôts glaciaires.

Une nouvelle génération de caméras provoqua également un saut qualitatif, et permet maintenant des études géologiques locales à l'échelle métrique. HRSC (sur MEx) permet, entre autres, de générer des modèles topographiques à 75-200 m de résolution horizontale, et CTX (sur MRO) est en train de réaliser une couverture en imagerie quasi-globale à 6 m/pixel. Enfin, HiRISE (sur MRO) est capable de prendre des images de plusieurs km de côté à 25 cm/pixel (Figure 1-4), une résolution quasiment équivalente aux satellites espions terrestres, et à partir de 2 images du même endroit prises sous deux angles différents, d'en tirer éventuellement des modèles topographiques à la résolution métrique.



Figure 1-4 – Démonstration de la très haute résolution atteinte par l'instrument HiRISE : cette image montre le rover Opportunity au bord du cratère Victoria. Crédits : NASA/JPL/UA.

Dernier engin à avoir atteint Mars, le rover Curiosity (Mars Science Laboratory) s'est posé dans le cratère Gale le 6 août 2012 pour une mission nominale de 2 ans.

1.2 Vade-mecum de la planète Mars

1.2.1 Caractéristiques physiques et orbitales

1.2.1.1 Généralités

Mars est la quatrième planète du système solaire en partant du soleil, juste après la Terre. Légèrement aplatie aux pôles, son rayon équatorial fait 3396 km (à peine plus de la moitié de celui de la Terre) et son rayon polaire 3376 km. Avec une masse de $6,42x10^{23}$ kg, sa densité est de 3934 kg/m³ et la gravité à sa surface de $3,71 \text{ m/s}^2$, soit trois fois moins que sur Terre. Mars suit une orbite inclinée de $1,85^{\circ}$ par rapport à l'écliptique, de demi-grand-axe 227,94 million de km (soit 1,5237 u.a. – unités astronomiques – la distance moyenne Terre-Soleil) et d'une excentricité actuelle de 0,0934 (la plus importante après celle de Mercure). Mars s'approche à 206,7 million de km (1,38 u.a.) du soleil à son périhélie (le point de l'orbite le plus proche du soleil) et s'en éloigne jusqu'à 249,2 million de km (1,67 u.a.) à l'aphélie (le point de l'orbite le plus éloigné du soleil).

1.2.1.2 Calendrier martien

La période orbitale de Mars est de 686.98 jours terrestres et sa période de rotation est de 24h37'23". Un « sol », ou jour martien, durant 24h39'35", l'année martienne compte 668,60 sols. L'obliquité de Mars est similaire à celle de la Terre, à 25,19°, lui conférant des saisons comparables. En l'absence de calendrier martien ad hoc, on utilise la longitude solaire, ou « Ls », pour se repérer au cours de l'année martienne. Ls est, par rapport au soleil, l'angle entre la position de Mars et la position qu'elle occupe au moment de son équinoxe de printemps nord. Autrement dit, Ls=0° correspond au début du printemps dans l'hémisphère nord, Ls=90° au solstice d'été, Ls=180° à l'équinoxe d'automne et Ls=270° au solstice d'hiver. En ce qui concerne le compte des années martiennes, ou MY (« Mars Years »), on utilise la convention introduite par Clancy et al., 2000, avec une MY 1 qui commence le 11 avril 1955 (à Ls=0°). La variation de distance de Mars au soleil étant de près d'un sixième, celle-ci a une influence sur les saisons martiennes nettement plus considérable que sur Terre. Mars passe au périhélie à Ls=251°, c'est à dire juste avant le début de l'hiver nord. Une planète se déplaçant plus vite sur son orbite lorsqu'elle est plus près du soleil, et inversement, il en résulte que l'hiver nord, qui suit le passage au périhélie, est à la fois doux et bref (158 jours terrestres), alors que l'hiver sud, qui suit le passage à l'aphélie, est froid et long (183 jours). Cela a des conséquences importantes sur le climat martien.

1.2.1.3 Des variations orbitales séculaires

Les paramètres orbitaux de Mars ne sont pas fixes. Le soleil et les planètes exercent des forces qui modifient la longitude du périhélie, l'obliquité et l'excentricité. Pour la Terre ces paramètres varient relativement peu, notamment car la Lune joue un rôle de stabilisateur. Les faibles variations d'obliquité de $2,4^{\circ}$ entre $22,1^{\circ}$ à $24,5^{\circ}$ avec une période de 41 000 ans, sont pourtant l'un des facteurs déclenchant les périodes glaciaires du Plio-Quaternaire, dont la dernière s'est achevée il y a 10 000 ans. Si le comportement orbital de Mars est chaotique et ne permet pas de calculer une solution unique à plus de 20 million d'années (Ma) dans le passé, il est possible de montrer que les variations des paramètres orbitaux de Mars sont bien plus importantes que pour la Terre (Laskar et al., 2004), avec une obliquité entre 15° et 45° , et une excentricité de 0 à 12%, se traduisant par des variations d'insolation du simple au double pour le pôle nord en été. Au-delà de 20 Ma il est possible d'affirmer statistiquement que la valeur d'obliquité moyenne la plus probable pour Mars était proche de 40° , avec des variations extrêmes entre 0° et 60° . L'application de ces paramètres aux modèles de circulation générale de l'atmosphère de Mars montre de fortes conséquences climatiques (e.g.

Levrard et al., 2004), avec migration de la glace actuellement contenue dans les calottes polaires vers les tropiques ou les hautes latitudes selon la configuration orbitale.

1.2.2 Structure et dynamique des enveloppes de Mars

1.2.2.1 Structure et dynamique interne

En l'absence de données sismiques (les sismomètres Viking n'ayant pu fournir de résultats), la structure interne de Mars reste assez mal contrainte. Cela devrait changer d'ici à 2016 avec la mission Insight, qui déposera une station géophysique incluant un sismomètre sur Mars. Les meilleures contraintes actuelles sont fournies par le suivi radio doppler du mouvement orbital des sondes martiennes et du mouvement précis de Mars, mesuré à partir des modules fixes posés à sa surface (rotation, précession, nutation). La compilation de ces données semble indiquer que le noyau de Mars à un rayon compris entre 1520 et 1840 km, et au moins partiellement liquide (Yoder et al., 2003).





La caractéristique la plus importante de la surface martienne est la dichotomie entre l'hémisphère nord et l'hémisphère sud de la planète (Figure 1-5). Elle se retrouve dans la topographie, la densité de cratères d'impacts, et l'épaisseur de la croûte. Ainsi, les basses plaines du nord sont environ 6 km plus bas que les terrains du sud, qui sont aussi plus cratérisés. L'épaisseur de la croûte martienne est mal contrainte en valeur absolue (la moyenne étant estimée à 50 km), mais ses variations relatives sont en revanche bien connues. La croûte nord, probablement épaisse de 30 km, est ainsi 30 km plus mince que la croûte sud. Le minimum d'épaisseur de croûte est atteint sous les bassins d'impact d'Isidis et Hellas (moins de 10 km) et le maximum sous le dôme formé par la région de Tharsis (plus de 80 km) (e.g. Zuber et al., 2000 ; Carr et Head, 2010). Si l'origine de la dichotomie reste une question ouverte, celle-ci s'est sans doute formée très tôt dans l'histoire de la planète, sinon la croûte

devrait y être beaucoup plus mince. Deux hypothèses prévalent, la première propose que les plaines du nord sont le fond d'un bassin formé par l'impact rasant d'un corps un peu plus petit que la Lune (ex : Andrews-Hanna et al., 2008), l'autre invoque un événement convectif global impliquant tout un hémisphère du manteau. Incidemment, ces hypothèses rappellent fortement celles proposées pour expliquer la dichotomie entre océans et continents sur Terre avant la découverte de la tectonique des plaques (lire par exemple à ce propos Hess, 1962).

Mars n'a pas de champ magnétique interne actuel, ce qui peut s'expliquer par un trop faible flux de chaleur vers l'extérieur du noyau, insuffisant pour entretenir la convection vigoureuse nécessaire à la génération d'un champ magnétique. Pourtant, la croûte martienne la plus ancienne présente une forte magnétisation rémanente, bien plus intense que celle de la croûte terrestre, suggérant l'existence d'une dynamo passée vigoureuse (e.g. Langlais et al., 2010). L'étude du champ magnétique fossile dans et autour des grands bassins d'impacts et édifices volcaniques suggère une date-modèle d'arrêt de la dynamo martienne à 3.77 Ga (Langlais et al., 2012, LPSC). La présence d'une dynamo magnétique passée sur Mars est d'importance car une magnétosphère intense a pu protéger une atmosphère ancienne plus dense de l'érosion induite par le vent solaire.

1.2.2.2 Inventaire et dynamique de l'eau sur Mars

Des réseaux de vallées fluviales et des chenaux de débâcle montrent que l'eau liquide a coulé à la surface de Mars. Cependant, l'eau liquide ne peut pas actuellement subsister à la surface de Mars pendant une durée significative car : (1) la pression atmosphérique est trop faible et (2) l'atmosphère est d'une aridité extrême. Ainsi, même sur les terrains les plus bas où la pression atmosphérique dépasse 610 Pa, (1) la gamme de température permettant l'eau liquide est étroite, et toute masse d'eau liquide entrerait en ébullition à quelques degrés au-dessus de 0° C, et (2) la pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère est si faible, ~ 10^{-5} du total, que toute eau liquide s'évaporerait très rapidement. Du givre peut cependant se former dans certaines conditions, comme révélé sur les images de la sonde Viking 2 prises au petit matin. Des traces d'écoulements liquides passés récents ont tout de même été observés (Figure 1-6A), sous forme de courtes ravines partant d'une alcôve, formant des chenaux sinueux et se terminant par un éventail de débris, désignées par le terme de Gullies (ravines) (Malin et Edgett, 2000). Plus récemment, l'observation répétée de certains sites a mis en évidence la formation de traînées sombres saisonnières, qui ont été nommées Recurring Slope Linae ou RSL (Figure 1-6B), ressemblant à des écoulements en partie liquides (McEwen et al., 2011). Le dépôt et la fonte de neige et de glace de sous-sol lors de périodes de haute obliquité permet d'expliquer les ravines (Costard et al., 2002) tandis que l'écoulement de saumures riches en chlorures ou sulfates de fer semble le plus à même d'expliquer les traînées sombres saisonnières.



Figure 1-6 – Figures récentes d'écoulement liquide. A : ravines (pente descendante vers le bas de l'image) (Malin et al., 2000). B : traînées de pente saisonnières (pente descendante vers le haut de l'image) (McEwen et al., 2011)

Chacun des pôles de Mars est couvert d'une calotte stratifiée d'environ 1000 km de diamètre et 3,5 km d'altitude maximale, peu cratérisée et donc relativement jeune. Seule la calotte polaire nord a une surface brillante qui laisse voir de la glace d'eau. Cependant, les sondages radar ont montré qu'aux deux pôles, les calottes sont majoritairement constituées de glace d'eau, avec 0 à 10% de poussières en général, pour un volume proche de 1,5 million de km³ (e.g. Picardi et al., 2005 ; Plaut et al., 2007 ; Phillips et al., 2008). Si chaque calotte pouvait fondre et recouvrir la planète d'un « océan » liquide, celui-ci ferait une dizaine de mètres de profondeur seulement. La somme des deux calottes équivaut à peu près à celle du Groenland sur Terre.

La calotte polaire sud recouvre une unité d'âge Hespérien, la Dorsa Argentea Formation (DAF), dont la morphologie (traces d'écoulements, eskers) est cohérente avec celle du résidu d'une calotte polaire sud 2 fois plus étendue que l'actuelle (Head et Pratt, 2001), une hypothèse corroborée par la détection de réflecteurs radar à la base de la DAF, explicables par une certaine quantité de glace d'eau (Plaut et al., 2007b).

En plus des calottes stratifiées, il existe un certain nombre de petits glaciers de moyennes latitudes dans certaines régions. Ils prennent la forme de remplissages particuliers dans certains cratères (formes concentriques) et vallées (linéaments parallèles à la direction d'allongement des vallées), couvrant plusieurs milliers de km² au total. Ils forment également des tabliers lobés de quelques centaines de mètres d'épaisseur et plusieurs km de long au pied de fortes pentes (Squyres 1978, 1979 ; Lucchitta, 1981 ; Mangold, 2003). Ces glaciers ont pu se former dans le passé, il y a plusieurs millions d'années, lors de périodes d'obliquité moyenne et lorsque l'atmosphère était chargée en poussières (Head et al., 2006 ; Madeleine et al., 2009).

Pour finir cet inventaire de l'eau sur Mars, il faut ajouter de la glace de permafrost aux hautes latitudes (plus de 60°; Figure 1-8), en équilibre car protégée de l'atmosphère sous plusieurs centimètres de poussière. Bien que peu visible, cette glace est à la fois bien prédite par les modèles, a été observée régionalement par le spectromètre à neutrons de Mars Odyssey (Feldman et al., 2004), localement dans les éjectas de cratères récents par CRISM (Byrne et al., 2009), et a été confirmée au sol par la sonde Phoenix (Smith et al., 2009). Cette glace semble être la manifestation aux hautes latitudes d'un manteau de glace et de poussières de

quelques mètres d'épaisseur présent jusqu'à 30° de latitude et actuellement en érosion entre 30° et 60°, et qui a du se mettre en place lors de la dernière période de plus haute obliquité (Mustard et al., 2001).



Figure 1-7 – Exemples de réservoirs de glace sur Mars. A : strates de glace et poussières révélées par un escarpement recoupant la calotte polaire nord (Malin et Edgett, 2001). B : tabliers lobés dans la région de Deuteronilus Mensae (mosaïque Themis infrarouge de jour/GoogleEarth). C : Sublimation de morceaux de glace d'eau (flèche) excavés du sous-sol par Phoenix.

Le contenu en glace du sous-sol de Mars reste une grande inconnue, les hypothèses allant d'une quantité infime d'eau interstitielle dans les seuls premiers mètres jusqu'à une cryosphère globale de plusieurs km de profondeur. Si les radars n'ont pu détecter de réflecteur sous le sous-sol saturé en glace révélant la limite profonde de la glace (et un éventuel aquifère liquide), cela peut être imputé à une déperdition de signal plus forte qu'attendue, et la question reste ouverte.



Figure 1-8 – Indices de la présence passée et présente de glace d'eau dans le sol martien. A gauche : carte de la quantité équivalente à eau dans le premier mètre de la surface établie à partir de la mesure du flux de neutrons par Mars Odyssey (Feldman et al., 2004). A droite : les points blancs montrent la localisation des images ou un manteau de glace disséqué peut être observé (Mustard et al., 2001).

La présence de glace de sous-sol sur Mars a des implications importantes puisqu'il ne manque qu'une augmentation de température pour que toutes les conditions soient remplies pour qu'il y ait circulation souterraine d'eau liquide et éventuellement écoulement en surface.

1.2.2.3 Atmosphère, météorologie et climat

L'atmosphère martienne, telle qu'analysée par les sondes Viking, est constituée à 95,3% de dioxyde de carbone (CO₂). Le reste des gaz atmosphériques est représenté par 2,7% de diazote, 1,6% d'argon, seulement 0,13% de dioxygène et typiquement moins de 0,1% de vapeur d'eau.

Dans les grandes lignes, le système climatique martien rappelle celui de la Terre. Les valeurs des paramètres clés sont cependant bien différentes. La pression très faible de l'atmosphère martienne (en moyenne 610 Pa contre 101 325 Pa sur Terre) fait que l'effet de serre, l'inertie thermique et l'effet de la compression adiabatique sont négligeables. En conséquence, la température au sol ne dépend sensiblement pas de l'altitude. Les températures dépendent essentiellement de l'éclairement solaire et restent proches de la température d'équilibre thermodynamique calculable sans atmosphère. Alors que sur Terre la température moyenne est de 15°C (298 K), et varie couramment entre -50°C (record à -90°C) et +50°C, sur Mars, la température moyenne avoisine les 215 K à l'équateur (-58°C), et varie de 300 K (27°C) en plein midi d'été tropical, à 135 K (-138°C) dans la nuit polaire.

Des températures basses aussi extrêmes ont une conséquence majeure puisqu'elles sont inférieures à la température de condensation du CO₂ atmosphérique en glace carbonique. Le CO₂ constituant la majorité de l'atmosphère, il en résulte, du fait des saisons inégales entre hémisphère nord et sud, une variation de plus d'un quart de la pression atmosphérique globale au cours de l'année martienne (e.g. Hess et al., 1979). Ainsi, quand la nuit polaire arrive sur un hémisphère, le CO₂ se condense, jusqu'à former une calotte de plusieurs dizaines de cm d'épaisseur (pouvant descendre jusqu'à 40° de latitude dans l'hémisphère sud), qui se sublime au printemps suivant. A proximité du pôle sud, une petite calotte résiduelle de glace carbonique persiste en été, séquestrant l'équivalent de 5% de la pression atmosphérique (Byrne et al., 2003). Cette calotte de CO₂ est superposée sur la calotte de glace d'eau et semble être en retrait. A partir des sondages radar, on a aussi mis au jour une calotte de CO₂ piégée au sein de la calotte de glace d'eau du pôle sud. La masse de CO₂ piégée serait équivalente à celle l'atmosphère actuelle (Phillips et al., 2011). Ces phénomènes de condensation de CO₂ impliquent que selon l'obliquité et donc l'ensoleillement moyen des pôles, plus ou moins de CO₂ reste condensé en permanence, laissant penser que la pression moyenne de l'atmosphère martienne peut aisément varier, dans le système actuel, de quelques mbar à plus d'une dizaine (Figure 1-9).



Figure 1-9 – Variabilité de la pression atmosphérique mesurée par les atterrisseurs Viking 1 et 2 (Hess et al., 1980)

Avec une obliquité et une période de rotation comparable, Mars montre une circulation atmosphérique semblable à la Terre : des cellules de convection tropicales et des zones de moyennes latitudes dominées par le passage répété d'ondes baroclines (dépressions et anticyclones) et des courants-jets de haute altitude. Autour des solstices cependant, la circulation est dominée par une cellule de Hadley globale depuis l'hémisphère d'été vers celui d'hiver. En raison de la faible inertie thermique de l'atmosphère, la pression varie significativement en fonction de l'heure locale en raison de l'expansion thermique. Les forts contrastes thermiques au sol génèrent occasionnellement des tourbillons de poussière ou « dust devils », qui ont été observés depuis l'orbite et le sol.

L'absence d'océans sur Mars implique que la vapeur d'eau atmosphérique ne peut provenir que de la calotte polaire nord, la seule dont la glace affleure. La formation de nuages de glace d'eau est surtout contrôlée (1) par l'apport de vapeur d'eau dans l'atmosphère autour de la calotte nord au printemps et à l'été nord et (2) lors de son transport vers le sud, par la relative fraîcheur des régions équatoriales durant l'été nord (à l'aphélie), l'atmosphère y atteignant alors rapidement la saturation. Le printemps et l'été nord sont donc des périodes où les nuages de glace d'eau sont fréquents aux latitudes équatoriales, notamment sur les régions de Tharsis, Valles Marineris et Meridiani.

Enfin, la présence abondante de poussière sur la surface martienne, la présence de vents cisaillants et l'absence de lessivage par précipitation a tendance à maintenir une grande quantité de poussières en suspension (ou aérosols) dans l'atmosphère. Ces poussières ont typiquement un rayon effectif entre 1 et 2 μ m et génèrent une opacité typique τ entre 0,2 à 0,4 à l'aphélie (Clancy et al., 2000 ; Clancy et al., 2003). Lors du passage au périhélie (été sud), il n'est pas rare que de véritables tempêtes de poussière se lèvent, d'étendue régionale à globale. L'opacité dépasse alors 1 (soit une transmission atmosphérique atténuée d'un facteur *e*) et peut monter au-delà de 3 ou 4, le rover Opportunity ayant notamment observé une atmosphère opaque à plus de 99% (τ de 4,7) lors d'une tempête globale en 2007 (Figure 1-10). Si la quantité de poussière en suspension est importante, cela peut notamment avoir des conséquences sur la qualité et l'interprétation de certains jeux de données orbitales.



Figure 1-10 – Variabilité de l'opacité atmosphérique au cours de la tempête globale de poussière de 2007 vue par Opportunity. Crédits : NASA/JPL-Caltech/Cornell.

Les nuages de glace d'eau d'une part, fréquents durant le printemps et l'été nord, et la poussière en suspension dans l'atmosphère, fréquente durant l'été sud, se conjuguent pour

réduire considérablement les périodes propices à l'acquisition de données spectrales de bonne qualité de la surface martienne.

1.2.3 Caractères morphologiques et géologiques principaux de la lithosphère

1.2.3.1 Une surface criblée de cratères d'impact

Depuis Mariner 4, les cratères et bassins d'impact ne peuvent être ignorés à la surface de Mars. La planète rouge abrite d'ailleurs le plus large bassin d'impact confirmé du système solaire, Hellas, qui s'étend sur environ 2000x1600 km. Par définition, la formation de ce bassin marque le début de la première période stratigraphique martienne, le Noachien. Cet événement relatif précis est cependant difficilement transposable en une date absolue fiable². Hellas et les autres grands bassins martiens les mieux conservés, Argyre et Isidis (environ 1500 et 1300 km de diamètre), immédiatement postérieurs à Hellas, seraient les derniers dus à un événement connu comme le grand bombardement tardif ou LHB (Late Heavy Bombardment)³.



Figure 1-11 – Carte géologique simplifiée de Mars sur fond de relief ombré MOLA (projection équirectangulaire). Modifié d'après les cartes I-1802 ABC de l'USGS (Scott et Tanaka, 1986 et 1987 et Greeley et Guest, 1987). Les terrains Noachien sont en bleu, les terrains Hespérien en ocre et les terrains Amazonien en rouge brique. Noms des terrains Noachien en bleu (Merid. : Meridiani, Tyrr.: Tyrrhena, Prom.: Promethei, Cimm.: Cimmeria), Hespérien en jaune (les « plaines de nord » regroupent Acidalia, Utopia et Arcadia ; DAF : Dorsa Argentea Formation), Amazonien en rouge (Al. : Alba Patera, Ol. : Olympus Mons). En italique : grands bassins (en blanc) et grandes provinces magmatiques actives jusqu'à l'Amazonien (en rouge).

² Pour une présentation détaillée des méthodes de la chronostratigraphie martienne, voir le chapitre 2.

 $^{^3}$ Selon la datation des verres d'impacts ramenés de la lune par les missions Apollo, tous les grands bassins lunaires dateraient de ~4,1 à 3,9 Ga. A cette époque, la lune aurait donc été impactée par plusieurs petits corps de quelques dizaines à centaines de km, un événement nommé le grand bombardement tardif ou LHB. Le modèle d'évolution dynamique du système solaire dit de Nice (Gomes et al., 2005), montre que la migration orbitale de Jupiter et Saturne a pu, après quelques centaines de millions d'années, provoquer le LHB en déstabilisant une ceinture externe de petits corps et en précipitant un grand nombre vers le système interne.

Au Noachien, le taux d'impacts était important et a entraîné (1) un véritable « labour » de la croûte sur plusieurs km d'épaisseur, effaçant rapidement les structures géologiques au profit d'une superposition de cratères et d'éjectas, formant ce que l'on nomme le « mégarégolite » ; et (2) une fracturation intense du socle frappé par ces impacts jusqu'à une profondeur de l'ordre de 10 km, générant dans la croûte une porosité et perméabilité à grande échelle non négligeable vis à vis du stockage et de la circulation éventuelle d'eau souterraine (Clifford, 1993).

Un récent catalogue compilé par Robbins et al. (2012) a dénombré près de 385 000 cratères de plus d'un km de diamètre. Ces cratères se forment lorsqu'un petit corps (typiquement un fragment d'astéroïde) frappe la surface de Mars à grande vitesse (de l'ordre de la vitesse orbitale de Mars et de ces corps autour du soleil : de une à plusieurs dizaines de km/s). Lors de ces impacts, l'énergie cinétique est transmise sous la forme d'une onde de choc qui comprime la surface. A proximité du point d'impact, la détente de la matière comprimée produit une explosion qui génère de la chaleur jusqu'à fondre voire volatiliser l'impacteur et la zone impactée, et projette balistiquement des éjectas à partir du point d'impact. La cavité formée s'effondre finalement sur elle-même et se remplit de brèches et verres de fusion formés par l'impact. La cavité finale est un cratère d'impact et peut être reconnue à sa forme et aux éjectas qui l'entourent.

La matière traversée par l'onde de choc d'un impact est portée à des pressions extrêmes, bien au-delà du GPa (10⁹ Pa), et habituellement typiques des intérieurs planétaires, et peut former des minéraux particuliers (coésite, maskelynite...). De gros fragments éjectés par l'impact, dit primaire, d'un corps, peuvent à leur tour générer des impacts, dits secondaires, dont la disposition rayonne autour du cratère primaire. Certains peuvent même atteindre la vitesse de libération et être éjectés dans l'espace (comme l'ont été les météorites martiennes). Pour des cratères de plusieurs dizaines à centaines de km de diamètre, la chaleur résiduelle dans les cratères et leurs éjectas après impact a pu être suffisante pour soutenir des systèmes de circulation hydrothermale pendant plusieurs milliers à millions d'années, même dans un environnement très froid (Abramov et Kring, 2005 ; Barnhart et al., 2010). Leur importance relative est cependant discutée (Pope et al., 2006). Ces systèmes hydrothermaux de cratères d'impact ont pu permettre la formation de minéraux d'altération aqueuse (phyllosilicates notamment), qui sont en effet détectés en nombre dans et autour de cratères d'impacts. L'importance des circulations hydrothermales liées aux impacts dans leur formation reste discutée, ces minéraux ayant pu être formés dans la croûte avant impact et simplement exhumés (Loizeau et al., 2012); exhumés et modifiés à la suite des impacts; ou formés uniquement du fait des impacts.

Les petits cratères ont une forme typique en bol et sont dits « simples ». Au-delà d'une certaine taille de cratère – variant selon la gravité à la surface du corps impacté – le sous-sol a été comprimé au point de « rebondir » et former un pic au centre du cratère, dit pic central. Ces cratères sont dits « complexes ». La transition entre cratères simples et complexes se fait autour de 6 km de diamètre pour Mars (Robbins et al., 2012). Pour des cratères encore plus gros, les remparts du cratère peuvent s'effondrer en plusieurs terrasses concentriques. Certains grands bassins d'impact montrent de plus des fossés d'effondrement disposés en anneaux concentriques autour du bassin (comme Nili Fossae au nord-ouest du bassin Isidis).

Les cratères des terrains hespériens et amazoniens sont en général bien conservés, avec des éjectas bien visibles. Les terrains noachiens ont en revanche des cratères plus ou moins dégradés. Les éjectas sont ainsi parfois érodés jusqu'à ne plus être identifiables et la profondeur des cratères est réduite par un remplissage ou une érosion des remparts. Certains

cratères sont ainsi presque tout à fait effacés, et d'autres l'ont probablement été totalement. Les remparts dégradés montrent des ravines se terminant parfois en cônes alluviaux. Sur la base de ces observations, il a été proposé que ces dégradations ont été le fait de processus d'érosion fluviatiles liés à des précipitations (ex : Craddock et Maxwell, 1990 et 1993). Ces processus ont à la fois agrandi le diamètre des cratères par érosion et réduit leur profondeur apparente par sédimentation, effaçant totalement les plus petits et modifiant fortement les plus gros.

Une récente étude de Mangold et al. (2012) établit une chronologie de la dégradation des anciens cratères (Figure 1-12). Les cratères les plus dégradés par une activité fluviale importante, sans éjectas visible, sont restreints au Noachien et au tout début de l'Hespérien. L'activité hydrologique devait alors être globale et relativement intense, suggérant un climat relativement plus chaud et humide que l'actuel. La limite tardive relativement brusque des cratères dégradés suggère un changement climatique rapide limitant fortement l'activité érosive. Les cratères dont les éjectas ont été conservés mais ayant néanmoins subi une activité fluviale modérée, avec la formation de cônes alluviaux, semblent limités à l'Hespérien ancien et récent, une ère qui a donc dû avoir un climat généralement semblable à l'actuel, froid et aride, mais ponctuée par de brefs épisodes où de l'eau liquide a pu s'écouler et modifier ainsi les terrains. Ces épisodes ponctuels ont pu soit être globaux, soit locaux, par exemple dus aux effets des impacts eux-mêmes, apportant la chaleur nécessaire à la fonte de neige dans une atmosphère encore assez dense pour soutenir de l'eau liquide. A partir de l'Amazonien, les dégradations fluviatiles ont cessé, sauf cas particuliers, sur des édifices volcaniques notamment.



Figure 1-12 – De haut en bas, 3 types de cratères plus ou moins dégradés, d'après Mangold et al. (2012). En haut, cratères très modifiés par des processus fluviaux et ayant perdu leur éjecta ; au milieu cratères modérément dégradés par le ruissellement ; en bas : cratères « frais ».

1.2.3.2 De phénomènes tectoniques spécifiques

Sur Terre, la tectonique des plaques produit nombre de morphologies et de roches qui n'ont jamais été observées sur Mars. Certes, la surface terrestre présente comme celle Mars deux croûtes d'épaisseur différente : la croûte océanique peu épaisse (8 km en moyenne) et la croûte continentale plus épaisse (35 km en moyenne). Les similitudes s'arrêtent pourtant là, puisque sur Terre, du fait de modes de mise en place différents liés à la tectonique, la constitution des croûtes diffère : basaltique pour la croûte océanique, andésitique à granitique pour la croûte continentale. Or la croûte martienne est essentiellement basaltique. De plus les limites de plaques tectoniques ont des morphologies caractéristiques : rifts continentaux et dorsales océaniques en divergence, fosses de subduction et chaines de montagnes (avec plis et chevauchements) en convergence, grandes failles « transformantes » en décrochement.

Sur Mars on n'observe ni fosse de subduction ni dorsale, les deux principaux marqueurs de la tectonique des plaques sur Terre. Une seule région, qui borde la moitié sud du dôme de Tharsis, pourrait correspondre à une chaîne de montagnes plissée : les reliefs de Claritas-Thaumasia-Nectaris, qui montrent des chevauchements. Cependant, la disposition concentrique au dôme de Tharsis et les chevauchements dirigés dans le sens de la pente régionale laissent plutôt penser à une origine tectonique superficielle (ex : Montgomery et al., 2009). Sans aller jusqu'à la formation de montagnes, une tectonique compressive a existé sur Mars : un grand nombre de rides dites « wrinkle ridges », peut-être l'expression en surface de chevauchements peu profonds, sont dispersées à la surface des grandes provinces volcaniques de l'Hespérien.



Figure 1-13 – Carte topographique de Valles Marineris (données MOLA). Altitudes de 7000m et plus (rouge) à -4000 m (violet) sur relief ombré. La zone représentée fait ~4500km d'est en ouest et ~1400 km du nord au sud. Noms des principaux chasmata en caractères droits, et des terrains alentours en italique.

C'est peut-être la tectonique extensive qui est la plus visible sur Mars. En effet, de nombreux fossés d'effondrement fracturent la croûte, notamment radialement autour de Tharsis (par exemple Claritas, Sirenum, ou Mangala Fossae). Le plus proéminent de ces fossés n'est autre que *Valles Marineris* (Figure 1-13), en fait un complexe de dépressions, nommées « chasmata » (singulier « chasma »), dont certains contiennent des formations stratifiées. Ce complexe est parfois (abusivement) décrit comme « grand canyon » ou « grand rift » martien. Il s'étend sur 4000 km d'ouest en est et 1000 km du nord au sud, avec une profondeur maximale de 10 km. Si Valles Marineris ressemble bien à un rift extensif (ex : Masson, 1977), dans le détail il n'en a pas toutes les propriétés (pas d'épaulements relevés notamment). D'autres caractères, comme Hebes Chasma, un fossé totalement fermé, et les nombreuses

chaînes de gouffres alignés et parfois coalescents (nommées « catenae ») entourant le complexe, suggèrent une forte contribution de processus d'effondrement et de subsidence « sur place », probablement liés à une activité magmatique (ex : Mège et al., 2003). Récemment, Andrews-Hanna (2012a, 2012b, 2012c) a proposé un modèle de formation qui fait une synthèse entre rifting et subsidence : l'immense province volcanique de Tharsis, formée sur la dichotomie crustale, aurait créé une surcharge qui a généré des contraintes extensives au niveau du futur complexe de Valles Marineris ; puis l'intrusion de dykes volcaniques plus ou moins parallèles, suivant les zones de contraintes, aurait favorisé la section de blocs lithosphériques qui, hors d'équilibre isostatique, auraient commencé à subsider ; la subsidence aurait été entretenue par le dépôt de sédiments, consolidés par la résurgence d'eau souterraine aux points bas ainsi créés, et formant incrémentalement les dépôts stratifiés observés à l'intérieur des chasmata.

Les flans des chasmata de Valles Marineris ont pour la plupart acquis une morphologie dite « spur and gullies » où éperons et ravines se succèdent, typique des montagnes et escarpements de failles terrestres et signant un certain ruissellement lors de leur formation. L'absence de cratères sur les flancs montre que l'érosion, principalement gravitaire, s'y poursuit actuellement. Enfin, de nombreux glissements de terrain ont affecté les flancs de Valles Marineris au cours de l'Amazonien (e.g. Quantin et al., 2004) (Figure 1-14).



Figure 1-14 – Morphologie en éperons et ravines (sur le flan sud) et glissement de terrain (sur le flan nord) sur une section de lus Chasma (image HRSC/GoogleEarth ~150x100 km).

Si la tectonique extensive la plus importante a eu lieu tôt dans l'histoire de la planète, la plupart des fossés étant noachiens ou hespériens, certains sont récents : ils recoupent des formations amazoniennes, comme Alba et Tantalus Fossae au nord de Tharsis ou Cerberus Fossae à l'est d'Elysium.

1.3 L'eau et le volcanisme, deux acteurs fondamentaux de la planète Mars

1.3.1 Signatures morphologiques de l'eau liquide

1.3.1.1 Des réseaux de vallées fluviales fossiles

Les terrains des basses latitudes des hauts plateaux cratérisés sont nombreux à être découpés par des réseaux de vallées fluviales (Figure 1-15), avec de nombreuses rivières convergeant

en plusieurs affluents successifs vers des « fleuves » qui s'étendent parfois sur plus de 1000 km (Parana/Loire Vallis et Naktong/Scamander Vallis).



Figure 1-15 – Vue en perspective de terrains disséqués par le ruissellement en amont de Naktong Vallis. La vallée principale qui s'écoule vers le nord (en bas à gauche) est large de ~5 km et le versant au centre de l'image s'étend sur ~80 km (comparable au bassin versant de l'Isère à Grenoble). Le cratère au fond à droite fait ~70 km de diamètre. (Images HRSC/GoogleEarth)

L'existence de ces systèmes fluviaux « fossiles » sur Mars pose problème puisque l'eau liquide n'est pas stable sous la faible pression atmosphérique et dans le climat actuel, glacial et hyperaride. Il a donc été suggéré que ces vallées avaient été formées uniquement par de l'eau liquide métastable en surface issue de résurgences répétées d'eaux souterraines (ex : Gaidos et Marion, 2003).

Cependant, l'ensemble des caractères morphologiques de ces vallées suggère un ruissellement en surface. De nombreux petits affluents prennent leur source sur des points hauts topographiques qui ne peuvent avoir été alimentés que par des précipitations (Craddock et Howard, 2002). L'élargissement des vallées vers l'aval et le profil en long concave de certaines sont typiques des systèmes hydrologiques terrestres matures, dans un environnement de surface hébergeant un cycle de l'eau actif (ex : Ansan et al., 2008). Les vallées fluviales sont fréquemment associées à des lacs à débordement, formés dans certains bassins (ex : Fasset et Head, 2008b), pouvant atteindre 10⁶ km² pour Eridania (Irwin et al., 2004). Les bassins versants de certains lacs étant anormalement petits par rapport à ces derniers, il est probable que l'eau souterraine ait joué un rôle important dans leur alimentation. Certains lacs ont maintenu un niveau de base suffisamment longtemps pour permettre la formation de deltas (ex : Howard et al., 2005). Il y a donc eu par le passé des précipitations, qui ont d'une part subit un ruissellement, formant les vallées fluviales, et une infiltration, alimentant une circulation d'eaux souterraines. Cela peut être envisagé dans un large éventail de climats entre deux pôles : (1) « chaud et humide », radicalement différent de l'actuel, sous une atmosphère dense, avec pluies et ruissellement immédiat en surface (Craddock et Howard, 2002) ; ou (2) « froid » et aride, proche du climat actuel, avec des précipitations neigeuses et avec des épisodes de réchauffement relativement brefs mais répétés, entraînant fonte, ruissellement et infiltration.

La majorité des réseaux fluviatiles ont vu leur activité cesser entre la fin du Noachien récent (par exemple pour Al-Qahira et Naro Vallis, des réseaux modestes) et le début de l'Hespérien ancien (par exemple pour Parana et Naktong Vallis et leurs tributaires, deux réseaux très étendus (Fasset et Head, 2008 ; Bouley et al., 2009 ; Bouley et al., 2010). Cette activité simultanée semble témoigner de conditions « optimales » pour l'activité hydrologique, autour de la limite Noachien-Hespérien (Howard et al., 2005).

Quelques exemples d'écoulements fluviaux plus récents sont cependant connus : à la limite Hespérien-Amazonien, dans les bassins Newton et Gorgonum (Howard et Moore, 2011) ; et au cours de l'Amazonien, où ils sont confinés à des contextes particuliers, comme les pentes de grands volcans (Alba Patera, voir par exemple Fasset et Head, 2008) ou sur les plateaux autour d'Echus Chasma, où l'absence de concavité des profils des vallées montre leur immaturité (Mangold et al., 2008). Ces écoulements fluviaux récents se sont sans doute formés dans un climat semblable à l'actuel, par l'écoulement d'eau métastable issue de la fonte de dépôts de neige, probablement à la suite d'éruptions volcaniques.

Enfin, aux moyennes latitudes, Fasset et al. (2010) ont identifié quelques exemples de vallées fluvio-glaciaires formées à l'Amazonien, preuves de la possibilité, dans le système climatique actuel, d'écoulements d'eaux de fonte à partir de glaciers de type alpin, probablement lors de périodes de plus haute obliquité.

1.3.1.2 De gigantesques vallées de débâcle

Les traces d'écoulement d'eau liquide les plus impressionnants de Mars sont les vallées dites de débâcle (ou « outflow »). Elles sont datées pour la plupart de l'Hespérien récent, mais aussi du Noachien (ex : Mawrth Vallis) et de l'Amazonien (ex : Athabasca Valles). Ces vallées ont des dimensions énormes, pouvant atteindre plus de 100 km de large et plusieurs milliers de km de long. Les exemples les plus représentatifs se déversent dans ou à proximité de la plaine de Chryse Planitia, au nord-est de Tharsis : ce sont Kasei, Maja, Simud, Tiu et Ares Vallis (Figure 1-16). Des vallées semblables de dimensions plus réduites existent aussi dans d'autres régions, par exemple à proximité de Nili Fossae (Mangold et al., 2008).



Figure 1-16 – Vue en perspective de l'embouchure de Kasei Vallis. Topographie couleur MOLA sur relief ombré (GoogleEarth). La portion ici visible de cette vallée de débâcle fait ~1200 km de long sur ~400 km de large, et les deux chenaux principaux sont larges de ~20 km.

Les caractéristiques des chenaux de débâcle sont, entre autres : une source souvent unique, prenant la forme de fractures ou dépressions, parfois remplies de terrains « chaotiques » (découpés en mesas ou blocs plus ou moins érodés) ; des formes typiques de lignes de courant

sculptées autour des obstacles rencontrés par les flots, comme des « îles » en forme de goutte d'eau autour des cratères d'impact ; des cannelures érosives longitudinales et des marques ponctuelles d'érosion violente ; des anastomoses, élargissements et constrictions des chenaux, par ailleurs peu sinueux ; et un rapport largeur/profondeur élevé (ex : Baker et al., 1992 et références). Ces caractéristiques morphologiques sont semblables à celles des vallées de débâcle terrestres, comme les « Channeled Scablands » du Washington au Etats-Unis ou le fond de la Manche, entre la France et l'Angleterre (Gupta et al., 2007).

Le climat martien actuel, glacial et hyperaride, n'est pas incompatible avec la formation des vallées de débâcle. En effet, l'écoulement temporaire (pendant quelques jours) d'un énorme volume d'eau liquide (plusieurs 10^3 km^3) à fort débit (10^6 à 10^8 m3/s) serait métastable assez longtemps pour former ces vallées. En revanche, il faut un environnement dans lequel de grands volumes d'eau peuvent être stockés et brusquement déversés. De plus, l'importance des nombreuses vallées de débâcles indique qu'elles ont été façonnées par plusieurs événements, impliquant une recharge de leur source.

Outre l'écoulement d'eau liquide, il est possible que des écoulements glaciaires aient façonné ou modifié certains chenaux de débâcle, comme proposé par Lucchitta (2001) dans Kasei Vallis (Lucchitta, 2001), sur la base de cannelures de type glaciaire et autres morphologies comparables à certains glaciers de l'Antarctique. La présence de lobes interprétés comme des moraines autour de la fracture source de Mangala Valles semble confirmer un climat glacial lors de la formation de cette vallée (Head et al., 2004).

Une autre hypothèse est à considérer pour certaines vallées martiennes identifiées comme formées par des débâcles mais n'en ayant pas forcément toutes les caractéristiques. La présence sur la Lune et Vénus de chenaux analogues suggère que l'écoulement de laves très fluides a pu former certaines vallées, telles Dao ou Hrad Vallis (Leverington, 2004).

Enfin, une conséquence intéressante de la formation des vallées de débâcle est le déversement de grandes quantités d'eau dans les plaines du nord, avec formation potentielle d'un « océan » (peu profond). Sous un climat comme l'actuel, une telle étendue d'eau a du s'évaporer tout en gelant, formant une couverture de glace qui a fini par se sublimer, laissant sur place un résidu constitué du matériel érodé en amont et transporté, formant ainsi la couverture sédimentaire de Vastitas Borealis.

1.3.1.3 Synthèse de l'hydrologie de Mars : d'un cycle de l'eau verticalement intégré à un cycle horizontalement stratifié

En surface le cycle de l'eau martien actuel se résume à un échange de glace via la vapeur atmosphérique entre les calottes, l'atmosphère et le sol. Ce cycle de surface est isolé du soussol. A l'échelle kilométrique, celui-ci, constitué essentiellement de mégarégolite, est poreux et fracturé, permettant le stockage et la circulation éventuelle d'eau. Cependant, les températures de surface très basses et le faible flux géothermique font que le sol et les premiers kilomètres du sous-sol sont gelés, formant une cryosphère. La limite inférieure de la cryosphère dépend du flux géothermique (d'autant plus profonde que ce dernier est faible). Si l'inventaire d'H₂O sur Mars dépasse la quantité stockée dans les calottes polaires et dans la cryosphère, il peut exister de l'eau liquide souterraine entre la base de la cryosphère et la profondeur de fermeture des fractures du mégarégolite (Clifford, 1993). En remontant dans le passé, le flux géothermique augmente et l'épaisseur de la cryosphère diminue, rendant de plus en plus probable l'existence d'un aquifère profond global. D'autre part, une augmentation locale ou régionale du flux géothermique due par exemple à un panache magmatique a pu créer des aquifères locaux ou régionaux, même à des époques récentes.
A l'Hespérien, la fonte et la rupture occasionnelle d'une cryosphère mince a pu libérer l'eau souterraine sous pression et former les écoulements de surface ayant sculpté les vallées de débâcle (Carr, 1979). La surpression artésienne des aquifères piégés pouvant ne pas être suffisante pour rompre la cryosphère, il est fort probable que le volcanisme ait joué un rôle dans le déclenchement des écoulements de débâcle, particulièrement considérant leur localisation autour de la province de Tharsis. Les impacts ont également pu jouer un rôle déclencheur. La recharge du réservoir d'eau liquide souterraine a pu être assurée par la présence de calottes de glace épaisses et d'un flux géothermique suffisant pour provoquer la fonte de leur base (Clifford, 1993).

Au Noachien, la présence de réseaux de vallées fluviales et de lacs à débordement implique, au moins aux basses latitudes, un ruissellement d'eau liquide en surface et une alimentation des lacs par de l'eau souterraine en contact avec la surface (Fassett et Head, 2008). A cette époque, au moins épisodiquement, la cryosphère a été supprimée, permettant l'infiltration, la recharge et la résurgence d'eau souterraine. Les zones de résurgence, à la dichotomie globale, dans les grands bassins, et dans Valles Marineris, ont pu permettre la précipitation de sels transportés par les eaux souterraines et/ou l'induration de sédiments éoliens présents (Andrews-Hanna et al., 2010).

Les discussions actuelles penchent pour une formation des réseaux de vallées fluviales dans un climat passé froid (les températures ne dépassant qu'occasionnellement 0°C) mais moins aride que l'actuel, sous une atmosphère suffisamment dense (quelques centaines de mbar) et humide pour que la détente adiabatique des masses d'air entraîne des précipitations (neige) sur les reliefs, et permette le ruissellement d'eau liquide à partir des dépôts ainsi formés lors de brefs épisodes plus chauds. Ces épisodes ont pu être globaux, par exemple suite à des variations d'obliquité ou à des épisodes volcaniques très importants, notamment à la limite Noachien-Hespérien. Des épisodes locaux, par exemple du fait d'impacts ou d'éruptions volcaniques plus modestes ont pu avoir lieu à l'Hespérien et à l'Amazonien.

Au cours de sa période primitive, l'hydrologie martienne aurait connu un cycle de l'eau verticalement intégré impliquant des échanges entre atmosphère, surface et sous-sol (précipitation, infiltration, résurgence, évaporation) puis serait passée un système horizontal, confiné à la surface par une cryosphère souterraine formant un plancher infranchissable, et séquestrant probablement des aquifères à grande profondeur (Fasset et Head, 2008b).



Figure 1-17 – Schémas de principe du fonctionnement hydrologique de Mars (Fassett et Head, 2008). A : Hydrologie actuelle, stratifiée horizontalement : le cycle de surface est isolé du soussol par une cryosphère épaisse. B : Hydrologie primitive, intégrée verticalement : un aquifère global interagit avec le cycle de surface. En conséquence, il est probable qu'au cours de l'histoire de la planète, l'essentiel du sous-sol de Mars ait été riche en eau ou glace souterraine. Cette eau était donc disponible pour interagir avec les impacts et processus magmatiques.

1.3.2 Une planète façonnée par le volcanisme

1.3.2.1 Petit historique du volcanisme martien

La totalité de la croûte martienne a probablement un substrat volcanique. Sur les terrains les plus anciens, de la période du Noachien, les édifices sont difficiles à reconnaître en raison du taux élevé d'impacts à cette époque. La mise en place de l'essentiel de la province volcanique la plus importante de la planète, Tharsis, date de cette période. Tharsis consiste en un gigantesque dôme superposé à la topographie globale, de plus de 5000 km de large et jusqu'à 40 km d'épaisseur (Banerdt et Golombek, 2000), probablement dû à l'activité d'un « superpanache » mantellique. L'épaisseur élastique équivalente de la lithosphère calculée sous Tharsis est faible comme attendue pour une formation au Noachien (Williams et al, 2008). Les coulées ultérieures au Noachien, qui suivent la topographie, montrent également que l'essentiel du volume du dôme de Tharsis avait été mis en place à la fin du Nochien. Quelques édifices de cette époque, perçant au travers les coulées plus récentes semblent le confirmer (Werner, 2009). On estime que les taux d'extrusion de magma ont été de l'ordre de ~1 km³/an pour l'ensemble de la planète, au Noachien comme à la période suivante, l'Hespérien (soit 4 fois inférieur au taux terrestre actuel).

L'essentiel des terrains de l'Hespérien ancien est clairement identifiable comme des provinces relativement planes, ridées par des « wrinkle ridges » compressives : certains secteurs de Tharsis comme Solis et Lunae Planum, où les rides sont concentriques au dôme de Tharsis, Hesperia et Malea Planum, Syrtis Major, et surtout, l'essentiel des plaines du nord (Head et al., 2002). La province de Syrtis Major, est un exemple type de province volcanique de l'Hespérien (Figure 1-18A), avec une largeur supérieure à 1200 km, une épaisseur de 0,5 à 1 km, ses pentes très faibles (0,1° au plus), un volume de 1 à 3 x 10⁵ km³, et deux caldeiras centrales (Hiesinger et Head, 2004). La formation de ces provinces volcaniques a affecté environ 30% de la surface martienne pendant une période relativement brève.



Figure 1-18 – Morphologie type des épanchements de lave de l'Hespérien (A) et de l'Amazonien (B). A : Syrtis Major : noter les rides compressives (flèches) et les 2 caldeiras. B : coulées de Cerberus sud-est d'Elysium : noter les rides de pression perpendiculaires au flot de lave (pointillés) et la surface en plaques disloquées (flèches). (Images Themis/GoogleEarth).

C'est aussi à cette époque que s'est fait l'essentiel de la construction des trois gigantesques volcans boucliers (édifices aux pentes très faibles, autour de $\sim 5^{\circ}$) de Tharsis que sont, du sud au nord, Arsia, Pavonis et Ascraeus montes, ainsi qu'Alba Patera et Olympus Mons, qui, avec un relief de 22 km, est le plus haut volcan du système solaire. De même, l'essentiel du volume de la province volcanique d'Elysium, dont le centre se trouve 6000 km à l'ouest de celui de Tharsis, avait été mis en place vers la fin de l'Hespérien ancien (Werner, 2009).

La formation de Tharsis, d'Elysium et des grandes provinces de l'Hespérien a potentiellement dégazé quantité de volatils (H₂O, CO, CO₂, SO₂) dans l'atmosphère (Gaillard et Scaillet, 2009). Un tel dégazage a dû avoir des conséquences climatiques importantes, avec d'un côté une absorption du rayonnement infrarouge thermique de la planète par la vapeur d'eau, le CO_2 et le SO_2 , résultant en une augmentation de l'effet de serre et donc de la température globale de surface, et de l'autre une augmentation de l'albédo par la formation d'aérosols d'acide sulfurique, ayant tendance à diminuer la température globale. De plus, les eaux martiennes, souterraines ou de surface, ont pu être acidifiées par l'acide sulfurique formé par la dissolution de SO₂ (voir section 1.4.2).

Bien que nettement réduite en importance, l'activité volcanique s'est poursuivie sur les provinces de Tharsis et d'Elysium à l'Hespérien récent et à l'Amazonien, mais de façon discontinue, avec des épisodes actifs entrecoupés de périodes inactives. Les terrains volcaniques de l'Amazonien ne présentent en général pas les rides compressives des épanchements de l'Hespérien. L'écoulement de laves sur de grandes distances est par contre bien marqué par la présence de chenaux et de fronts de coulées lobés, ainsi que par une morphologie de surface particulière, dite « *platy-ridged* » (littéralement, en « plaques et rides ») (Figure 1-18B), montrant des crêtes et des plaques qui paraissent comme figées dans une matrice, et qui correspondent à une première surface de lave solidifiée, disloquée par le flot de lave sous-jacent, comme peut être observé sur les coulées récentes d'Islande (Keszthelyi et al., 2004).

Les coulées amazoniennes recouvrent superficiellement l'essentiel de la surface de Tharsis, sur et autour des grands volcans et jusqu'à Kasei Vallis au nord-est ; la surface du dôme d'Elysium et autour vers le nord-ouest dans Utopia Planitia et vers le sud-est dans Elysium Planitia ; et Amazonis Planitia. Certaines coulées sont très jeunes : la caldeira d'Olympus Mons, avec un âge modèle de ~150 Ma, ou les coulées d'Elysium Planitia, pouvant avoir un âge aussi jeune que 10 à 30 Ma, en sont deux exemples (Werner, 2009). On notera également que des coulées récentes (~100 Ma), avec la même morphologie, se sont formées dans certaines dépressions de Noctis Labyrinthus (Mangold et al., 2010). Ces événements récents permettent de penser qu'un épisode volcanique futur sur Mars n'est pas à exclure.

1.3.2.2 Dynamique éruptive, problèmes et conséquences

Grands traits du volcanisme martien

Contrairement à la Terre, Mars ne montre pas d'alignements volcaniques tels que les dorsales océaniques et les arcs ou cordillères volcaniques bordant les zones de subduction. En revanche on trouve des volcans boucliers du type des îles océaniques, mais plus volumineux, et de grandes provinces volcaniques analogues aux trapps terrestres (Deccan, Columbia River). Ces provinces et volcans boucliers sont issues de la remontée de panaches mantelliques chauds, ou « points chauds ». En cause, l'absence sur Mars de tectonique des plaques, responsable sur Terre du magmatisme des dorsales et des zones de subduction. Cette absence entraîne pour autre conséquence le gigantisme des volcans boucliers martiens, puisque ceux-ci ne dérivent pas à distance du panache qui les alimente.

Généralités sur les styles éruptifs

Les styles éruptifs du volcanisme martien (Figure 1-19) obéissent aux mêmes paramètres que sur Terre : viscosité (donc composition) du magma, teneur en volatils, vitesse de remontée, pression et température de surface... Lors de la remontée de magmas riches en volatils (CO_2 , et surtout H₂O), il se produit d'abord une exsolution des gaz, provoquant, si la teneur en volatils et la vitesse de remontée du magma sont assez importantes, une fragmentation du magma. Cette fragmentation produit en surface des éléments dits pyroclastiques, nommés tephras, que l'on classe selon leur taille en cendres (<2 mm), lapilli (2 à 64 mm) et bombes ou blocs (>64 mm).

Lorsque les gaz se découplent du magma et s'échappent facilement, les éruptions sont de type effusif, strombolien ou hawaiien, et produisent majoritairement des coulées de lave fluides. Au niveau de l'évent éruptif (cratère, fissure), une proportion plus ou moins importante du magma est néanmoins éjectée par les gaz sous forme de fragments, qui retombent à proximité de l'évent volcanique. L'accumulation de fragments refroidis rapidement forme éventuellement un cône ou rempart de scories autour de l'évent, la retombée de fragments chauds pouvant constituer le départ de coulées de lave.

Lorsque les gaz restent couplés au magma, celui-ci se fragmente et est éjecté à grande vitesse, formant une éruption dite plinienne, qui se caractérise par une colonne atmosphérique de gaz et de pyroclastes chauds, entraînée vers le haut par convection. L'effondrement gravitaire de telles colonnes peut créer des coulées pyroclastiques, ou nuées ardentes, retombant à proximité du volcan et formant des ignimbrites. Les pyroclastes fins entraînés en altitude (cendres) sont transportés par les vents dominants et vont créer des retombées pyroclastiques, parfois à très grande distance de la source éruptive, formant des tufs volcaniques.



Figure 1-19 – Variabilité des styles éruptifs sur la Terre et Mars d'après Wilson et Head (1994). 1) Eruption effusive : coulées de lave. 2) Eruption strombolienne : projections intermittentes de scories formant un cône. 3) Eruption hawaiienne : fontaine de lave, projection de scories, coulées de lave et retombées de cendres locales. 4) Eruption plinienne : dégazage explosif, colonne pyroclastique convective, coulées et retombées pyroclastiques à grande distance. 5) Eruption péléenne : disruption explosive d'un dôme de lave visqueuse formant colonne, coulées et retombées pyroclastiques. 6) Eruption vulcanienne : disruption explosive d'un bouchon de lave visqueuse dans la cheminée et de l'encaissant, formant colonne, coulées et retombées pyroclastiques. L'abondance des coulées de lave couvrant les provinces de Tharsis et Elysium montre que la plupart des éruptions martiennes récentes (Amazonien) ont été de type effusif. Les viscosités calculées, de 10^2 à 10^5 Pa.s (Vaucher et al., 2009 ; Hauber et al., 2011) correspondent à des magmas peu visqueux, impliquant une composition basaltique, en accord avec la composition de ces provinces d'après les données GRS (eg. Baratoux et al., 2011). L'essentiel du volcanisme basaltique terrestre (trapps, îles océaniques) est également de type effusif.

Cependant, de nombreux exemples de volcanisme explosif ont été proposés sur Mars, parmi lesquels des coulées pyroclastiques sur les flancs des édifices hespériens comme Tyrrhena Patera (Greeley et Crown, 1990) ou Hadriaca Patera (Crown et Greeley, 1993) ; et des retombées pyroclastiques au sommet d'Arsia Mons dans la province de Tharsis (Mouginis-Mark, 2002). Ces observations posent problème car sur Terre les éruptions explosives sont en général le fait de magma visqueux, siliceux et hydratés (andésitique à rhyolitique), compositions a priori inexistantes sur Mars (voir section 1.4.1).

Un volcanisme martien intrinsèquement explosif

Le volcanisme martien est intrinsèquement plus explosif que le volcanisme terrestre en raison d'un plus fort couplage gaz/magma, un effet qui compense en partie l'absence de magmas siliceux. Ce couplage dépend de l'efficacité de l'exsolution des gaz du magma (donc de sa teneur en volatils) et de sa vitesse de remontée. Sur Mars, les faibles gravité et pression atmosphérique font que les phénomènes d'exsolution et de fragmentation se produisent à plus grande profondeur que sur Terre, et pour des teneurs en volatils moins importantes (Wilson et Head, 1994). Une vitesse de remontée rapide du magma, dépassant celle d'échappement des gaz, maintient un couplage gaz/magma et favorise des éruptions explosives, même pour des magmas basaltiques à faible teneur en volatils (Gregg et Williams, 1996). Le style éruptif peut donc être explosif sur Mars, y compris pour les compositions basaltiques des magmas martiens. Le rover Spirit a pu observer *in situ* un tuf pyroclastique, le plateau de « Home Plate », qui montre notamment des stratifications croisées typiques de surges volcaniques, une bombe volcanique ayant déformé les strates sous-jacentes en tombant (Figure 1-20).



Figure 1-20 – Images prises par le rover Spirit à « Home Plate » dans Gusev crater. A : Stratifications entrecroisées typiques de surges pyroclastiques. B : Bombe volcanique (flèche). (Squyres et al., 2007)

1.3.2.3 Interactions entre magmatisme et H_2O (glace ou liquide) et conséquences

Une autre façon d'expliquer l'explosivité du volcanisme martien consiste à invoquer l'interaction de magmas avec l'eau et la glace de sous-sol. En effet, la dynamique des éruptions volcaniques est modifiée par l'interaction avec de l'eau ou de la glace de sous-sol et

de surface (Figure 1-21). Sur Terre les interactions sont courantes et résultent en des morphologies caractéristiques, à différentes échelles : pseudocratères, anneaux et cônes de tuf (accumulations de fragments pyroclastiques), maars, volcans en entablement ou tuyas, rides de hyaloclastites, laves en coussins. D'autres phénomènes témoignent de l'interaction eau/volcanisme : hydrothermalisme, lahars, débâcles glaciaires (ou jökulhaups), dont les coulées de débâcle martiennes sont de gigantesques analogues.



Figure 1-21 – Interactions magma / eau ou glace de sous-sol d'après Wilson et Head (1994). A) Intrusion d'un pluton et auréole d'altération hydrothermale. B) Fonte autour d'un filon et C) formation de débâcle. D) Coulée de lave et pseudocratères. E) Intrusion de filons focalisé par la fracturation dans un cratère et débâcle. F) Incorporation d'eau souterraine par un filon vertical et circulation hydrothermale. G) Eruption phréatomagmatique explosive et coulées et retombées pyroclastiques.

Morphologies caractéristiques

Les pseudocratères (ou *rootless cones*), de quelques dizaines à centaines de mètres de diamètre, se forment lorsqu'une coulée de lave s'épanche sur un sol riche en eau : la vaporisation brutale de l'eau produit une explosion formant un large cratère entouré d'un rempart étroit de tephras ; on en trouve notamment autour du lac Myvatn en Islande, et dans Elysium et Amazonis Planitia sur Mars (Fagents et al., 2002). La présence d'eau à faible profondeur sur le trajet de remontée d'un magma va provoquer une explosion dite hydro- (eau de surface) ou phréato-magmatique (eau souterraine). À faible rapport eau/magma, l'explosion produit une forme de nuée ardente (ou « surge » volcanique – *volcanic surge*) de forte énergie, dont la vapeur surchauffée s'échappe, qui va former un anneau de tuf finement stratifié. À plus fort rapport eau/magma, la nuée pyroclastique est plus riche en eau, a une plus faible température et forme un cône de tuf à la stratification plus grossière (Wohletz et Sheridan, 1983). Les maars sont une variante des anneaux de tufs dont le cratères sont remplis d'un lac. La taille des maars, cônes et anneaux de tufs va de quelques centaines de mètres de diamètre (eg. maars d'Auvergne, tel le lac Pavin) à quelques kilomètres (eg. Maar Devil

Mountain Lake en Alaska, 5 km de long). L'alternance de phases magmatiques et hydromagmatiques répétées peut former des édifices composites complexes.

Le volcanisme sous glaciaire forme des structures volcaniques caractéristiques, en général de quelques centaines de mètres à kilomètres de large, fréquentes notamment en Islande et Colombie Britannique (Allen et al., 1982). Des éruptions sous une calotte de glace forment des hyaloclastites, brèches de verre volcanique formées au contact de la glace et de son eau de fonte, qui peuvent prendre la forme de rides allongées (alimentation en magma par des fissures). Si la surface de la glace est atteinte, des coulées de laves aériennes forment une structure tabulaire au sommet du volcan et des hyaloclastites progradent autour au contact de la glace, formant des flancs abrupts. Après disparition de la glace, il en résulte un édifice tabulaire nommé tuya.

Exemples martiens

Sur Mars, des éruptions hydromagmatiques ont été proposées pour expliquer la morphologie de Tyrrhena et Hadriaca Patera (Greeley et Crown, 1990 ; Crown et Greeley, 1993). Une éruption phréatomagmatique associée à un *surge* pyroclastique a également été identifiée comme ayant été à l'origine de Mangala Valles, à l'ouest de Tharsis (Wilson et Head, 2004). Chapman et al. (1994) ont interprété des structures dans Utopia Planitia comme des rides de hyaloclastite et tuyas formés par un volcanisme sous glaciaire. Le même type d'interprétation a même été proposé pour les dépôts stratifiés des chasmata de Valles Marineris (Chapman et Tanaka, 2001).

Hydrothermalisme associé

Sur Terre, une grande partie du magma produit ne parvient pas en surface, mais forme des intrusions en profondeur. Il en est vraisemblablement de même sur Mars. Ces intrusions peuvent être des plutons massifs, des filons verticaux étroits ou dykes, ou des filons horizontaux peu épais ou sills. L'intrusion de ces magmas dans un sous-sol riche en eau/glace va générer des systèmes hydrothermaux. Cet hydrothermalisme a été modélisé notamment par Gulick (1998) ou Harrison (2002). Des intrusions magmatiques (plutons) de 50 à 2000 km³ (soit 4 à 16 km de diamètre) semblent ainsi capables de générer des systèmes hydrothermaux pendant quelques dizaines à centaines de milliers d'années au moins, transportant à leur aplomb des flux d'eau de l'ordre de 10^{-7} à 5 x 10^{-5} kg/s/m².

Ces systèmes hydrothermaux sont comparables à ceux générés par des impacts et la retombée de leurs éjectas en fusion, qui ont été abordés par de nombreux auteurs (e.g. Newsom, 1980 ; Brakenridge et al., 1985 ; Abramov et Kring, 2005). Pour des cratères de quelques dizaines à centaines de km de diamètre les flux d'eau circulante atteignent 10⁻⁶ à 10⁻⁴ kg/s/m² (Abramov et Kring, 2005) sur des surfaces comparables à celles des cratères, et pour des durées de quelques dizaines à centaines à centaines de milliers d'années.

1.3.2.4 Bilan sur le volcanisme martien

L'essentiel de l'histoire volcanique de Mars (en terme de volumes émis) est confiné au Noachien et à l'Hespérien. A ces époques, les taux d'extrusion de matériel volcanique étaient comparables à ceux de la Terre actuelle et ont influé fortement sur la morphologie de la surface avec construction d'édifices volcaniques, grands épanchements et coulées, retombées pyroclastiques à grande échelle ; sur la composition de l'atmosphère, par dégazage de gaz à effet de serre, de vapeur d'eau et de soufre ; et sur les conditions en surface et subsurface, par l'apport local à régional de chaleur, et la fonte de glace ou de neige accumulée dans un permafrost ou en surface.

L'explosivité du volcanisme martien a des conséquences globales de par la formation de dépôts sédimentaires importants. A titre d'exemple, sur Terre, les retombées pyroclastiques de chacun des épisodes éruptifs explosifs ayant eu pour origine les calderas de Yellowstone ou Long Valley (volumes de pyroclastes de l'ordre de ~1000 km³) ont recouvert des surfaces de plusieurs 10⁶ km² sur plusieurs dizaines de cm à plusieurs mètres d'épaisseur (Perkins et Nash, 2002). Sur Mars, des simulations d'injection de tephras dans un modèle de circulation générale (GCM) atmosphérique montrent que les retombées pyroclastiques peuvent couvrir des surfaces du même ordre de grandeur (Kerber et al, 2012). La répétition des éruptions peut donc résulter en l'accumulation de plusieurs centaines à milliers de mètres de sédiments. Comment reconnaître ces sédiments d'origine volcanique ? Des formations géologiques martiennes correspondent-elles à ce type de dépôts ?

1.3.3 Eau, volcanisme et formations sédimentaires stratifiées

Les premiers dépôts stratifiés identifiés comme d'origine probablement sédimentaire l'ont été dans Valles Marineris. Certains chasmata sont presque totalement remplis de dépôts que l'on nomme les « ILD », pour dépôts intérieurs stratifiés (« Interior Layered Deposits »), et qui peuvent atteindre plus de 7 km d'épaisseur dans Candor Chasma.

Si les chasmata de Valles Marineris, qui recoupent des plateaux de l'Hespérien ancien, se sont probablement formés peu après cette époque, l'âge des ILD fait par contre débat car leurs surfaces sont façonnées par l'érosion récente (cannelures et yardangs notamment), encore en cours, et ne peuvent donc pas être datées. Malin et Edgett (2000) ont proposé qu'il s'agit de dépôts antérieurs aux chasmata exhumés mais la plupart des auteurs les considèrent comme un remplissage postérieur à la formation initiale des chasmata, même si la source du matériel et l'environnement du dépôt font toujours débat (cendres volcaniques, sable éolien, lœss, colluvions ou alluvions ; et lacs profonds ou peu profonds, dunes et playa – du type des dépôts de Meridiani Planum étudiés *in situ* par Opportunity, till de sublimation d'un dépôt glaciaire – voir Lucchitta et al, 1992 et références ; Carr et Head, 2010 et références).

La minéralogie des ILD, vue par TES, OMEGA et CRISM, montre des minéraux d'altération aqueuse (voir section 1.4) : oxydes de fer (hématite), et sulfates mono et polyhydratés, de calcium, magnésium et fer (e.g. Christensen et al., 2001 ; Gendrin et al., 2005 ; Mangold et al., 2008 ; Wendt et al., 2011).

Des formations sédimentaires sont présentes à la surface de Mars ailleurs que dans la région de Tharsis et Valles Marineris. La formation sédimentaire la plus étendue, à la stratification équivoque, est l'ensemble discontinu constituant la Medusae Fossae Formation (MFF), au sud des plaines d'Elysium et Amazonis. La MFF s'étend sur ~1000 km du nord au sud autour de l'équateur, et d'Aeolis Planum à l'ouest (220°W) au sud d'Olympus Mons à l'est (130°W), soit sur près de 5000 km d'ouest en est (e.g. Kerber et Head, 2010). Les sédiments du mont central de Gale crater en sont peut-être un analogue. Les terrains riches en hématite de Meridiani Planum, s'étendant sur 500x300 km, notamment constitués de paléo-dunes de grès éoliens cimentées par des sulfates (e.g. Squyres et al, 2006), sont également sédimentaires et stratifiés, de même que les dépôts présents dans un certain nombre de cratères de la région d'Arabia Terra, comme les cratères Henry ou Trouvelot (Malin et Edgett, 2000) (Figure 1-22).



Figure 1-22 – Roches sédimentaires stratifiées. A : Buttes-témoins dans le cratère Danielson (W Arabia Terra) (image MOC, adapté de Malin et Edgett, 2000). B : Stratifications entrecroisées soulignées sur l'affleurement « Cape St Vincent » du cratère Victoria dans Meridiani Planum (image Pancam d'Opportunity, adapté de Squyres et al, 2009)

L'origine des formations sédimentaires martiennes n'est en général pas discernable avec les seules observations orbitales. Les modèles de formation typiquement invoqués peuvent être illustrés par deux formations pour lesquelles les données issues de nombreuses méthodes sont abondantes : Meridiani Planum et la Medusae Fossae Formation (MFF).

La formation de Meridiani Planum est un cas exceptionnel, ayant fait l'objet de l'étude croisée des données orbitales et des analyses *in situ* du rover Opportunity. Celles-ci suggèrent que les roches sédimentaires de Meridiani Planum résultent du remaniement éolien et de la cimentation de sables issus d'une roche mère basaltique préalablement altérée par des fluides riches en acide sulfurique, y ayant formé des sulfates. La cimentation se serait faite dans un milieu de type playa avec une nappe phréatique affleurant périodiquement, des sphérules d'hématite se formant ensuite lors de la diagenèse (Grotzinger et al., 2005 ; Squyres et al, 2006). L'origine du sable basaltique altéré en sulfates reste cependant incertaine, pouvant inclure une altération par des eaux superficielles dans un environnement global riche en acide sulfurique, une altération hydrothermale en contexte volcanique, ou l'altération par des eaux souterraines neutres de dépôts volcaniques riches en sulfures, notamment des retombées pyroclastiques (Hynek et Phillips, 2008). Une dernière hypothèse, controversée, considère l'altération de grains basaltiques en présence d'aérosols soufrés à l'intérieur de dépôts de glace (Niles et Michalski, 2009).

Malgré l'inconnue que représente leur composition minéralogique, du fait d'une couverture régionale de poussière, la morphologie des dépôts de la MFF serait compatible avec une source glaciaire (dépôts de glaces et de poussières lors de périodes anciennes de haute obliquité), ou volcanique (dépôts pyroclastiques ou retombées pliniennes de cendres volcaniques) (e.g. Kerber et Head, 2010). Les sondages radar ont apporté de nouvelles contraintes : la base de la MFF est marquée par un réflecteur net, mais aucune stratification interne n'est visible, contrairement aux dépôts polaires (Watters et al, 2007 ; Carter et al, 2009). La constante diélectrique de la MFF est certes compatible avec un matériel riche en glace, mais aussi avec un matériel silicaté de forte porosité, tel qu'un tuf solidifié de retombées pyroclastiques. Cette dernière hypothèse correspond mieux d'une part à l'absence de stratification au radar, signe d'un matériel de permittivité homogène (contrairement aux dépôts glaciaires à couches de teneur glace/poussière variable), et d'autre part à la formation de yardangs, formes d'érosion éolienne aux flans abrupts. L'hypothèse de retombées

volcaniques est corroborée par des simulations d'injection de matériel volcanique dans des modèles de circulation générale atmosphérique (Kerber et al, 2012).

Une meilleure compréhension des dépôts sédimentaires stratifiés et de leur genèse pourra venir d'une meilleure connaissance de leur composition minéralogique. Le rover MSL/ Curiosity qui s'est posé en août 2012 au pied de la formation stratifiée du cratère Gale permettra également de mieux contraindre la nature des sédiments par un examen à l'échelle de l'affleurement et du grain et des analyses de composition *in situ*.



Figure 1-23 – Dépôts sédimentaires stratifiés du cratère Gale (formant une gigantesque butte informellement nommée « Mt Sharp »), vus par Curiosity peu après son atterrissage.

1.4 Minéralogie de la surface martienne

1.4.1 Minéralogie primaire de la croûte martienne

La minéralogie dite primaire résulte des processus endogènes mettant en place les roches ignées. En surface, les roches sont crustales et résultent de la différenciation initiale de la planète et des processus magmatiques ultérieurs. La croûte primaire martienne a du se former par cristallisation d'un océan magmatique résultant de l'accrétion initiale (comme sur la lune avec la croûte anorthositique). La production de croûte dite secondaire s'est faite ensuite par fusion partielle du manteau, effaçant probablement toute trace de la croûte primaire (contrairement à la lune).

1.4.1.1 Apport des météorites martiennes et composition globale de Mars

Parmi les météorites tombés sur Terre, la famille des « SNC » (d'après ces 3 membres principaux : Shergotty, Nakhla et Chassigny) regroupe des roches différenciées mafiques et ultramafiques. Leurs teneurs isotopiques en ¹⁷O et ¹⁸O caractéristiques et différentes des autres météorites permet de les rattacher à un unique corps parent dans le système solaire. Pour des météorites, les âges de cristallisation des SNC sont relativement récents : ~4,3 à ~4,1 Ga pour les shergottites et ALH84001, ~2,1 Ga pour NWA7034 (Agee et al., 2013), et ~1,3 Ga pour les nakhlites et chassignites (Bouvier et al., 2009). Leur caractère différencié et des âges récents impliquent qu'elles proviennent d'un corps parent dont l'activité s'est prolongée. Assez petite pour que la vitesse de libération puisse être atteinte par un éjecta d'impact et

proche de la Terre, Mars est la candidate la plus probable à ce rôle. Cette conclusion est confirmée par l'analyse des gaz piégés dans les verres d'impact de ces météorites : la composition isotopique des gaz correspond exactement à celle de l'atmosphère de Mars déterminées par les sondes Viking (e.g. Bogard et Johnson, 1983).

Pétrologiquement les météorites martiennes sont des basaltes, basaltes à olivine, lherzolites (shergottites), clinopyroxenites à olivine (nakhlites), une dunite (chassigny) et une orthopyroxenite (ALH84001) (McSween et al., 2003). Les teneurs en eau des SNC sont relativement faibles, avec ~250 ppm, sauf pour Lafayette (~1300 ppm) et NWA7034 (~3000 à ~6000 ppm), par rapport aux basaltes terrestres contenant entre 0,1 et 1 % d'eau (Moore, 1970; Murase et McBirney, 1973). La pétrologie des SNC correspond à des basaltes ou des cumulats issus de la différenciation de magmas basaltiques, suggérant que les basaltes dominent largement en proportion dans la croûte martienne.

L'analyse des SNC a permis de reconstruire des modèles de la composition globale de Mars (ex : Dreibus et Wanke, 1984). Globalement, Mars apparaît plus riche en volatils et plus oxydée que la Terre. La partie silicatée (manteau et croûte) contient majoritairement des oxydes de silicium (44%), magnésium (30%) et fer (18%), suivis de loin par ceux d'aluminium (3%) et de calcium (2,5%). Le noyau, représentant 21,7% de la masse totale, contient probablement 78% de fer, 14% de soufre et 8% de nickel.

1.4.1.2 Composition primaire de la croûte d'après les données orbitales et in situ

L'analyse des données du spectro-imageur proche infrarouge ISM embarqué sur Phobos 2 a fourni un premier aperçu en révélant une minéralogie à deux pyroxènes (ortho- et clinopyroxène) en proportions variables (Mustard et al., 1997). La déconvolution des spectres acquis par l'interféromètre infrarouge thermique TES (sur MGS) a semblé initialement révéler deux grands types de matériel : le type I, dominant dans les hauts terrains du sud, a été interprété comme du basalte, et le type II, surtout présent dans les plaines basses du nord, comme de l'andésite (Bandfield et al., 2000), une interprétation erronée. Cette interprétation était alors cohérente avec les interprétations des analyses in situ de Pathfinder (ex : Waenke et al., 2001), mais les deux jeux de données étaient en fait biaisés par la présence de patines d'altération. La contribution de ces patines légèrement appauvries en éléments mobiles entraîne en effet une teneur apparente en silice plus forte dans les données TES (Wyatt et McSween, 2002 ; McSween et al., 2003). Les données OMEGA ont montré, sur les terrains de type II, une absence à la fois des bandes d'absorption des minéraux mafiques et des minéraux d'altération hydratés. L'absence des premières est cohérente avec la présence de patines d'altération, et l'absence de secondes montre que ces terrains n'ont pas subi une altération aqueuse intense (Mustard et al., 2005). Les données GRS, moins sensibles à l'altération de surface que TES et OMEGA, car pénétrant plusieurs dizaines de cm de roches, ne détectèrent pas d'enrichissement en Si des régions de type II (Karunatillake et al., 2006), confirmant ainsi la composition essentiellement basaltique de la croûte superficielle. Les analyses in situ dans Gusev crater, par le rover Spirit, de roches préalablement abrasées pour éliminer les patines d'altération révèlent des basaltes à olivine, clino- et orthopyroxène, plagioclase, oxydes de fer, titane et chrome, et phosphate (McSween et al., 2006). Contrairement à la majorité des SNC, les basaltes analysés in situ ne montrent pas un appauvrissement relatif en aluminium ou alcalins (McSween et al., 2009).

Une ré-analyse récente des données GRS par provinces magmatiques définies selon des critères géologiques (Baratoux et al., 2011) montre une évolution des provinces anciennes (Hespérien) vers les provinces récentes (Amazonien) avec une réduction de la teneur en silice (de 48 % à 42 %) et une plus grande concentration en éléments incompatibles (Th de 0,4 % à

0,6 %). Cette évolution est compatible avec un refroidissement du manteau et un épaississement de la lithosphère progressifs.



Figure 1-24 – Composition de la surface de Mars. A : Compilation par McSween et al. (2009) des données issues des météorites, des anaylses orbitales (TES, GRS) et *in situ* au sol (Pathfinder, MER). Les météorites et données GRS et MER révèlent des basaltes. Les résultats TES sont biaisés par les patines d'altération appauvries en cations par rapport à la silice. B : Compositions GRS des grandes provinces volcaniques anciennes (en bleu) et récentes (en rouge) (Baratoux et al., 2011). Les compositions sont basaltiques à ultramafiques. Les provinces plus récentes sont plus pauvres en silice.

La modélisation des données de spectroscopie infrarouge OMEGA par un modèle de transfert radiatif a permis de déterminer la composition d'une sélection de régions de faible albédo (non recouvertes de poussière) avec une précision relative de \pm 5 à 15 % (Poulet et al., 2009a). Les minéraux ainsi déterminés et leurs abondances confirment la composition basaltique de la croûte : plagioclase dominant pour 40-60 % en volume, pyroxène riche en calcium à hauteur de 20-40 %, pyroxène pauvre en calcium à 10-15 % et olivine (Poulet et al., 2009b). Une évolution décroissante de la teneur en pyroxène pauvre en calcium au cours du temps est notable suggérant une source mantellique de moins en moins hydratée et/ou des taux de fusion décroissants.

1.4.2 L'altération aqueuse forme de nouveaux minéraux

1.4.2.1 Aperçu géologique du phénomène d'altération

Après de leur mise en place, les roches endogènes vont rencontrer des conditions thermodynamiques différentes de celles de leur mise en place qui vont aboutir à leur **altération**. En particulier, la présence d'eau liquide va pouvoir provoquer des réactions d'**hydrolyse** dont les réactifs sont les minéraux **primaires** et une solution dite d'attaque, et les produits les minéraux **secondaires** et une solution dite de lessivage.

Les réactions d'altération aqueuse peuvent être congruentes (tous les éléments des minéraux primaires sont dissous), mais sont le plus souvent incongruentes, notamment pour les silicates. Elles résultent alors en des minéraux dits néoformés. À l'échelle du cristal, les H⁺ de la solution d'attaque viennent s'échanger aux cations des minéraux, détruisant la structure minéralogique primaire.

L'altération est en général un processus qui a lieu en système ouvert, avec circulation de solutions au contact des roches. Les réactions d'hydrolyse vont donc modifier d'une part la minéralogie des roches, par un réarrangement des éléments, et d'autre part leur composition par l'apport et la soustraction d'espèces chimiques en solution.

L'évaporation éventuelle des solutions de lessivage va également pouvoir entraîner la précipitation des espèces dissoutes en d'autres minéraux secondaires.

Les facteurs influant sur la nature des minéraux secondaires formés seront notamment la composition des minéraux primaires, la pression, la température, les activités des espèces chimiques dissoutes et l'activité de l'eau.

La reconnaissance des assemblages minéralogiques issus de phénomènes d'altération permet de remonter aux conditions de leur formation. La reconstitution de ces conditions sera d'autant plus fiable que seront exhaustives les données sur la minéralogie de la roche finale, celle de la roche mère (éventuellement partiellement préservée), et la composition des solutions d'attaque (paléo-environnement connu) et de lessivage (évaporites résiduelles).

1.4.2.2 Grands principes physico-chimiques de l'altération

Paramètres physiques

Comme toutes réactions chimiques les réactions d'altération aqueuse sont d'autant plus rapides que la température est élevée et que la surface de réaction est importante (fractures dans les roches, roches poreuses). Ainsi la désagrégation mécanique (par les variations de température, le gel, l'impact d'éléments transportés par le vent ou l'eau) augmente l'importance de l'altération chimique.

Mobilité des éléments chimiques

Les effets de l'altération dépendent de la mobilité des éléments en solution (Figure 1-25). Sur Terre, les solutions d'attaque des roches sont tamponnées par les bicarbonates donc globalement neutres à faiblement acides. Les gros cations faiblement chargés y sont solubles tels quels. Les petits cations fortement chargés y dissocient l'oxygène de l'eau pour former des anions solubles (e.g. SO_4^{2-}). Les cations intermédiaires en revanche capturent les ions hydroxyles à pH neutre et forment des complexes insolubles qui précipitent (e.g. Goethite Fe^{III}O(OH)). Ainsi, les éléments des roches ignées ont une mobilité hétérogène, des plus mobiles (K, Na, Ca, Mg) aux moins mobiles (Fe, Al).



Figure 1-25 – Diagramme de Goldschmidt (rayon vs. charge ionique) illustrant la mobilité des ions dans les eaux de surface terrestres.

Ces propriétés des éléments ne sont cependant valables que pour des eaux typiques de l'environnement de surface terrestre, à pH neutre et basse température (0 à 30°C), et il existe de nombreux contextes géologiques dans lesquels les eaux peuvent avoir des propriétés différentes.

Acidité des eaux et altération

Dans les cas de drainages de mine acides, par exemple, les eaux météoriques ou souterraines qui rencontrent des gisements de sulfures (par exemple pyrite FeS_2) voient leur acidité augmenter par oxydation du fer ferreux en fer ferrique et du soufre réduit en sulfate. À pH acide, les complexes hydroxylés de fer ferrique et aluminium ne sont plus stables, et la solubilité de ces éléments augmente de plusieurs ordres de grandeur (Figure 1-26). Ils deviennent alors mobiles, ce qui génère des assemblages minéraux secondaires différents.



Figure 1-26 – Activités de Al³⁺ (A) et Fe³⁺ (B) en solution en fonction du pH (Hurowitz et al., 2006). De pH 6 à 3 l'activité de Al³⁺ est multipliée par 10⁵, celle de Fe³⁺ par 100.

Quantité d'eau disponible – le ratio eau/roche (W/R)

L'altération chimique est majoritairement le fait de réactions d'hydrolyse, et est d'autant plus importante que les solutions d'attaque sont abondantes. On parle de ratio eau/roche, ou W/R (pour «*water/rock* »). Plus celui-ci est élevé, plus le lessivage sera important, moins les solutions de lessivage seront modifiées et plus l'altération affectera la roche mère en profondeur. Inversement, à faible W/R, les solutions de lessivage peuvent atteindre un certain équilibre avec la roche, diminuant l'efficacité de l'altération.

1.4.2.3 L'altération pédogénétique

Les phénomènes de désagrégation physique et d'altération aqueuse des roches de surface résultent en la formation de sols, ou pédogenèse. Ces sols diffèrent (épaisseur, minéraux secondaires) selon les climats du fait des paramètres décrits précédemment. Les climats dépendant globalement de la latitude, on observe une répartition latitudinale des différents types de sols. Les minéraux d'altération aqueuse les plus abondants dans ces sols sont les argiles (Figure 1-27).



Figure 1-27 – Répartition latitudinale des sols terrestres formés sur un substratum granitique en fonction de la latitude et du climat (d'après Pédro).

L'épaisseur des sols est d'autant plus importante que les précipitations (et par là le W/R) sont importantes, de quelques millimètres au plus dans les déserts à plusieurs dizaines de mètres en zone tropicale. Les précipitations apportant les solutions d'attaque, l'altération procède de la surface vers le sous-sol : les éléments mobiles sont lessivés, formant une couche (ou horizon) de surface appauvrie en ces éléments, et donc corrélativement enrichie en Fe³⁺ et Al. Les éléments lessivés s'accumulent dans un horizon plus profond, dit d'accumulation. Sous ces horizons on trouve la roche mère en voie d'altération et désagrégation, puis la roche mère.

En zone tempérée la mobilisation des éléments est modérée et les argiles formées dans l'horizon de surface sont des smectites, contenant typiquement 2 Si pour 1 Al : on parle de bisiallitisation. En zone tropicale à précipitations plus importantes, le lessivage accru des éléments mobiles (notamment Si) entraîne la formation d'argiles du groupe de la kaolinite contenant 1 Si pour 1 Al (monosiallitisation). Dans l'horizon d'accumulation, l'aggradation

des éléments lessivés en amont peut assurer la présence de smectites. En zone équatoriale le lessivage peut devenir tel que seuls Al et Fe^{3+} persistent dans l'horizon supérieur (allitisation), formant des (oxy)hydroxydes (respectivement gibbsite et goethite, notamment).

Sur cette vision schématique, des variations de la nature de la roche mère ou des régimes de précipitations vont pouvoir modifier la structure des sols.

1.4.2.4 L'altération hydrothermale

La pédogenèse, qui a lieu à basse température sous l'action des précipitations, n'est pas le seul processus d'altération chimique. A proximité d'un pluton magmatique ou d'une zone d'activité volcanique, de l'eau circule dans le sous-sol et est portée à des températures élevées (de ~50°C à ~350°C). Ce type de contexte est dit hydrothermal. Les eaux d'un système hydrothermal peuvent avoir une origine superficielle (précipitations, aquifère) ou magmatique. Ces origines définissent deux « pôles » contextuels, respectivement *supergène* ou *épithermal* (eaux superficielles descendant en profondeur), et *hypogène* ou *hydrothermal-magmatique* (eaux magmatiques convectant vers la surface).

Les conditions de pression (P) et température (T) élevées rencontrées dans les contextes hydrothermaux favorisent la formation de minéraux différents de ceux formés par les eaux de surface (1 bar, 0-25°C). Les assemblages minéralogiques exacts formés dépendent de la composition de la roche mère, des solutions d'attaque (pH, activités en ions) et des conditions (P, T) (Figure 1-28).



Figure 1-28 – Types (acide, intermédiaire, alcalin) et zones (en fonction de la température) d'altération hydrothermale d'après Utada (2001). Les zones de couleurs correspondent aux minéraux reconnus à la surface de Mars : rouge Silice hydratée, jaune Alunite, vert argiles du groupe de la Kaolinite, bleu et magenta Fe/Mg- et Al-Smectites, violet Prehnite, cyan Zéolites.

A titre d'exemple, les magmas étant fréquemment enrichis en soufre par rapport à l'environnement de surface (sous forme de H_2S ou SO_2), les systèmes hydrothermaux constituent des environnements chimiquement différents des environnements de surface. Au contact de l'eau, H_2S ou SO_2 sont oxydés en acide sulfurique, augmentant l'acidité des eaux et favorisant la précipitation de sulfates. De plus, l'oxydation du fer ferreux Fe^{2+} en fer ferrique Fe^{3+} génère également de l'acidité. Les contextes hydrothermaux, notamment

hypogènes, sont donc fréquemment caractérisés par la mobilité du fer et de l'aluminium, et par la précipitation de sulfates.

1.4.2.5 L'altération aqueuse, indicateur de l'habitabilité

La vie telle que nous la connaissons nécessite trois ingrédients majeurs : l'eau liquide, une source d'énergie et une source de carbone. Mars ayant des sources d'énergie (géothermique, solaire...) et de carbone (CO_2 atmosphérique), la question de l'habitabilité passée de Mars se résume à celle de la présence, pendant un temps suffisamment long, de l'eau liquide.

Contrairement à des traces d'écoulements, qui n'ont pu être que temporaires, les minéraux secondaires d'altération aqueuse témoignent d'une activité de l'eau liquide suffisamment prolongée pour que les réactions d'altération aient pu se dérouler, et peut-être, le cas échéant, pour qu'une forme de vie ait pu se développer.

Depuis la fin des années 1990, le programme martien de la NASA est ainsi cadré dans une démarche fédératrice : *follow the water*, suivre l'eau. Les missions précédentes ne pouvaient s'appuyer que sur des preuves morphologiques de l'écoulement d'eau liquide. La suite logique, conduisant les objectifs des missions modernes a donc été la recherche de minéraux d'altération aqueuse et l'étude des environnements de leur formation.

1.4.3 Vue globale des minéraux secondaires d'altération sur Mars

1.4.3.1 Minéraux secondaires dans les météorites

Les météorites martiennes ont donné les premiers indices de minéraux d'altération formés en présence d'eau liquide sur Mars. L'étude de l'altération martienne des SNC est sujette à caution en raison des possibilités de contamination terrestre. En effet, les SNC sont soit des « trouvailles », dont l'histoire de leur éventuelle altération sur Terre entre leur chute et leur découverte est inconnue, soit des « chutes » observées mais anciennes et ayant été conservées dans des conditions telles qu'une altération terrestre ne peut être exclue. Les minéraux d'altération des SNC incluent des phyllosilicates (argiles, micas), des carbonates (Ca, Mg, Fe), des sulfates (Ca, Mg, Fe), phosphates (Mg), oxydes de fer et de la silice secondaire (McSween et Treiman, 1999). Dans la shergottite basaltique EETA79001 on a identifié des grains d'argile riche en Fe et pauvre en Al et, dans des veines incluses dans les verres d'impact, des carbonates et sulfates (calcite, gypse), et du phosphate de magnésium. La composition isotopique du carbone et de l'oxygène de ces carbonates diffère de celles des carbonates terrestres, confirmant leur origine martienne. Des sulfates, argiles et de la silice secondaire ont aussi été identifiés dans QUE94201 mais non prouvés comme extraterrestres. Problématiques également, les détections, dans les shergottites lherzolitiques, d'oxyhydroxydes de fer associés à des sulfures, et des traces de sulfates de fer, d'argiles, de silice et de phosphates, dont l'origine extraterreste n'est pas démontrée. En revanche, l'altération martienne des nakhlites est bien établie, les minéraux d'altération étant par exemple recoupés par la croûte de fusion formée lors de l'entrée dans l'atmosphère terrestre. On y trouve de l'iddingsite, un assemblage de smectite ferrique et d'oxydes de fer, typique de l'olivine altérée, des traces de carbonates de Ca et Fe, des sulfates de Ca et Mg, et des phosphates. De rares grains de carbonates (Ca et Mg) et sulfates (Ca) ont été observés dans Chassigny. Enfin, la météorite ALH84001, cumulât d'orthopyroxènes, contient des nodules de carbonates zonés de composition variable (Ca, Fe, Mg), de la silice secondaire, et des oxydes et sulfures de fer associés. La composition isotopique des carbonates indique leur origine martienne, mais selon des processus disputés (fluides à plus ou moins haute température, contamination terrestre partielle). Certains microcristaux de magnétite et de sulfures d'ALH84001, à la morphologie évoquant ceux formés de façon biogénique sur Terre, ont été proposés comme preuve possible de vie martienne (McKay et al., 1996). Cependant ces cristaux ont tout aussi bien pu se former sous la seule influence de fluides volcaniques (Bradley et al., 1996).

1.4.3.2 TES et la découverte d'hématite

L'instrument TES n'a pas détecté de minéraux d'altération hydratés. Cependant, il a permis la découverte d'hématite grise cristalline, premier minéral d'altération identifié depuis l'orbite, dans les régions de Meridiani Planum et Valles Marineris (notamment Candor et Ophir Chasma) (Christensen et al., 2000 ; Christensen et al., 2001). Cette identification a dirigé le choix du site d'atterrissage du rover Opportunity, qui a pu confirmer *in situ* la présence d'hématite sous la forme de sphérules, probablement formées par diagenèse de sédiments riches en sulfates de fer, avec l'identification *in situ* de jarosite (Squyres et al., 2004 ; Klingelhöfer et al., 2004).



Figure 1-29 – Image Pancam du « Berry bowl », accumulation de sphérules d'hématite ayant permis de déterminer leur composition par comparaison avec un affleurement sans sphérule (cercle clair, brossé avec le *Rock Abrasion Tool*, 7 cm de diamètre). Crédits : MER/JPL/NASA

1.4.3.3 Découverte des minéraux d'altération hydratés par OMEGA

L'Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité (OMEGA), spectroimageur hyperspectral visible et proche infrarouge (sur MEx) a révélé une diversité insoupçonnée de minéraux d'altération (Bibring et al., 2005). Des phyllosilicates (argiles) ont été identifiés dans les terrains Noachien ancien comme les plateaux de Mawrth Vallis et Nili Fossae (Poulet et al., 2005). Des sulfates (de magnésium et calcium) ont été détectés dans des régions plus récentes comme Meridiani, où Opportunity les a confirmé *in situ* (Arvidson et al., 2005), Aram Chaos, Valles Marineris et les dunes polaires d'Olympia Planitia (Gendrin et al., 2005 ; Langevin et al., 2005). Des oxydes de fer ferrique nanophase ont été confirmés dans les terrains plus récents.

La découverte de ces minéraux d'altération caractéristiques d'environnements différents, a permis à Bibring et al. (2006) de proposer, en parallèle à l'échelle stratigraphique martienne, une échelle des environnements minéralogiques, dans lesquels chaque classe de minéraux a pu se former majoritairement, avec du plus ancien au plus récent : le Phyllosien, le Theiikien et le Sidérikien. Si les environnements de formation de ces minéraux ont été globaux, leur succession montre une évolution d'un environnement aqueux alcalin (favorable à la formation

d'argiles) vers un environnement plus aride et acide (favorable à la précipitation de sulfates), puis semblable à l'actuel, froid et hyperaride (ne formant pas de minéraux hydratés).



Figure 1-30 – Détections de minéraux d'altération hydratés par OMEGA (Bibring et al., 2006). A : carte des détections minéralogiques : en rouge les argiles, en bleu les sulfates, en jaune des minéraux hydratés à l'identification incertaine. B : histoire minéralogique de l'altération de la surface de Mars proposée : formation d'argiles au Noachien, changement climatique global du à l'activité volcanique et formation de sulfates à l'Hespérien, formation d'oxydes de fer anhydres à l'Amazonien.

Un dernier résultat d'OMEGA, confirmant ceux de TES, a été la non détection de carbonates, malgré une sensibilité estimée à 1% en masse. La coexistence d'une atmosphère essentiellement composée de CO₂ et de grands lacs (dans les bassins fermés) ou d'un hypothétique océan (dans les plaines du nord) aurait dû y favoriser la précipitation de carbonates. Leur absence en surface peut impliquer qu'ils ont été enfouis ultérieurement. Pour les plaines du nord, le matériel transporté par les débâcles pourrait avoir joué ce rôle, de même que les dépôts glaciaires dus aux migrations des calottes de glace entre hautes et basses latitudes selon les variations d'obliquité. Cependant, alors que des argiles semblent avoir été exhumées par des impacts récents dans les plaines du nord (Carter et al., 2010), aucune détection de carbonate n'a été faite dans ces éjectas. Une autre possibilité serait qu'un océan ou de grands lacs en contact avec l'atmosphère n'ont jamais existé sur Mars, ce qui contredit de nombreuses études géomorphologiques (lignes de rivage, deltas). Une solution à ce paradoxe des carbonates pourrait être des conditions chimiques prévenant leur précipitation ou ayant entraîné leur dissolution ultérieure. En effet, si l'acidité de l'eau est trop importante, les carbonates ne peuvent précipiter. La présence abondante de sulfates, entre autres, plaide pour un environnement riche en soufre au Theiikien, soufre oxydé et dissout dans l'eau en acide sulfurique. Or la présence d'acide sulfurique est incompatible avec celle d'ions (bi)carbonate dissous (elle favorise l'acide carbonique), empêchant la précipitation de carbonates et favorisant leur dissolution (e.g. Fairén et al., 2004).



Figure 1-31 – Modèle de l'environnement chimique de Mars primitif (Fairén et al., 2004). L'émission de soufre par l'activité magmatique promeut la formation d'acide sulfurique dans l'environnement oxydant de surface (photochimie). L'oxydation du fer des silicates génère également de l'acidité. L'acidité et la teneur en sulfate des eaux inhibe la précipitation des carbonates, promeut l'altération des silicates et la précipitation de sels de sulfates, notamment ferriques (eg. jarosite).

1.4.4 Zoom sur les deux classes minéralogiques hydratées dominantes sur Mars

Avant de récapituler plus en détail l'inventaire de la minéralogie d'altération aqueuse martienne détectée depuis les premiers résultats d'OMEGA, cette section revient sur les propriétés et significations des deux classes minéralogiques qui en constituent l'essentiel : les phyllosilicates (dont les argiles) et les sulfates.

1.4.4.1 Les phyllosilicates

Structure et composition

Les phyllosilicates sont, comme leur nom l'indique, des silicates structurés en feuillets. Chaque feuillet est constitué de plusieurs couches qui peuvent être soit *tétraédriques* (T) soit *octaédriques* (O). Les tétraèdres ont pour cation central Si⁴⁺ ou Al³⁺ et une formule de base du type $[Si_4O_{10}]^{(4-)}$. Les octaèdres ont pour cation central Al³⁺, Mg²⁺ ou Fe (²⁺ ou ³⁺) et une formule de base du type $[Al_2(OH)_6]$ (cation trivalent, on parlera de feuillet *dioctaédrique*) ou $[Mg_3(OH)_6]$ (cation divalent, on parlera de feuillet *trioctaédrique*).

Les feuillets peuvent être de type O (e.g. Brucite), TO (e.g. Kaolinite), TOT (e.g. smectites) ou TOT+O (e.g. chlorites). On parle également de feuillets 1:1 (1 couche T pour 1 couche O), 2:1 (2 couches T pour 1 couche O) ou 2:1:1 (2 T pour 1 O + 1 O). Dans les feuillets TO et TOT l'apex des tétraèdres des couches T pointe vers la couche O.

Entre les feuillets peuvent se placer des cations (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, H₃O⁺, etc.) permettant d'équilibrer la charge des feuillets, plus ou moins négative selon les cations centraux des tétraèdres et octaèdres. Pour les feuillets TOT, si la charge négative du feuillet, due aux substitutions, est forte (0,6 à 1), les cations interfeuillets sont nombreux et l'espace interfeuillet réduit : les phyllosilicates formés sont des *micas*. Si la charge négative est faible (0,2 à 0,6), les cations sont moins nombreux et l'espace interfeuillet expansible : les phyllosilicates formés sont des *smectites*. Les smectites ayant un espace interfeuillet expansible, des molécules d'eau peuvent s'y loger ou en être retirées selon l'activité de l'eau (e.g. l'humidité relative). Cette propriété moléculaire est à l'origine d'une propriété macroscopique bien connue des smectites, et unique à ce groupe de phyllosilicates : leur

capacité à gonfler en présence d'eau et à se rétracter en conditions arides. La vermiculite, phyllosilicate de fer, magnésium et aluminium, est un exemple d'intermédiaire structural entre mica et smectite, avec des feuillets de charge moyenne et une tendance modérée à l'expansion.

L'épaisseur des feuillets varie selon leur type : 7 Å (TO, type kaolinite), 10 Å (TOT, type pyrophyllite/talc), 14 Å (TOT + cations interfeuillets, type micas ou illite), ou plus de 14 Å (TOT + cations + H_2O interfeuillets, type smectites). Cette épaisseur variable permet de distinguer les argiles en diffractométrie aux rayons X (DRX). On met ainsi en évidence des argiles homogènes (même type de feuillet) ou parfois mixtes, notamment des argiles mixtes illite/smectite.



Figure 1-32 – Structures des argiles (adapté de Bishop et al., 2008), classées par types de feuillets. T et O indiquent les couches tétraédriques et octaédriques, respectivement. M⁺ indique les cations interfeuillets. A : Argiles du groupe de la Kaolinite et Serpentines, type TO. B : Micas / Illite, type TOT non gonflantes. C : Smectites, type TOT gonflantes. D : Chlorites, type TOT+O.

Conséquence de la structure et composition variable des argiles, leurs liaisons moléculaires, O–H et Cation–OH notamment, absorbent différemment le rayonnement infrarouge, produisant des spectres infrarouge caractéristiques. Les méthodes de télédétection utilisant cette propriété pour l'étude de la minéralogie martienne sont détaillées au chapitre 2.

Signification environnementale des argiles

Sur Terre, les argiles se forment en abondance en contexte pédogénétique (voir 1.4.2.3) et signent un environnement alcalin à W/R modéré à abondant. Cependant, les argiles se forment également en contexte hydrothermal (smectites, chlorites, vermiculite, kaolinite, serpentines), où les solutions ont parfois des compositions différentes (e.g. acides, riches en

sulfate). Les argiles peuvent d'autre part être modifiées, notamment par les phénomènes d'érosion, transport et sédimentation (aggradation/dégradation par ajout ou retrait d'ions), et les phénomènes diagénétiques suivant un enfouissement (déshydratation, réorganisation cristalline des feuillets).

En conséquence l'interprétation paléo-environnementale des argiles martiennes ne peut être faite qu'à la condition d'une compréhension détaillée du contexte géologique des affleurements, basé notamment sur l'étude croisée de leur morphologie et des assemblages minéralogiques.

1.4.4.2 Les sulfates

Les sulfates sont des minéraux contenant du soufre sous sa forme la plus oxydée : S^{6+} , qui forme avec l'oxygène l'anion sulfate SO_4^{2-} en coordination tétraédrique. Les minéraux nommés sulfates contiennent donc des tétraèdres d'anion sulfate, isolés ou en coordination octaédrique avec des cations (notamment Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺). Ces cations octaédriques peuvent eux-mêmes avoir d'autres ligands (e.g. HO⁻) (Hawthorne et al., 2000).



Figure 1-33 – Structures de quelques sulfates. A et B : Kieserite. C : Hexahydrite (Hawthorne et al., 2000). D : Jarosite (Stoffregen et al., 2000).

Les sulfates sont présentés ci-dessous en fonction de leur cation principal en raison du comportement différent de ces ions en solution selon le pH : Ca et Mg sont solubles en conditions alcalines à neutres, correspondant aux eaux de surface terrestres (voir Figure 1-25) alors que la solubilité d'Al et Fe³⁺ n'est significative que dans des solutions acides (voir Figure 1-26).

Sulfates alcalins de Ca et Mg

Les sulfates de Ca et Mg les plus courants sur Terre sont le gypse CaSO₄.2H₂O, la bassanite CaSO₄.1/2H₂O et l'anhydrite CaSO₄ pour les sulfates de calcium ; la kieserite MgSO₄.H₂O, l'hexahydrite MgSO₄.6H₂O et l'epsomite MgSO₄.7H₂O pour les sulfates de magnésium. Ces sulfates se forment naturellement par évaporation de l'eau de mer (d'activité a_{H2O} ~0,98).

Le gypse, avec une solubilité de ~2 g/L dans l'eau de mer est, après la calcite, le premier minéral qui précipite lorsque de l'eau de mer s'évapore (à a_{H2O} ~0,94). Il peut ensuite être remplacé par l'anhydrite lorsque l'activité en eau de la solution diminue avec l'avancement de l'évaporation, et surtout par diagenèse lorsque la température du sédiment dépasse ~50°C. L'exhumation de l'anhydrite en surface entraîne inversement sa réhydratation en gypse (e.g.

Testa et Lugli, 2000). Enfin, le gypse peut se former à basse température à partir d'eaux sulfatées au contact d'encaissants calcaires (Ece et al., 2008).

Les sulfates de magnésium sont extrêmement solubles (e.g. solubilité de l'epsomite : ~360 g/L) et ne précipitent que dans des stades extrêmement avancés d'évaporation ou de congélation, lorsque l'activité de l'eau liquide est très faible (a_{H2O} <~0,65). L'epsomite se forme en premier et est remplacée éventuellement par l'hexahydrite et la kieserite à plus faible activité en eau ou lors de la diagenèse.

Les sulfates alcalins sont également connus sur Terre dans les contextes hydrothermaux. Ainsi l'anhydrite y précipite directement à haute température et le gypse à basse température (e.g. Zimbelman et al., 2005). L'anhydrite peut également être d'origine magmatique, précipitée directement à partir de magmas silicatés (e.g. Luhr, 2008).

Sulfates acides de Fe ou Al

Les sulfates de fer et d'aluminium sont connus sur Terre dans deux contextes : les drainages acides de gisements de sulfures (notamment miniers) et les zones hydrothermales. En effet, l'acidité nécessaire à la mobilité de Fe et Al ne se rencontre sur Terre que dans ces contextes.

Le bassin du Río Tinto en Espagne est un exemple de drainage minier acide (e.g. Fernández-Remolar et al., 2003 ; 2005 ; 2011). L'oxydation de gisements de pyrite par les eaux source du Río Tinto génère des eaux d'un rouge vif duquel le Río Tinto tire son nom, rouges car enrichies en fer ferrique et en acide sulfurique. L'évaporation saisonnière de ces eaux favorise la précipitation des sulfates de fer schwertmannite $Fe^{3+}_{16}O_{16}(OH)_{12}(SO_4)_2$, jarosite $KFe^{3+}_{3}(SO_4)_2(OH)_6$, copiapite $Fe^{2+}Fe^{3+}_{4}(SO_4)_6(OH)_2.20(H_2O)$ et coquimbite $Fe^{3+}_{2}(SO_4)_{3.9}(H_2O)$. L'alunite $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, sulfate d'aluminium, y a aussi été détectée. Un autre exemple de drainage acide en surface est constitué par des lacs salins d'Australie, alimentés par une combinaison d'eaux météoriques et d'eaux drainant des dépôts de sulfures (Story et al., 2010). On y trouve des assemblages de phyllosilicates relativement résilients aux conditions acides (micas, kaolinite) avec des sulfates de fer et d'aluminium (jarosite et alunite), du gypse et des oxydes de fer. Le même type d'assemblage (gypse, jarosite, schwertmannite, hématite) a aussi été observé dans un drainage de surface périglaciaire dont l'acidité est générée par l'oxydation de *black shales*, argiles riches en matière organique et en pyrite (Lacelle et Léveillé, 2010).

Les stratovolcans andésitiques d'Amérique du nord illustrent la genèse de sulfates de fer et d'aluminium par des systèmes hydrothermaux (Zimbelman et al., 2005). L'association minérale de jarosite et d'alunite est présente autour des Monts Rainier, Adams, Hood et Citlaltépetl. Ces sulfates sont parfois associés à du gypse, de la silice ou de la kaolinite. Ces assemblages résultent de l'apport de gaz magmatiques riches en soufre dans les eaux météoriques circulant en profondeur. D'après l'étude de ces volcans, l'alunite est particulièrement caractéristique des environnements hydrothermaux aussi bien hypogènes (eau magmatique ou vapeur magmatique dans la zone vadose) que supergènes (eau superficielle chauffée par la chaleur magmatique et acidifiée par oxydation de sulfures (Rye et al., 2005).

Les sulfates comme indicateurs paléoenvironnementaux

Les exemples terrestres illustrent comment la détection de sulfates contenant les ions Ca, Mg ou Fe, Al permet de remonter à leur contexte de formation, étant donné la différence de mobilité de ces ions selon l'acidité des eaux. Les sulfates de calcium, comme le gypse peuvent se former dans plusieurs contextes et seuls, ne sont pas réellement diagnostiques. Les sulfates de magnésium, très solubles, sont essentiellement indicateurs d'une activité de l'eau liquide extrêmement faible ($a_{H2O} <~0,65$ pour l'eau de mer terrestre, $a_{H2O} <~0,78$ pour les solutions estimées à l'origine des sulfates de Meridiani Planum (Tosca et al., 2008), $a_{H2O} <~0,9$ pour les solutions du sol de Vastitas Borealis (Kounaves et al., 2010)). Ces valeurs de a_{H2O} sont inférieures aux valeurs minimales nécessaires à la croissance de la plupart des organismes vivants terrestres. La présence massive de Mg-sulfates semble donc un indicateur défavorable à l'habitabilité (Tosca et al, 2008).

Les sulfates de fer et aluminium ne peuvent avoir été formés qu'à partir de fluides suffisamment acides pour avoir mobilisé ces éléments. La présence de sulfates de fer ferrique hydratés de type copiapite implique une précipitation dans des solutions très acides (pH<0 – sic) et à très faibles $a_{\rm H2O}$ (Tosca et al., 2008). Dans les environnements terrestres de surface, la jarosite est un indicateur fiable de la présence d'une source d'acidité (gaz volcaniques, sulfures). En raison de la température de cristallisation, les jarosites hydrothermales sont en général en plus gros grains et mieux cristallisées que les jarosites superficielles (Desborough et al., 2010). L'alunite enfin est un indicateur majeur d'hydrothermalisme : elle n'est que rarement présente dans les cas de drainage acide mais l'est dans la majorité des contextes hydrothermaux magmatiques.

Identifier les sulfates en spectroscopie infrarouge : problème

L'identification de la nature chimique des sulfates présents sur un affleurement, Ca/Mg ou Fe/Al est essentielle pour l'interprétation du contexte géologique de formation. Cependant, au premier ordre, la spectroscopie infrarouge de réflectance, technique utilisée dans l'observation de Mars (voir chapitre 2), ne permet de distinguer que le degré d'hydratation des sulfates : polyhydratés, monohydratés ou hydroxylés. Si certains sulfates sont caractéristiques, les polyhydratés ont des spectres similaires et il n'est pas rare de se trouver dans l'impossibilité de conclure quant à leur nature chimique.

1.4.5 Diversité des minéraux d'altération aqueuse sur Mars

L'accumulation des données OMEGA et l'arrivée des données de l'instrument CRISM, à plus haute résolution spatiale et spectrale, a permis l'identification d'une multitude de minéraux d'altération aqueuse. La synthèse rapide qui suit va nous permettre de présenter ces différents minéraux dans leur chimie, structure et signification géologique. La diversité des silicates hydratés sera d'abord détaillée, puis les autres familles : sulfates, carbonates, etc.

1.4.5.1 Variabilité des silicates hydratés

Smectites ferro-magnésiennes

Les argiles martiennes on essentiellement été repérées de manière orbitale. Les plus abondantes en nombre d'affleurements détectés et en surface couverte sont les smectites ou vermiculites de fer et magnésium, ci-après notées Fe/Mg-smectites, comme la nontronite dioctaédrique $Na_{0,3}Fe^{3+}_{2}(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2.n(H_2O)$ ou la saponite trioctaédrique $(^{1}/_{2}Ca,Na)_{0,3}(Mg,Fe^{2+})_{3}(Si,Al)_4O_{10}(OH)_{2.4}(H_2O)$. La distinction spectrale entre smectite et vermiculite est sujette à caution, notamment si elles sont faiblement hydratées, ce qui est le cas sur Mars. Nous considérerons donc les deux possibilités sous la seule dénomination Fe/Mg-smectites.

La confirmation *in situ* des smectites martiennes n'a été vraiment effective qu'avec l'arrivée du rover Curiosity, envoyé dans le cratère Gale sur la base de détections orbitales d'argiles. Curiosity a effectivement révélé la présence de smectites par diffraction des rayons X sur son premier échantillon prélevé par forage en février 2013.

Argiles alumineuses

Parmi les argiles alumineuses, trois classes minéralogiques spectrales ont pu être repérées spectralement sur Mars : des smectites comme la montmorillonite $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.n(H_2O)$, des argiles du groupe de la kaolinite : kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, et des micas du type muscovite/paragonite $(Na,K)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$.

Les rovers Spirit et Opportunity n'étaient pas idéalement équipés pour détecter des argiles, mais sur l'affleurement *Wooly Patch* des *Columbia Hills* de Gusev, les analyses sont compatibles avec ~15 % de phyllosilicates du type kaolinite, chlorite et serpentine (Wang et al., 2006).

Une stratigraphie pédogénétique des argiles Al et Fe/Mg?

Une disposition relative particulière des smectites ferro-magnésiennes et argiles alumineuses est retrouvée dans de nombreux sites : les argiles alumineuses surmontent les Fe/Mg-smectites pour une épaisseur totale de quelques dizaines de mètres.

Les principales régions martiennes présentant cette stratigraphie à l'affleurement sont :

- les plateaux noachiens autour de Mawrth Vallis et dans la région d'Arabia Terra (e.g. Poulet et al., 2005 ; Loizeau et al., 2007 ; Bishop et al., 2008 ; Mustard et al., 2008 ; Noe Dobrea et al., 2010),
- les terrains noachiens de la région de Nili Fossae (e.g. Poulet et al., 2005 ; Mangold et al., 2007 ; Mustard et al., 2008 ; Ehlmann et al., 2009 ; Gaudin et al. 2011),
- le socle noachien des plateaux à l'est de Valles Marineris (Murchie et al., 2009 ; Le Deit et al., 2012), et
- les terrains de Noachis Terra (Wray et al., 2009).

En supposant une roche mère basaltique, la formation de cette disposition stratigraphique particulière avec des argiles alumineuses (dont de la kaolinite), donc lessivées, surmontant des argiles ferro-magnésiennes riches en éléments mobiles rappelle la pédogenèse sur Terre (Gaudin et al., 2011). Les auteurs des études citées ci-dessus concluent en général à une altération pédogénétique d'une roche mère de composition basaltique dans un environnement de surface relativement alcalin.

Autres argiles ferro-magnésiennes

Outre les smectites, les argiles ferro-magnésiennes les plus fréquentes sont les chlorites ($(Mg,Fe^{2+})_3(OH)_6$. $(Mg,Fe^{2+})_2Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$), souvent associées aux Fe/Mg-smectites, et parfois à de la prehnite.

Enfin en quelques endroits (notamment Nili Fossae ; Ehlmann et al, 2010) des serpentines ont été identifiées, une classe regroupant les minéraux du type antigorite, lizardite ou chrysotile $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Les serpentines sont typiquement issues de l'altération hydrothermale de roches ultramafiques. Les serpentines martiennes sont souvent associées à des Fe/Mg-smectites, chlorites, kaolinite et micas et présentes aussi dans les terrains noachiens ancien de Claritas et des pics centraux de cratères des hauts plateaux. Elles sont associées à de l'olivine et des carbonates magnésiens dans une unité de Nili Fossae, montrant probablement à cet endroit à la fois les réactifs et les produits du processus de serpentinisation (Ehlmann et al., 2009 ; 2010).

Autres phyllosilicates

Parmi les phyllosilicates non argiles, la prehnite $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$, minéral caractéristique de l'altération hydrothermale de basse pression et haute température (200-350°C), a été

détectée associée à de la chlorite dans Nili Fossae (Ehlmann et al., 2009), autour du bassin d'Argyre (Buczkowski et al., 2010) et exhumée par des cratères formés dans les plaines du Nord (Carter et al., 2010).

Zéolites

Les zéolites sont des tectosilicates hydratés typiquement trouvés dans les cavités de certaines roches basaltiques, formés à partir de solutions hydrothermales, suite à la percolation de fluides superficiels lors de la diagenèse, ou par altération superficielle de dépôts pyroclastiques. Les zéolites ne sont stables que dans des solutions alcalines. La zéolite analcime NaAlSi₂O₆.(H₂O) a été détectée dans Nili Fossae (Ehlmann et al., 2009) et dans des cratères des plateaux de l'hémisphère sud (e.g. Wray et al., 2009).

Silice hydratée

De la silice hydratée (SiO₂.nH₂O), aussi désignée « opale », a été d'abord détectée *in situ* par le rover Spirit (croisant les données concordantes mini-TES, Pancam, APXS) autour de *Home Plate* (Squyres et al., 2008), formant des dépôts enrichis à ~90%.

Les observations orbitales ont permis de repérer la présence de silice hydratée sur les plateaux de Valles Marineris (Milliken et al., 2008 ; Le Deit et al., 2010) et dans Ius Chasma (Roach et al., 2009). Ces derniers sont interprétés comme résultant d'un épisode régional d'altération acide à basse température.

Dans des cratères de la région de Nili Fossae (Ehlmann et al., 2009) et dans la caldeira de Nili Patera (Skok et al., 2010) des détections de silice hydratée correspondent aux enrichissements en silice identifiés comme des compositions de type granitoïde déduites des seules données TES (Bandfield et al., 2006). Dans Nili Patera, le contexte volcanique et la morphologie des dépôts suggèrent un environnement hydrothermal.

1.4.5.2 Diversité des sulfates

Sulfates Ca/Mg

Des sulfates de calcium ont d'abord été identifiés grâce à OMEGA notamment dans Iani Chaos (Gendrin et al., 2005) et à la surface des dunes d'Olympia Planitia (Langevin et al., 2005, Massé et al., 2010). La possible présence de gypse dans les ILD de Juventae Chasma a été infirmée au profit de sulfates de chimie incertaine (e.g. Bishop et al., 2009). De la bassanite a été détectée localement dans Mawrth Vallis (Wray et al., 2010) et Noctis Labyrinthus (Mangold et al., 2010), ainsi que du gypse dans Colombus crater (Wray et al., 2009; 2011).

Le sulfate de magnésium le plus caractéristique spectralement est la kieserite. De manière orbitale, elle a été identifiée notamment dans les *etched terrain* de Meridiani Planum (Arvidson et al., 2005), les ILD de Melas Chasma (Gendrin et al., 2005), de Candor Chasma ouest (Mangold et al., 2008), d'Aram Chaos (Massé et al., 2008), de Juventae Chasma (Bishop et al., 2009), d'Hebes Chasma (Adams et al., 2009), de Candor Chasma est (Roach et al., 2009), d'Ius Chasma (Roach et al., 2010), et d'Ophir Chasma (Wendt et al., 2011).

Des sulfates polyhydratés, dont la nature chimique (Ca, Mg, ou Fe) est difficile à interpréter à partir des seules données spectrales orbitales, ont également été détectées dans les mêmes régions.

Les analyses *in situ* ont détecté des sulfates Ca/Mg sur tous les sites explorés depuis 2004. Certaines roches analysées dans les *Columbia Hills* du cratère Gusev par Spirit montrent un

enrichissement corrélé en Ca ou Mg et S caractéristique de la présence de sulfates de magnésium et calcium jusqu'à ~10 %wt (Ming et al., 2006). Opportunity a parcouru sur Meridiani Planum des plaines stratifiées riches en sulfates de magnésium et fer (~15-35 % wt de sulfates dont ~10 % wt de jarosite (Christensen et al., 2004 ; Rieder et al., 2004)). Des sulfates de calcium quasi purs ont ensuite été identifiés en veines au site *Homestake*, dans l'unité sous-jacente aux plaines, atteinte en 2011. Le sol des plaines de Vastitas Borealis analysé par Phoenix contient plus de 1% de SO₄ soluble, contenu principalement dans des sulfates de magnésium, mais aussi de calcium (Kounaves et al., 2010). Enfin, Curiosity a également identifié du sulfate de calcium à *Yellowknife bay* via Chemcam (enrichissement en Ca, S et H).

Sulfates Fe/Al

La présence de sulfates de fer ferrique a été prédite sur Mars sur la base d'arguments géochimiques bien avant leur détection effective (Burns, 1987).

La première détection, *in situ*, revient au rover Opportunity et à la découverte de jarosite sur les plaines de Meridiani Planum (~10 %wt) (Klingelhöfer et al., 2004), où elle est interprétée comme évaporitique, issue de fluides superficiels acides. Le rover Spirit en a également détecté dans le sol *Paso Robles* à hauteur de ~32 %wt SO₃ (Ming et al., 2006 ; Arvidson et al., 2006) et dans les dépôts *Arad* et *Tyrone* : ces sulfates de fer des *Columbia Hills* sont associés à de la silice hydratée résiduelle et interprétés comme issus de solutions de lessivage de précurseurs basaltiques par des fluides acides hydrothermaux.

Des sulfates de fer ont été proposés pour expliquer les spectres de sulfates polyhydratés des ILD de Juventae Chasma (Bishop et al., 2009).

Les détections orbitales de jarosite ont été faites grâce aux données CRISM, sur les plateaux de Valles Marineris (Milliken et al., 2008), dans un site restreint de la région de Mawrth Vallis (Farrand et al., 2009), dans le cratère Columbus (Wray et al., 2011) et dans les ILD d'Ophir Chasma (Wendt et al., 2011).

Dans le cratère Columbus, associée à des sulfates polyhydratés de fer et magnésium et à de la jarosite, Wray et al. (2011) ont identifié la première occurrence d'alunite.

1.4.5.3 Les carbonates

La première détection de carbonates sur Mars a été faite depuis l'orbite dans la région de Nili Fossae. Il s'agit de magnésite, associée à des Fe/Mg-smectites et à une formation riche en olivine, contexte qui suggère une altération par des fluides neutres à alcalins (Ehlmann et al., 2008).

Dans les *Columbia Hills* du cratère Gusev, le rover Spirit a détecté des carbonates associés à de l'olivine et des silicates amorphes dans les affleurements granulaires et stratifiés *Comanche*. Les données de spectroscopie Mössbauer, mini-TES et APXS sont cohérentes avec un carbonate ferro-magnésien ~(Mg_{0.75}Fe_{0.25}) à 16-34 %wt (Morris et al., 2010). L'association avec de l'olivine, de même que dans Nili Fossae et la météorite ALH84001 plaide pour un mode de formation hydrothermal (à ~150°C dans un fluide à pH ~neutre).

Les analyses menées par Phoenix sur le sol des plaines boréales ont permis de détecter 3-5 % wt de CaCO₃ (Boynton et al., 2009) ; détection à la fois via calorimétrie, et de par son effet tampon sur le pH (~7.5) du sol en solution, effet correspondant à un équilibre CaCO₃— solution de carbonate de calcium—CO_{2g}. Ce CaCO₃ a pu se former par interaction avec l'atmosphère actuelle de films d'eau liquide sur les particules du sol.

1.4.5.4 Les chlorures

L'analyse des données infrarouge thermique de l'instrument Themis a permis de repérer de nombreux affleurements de chlorures épars dans les terrains cratérisés noachiens de l'hémisphère sud (Osterloo et al., 2008). Une étude régionale de Terra Sirenum s'appuyant sur des donnes CRISM a mis en évidence que les chlorures recouvrent la croûte noachienne porteuse de Fe/Mg-smectites et se sont mis en place à la transition Noachien/Hespérien suite à la résurgence d'eaux souterraines (Glotch et al., 2010).

1.4.5.5 Les perchlorates

Le dispositif d'analyse chimique aqueuse de Phoenix a permis pour la première fois la détection de 0,4-0,6 % de perchlorates (ClO₄), un puissant oxydant, dans le sol martien (Hecht et al., 2009). La présence de perchlorates a des implications quant à la stabilité de saumures liquides qui en contiendraient, éventuellement jusqu'à des températures aussi basses que 206 K (-67°C) (Chevrier et al., 2009). Des structures en forme de gouttes, ayant évolué dans le temps, ont d'ailleurs été observées sur les pieds de l'atterrisseur, et pourraient correspondre à de telles saumures (Renno et al., 2009). La réinterprétation des données Viking prenant en compte la possibilité des perchlorates semble en montrer la présence dans les sols des sites de Viking 1 et 2 en très faible concentration (Navarro-Gonzales et al., 2010).

1.4.5.6 Synthèse globale des minéraux d'altération aqueuse

Pour donner des repères au lecteur, nous avons reporté sur une carte géologique simplifiée de Mars les détections minérales les plus importantes relevées dans la littérature, décrites dans les sections précédentes (Figure 1-34). Il est pertinent de remarquer sur cette carte l'existence de régions dans lesquelles il existe à la fois des argiles et des sulfates (e.g. Valles Marineris, Terra Sirenum, Mawrth Vallis, Gale). Dans le détail, certaines de ces régions montrent des argiles et des sulfates interstratifiés, comme par exemple le cratère Gale (Milliken et al., 2010), assemblages qui semblent contredire le paradigme établi par Bibring et al. (2006), même s'ils ne représentent qu'un faible volume de la totalité des sédiments contenant des sulfates.



Figure 1-34 – Carte synthétique des détections orbitales et *in situ* de minéraux d'altération aqueuse sur Mars. (Compilation de la littérature).

1.4.6 Histoire géologique de Mars

La Figure 1-35 donne à voir en un coup d'oeil les faits géologiques majeurs de l'histoire de la planète Mars, notamment les traces morphologiques d'activité d'eau liquide en surface, l'activité magmatique et les périodes de formation des différentes classes minéralogiques.



Figure 1-35 – Chronologie synthétique de l'activité géologiques de l'histoire de Mars et de la formation des minéraux d'altération aqueuse (compilation de la littérature). Remarquer notamment la formation des unités géologiques remarquables (provinces volcaniques, dépôts sédimentaires et glaciaires). L'intensité relative des différents processus et/ou l'importance géographique des unités est représentée par la taille relative des éléments figurés. Le calage temporel des périodes stratigraphiques (en haut) est celui de Hartmann et Neukum (2001).

Ce bilan chronologique montre que le paradigme établi par Bibring et al. (2006) reste valable au premier ordre : les argiles sont dominantes au début de l'histoire de la planète, synchrones avec une activité fluviale et sédimentaire relativement forte ; les sulfates deviennent ensuite dominants alors que l'activité fluviale diminue fortement ; enfin, depuis ~3 Ga la formation

de minéraux d'altération se réduit à l'extrême dans un environnement froid et hyperaride. On remarque néanmoins au deuxième ordre une certaine activité locale, magmatique et/ou fluviale dans certaines provinces.

1.5 Problématique et démarche

L'examen étendu de la géologie martienne que nous venons de mener permet de dégager les volets essentiels qui vont guider notre approche : la prépondérance du volcanisme dans la structuration des grandes provinces géologiques, et l'importance capitale de l'eau dans le façonnage des paysages et dans la formation d'une grande variété de minéraux d'altération aqueuse. Dans cette section, nous détaillons la démarche qui nous amène à nous focaliser sur les interactions susceptibles d'avoir eu lieu entre l'activité magmatique et l'eau, à partir de l'observation des minéraux d'altération aqueuse.

1.5.1 Des environnements d'altération en surface

Sur Terre, les environnements de surface (ruissellement en surface ou dans des aquifères peu profonds, en équilibre avec l'atmosphère) sont prépondérants dans la formation de minéraux d'altération. Contrairement à celui de la Terre, le système climatique martien actuel est glacial et hyperaride, confiné dans une atmosphère sous laquelle l'eau liquide est intrinsèquement instable ou, au mieux, métastable (débâcles, saumures).

Les minéraux d'altération aqueuse identifiés sur Mars sont pour l'essentiel restreints au début de l'histoire de la planète, durant des périodes où l'environnement global de surface est susceptible d'avoir été potentiellement favorable à des environnements d'altération de surface similaires à ceux de la Terre actuelle.

De tels environnements nécessitent la présence d'une atmosphère plus dense, générant un effet de serre conséquent, et donc un climat plus chaud et plus humide que les GCM peinent actuellement à reproduire. Néanmoins, dans un grand nombre d'études publiées concernant l'identification de minéraux d'altération aqueuse sur Mars, l'hypothèse d'une interprétation en terme d'environnement d'altération de surface global est au moins discutée, et à été favorisée pour expliquer les observations sur un certain nombre de sites, notamment ceux présentant une stratigraphie d'argiles Al surmontant des argiles Fe/Mg (e.g. Mawrth Vallis, Nili Fossae, Noachis Terra).

L'hypothèse d'une altération de surface implique un environnement passé favorable à l'eau liquide en surface sur des intervalles de temps suffisamment long pour permettre la formation de minéraux d'altération aqueuse. De tels environnements ont des implications potentielles en termes d'habitabilité pour des organismes vivants tels que nous les connaissons à la surface de la Terre. En conséquence, on trouve parmi les régions de Mars les plus étudiées celles citées ci-dessus, où les premières observations suggéraient un environnement d'altération de surface en lien avec un climat globalement propice à l'habitabilité.

1.5.2 Quid de l'activité magmatique ?

1.5.2.1 Magmatisme global et modification de l'environnement de surface

L'action de l'activité magmatique sur Mars est souvent invoquée pour justifier de la transition globale entre différents environnements. Ainsi la hausse supposée de l'activité magmatique à l'Hespérien, et donc des rejets soufrés, pourrait permettre d'expliquer la transition apparente d'un environnement de surface neutre à alcalin favorable à la formation d'argiles à un environnement acide conduisant uniquement à former des sulfates (Bibring et al., 2006). En

revanche, malgré la prééminence des preuves d'activité magmatique tout au long de l'histoire de Mars, et étant donné l'inventaire considérable de l'eau disponible en surface et subsurface, les liens entre magmatisme et altération ne sont sans doute pas assez considérés.

1.5.2.2 Magmatisme local et minéraux d'altération hydrothermale

L'activité magmatique peut générer l'émission explosive de cendres volcaniques, qui sont susceptibles de former des dépôts pyroclastiques de surface et d'épaisseur variables. Ces dépôts, composés de particules fines (cendres) constituées essentiellement de verre sont relativement plus altérables que des roches magmatiques massives (e.g. basalte). Par ailleurs, l'activité magmatique peut générer des environnements d'altération hydrothermaux. En effet, elle apporte la chaleur nécessaire à la fonte et à la convection thermique de l'eau présente en sous-sol, qu'elle soit d'origine magmatique ou plus probablement de surface. On peut donc penser que l'importance des systèmes hydrothermaux martiens a dû être en rapport avec celle du magmatisme. Ces systèmes ont dû constituer autant d'environnements locaux, voire régionaux (à l'échelle d'une province magmatique) dans lesquels une altération aqueuse hydrothermale a pu avoir lieu et entraîner la formation de minéraux caractéristiques.

L'essentiel, si ce n'est la totalité, des régions dont l'altération a été interprétée comme issue d'un environnement de surface date du Noachien. Or, les contextes magmatiques de cette époque ne sont pas facilement identifiables morphologiquement en raison des modifications subies par ces terrains (tectonique ultérieure, impacts et éjectas, érosion fluviatile...). Parmi les minéraux d'altération aqueuse datant du Noachien, il est possible qu'une partie ait été formée en contexte hydrothermal magmatique. Des critères de reconnaissance de ces contextes, contournant l'absence de préservation de la morphologie à l'échelle régionale, sont donc nécessaires pour aller plus loin. Une première piste pourrait être d'observer la morphologie locale (~100 m), éventuellement mieux préservée qu'à l'échelle régionale. Une autre piste, permise par les données d'imagerie hyperspectrale, consiste à établir des critères minéralogiques avec des associations de minéraux d'altération spécifiques aux localités martiennes ayant subi une altération hydrothermale. Il faut pour cela reconnaître ces localités.

Au contraire du Noachien, les provinces magmatiques sont bien reconnaissables à partir de l'Hespérien (édifices volcaniques, dépôt sédimentaires). L'étude de la minéralogie de ces provinces est donc susceptible de permettre, si l'origine hydrothermale des minéraux d'altération éventuellement observés est démontrée, de dégager des critères minéralogiques d'indentification des contextes d'altération hydrothermaux. Ces critères pourraient ensuite être appliqués aux terrains noachiens afin de comparer les observations minéralogiques avec les assemblages attendus pour une altération hydrothermale similaire à celle démontrée dans les terrains hespériens.

1.5.2.3 Magmatisme et formations sédimentaires

Le volcanisme martien est potentiellement générateur de dépôts pyroclastiques importants. En effet, malgré des magmas à faible teneur en silice relativement fluides, la faible pression atmosphérique favorise l'explosivité des éruptions pour des teneurs en gaz relativement plus basses que sur Terre. Même en l'absence de gaz magmatiques, la présence fréquente de glace et d'eau souterraine sur Mars rend probable l'interaction entre les magmas ascendants et ces réserves d'eau superficielles, et donc les éruptions explosives résultantes. Les dépôts pyroclastiques générés par ces éruptions explosives doivent être d'autant plus conséquents sur Mars, par rapport à la Terre, que les contextes volcano-tectoniques y sont plus stables (pas de tectonique des plaques). De tels dépôts, cimentés ensuite par l'enfouissement sous des dépôts

ultérieurs, et éventuellement par la circulation de fluides hydrothermaux, devraient être reconnaissables parmi les formations sédimentaires martiennes.

1.5.3 Démarche de recherche

1.5.3.1 Questions non résolues

Parmi les problèmes posés soulevés au long de ce chapitre, nous retenons comme principaux les suivants :

- Comment, dans les formations martiennes, notamment sédimentaires, distinguer une influence hydrothermale magmatique d'une altération en contexte de surface ?
- Dans les régions martiennes susceptibles d'avoir subi une altération hydrothermale magmatique, quelle est la diversité des minéraux d'altération formés ? Cette minéralogie permet-elle de préciser les contextes d'altération ?
- La répartition et l'abondance des sulfates martiens des dépôts stratifiés équatoriaux sontelles compatibles avec une altération hydrothermale de dépôts pyroclastiques ?

1.5.3.2 Choix de la région d'étude

Afin d'examiner ces questions, nous avons choisi de concentrer notre analyse des observations de la surface de Mars sur la région de Valles Marineris (Figure 1-13). En effet cette région est localisée en périphérie de la plus grande province magmatique de la planète, Tharsis, et donc susceptible d'avoir contenu des systèmes hydrothermaux dans le passé (voir section 1.3.2.1). De plus, elle renferme plusieurs formations sédimentaires stratifiées (notamment les dépôts intérieurs des chasma, les ILD ; mais aussi les dépôts des plateaux) dont l'origine, bien que débattue, pourrait être volcanique (voir section 1.3.3). Enfin, c'est dans cette région qu'ont été détectés pour la première fois plusieurs types de minéraux d'altération aqueuse, ayant pu avoir été formés en contexte hydrothermal : hématite (section 1.4.3.2), sulfates monohydratés et polyhydratés (section 1.4.5.2), et silice hydratée (section 1.4.5.1). Un aperçu de la minéralogie de la région ouest de Valles Marineris, nommée Noctis Labyrinthus, mené avant ce travail de thèse, notamment par Ralph Milliken (communication personnelle), a montré une diversité minéralogie des terrains de Noctis Labyrinthus.

1.5.3.3 Organisation des chapitres suivants

L'analyse détaillée d'une localité de Noctis Labyrinthus fait l'objet du chapitre 3 de ce manuscrit. Nous y montrons qu'à cet endroit, l'explication la plus satisfaisante de la géologie observée, et notamment de la minéralogie d'altération, implique une altération hydrothermale.

Nous avons ensuite étendu nos observations à l'ensemble de la région pour tenter d'en comprendre la géologie, à la lumière notamment des conclusions tirées de notre étude locale. Ces observations et leurs conclusions font l'objet du chapitre 4.

En dernier lieu, nous avons pris du recul afin de considérer plus globalement le complexe de Valles Marineris, dont la minéralogie fait l'objet du chapitre 5. Nous avons repris les données OMEGA afin de constituer une cartographie définitive des sulfates détectés par cet instrument, développant une méthode que nous avons également testé sur les terrains de Meridiani Planum.

Avant de présenter ces résultats, nous faisons le point, dans le chapitre 2, sur les méthodes d'étude appliquées et les jeux de données utilisées.

Enfin, un chapitre conclusif discute les implications générales de notre étude et les perspectives qu'elle ouvre.

Chapitre 2 Approche, méthodes et données

Ce deuxième chapitre présente notre façon d'aborder l'étude de l'altération de la surface de Mars. Notre travail s'inclut dans une démarche globale d'étude des surfaces planétaires du système solaire en comparaison avec celle de la Terre : la planétologie comparée, dont nous explicitons d'abord le principe. Nous présentons ensuite les grands principes géologiques utilisés dans l'étude de la surface martienne, adaptés de ceux utilisées par les géologues terrestres. La planète Mars étant un objet lointain, son étude se fait à distance : la section suivante propose donc un aperçu des méthodes employées, dites de télédétection, notamment la spectroscopie infrarouge : principes physiques, instruments de mesure et problèmes spécifiques rencontrés dans l'étude de la composition des surfaces. Nous décrivons ensuite les divers jeux de données utilisés. La dernière section de ce chapitre présente les méthodes spécifiques d'analyse des données d'imagerie hyperspectrale utilisées afin de déterminer la composition des terrains martiens, et notamment les diverses améliorations que nous avons introduites.

2.1 La planétologie comparée

Longtemps, le seul objet d'étude des « sciences de la Terre » (géologie, météorologie et climatologie, glaciologie, etc.), fut effectivement la planète Terre. Avec l'exploration spatiale du système solaire, on a découvert que la plupart des processus à l'œuvre sur notre planète le sont aussi ailleurs dans le système solaire : volcanisme silicaté sur la plupart des corps telluriques avec des roches volcaniques (basalte), volcans (Mars, Vénus, Mercure), parfois même actifs (Io) ; volcanisme de glaces sur les satellites des planètes géantes (Encelade, Triton), systèmes météorologiques et climatiques complexes (Vénus, Mars, Titan, les planètes géantes) avec cycles de volatils condensables (acide sulfurique sur Vénus, eau sur Mars, méthane et éthane sur Titan), et même existence d'étendues liquides (eau sur Europa, méthane sur Titan).

Avec l'exploration du système solaire est apparue une nouvelle façon d'appréhender les sciences de la Terre, la planétologie comparée, qui cherche à comprendre les processus communs et spécifiques affectant les planètes en enrichissant les connaissances sur chacune de celles acquises par l'étude des autres. Chaque planète (ou satellite) peut ainsi être vue comme une « expérience », avec ses conditions et paramètres propres, permettant l'étude des processus à l'œuvre dans le système solaire, évoqués plus haut. D'autre part, la mise en relation de l'étude de chaque corps permet de mieux comprendre leur histoire commune (accrétion et différenciation notamment).

Sur Terre, la tectonique des plaques, les océans, le cycle de l'eau, l'altération et l'érosion, ainsi que la biosphère, sont des acteurs majeurs qui influent en permanence sur le climat et recyclent les roches de surface. Sur Terre, la géologie soufre ainsi d'un problème majeur, la « myopie » de l'enregistrement géologique. Plus on remonte loin dans le temps, moins l'histoire est nette car moins les roches ont été conservées en l'état depuis leur formation. En effet, la plupart sont soit altérées et érodées, soit déformées et transformées, voire même recyclées dans le manteau, sur des échelles de temps de quelques centaines de millions d'années. Ainsi, les roches du Protérozoïque, de 540 Ma à 2,5 Ga sont restreintes aux cœurs de certains continents (les « boucliers »). Les roches de l'Archéen, de 2,5 Ga à ~3,8 Ga sont encore plus limitées et se trouvent uniquement dans les régions de Pilbara en Australie,

d'Abitibi au Canada, de Barberton en Afrique du sud, et d'Isua au Groënland. Les roches plus anciennes, datant de ~3,8 Ga à 4,5 Ga (l'Hadéen), n'ont tout simplement pas été préservées. En fait, on retrouve dans les roches sédimentaires de l'Archéen des fragments érodés de roches hadéennes, notamment sous la forme de cristaux de zircon, un minéral très réfractaire. Les plus anciens de ces zircons ont été datés à 4,4 Ga et leur analyse a révélé qu'ils ont interagi avec un réservoir d'eau équivalent aux océans actuels, montrant que la surface de la Terre s'est probablement refroidie très vite et les océans formés très tôt.

C'est à l'Archéen que l'on a trouvé les premières traces de vie sur Terre. En fait, ces traces sont présentes aussi loin que nous permettent de remonter les roches qui n'ont pas été modifiées au point d'en effacer toute trace. Ainsi certaines roches d'Isua datées à ~3,8 Ga contiennent du carbone enrichi en ¹²C, l'isotope léger, favorisé par les organismes vivants. Les premiers fossiles macroscopiques, des stromatolithes (concrétions bactériennes fossiles), sont présents dans les formations de Pilbara (~3,4 Ga), d'Afrique du Sud et du Canada (>2.8 Ga). Il semble donc que la vie soit apparue rapidement sur Terre, en quelques centaines de millions d'années après sa formation. Hélas, du fait de la rareté, voire de l'absence, des roches de cette période, il est impossible de trouver des traces fossiles de l'émergence de la vie sur Terre.

Sur Mars il n'y a ni océan ni tectonique des plaques ni biosphère (*a priori*), et l'altération actuelle est extrêmement lente. Il n'y a manifestement pas eu à proprement parler de cycle des roches intégré à l'échelle de la planète avec formation de roches ignées en surface, érosion, sédimentation, enfouissement et recyclage dans le manteau par subduction. D'après la densité des cratères d'impact, la majorité de la surface de Mars (\sim 70%) date du milliard d'années suivant sa formation (périodes du Noachien et de l'Hespérien). Mars ressemblant par bien des aspects à la Terre, chercher à reconnaître les processus qui ont été à l'œuvre sur Mars entre sa formation et \sim -3,5 Ga, en explorant les terrains martiens anciens, puis confronter ces mêmes processus aux observations parcellaires faisables sur les roches terrestres datant de la même époque, pourrait permettre de reconstituer l'histoire primitive des deux planètes.

2.2 Principes de géologie martienne

A bien des égards, la géologie sur Mars s'effectue de la même façon que sur Terre, à la différence sensible que le géologue ne peut pas arpenter lui-même le terrain. Les images, données topographiques, compositionnelles et minéralogiques des sondes orbitales et *in situ* permettent cependant d'aller sur le terrain par procuration via les systèmes d'analyse de ces données.

2.2.1 La reconnaissance de roches

Avant de pouvoir discuter de l'histoire des formations géologiques, il faut savoir les reconnaître. Sur terre, le géologue se rend sur le terrain, reconnaît des affleurements, repère le contexte géologique et joue du marteau pour avoir un échantillon en main afin de reconnaître en détail la lithologie, c'est à dire la nature des roches, à partir de leur texture, minéralogie, agencement des constituants, fossiles présents, etc. Les roches terrestres sont en général regroupées en trois grandes familles : les roches magmatiques (basaltes, granites...), les roches sédimentaires (détritiques : conglomérats, grès, argilites ; ou (bio)chimiques : calcaires, sulfates, sels) et les roches métamorphiques (gneiss, schistes...).

Pour Mars, la distinction entre ces familles n'est pas toujours aisée. En effet, ne pouvant aller sur le terrain, c'est d'abord à l'échelle kilométrique que l'on reconnaît les formations, par leur expression géomorphologique. La lithologie n'est donc que déduite de cette observation
morphologique. L'étude de la texture de surface des roches peut néanmoins être faite grâce aux images haute résolution, jusqu'à l'échelle métrique. Longtemps limitée à la seule expression morphologique, l'étude de la lithologie des roches martiennes est maintenant parfois complétée, moyennant l'acquisition de données hyperspectrales, par une information sur la composition minéralogique des affleurements. Enfin, pour quelques sites, notamment ceux des rovers MER : Meridiani Planum et le cratère Gusev, l'exploration *in situ* a permis de conclure avec certitude par un étude les roches à l'échelle de l'affleurement et de l'échantillon.

La reconnaissance de roches magmatiques sur Mars est sans doute la moins hasardeuse : une grande partie des formations amazoniennes et hespériennes notamment, ont une expression morphologique typique : volcans, caldeiras, fissures éruptives, écoulements de lave (fronts de coulées, surface disloquée, rides de pression). Un certain nombre de formations martiennes, stratifiées, et recouvrant des formations antérieures, sont d'origine sédimentaire (Malin et Edgett, 2000). Certaines sont probablement d'origine aérienne (Aeolis Mensae, Medusae Fossae Formation (Kerber et Head, 2010)), éventuellement remaniées en présence d'eau (comme les grès cimentés de sulfates de Meridiani Planum (ex : Squyres et al., 2006) ou certains dépôts intérieurs stratifiés de Valles Marineris (Murchie et al., 2009)), d'autres d'origine glaciaire (manteau des hautes latitudes, Dorsa Argentea Formation, calottes polaires), d'autres d'origine encore débattue (dépôts intérieurs stratifiés de Valles Marineris notamment) et certaines probablement d'origine alluviale (cônes alluviaux, deltas, quelques dépôts de type plaine alluviale). Les roches métamorphiques ayant subi un enfouissement important semblent absentes, mais d'après les données hyperspectrales sur les roches exhumées par les impacts de météorites, des minéraux hydrothermaux de relative basse température (<300°C) semblent présents en profondeur.

Une fois les formations géologiques reconnues et caractérisées, le travail du géologue, qui cherche à reconstituer l'histoire des formations, passe par un repérage chronologique.

2.2.2 Méthodes de datation

2.2.2.1 Datation radiométrique des météorites

La datation des formations géologiques terrestres repose sur des méthodes multiples, comme par exemple la lithostratigraphie, le contenu fossilifère des roches, la magnétostratigraphie, et la datation radiométrique. Hormis la dernière, toutes ces méthodes ne donnent que des âges relatifs, et c'est la datation radiométrique qui a permis de caler les différentes méthodes sur une échelle absolue. La datation radiométrique des roches terrestres repose sur des méthodes quantifiant des isotopes radioactifs ou radiogéniques. L'extraction et la quantification de ces isotopes, généralement présents à l'état de traces, nécessitent encore actuellement un équipement qui n'est disponible qu'en laboratoire sur Terre.

Des météorites martiennes ont bien été datées, à 4,1 Ga pour la plus ancienne, ALH84001 (Lapen et al., 2010) et 1,3 Ga à 180 Ma pour les plus récentes, mais l'origine de ces échantillons sur Mars est inconnue, et leur histoire (éjection par un impact, et exposition à l'altération terrestre) incite à la prudence sur la signification de ces âges. En l'absence d'échantillons d'origine connue datables par radiométrie, d'autres méthodes doivent être utilisées.

2.2.2.2 Stratigraphie et datation relative

La stratigraphie sur Mars renvoie aux mêmes principes de base que sur Terre. Le premier est le principe de superposition : une formation qui en recouvre une autre est postérieure à cette dernière. Le principe de recoupement permet de dire que l'événement à l'origine d'une structure recoupant une formation est postérieur à la mise en place de cette formation. Inversement, le principe d'inclusion implique que tout objet géologique inclus dans un autre est antérieur à ce dernier. Enfin, le principe dit de continuité, à utiliser avec parcimonie, veut qu'une même formation reconnue à des endroits distants a toutes les chances d'avoir été formée à une même époque et d'avoir couvert toute l'étendue intermédiaire avant d'être érodée ultérieurement.

Les unités géologiques reconnues sur la base de critères morphologiques et texturaux sont examinées dans leur disposition stratigraphique à la lumière de ces principes. Lorsque des unités sont en contact, et ces contacts non ambigus, on peut alors déterminer l'ordre relatif de leur mise en place.

Trois « systèmes » stratigraphiques martiens (en fait analogues aux « éons » terrestres) furent définis pour la première fois par Scott et Carr (1979) à partir des images de Mariner 9 : à la base, le Noachien, caractérisé par des terrains fortement cratérisés ; l'Hespérien, dont la base est marquée par la base des plaines de lave d'aspect ridé ; et l'Amazonien, comprenant les terrains les moins rugueux et les dépôts polaires. Les noms des trois systèmes proviennent des régions représentatives de chacun. A partir d'études approfondies des images Viking, Tanaka (1986) a subdivisé ces systèmes en « séries » (analogues des « ères » terrestres), distinguant le Noachien ancien, moyen et récent, l'Hespérien ancien et récent, et l'Amazonien ancien, moyen et récent.

Dans la pratique, l'ambiguïté des images orbitales ne permet pas toujours de conclure sur l'ordre stratigraphique des unités. Pour contourner ce problème, on peut s'intéresser aux cratères d'impacts présents à la surface des unités. Au premier ordre, l'hypothèse d'un flux d'impacteurs déclinant ou constant depuis la formation de Mars peut être retenue. Alors, si la surface considérée n'a pas été enfouie ou érodée depuis sa formation, plus une surface sera âgée et plus elle aura accumulée de cratères.

Le comptage des cratères sur des surfaces « stratotypiques » des séries de Tanaka (1986) lui a permis de fixer une référence d'âge relatif extérieure aux seules considérations stratigraphiques. Les séries sont définies par leur « N(d) », le nombre de cratères de diamètre supérieur à d km par 10^6 km² de surface :

| Noachien ancien : | N(16) > 200 ; |
|--------------------|--|
| Noachien moyen : | N(16) = 100 à 200 ; |
| Noachien récent : | N(16) = 25 à 100 et N(5) = 200 à 400 ; |
| Hespérien ancien : | N(5) = 125 à 200 ; |
| Hespérien récent : | N(5) = 67 à 125 ou N(2) = 400 à 750 ; |
| Amazonien ancien : | N(2) = 150 à 400 ; |
| Amazonien moyen : | N(2) = 40 à 150 ; |
| Amazonien récent : | N(2) < 40 |

Pour toute unité, le comptage du nombre de cratères plus grands qu'une taille donnée permet donc de leur attribuer une position stratigraphique même en l'absence de relations visibles. Cette méthode peut même être développée pour tenter de dater de manière absolue les unités.

2.2.2.3 Datation « absolue » par comptage de cratères

Des âges absolus des unités géologiques peuvent être dérivés de la population de cratères à la surface de ces unités. Ces âges, dits « âges-modèles », sont cependant très dépendants des hypothèses utilisées, et sont donc à prendre avec recul. Ils donnent néanmoins une indication de l'ordre de grandeur de l'âge.

Cette méthode s'appuie sur l'étude de la lune. D'une part, les populations de cratères de différentes surfaces lunaires ont été soigneusement relevées (en fonction du diamètre des cratères, le nombre de cratères par unité de surface). D'autre part, des âges radiométriques ont été déterminés sur les échantillons Apollo et Luna, représentant les unités géologiques affleurant sur les sites d'alunissage ou les éjectas produits par de grands cratères utilisés comme marqueurs stratigraphiques (ex : Eratosthène). En associant les deux, on a pu construire une « fonction de production », un modèle du nombre de cratères formé par unité de surface, en fonction du diamètre, à une époque donnée. En formulant alors des hypothèses, notamment sur la source des impacteurs, comètes ou astéroïdes, l'effet de la distance à la ceinture d'astéroïdes, et en tenant compte des champs de gravité différents de Mars et de la Lune, il est possible d'estimer une fonction de production de cratères pour Mars (Ivanov, 2001). La forme de la fonction de production est de plus ajustée aux populations de cratères effectivement observées à la surface de Mars. Il en découle un modèle des populations de cratères des surfaces martiennes en fonction d'un âge « absolu », dit « âge-modèle » (Hartmann et Neukum, 2001). Pour un âge-modèle donné, la population de cratères correspondante dans le modèle est une « isochrone ».

Ainsi, muni de la population de cratères observable sur une surface martienne, la comparaison avec le modèle permet de vérifier que cette surface correspond à un âge unique, et si oui, d'estimer cet âge. En effet, si la surface a été modifiée, par exemple en partie recouverte à une période plus récente que sa formation initiale, la forme de la population de cratères aura tendance à s'ajuster le long de deux isochrones différentes du modèle.

Quant à la confiance à accorder aux âges-modèles, entre une incertitude sur le comptage des cratères lui-même, estimée entre 5 et 20%, et les incertitudes intrinsèques au modèle, les valeurs « absolues » des âges-modèles sont typiquement incertaines d'un facteur 2. En fait, lorsqu'une valeur « absolue » d'âge est citée pour dater une unité géologique martienne, elle s'entend non pas comme un âge réel, mais comme la population de cratères conservée par la surface de l'unité considérée qui s'ajuste le mieux à l'isochrone de cette valeur absolue dans un modèle, par exemple celui de Hartmann et Neukum (2001). Le comptage de cratères sur des unités « stratotypes » encadrant les limites stratigraphiques a permis de leur attribuer un âge. Pour illustrer les incertitudes des modèles, remarquons par exemple que la limite entre l'Hespérien et l'Amazonien, datée à ~3,1 Ga, pourrait en fait se situer entre 3,4 Ga et 2 Ga. Toutefois, dans les travaux récents, les âges « absolus » se référant à un même modèle peuvent être comparés relativement entre eux. De plus, même en l'absence de relations stratigraphiques, le comptage des cratères sur une unité géologique pourra en général permettre de la replacer dans l'échelle stratigraphique et donc dans son contexte temporel.

Une approche critique reste toutefois nécessaire, car la méthode du comptage des cratères ne fonctionne que pour des unités s'étant mises en place rapidement et en un seul événement, ayant conservé les cratères formés à leur surface au cours du temps, et n'ayant pas atteint la « saturation », c'est à dire ayant reçu assez peu d'impacts pour qu'un nouveau cratère n'efface pas les cratères existants. Si cette méthode donne d'assez bons résultats sur des plaines de lave issues d'épanchements ponctuels, il en va tout autrement, par exemple, pour un dépôt sédimentaire formé en plusieurs millions d'années, peu consolidé, et soumis à une érosion plus ou moins importante depuis. Dans ce type de cas, l'âge donné par comptage de cratères ne sera qu'un âge minimum, et reflétera moins l'âge de formation de l'unité que sa capacité de rétention des cratères et donc sa résistance intrinsèque d'une part, et les taux d'érosion ou d'enfouissement moyen qu'elle aura subi d'autre part. Pour des terrains ayant subi une altération superficielle, l'âge obtenu par comptage de cratères sera seulement celui de la mise en place du matériel primaire, et donc un âge maximum de la période d'altération.

Pour réellement déterminer des âges absolus sur Mars, un retour d'échantillons provenant d'unités volcaniques bien identifiées, ou la mise au point d'un instrument de datation *in situ* embarqué sur un atterrisseur ou rover sera nécessaire, afin, au moins, de caler fermement par quelques points l'échelle stratigraphique et les isochrones des modèles de populations de cratères.

2.3 Télédétection et spectroscopie infrarouge

L'étude de la géologie martienne ne pouvant profiter d'aller-retours entre le terrain et le laboratoire, elle repose sur l'acquisition, depuis l'orbite martienne, du rayonnement électromagnétique émis ou renvoyé par la planète.

2.3.1 Du rayonnement électromagnétique

2.3.1.1 Couleur et longueur d'onde

La lumière est la forme la plus visible du rayonnement électromagnétique, et le premier de ses « instruments » d'analyse, l'œil humain. Notre œil est en effet sensible à une caractéristique de la lumière : la couleur. Si la lumière du soleil nous paraît unique, blanche, un prisme ou un nuage de gouttelettes, formant un arc-en-ciel, révèle qu'elle est constituée de lumière variant selon une propriété : la couleur. C'est à Herschel que l'on doit la première découverte d'une forme de lumière invisible, en 1800. Cherchant à mesurer le pouvoir calorifique de différentes couleurs, il mesura l'élévation de température sous la lumière réfractée par un prisme, du violet au rouge. A sa grande surprise, c'est au-delà du rouge, malgré l'absence de lumière visible, que la température augmentait le plus. Il venait de découvrir la lumière infrarouge. Entre le XVIème et le XIXème siècle la lumière fut considérée tantôt comme une onde (expliquant les phénomènes de diffraction et d'interférence), tantôt comme un flux de particules (expliquant sa propagation en ligne droite et dans le vide). Au XIXème siècle, Maxwell remarqua que la lumière n'était qu'une forme particulière de propagation d'un champ électromagnétique. Si on considère la lumière comme une onde, sa couleur peut se décrire comme sa longueur d'onde : on la note λ .

2.3.1.2 Energie du rayonnement

Tout corps émet un rayonnement électromagnétique qui varie avec la température (par exemple un métal que l'on forge, chauffé à « rouge » ou « à blanc »). Cherchant à décrire ce rayonnement, les physiciens se lancèrent dans l'étude de son intensité en fonction de la longueur d'onde, le spectre du rayonnement. Celui-ci se révéla dépendre au premier ordre de la température, et d'un paramètre, l'émissivité (la capacité d'un corps à absorber et émettre du rayonnement). Un corps en équilibre thermodynamique qui rayonne toute l'énergie qu'il reçoit à toutes les longueurs d'onde avec une efficacité maximale a une émissivité de 1 et est dit « noir ». Son spectre a la même forme quelle que soit la température, mais la longueur d'onde d'intensité maximale est d'autant plus courte que la température est élevée : elle est décrite par la loi de Wien, dite de « déplacement » et vaut, en micromètres, 2898/T (en K). La photosphère du soleil, sa surface visible, est une bonne approximation du corps noir : elle émet autant de rayonnement en surface qu'elle en reçoit à sa base, avec un maximum à ~500 nm de longueur d'onde (lumière jaune), équivalent à une température de 5700 K environ (Figure 2-1). Pour une planète comme la Terre, ou Mars, la température de la surface vers 200 à 300 K résulte aussi au premier ordre en un rayonnement de type « corps noir », mais d'intensité maximale vers 9 à 15 µm (infrarouge dit « thermique ») (Figure 2-1).



Figure 2-1 – Spectres d'émission du Soleil et de la Terre. Flux radiatif, ou émittance spectrale, (en W.m⁻².µm) en fonction de la longueur d'onde (en µm). Le spectre du soleil a été divisé par 10^6 pour pouvoir être comparé à celui de la Terre. Remarquer la longueur d'onde de flux maximal pour chaque corps.

L'énergie du rayonnement du corps noir décrite par la théorie physique « classique » augmente à l'infini vers les courtes longueurs d'onde, au lieu de retomber en deçà du pic de Wien. Einstein résolut le problème en décrivant la lumière à la fois comme une onde et comme un flux de corpuscules : des « quanta d'énergie » sans masse, les photons, se déplaçant dans le vide à une vitesse constante c (2,998 x 10⁸ m.s⁻¹). L'énergie E d'un photon est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde et vaut : $E = hc / \lambda$ (avec h la constante de Planck (6,63 x 10⁻³⁴ J.s)). La lumière violette, décrite par une longueur d'onde de 400 nm, transporte ainsi l'énergie par « paquets » de plus grande énergie que la lumière rouge, de longueur d'onde 700 nm. Le rayonnement électromagnétique de longueur d'onde inférieure à celle du violet, aux photons plus énergétiques, est classé en ultra-violets, rayons X et gamma ; celui de longueur d'onde supérieure à celle du rouge, aux photons moins énergétiques, en infrarouges, micro-ondes et ondes radio (Figure 2-2).





2.3.2 Principe de la spectroscopie et définitions

2.3.2.1 Spectroscopie de réflectance ou d'émission

L'étude de la matière par spectroscopie se base sur la mesure, par un spectromètre, de la quantité de photons qui émergent de la matière dans sa direction, sur une certaine gamme de longueur d'onde. Cette mesure permet d'obtenir un spectre : la courbe décrivant la quantité d'énergie mesurée en fonction de la longueur d'onde.

La matière peut être directement la source des photons dans le cas de son rayonnement thermique : on parle alors de spectroscopie « en émission » et on dérive l'émissivité du matériel : la quantité d'énergie émise en fonction de la longueur d'onde par rapport à celle d'un corps noir de même température. Des « pics » d'émissivité à certaines longueurs d'onde sont caractéristiques de la matière émettrice.

Lorsque l'on collecte des photons réfléchis par un matériel qui n'en émet pas directement, ceux-ci proviennent d'une source externe. Pour une surface planétaire, la source des photons est le rayonnement solaire. En laboratoire, on utilise une source artificielle. On parle alors de spectroscopie « en réflectance » et on dérive la réflectance du matériel, c'est à dire la quantité d'énergie réfléchie rapportée à celle reçue. Typiquement, une certaine proportion des photons incidents de certaines longueurs d'ondes est absorbée par la matière et n'émerge pas en direction de l'observateur. Par rapport au spectre des photons qui auraient émergé en l'absence d'absorptions, ce que l'on nomme le continuum du spectre, un spectre ayant subi des absorptions à certaines longueurs d'onde présente des « bandes d'absorption », c'est à dire une diminution de la réflectance à ces longueurs d'onde. Les absorptions détectées dans les spectres de réflectance des planètes peuvent alors être comparées à celles caractérisées en laboratoire sur différents matériels afin d'en déduire la nature des surfaces. C'est cette technique que nous avons utilisé dans cette étude pour détecter les minéraux d'altération aqueuse sur Mars.

Si le principe de la spectroscopie de réflectance est simple, nous verrons plus loin qu'il se heurte en pratique à de nombreuses complications.

2.3.2.2 Les domaines d'analyse des infrarouges

En spectroscopie des surfaces planétaires, on mesure le rayonnement de surface à la recherche de bandes d'absorption caractéristiques de molécules et de minéraux. Le rayonnement étudié est celui des domaines de longueur d'onde où ces absorptions ont lieu : le visible et l'infrarouge.

Des considérations pratiques, sur l'origine des rayonnements et la façon de les analyser, ont amené à définir plusieurs domaines dans l'infrarouge, plus ou moins distincts. On a vu que le rayonnement solaire est important dans le visible et diminue dans l'infrarouge, devenant négligeable au-delà de 4 à 5 μ m. Inversement, le rayonnement thermique des surfaces planétaires ne devient significatif qu'à partir de 3 à 4 μ m. La spectroscopie dans la gamme de longueur d'onde 0,4 à 3 μ m (voire 4 ou 5 μ m) est donc réalisée en réflectance (cas des instruments OMEGA et CRISM, utilisés dans cette étude). On peut donc définir un domaine spectral correspondant : le « proche infrarouge » (« near infrared » ou NIR) de 0,7 à 5 μ m. Au-delà de 5 μ m, l'étude des surfaces se fait en émission (cas de l'instrument TES), dans l'infrarouge dit « thermique » (« thermal infrared » ou TIR).

Dans certains cas, une définition plus restrictive du « proche » infrarouge est donnée, couvrant les longueurs d'onde de 0,7 à 2,5 μ m, de nombreux spectres de laboratoire ayant été acquis en utilisant des spectromètres UV et visible dont les optiques et détecteurs ne sont

utilisables que jusqu'à 2,5 μ m environ. On peut également distinguer, comme sur l'instrument OMEGA, un « proche » infrarouge de 0,7 à 1,0 μ m et un « infrarouge courtes longueurs d'onde » de 1,0 μ m à 5 μ m (« short wavelength infrared » ou SWIR).

L'infrarouge dit « moyen » (« mid infrared » ou MIR) voit en général la plupart des absorptions vibrationnelles fondamentales, de 2,5 ou 5 μ m à 20 ou 50 μ m. Au-delà de 20 ou 50 μ m on parle d'infrarouge « lointain » (« far infrared ou FIR).

Dans cette étude nous avons essentiellement travaillé sur des spectres proche infrarouge, ou spectres NIR, typiquement entre 1,0 et 2,6 μ m, étendant parfois l'analyse au domaine visible (de 0,4 à 2,6 ; on a alors des spectres « VIS-NIR » ou « VNIR »).

2.3.3 Principe de la spectro-imagerie hyperspectrale

La spectro-imagerie combine à la fois la spectroscopie, en mesurant le rayonnement d'une surface à n longueurs d'onde (typiquement plusieurs centaines) de façon à construire un spectre ; et l'imagerie, en faisant cette mesure pour x par y pixels contigus susceptibles de construire une image. Vu autrement, un spectro-imageur à n canaux en longueur d'onde acquiert simultanément à chaque mesure n images superposées de x par y pixels à n longueurs d'onde différentes (Figure 2-3). Les données acquises sont appelées *cubes hyperspectraux* en raison de la « forme » tridimensionnelle des données (l'empilement des images sur n canaux formant un cube) et par opposition aux données « multi- »spectrales qui n'utilisent qu'un nombre restreint de canaux (typiquement une dizaine ou moins).



Figure 2-3 – Principe de la spectro-imagerie. Une sonde spatiale survole une zone d'intérêt et permet à un spectro-imageur hyperspectral embarqué d'acquérir des cubes hyperspectraux à 3 dimensions (2 dimensions spatiales x et y; 1 dimension spectrale z). Pour chaque pixel, l'utilisateur des données peut obtenir un spectre permettant de caractériser la surface survolée.

Il existe différents types de spectro-imageurs selon leur mode de constitution des images et/ou des spectres. Les spectres peuvent être obtenus soit par interférométrie, via l'acquisition sur le même détecteur de plusieurs images à différents retards de chemin optique dans l'instrument ; soit par dispersion du rayonnement sur une dimension spatiale du détecteur via un ou plusieurs réseaux dispersifs. Pour un spectro-imageur dispersif à détecteur en ligne, comme la voie SWIR de l'instrument OMEGA, la dimension spectrale utilise tout le détecteur. Une image est constituée en balayant répétitivement de gauche à droite la surface en travers du déplacement de la sonde, via un système optique : on parle de spectro-imageur à balayage ou « whiskbroom ». Dans le cas d'un détecteur à 2 dimensions, comme la voie VNIR d'OMEGA ou les détecteurs de l'instrument CRISM, les spectres sont dispersés selon une dimension, et une ligne d'image constituée selon l'autre. Les lignes successives sont alors enregistrées en profitant du déplacement de la sonde : on parle de spectro-imageur à fauchée ou « pushbroom ». Notons que le déplacement de la sonde peut éventuellement être compensé par une bascule d'avant en arrière de l'instrument au cours de l'acquisition d'une image, ce qui permet un temps d'exposition plus long et un meilleur rapport signal/bruit : c'est le cas des images dites « ciblées » de l'instrument CRISM.

2.3.4 Origine physique des absorptions

2.3.4.1 Absorptions électroniques

En travaillant sur des prismes au XIXème siècle, Fraunhofer remarqua des « raies » sombres à des longueurs d'onde précises dans le spectre du soleil. L'origine de ces raies fut démontrée pour la première fois par Foucault qui remarqua qu'une raie du soleil correspond exactement à celle émise par une lampe au sodium. Les raies du spectre solaire sont extrêmement fines et dues à l'absorption du rayonnement de la photosphère par les éléments sus-jacents (Figure 2-4). C'est à Niels Bohr que l'on doit, en 1913, l'explication de ce phénomène dans le cadre de la physique quantique : les électrons des atomes d'un gaz peuvent se trouver en différents niveaux d'énergie et monter (ou descendre) de niveau en absorbant (ou émettant) un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre ces niveaux. Chaque élément ayant des niveaux d'énergie différents, il est possible de les reconnaître à partir de leurs absorptions ou émissions. Cette méthode est notamment appliquée dans les instruments d'analyse de composition des roches en éléments (à la torche ou au laser, respectivement), dont le rayonnement est analysé via un spectromètre à la recherche des raies d'émission atomique. Les transitions les plus fréquentes ont lieu dans l'ultraviolet, le visible et le proche infrarouge.



Figure 2-4 – Spectre du soleil avec les raies absorptions. Le doublet marqué « D » dans le jaune est du au sodium et à l'hélium.

Dans les minéraux, les absorptions électroniques prennent la forme de bandes d'absorption qui s'étendent sur une gamme de longueurs d'onde. Ces absorptions électroniques sont principalement dues aux éléments de transition dans l'environnement de champ cristallin d'un minéral (Burns, 1993). Les éléments de transition sont ceux dotés d'électrons sur des orbitales d, au-delà du calcium (Z=20). Ils forment des cations. Le plus connu, et le plus abondant, est le fer Fe, suivi des éléments Ni, Cr, Mn et Ti notamment. Pour un élément de transition de la première série pris isolément, comme dans un gaz, chacune des 5 orbitales 3d est au même niveau d'énergie, dit dégénéré, et aucune absorption n'est possible. Cependant, en solution ou dans un minéral, les interactions entre les orbitales 3d et les ligands, en général des anions $(O^{2-}, HO^{-}, SO_{4}^{2-})$ ou molécules polaires (H₂O), positionnés dans des directions précises, modifient différemment les niveaux d'énergie de chaque orbitale d. Il en résulte la possibilité de transitions électroniques entre ces niveaux. Ces transitions, dites de champ cristallin, peuvent être soit « permises » soit « interdites » par les valeurs de spin magnétique des électrons, en application du principe d'exclusion de Pauli. Pour Fe²⁺ par exemple, un électron de spin négatif peut changer de niveau d'énergie parmi des électrons de spin positif (Figure 2-5). En revanche, pour Fe³⁺ il n'y a que des électrons de spin positif qui doivent changer de spin pour changer de niveau énergétique. Il en résulte que les absorptions dues aux transitions électroniques dans Fe^{2+} sont plus intenses (d'un ou deux ordres de grandeur) que pour Fe^{3+} . Le type de coordination joue également un rôle, les absorptions de transitions dans des éléments en coordination octaédrique étant plus faibles (de plusieurs ordres de grandeur) que celles de transitions tétraédriques, par exemple.

D'autres processus électroniques entraînent des absorptions : le transfert de charge entre deux atomes de sites juxtaposés pouvant être dans deux degrés d'oxydation différents (e.g. Fe^{2+} et Fe^{3+} , Ti^{3+} et Ti^{4+}), avec des bandes d'absorptions plus larges et plus intenses que les transitions de champ cristallin ; et la conduction, qui concerne notamment les sulfures.



Figure 2-5 – Illustration de la levée de dégénérescence par effet de champ cristallin pour Fe^{2+} . A gauche orbitales 3*d* dégénérées d'un Fe isolé : pas d'absorption possible ; à droite orbitales sur 2 niveaux d'énergie dans un champ cristallin en coordination octaédrique : absorption possible de photons dans l'infrarouge par transition autorisée de spin.

Ces processus électroniques expliquent les couleurs de nombreux minéraux, et les bandes d'absorption les plus proéminentes dans le très proche infrarouge (0,7 à 1.1 μ m environ, mais aussi vers 2 μ m dans les pyroxènes, notamment). Les oxydes et hydroxydes ferriques sont ainsi rouges car les transitions électroniques de champ cristallin du Fe³⁺ absorbent les longueurs d'onde inférieures, ne laissant que le rouge atteindre nos yeux. L'olivine est verte car le rouge est absorbé par les extrémités de courte longueur d'onde des bandes de Fe²⁺ autour de 1 μ m. Dans le détail, l'examen de la région visible et proche infrarouge des spectres de minéraux riches en fer (silicates, sulfates, oxydes) peut permettre de les identifier.

2.3.4.2 Absorptions vibrationnelles

Les photons du rayonnement infrarouge (au-delà de 2 µm environ) ont une énergie trop faible pour affecter les électrons. En revanche, leurs énergies correspondent à d'autres phénomènes,

affectant les molécules et les « groupements » moléculaires : les translations, rotations et vibrations. Les absorptions dues aux translations et rotations sont en général peu intenses et de très faible énergie et sont notamment étudiées pour les gaz. Les absorptions les plus intenses sont dues aux vibrations des liaisons moléculaires.

Certaines molécules seulement montrent des absorptions vibrationnelles : celles qui ont un moment dipolaire. En effet une absorption a lieu lorsque le moment dipolaire de la molécule est modifié par une vibration, ce qui créé un champ électromagnétique susceptible d'interagir avec des électrons. Ainsi une molécule diatomique ayant deux atomes identiques (ex : O_2) ou une molécule d'une certaine forme vibrant de certaines façons ne produira pas d'absorption vibrationnelle dans l'infrarouge.

Les absorptions vibrationnelles dans l'infrarouge sont dues à trois types, ou « modes » de vibrations des liaisons moléculaires : étirement (ou stretch) symétrique ou asymétrique, flexion (ou bend), dans ou hors du plan des liaisons concernées, et combinaisons étirement + flexion. Pour chaque molécule, il y a plusieurs niveaux d'énergie vibrationnelle pour chaque mode : une transition entre l'état fondamental et le premier état excité est dite fondamentale. et les transitions entre l'état fondamental et un état excité supérieur sont des « harmoniques ». Les modes pouvant se combiner entre eux, impliquant des fondamentales ou des harmoniques, il en résulte autant de valeurs de transitions énergétiques possibles et donc autant de longueurs d'onde d'absorption dans le domaine infrarouge. Dans le détail, les transitions harmoniques étant de plus haute énergie, elles sont moins fréquentes que les fondamentales d'un ou deux ordres de grandeur. Les absorptions de photons dues aux harmoniques sont donc moins intenses, mais cet effet est compensé en partie par une pénétration plus profonde dans le matériau aux longueurs d'onde concernées. Les fondamentales d'un groupement peuvent absorber à saturation à une longueur d'onde et ainsi masquer d'autres bandes dues à d'autres groupements, alors qu'au niveau de leurs harmoniques, plus de bandes pourront être distinguées. Inversement, des harmoniques trop faibles peuvent ne pas dépasser le niveau du bruit et rester invisibles.

La molécule d'eau présente trois modes de vibration de base et leurs combinaisons (Figure 2-6). C'est principalement les bandes d'absorption dues à l'eau et à son dérivé, le radical hydroxyle O-H, dont on recherche la présence dans les spectres de la surface martienne, afin de détecter la présence de minéraux formés en présence d'eau et l'ayant intégré à leur structure, soit sous forme moléculaire, soit sous celle du radical hydroxyle.



Figure 2-6 – Modes de vibration de la molécule d'eau (en haut) et deux exemples de combinaisons de modes (en bas). v_1 : étirement symétrique; v_2 : flexion dans le plan des liaisons impliquées ; v_3 étirement asymétrique (en rouge l'oxygène, en gris les hydrogènes). Notons que pour d'autres molécules, d'autres modes de vibration peuvent être spectralement actifs, comme par exemple la flexion hors du plan des liaisons pour l'anion sulfate SO₄².

Les absorptions fondamentales des modes de vibration de l'eau ont lieu, pour des molécules isolées, à 2,738 μ m (v₁) ; 2,6625 μ m (v₃) et 6,269 μ m (v₂), et sont un peu décalées dans l'eau liquide ou la glace, du fait des liaisons hydrogène. Le mode v₁ + v₃ entraîne une absorption à ~1,4 μ m (1,379) et le mode v₂ + v₃ une absorption à ~1,9 μ m (1,875) (Clark et al., 1990). Par rapport à la molécule d'eau, le radical OH n'a qu'un mode de vibration : l'étirement v_{OH}, dont l'absorption fondamentale se trouve à ~2,78 μ m et la première harmonique à ~1,4 μ m. En conséquence, dans le proche infrarouge, le spectre d'un minéral contenant de l'eau présentera deux bandes caractéristiques : à ~1,4 μ m (v₁ + v₃) et à ~1,9 μ m (v₂ + v₃), alors que celui d'un minéral contenant seulement OH n'aura qu'une bande à ~1,4 μ m (v_{OH}).

Dans les minéraux, le radical OH peut se lier à différents cations (on parle aussi de « métal », noté M) : Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺... Dans le proche infrarouge, la combinaison de l'étirement v_{OH} et de la flexion de la liaison M-OH entraine une absorption vers 2,2-2,3 µm, dont la position exacte dépend du métal impliqué : dans les silicates, une absorption à ~2,2 µm est en général due à Si-OH ou Al-OH, et une absorption à ~2,3 µm à Fe-OH ou Mg-OH (e.g. Clark et al., 1990). La position de l'absorption dépend également de l'environnement moléculaire de la liaison M-OH : ainsi, Al-OH est responsable d'une bande d'absorption à ~2,21 µm dans la montmorillonite mais à ~2,27 µm dans la gibbsite.

2.3.5 Spectroscopie de réflectance des surfaces planétaires

2.3.5.1 Grandeurs géométriques et photométriques

Une théorie complète du transfert radiatif, l'interaction entre un rayonnement et un milieu matériel, est posée et décrite en détail par Chandrasekhar (1960), qui développe une étude de la réflexion et de la diffusion et l'applique aux atmosphères planétaires et stellaires. Dans cette section, nous en proposons un aperçu, dans l'optique de l'application à la spectroscopie de réflectance de la surface de Mars.

Lorsque des photons issus d'une source externe à un matériel interagissent avec lui, une partie, notamment pour les gaz, peut être transmise (elle passe au travers) et une partie interagit avec lui : on dit qu'elle est diffusée. Parmi les photons diffusés, certains sont absorbés et les autres réfléchis dans un certain ensemble de directions (voir plus loin).

L'observation depuis l'orbite de la surface d'une planète dotée d'une atmosphère implique des interactions entre le rayonnement solaire et l'atmosphère d'une part, et la surface d'autre part. Par souci de simplification, nous considérerons d'abord une surface planétaire *sans atmosphère*. L'observateur (e.g. un spectro-imageur à bord d'une sonde spatiale en orbite) et le soleil (considéré comme une source ponctuelle) se trouvent dans des directions précises par rapport à la surface observée, qu'il convient de repérer. On définit pour cela plusieurs paramètres liés à l'observateur, à la source, à la surface observée et à l'instrument (Figure 2-7).

Concentrons-nous d'abord sur la géométrie de l'observateur en considérant une source ponctuelle située au zénith (à la verticale). Seule une fraction de l'énergie diffusée par la surface est radiée en direction de l'observateur, repérée par (θ, ϕ) en coordonnées polaires, où θ est l'angle d'émergence (par rapport à la normale à la surface – la direction nadir-zénith) et ϕ l'azimut, en général mesuré par rapport au nord.

Lorsque la source est située dans une direction différente du zénith, elle est repérée en élévation par l'angle d'incidence i et en azimut par la phase ou angle de phase, noté Φ , l'angle entre la source, la surface observée et observateur.

La surface observée est caractérisée par une aire **dS**. Pour un observateur situé dans un angle d'émergence θ , l'aire apparente de cette surface est **dS** cos θ .

L'instrument d'observation a une optique d'une certaine ouverture qui lui permet de voir la surface d'aire apparente dS cos θ sous un certain angle solide, noté d Ω (en steradian, ou sr).

La grandeur physique mesurée est la puissance radiée par unité de surface, par unité d'angle solide, par unité de longueur d'onde : c'est la *luminance spectrale* (ou *radiance*). Elle est exprimée en W.m⁻².sr⁻¹.µm⁻¹.



Figure 2-7 – Schéma de situation des paramètres photométriques dans l'observation en réflectance d'une surface planétaire. A gauche : source au zénith ; à droite : source colimatée éclairant la surface selon une incidence *i*. L'angle source – surface observée – observateur noté Φ est l'angle de phase ou phase.

La luminance spectrale mesurée, que l'on notera L_{mes} , a un spectre dont l'allure est dominée par celle du spectre solaire. Pour s'en affranchir, la luminance mesurée est couramment rapportée à la luminance attendue pour une surface qui réfléchirait de façon diffuse la totalité de l'éclairement solaire incident. Une telle surface, dite « lambertienne », a la même luminance dans toutes les directions selon lesquelles on l'observe, c'est à dire que, sous une même ouverture, la puissance reçue par l'instrument d'observation sera proportionnelle à l'aire apparente de l'élément de surface observée (dS cos θ). Pour tout θ , $L_{lambert}(\theta, \phi)$ est donc égale à $L_{lambert}(\theta = 0^{\circ})$ cos θ . Autrement dit, une surface lambertienne a la même intensité lumineuse quelque soit la direction sous laquelle on l'observe, de face ou de façon rasante. L'hypothèse de la surface lambertienne est a priori une bonne approximation pour des matériaux naturels dans des géométries d'observation non extrêmes (notamment hors rétrodiffusion (phase de 0° : l'observateur a le « soleil dans le dos ») ou réflexion spéculaire (comme sur un miroir)).

La luminance d'une surface lambertienne, intégrée dans toutes les directions du demi-espace supérieur, vaut $\pi L_{lambert}$. Celle-ci est égale à l'éclairement E (ou irradiance) reçu du soleil par unité de surface, par unité de longueur d'onde, exprimé en W.m⁻².µm⁻¹. Il en vient donc que $L_{lambert} = E/\pi$. E est déduit d'un modèle connu du flux spectral solaire S₀ défini à 1 UA : avec D la distance au soleil de la surface observée en UA, on a $E = S_0/D^2$. On calcule alors la réflectance R, comprise entre 0 et 1 :

$$\mathbf{R} = \mathbf{L}_{\text{mes}} / \mathbf{L}_{\text{lambert}}$$
$$\mathbf{R} = \mathbf{L}_{\text{mes}} / [(\mathbf{S}_0 / \mathbf{D}^2) / \pi]$$

Dans le cas où la source de l'éclairement est colimatée (e.g., le soleil) et n'est pas au zénith (ce qui est quasiment toujours le cas), l'éclairement \mathbf{E} est reçu par la surface \mathbf{dS} cos i et l'éclairement effectif reçu par \mathbf{dS} est donc égal à $\mathbf{E} / \cos i$. La réflectance⁴ vaut alors \mathbf{R}_i :

$\mathbf{R}_i = \mathbf{R} / \cos i$

2.3.5.2 *Mesure instrumentale*

Un spectromètre dispersif (comme OMEGA ou CRISM, voir section 2.4) mesure la luminance spectrale en « comptant » les photons qu'il reçoit sur chaque élément de son ou ses détecteur(s) pendant la durée d'une acquisition. Ce compte est enregistré comme une image « brute » contenant des valeurs numériques digitales (ou DN, Digital Number), typiquement sur 8 à 16 bits (14 bits pour CRISM, soit 16384 valeurs possibles). Chaque mesure est accompagnée d'un « dark », une mesure réalisée immédiatement avant et/ou après l'acquisition avec les optiques fermées, qui contient le bruit de fond du détecteur et est soustrait à l'image brute. Ce résultat est ensuite divisé par le temps d'exposition, puis par le « flat », une image acquise sur une cible homogène, soit au sol soit en vol, qui permet de s'affranchir de la réponse non homogène de l'instrument (effets de bord dus aux optiques notamment). Cette information est alors traduite en luminance spectrale en la multipliant par une fonction de transfert établie avant le lancement, lors de l'étalonnage. Cette luminance peut ensuite être convertie en réflectance.

Pour un spectromètre à transformée de Fourier (comme TES), une autre étape est nécessaire car la fonction de transfert donne un interférogramme, mesurant la luminance reçue pour chaque valeur de retard de l'interféromètre (exprimée en général en cm) : cette étape est la conversion mathématique de l'interférogramme en spectre de luminance par nombre d'onde (exprimé en cm⁻¹), par l'application d'un algorithme de FFT (Fast Fourier Transform).

2.3.6 Complications dues à l'atmosphère

Contrairement à ce que nous avons supposé précédemment, le rayonnement de surface mesuré en réflectance par un spectromètre en orbite autour de Mars implique des photons qui ont traversé l'atmosphère martienne deux fois, lors de leurs trajets incident et émergent. Dans l'atmosphère, les photons ont pu interagir avec les gaz, dont le CO_2 et la vapeur d'eau H₂O, et avec les aérosols (poussières, particules de glace d'eau).

2.3.6.1 Absorption des gaz atmosphériques et correction empirique

Le CO₂ et H₂O absorbent dans le proche infrarouge et peuvent « contaminer » les spectres de la surface. Etant donnée la faible épaisseur de l'atmosphère de Mars, ces absorptions ne sont pas saturantes et, si l'on cherche à étudier la réflectance de la surface, il est possible de « corriger » la réflectance mesurée de l'absorption des gaz atmosphériques.

La procédure utilisée couramment sur les spectres NIR de Mars des instruments ISM, OMEGA et CRISM est celle dite du « scan de volcan » (e.g., Bibring et al., 1989, Mustard et al., 2005). Un spectre de la transmission atmosphérique est dérivé d'une observation couvrant la base et le sommet du Mont Olympus, dont la composition de surface est supposée constante. Le rapport entre un spectre acquis à la base et un spectre acquis au sommet du volcan donne la transmission de l'atmosphère dans la masse d'air correspondant à la différence d'altitude. Le spectre à corriger est alors divisé par cette transmission

⁴ Notons dès à présent que les données de l'instrument CRISM sont disponibles soit sous forme de luminance (données « RA »), soit de réflectance, mais calculée pour un éclairement normal à la surface observée (données « IF », l'équivalent de **R** ci-dessus, et non \mathbf{R}_i). Les données OMEGA après calibration sont en réflectance **R**.

atmosphérique, prise à un exposant qui permet d'annuler la profondeur d'une bande d'absorption du CO_2 sur le spectre à corriger, c'est à dire qui impose la même réflectance de surface dans et en dehors de cette bande du CO_2 (par exemple, pour les données CRISM, respectivement à 2,007 µm et 1,980 µm ; McGuire et al., 2009).

En reprenant la notation utilisée deux sections précédemment, on a une réflectance mesurée R' qui correspond à la réflectance du sol R'_{sol} multipliée par la transmission atmosphérique T_{atm} mise à l'échelle par l'exposant β :

$$R' = R'_{sol} \cdot T_{atm}^{\beta}$$

Avec β tel que, en prenant cette relation aux deux longueurs d'onde en dehors et au centre de la bande du CO₂ λ_1 et λ_2 , on ait un R'_{sol} identique :

$$\mathbf{R}'(\lambda_1) = \mathbf{R}'_{sol} \cdot \mathbf{T}_{atm}(\lambda_1)^{\beta}$$
 et $\mathbf{R}'(\lambda_2) = \mathbf{R}'_{sol} \cdot \mathbf{T}_{atm}(\lambda_2)^{\beta}$

Il vient alors :

$$R'(\lambda_1) / R'(\lambda_2) = T_{atm}(\lambda_1)^{\beta} / T_{atm}(\lambda_2)^{\beta}$$

D'où :
$$\beta = \ln(R'(\lambda_1) / R'(\lambda_2)) / \ln(T_{atm}(\lambda_1) / T_{atm}(\lambda_2))$$

On peut alors calculer la réflectance du sol à toute longueur d'onde :

$$R'_{sol}(\lambda) = R'(\lambda) / T_{atm}(\lambda)^{\beta}$$

La calibration des données OMEGA et CRISM applique cette opération à la totalité des cubes afin d'obtenir une réflectance corrigée de l'incidence et de l'absorption atmosphérique, comme l'illustrent les spectres CRISM de la Figure 2-8.



Figure 2-8 – Spectres CRISM I/F brut (rouge) et après corrections de l'incidence solaire et de l'absorption atmosphérique (noir). Les flèches indiquent les bandes d'absorption majeures du CO_2 .

Le scan de volcan dont est dérivée la transmission atmosphérique de référence est acquis dans la mesure du possible par temps clair et sec, c'est à dire en l'absence de vapeur d'eau, particules de glace d'eau (nuages) et, surtout, avec le minimum de poussières en suspension.

2.3.6.2 *Diffusion atmosphérique*

La diffusion atmosphérique de la lumière visible par les molécules, dite diffusion de Rayleigh, est un phénomène que l'on expérimente en permanence : le ciel est bleu parce que la diffusion de la lumière solaire par les molécules (proportionnelle à $1/\lambda^4$, et relativement isotrope) est plus efficace aux courtes longueurs d'onde comme le bleu. Le même phénomène est responsable de la rougeur des couchers de soleil : le chemin parcouru dans l'atmosphère par la lumière d'un soleil rasant étant très important, et le bleu étant diffusé vers toutes les directions le long du trajet de la lumière, seul le rouge finit par atteindre l'observateur. Cette diffusion est à l'œuvre sur Mars mais relativement mineure du fait de la faible épaisseur de l'atmosphère.

En revanche l'atmosphère martienne est en permanence plus ou moins chargée en particules en suspension, ou aérosols, notamment au cours de l'été austral, saison des « tempêtes » de poussière (voir Chapitre 1). Les aérosols ont l'effet le plus pernicieux sur la récupération de la réflectance de surface, car ils absorbent et surtout diffusent la lumière d'une façon qui dépend de leur nature (notamment la taille des particules), de leur quantité, de la géométrie d'observation et, bien sûr, de la longueur d'onde⁵.

La diffusion de la lumière visible et infrarouge par les aérosols, dont la taille est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de ces rayonnements (~1 μ m), est décrite par les solutions de Mie (et est proportionnelle à 1/ λ). La diffusion de Mie étant plus efficace vers l'avant (à 180° de phase), et pour le bleu, le ciel martien paraît rougeâtre. En revanche, les couchers de soleil martiens sont « bleus », car la diffusion du bleu domine alors dans la direction de l'observateur (Figure 2-9).

En ce qui concerne les observations hyperspectrales dans l'infrarouge, si la réflectance mesurée est correcte quelle que soit la géométrie d'observation si l'atmosphère est claire, elle dépend de l'angle de phase dès qu'il y a des aérosols en suspension. Sur une même observation CRISM ciblée, la phase Φ varie couramment de 30° à 90° car l'azimut et l'émergence d'observation varient. Même dans le cas d'une atmosphère relativement claire (opacité de 0,2 par exemple), la réflectance mesurée pourra s'écarter de quelques pourcents de la réflectance réelle. Si l'atmosphère est poussiéreuse (opacité de 1), les variations de réflectance pourront atteindre 5 à 10%.

Ces variations sont susceptibles d'interférer avec les tentatives de quantification des constituants d'un matériau dont on ne dispose que du spectre de réflectance, entraînant des incertitudes de quelques pourcents au moins (e.g. Poulet et al., 2009).

Heureusement, les aérosols, s'ils diminuent la capacité de détection d'un minéral présent en faible quantité, n'impactent pas en général la reconnaissance de ce minéral. Cette étude se base avant tout sur des identifications minérales. Nos interprétations et conclusions ne dépendant pas d'une quantification précise, nous n'avons pas cherché à éliminer l'effet des aérosols sur les observations.

⁵ Pour une explication détaillée du phénomène de diffusion du aux aérosols, assortie d'une modélisation numérique de cet effet sur les observations, le lecteur est renvoyé à l'annexe 2.



Figure 2-9 – Coucher de soleil martien « bleu » derrière le rempart du cratère Gusev observé par Spirit en 2005 (Crédits : JPL/NASA).

2.3.7 Complications dues à l'état de la surface

Nous avons vu que lorsqu'un rayonnement externe issu d'une source dans une direction donnée (e.g., le soleil) interagit avec une surface, une partie est absorbée et une partie est réfléchie.

Le rayonnement réfléchi est caractérisé par la répartition de l'énergie réfléchie en fonction de l'angle d'incidence *i*, de la direction d'émergence (angle d'émergence θ et phase Φ), et de la longueur d'onde λ . Pour discuter de cette répartition, on définit la fonction de distribution de la réflectance bidirectionnelle, ou BRDF, en général notée $\rho(i, \theta, \Phi, \lambda)$ (en sr⁻¹).

Un cas particulier de BRDF est la réflexion spéculaire (comme un miroir), ou la totalité du rayonnement diffus l'est dans un angle d'émergence égal à l'angle d'incidence, et avec un azimut opposé (ou une phase $i + \theta$). Autre cas particulier, la réflexion diffuse lambertienne, où quelque soit la direction d'émergence, la luminance de la surface est la même (voir section 2.3.5.1).

En pratique, la BRDF dépend de la nature de la surface observée, notamment de sa rugosité, comme illustré Figure 2-10. Plus une surface est lisse à l'échelle de la longueur d'onde du rayonnement et plus la réflexion spéculaire domine. C'est par exemple le cas d'une étendue liquide, ou d'un matériau poli. En revanche, un matériau très rugueux aura une réflexion diffuse de type lambertien largement dominante. Dans le détail, on remarque que pour un régolite planétaire, tel que le sol lunaire, la luminance est plus importante pour des angles de phase très proches de 0°. Cet effet, dit d'opposition, peut s'expliquer par l'absence d'ombres projetées par les grains sur les grains sous-jacents, contrairement aux autres angles de phase (e.g. Hapke, 1963).

Les surfaces naturelles, rugueuses, sont globalement lambertiennes mais avec un excès de luminance dans la direction de réflexion spéculaire et un effet d'opposition plus ou moins importants.

Pour calculer la réflectance d'une surface planétaire dans une géométrie quelconque, il est raisonnable de considérer a priori que leur BRDF est lambertienne, tout en sachant que la répartition du rayonnement diffusé peut s'en écarter significativement dans certaines directions, donnant alors une réflectance calculée différente de la réflectance réelle.



Figure 2-10 – Illustration des complications dues à l'état de la surface (rugosité, à gauche) et à la taille des grains constituant le matériel à la surface (à droite). A gauche, une faible rugosité favorise la réflexion spéculaire, alors qu'une forte rugosité favorise une diffusion lambertienne, hypothèse sous-tendant le calcul de la réflectance. A droite, de gros grains limitent le nombre d'interfaces réflexives et offrent un long chemin optique pour l'absorption du rayonnement, alors que de petits grains offrent de nombreuses interfaces réflexives et limitent le chemin optique dans les grains.

La fraction de rayonnement absorbée par la surface dépend principalement de la longueur du chemin optique parcouru par le rayonnement dans les grains du matériel de surface. En général, plus un rayonnement rencontre d'interfaces (limite entre le vide (ou l'atmosphère) et un grain minéral, entre grains minéraux adjacents, inclusion dans un grain...), plus il aura de chance d'être réfléchi. C'est le cas pour un matériel de surface constitué de nombreux petits grains, ou chaque passage d'un grain à un autre entraîne une réflexion, diminuant rapidement le rayonnement pénétrant dans le matériel et donc l'absorption par les grains. En revanche, pour une surface constituée de gros grains, le chemin optique dans le matériel entre interfaces successives étant long, l'absorption en est d'autant plus importante.



Figure 2-11 – Spectres de grains d'hypersthène (orthopyroxène) tamisés à différentes tailles, illustrant l'effet de la taille des grains sur la réflectance du continuum et la profondeur des bandes d'absorption. La profondeur de la bande d'absorption à ~1,85 µm varie de ~20% pour des grains de 7 µm à ~80% pour des grains de 180 µm et 250 µm. (Spectres bibliothèque spectrale USGS)

Ce phénomène est illustré Figure 2-11 par des spectres de grains d'orthopyroxène tamisés à différentes tailles. En dehors des bandes d'absorption (à 1,3 μ m et 2,5 μ m), plus la taille des

grains augmente et moins la réflectance (rayonnement réfléchi diffus) est importante. D'autre part, la profondeur des bandes d'absorption, c'est à dire la chute de réflectance en leur centre par rapport à la réflectance hors des bandes d'absorption, est d'autant plus importante que la taille des grains est importante (~20% d'absorption pour des grains de 7 μ m contre ~80% pour des grains de 180 μ m et 250 μ m).

2.3.8 Complications dues aux mélanges de constituants

Les matériaux naturels observés à la surface des planètes, des roches, sont en général composés de plusieurs constituants différents, des minéraux.

2.3.8.1 Détection des constituants

L'intérêt premier de la spectroscopie de réflectance est de pouvoir caractériser la nature de ces minéraux. La comparaison des spectres de réflectance de surfaces avec des spectres de laboratoire de minéraux candidats permet, par l'examen de la présence ou non de bandes d'absorption spécifiques, de conclure à la présence ou à l'absence d'une abondance minimale de ces minéraux dans les roches observées.

Cette détection ne donne qu'une information qualitative sur les minéraux présents dans les roches de surface observées. Par rapport à l'état actuel des connaissances de la surface de Mars, cette détection qualitative apporte déjà une information nouvelle. Cette information peut alors être confrontée à des scénarios géologiques de formation afin de ne retenir que les plus pertinents par rapport aux minéraux effectivement détectés.

Mélange surfacique

Une approche plus formelle de la détection de plusieurs constituants contribuant à un même spectre est également possible dans une première approximation, qui amène à considérer un mélange surfacique de matériaux, chacun composé d'un unique constituant. Le spectre observé est alors une combinaison linéaire des spectres de chaque constituant, pondérés de l'aire qu'ils recouvrent (Figure 2-12, cas de gauche).

Des modèles inverses de mélanges linéaires permettent ainsi de rechercher, dans une bibliothèque de spectres de constituants possibles, la combinaison linéaire qui génère le spectre le plus proche du spectre mesuré (e.g. le MELSUM de Combe et al., 2008). Les coefficients attribués à chaque constituant dans le modèle sont susceptibles de correspondre à la surface relative couverte par chacun des constituants.

Mélange intime

En réalité, les matériaux naturels sont des mélanges intimes de constituants aux propriétés optiques distinctes. Chaque photon récolté par l'instrument de mesure n'est pas directement diffusé par un constituant donné mais a successivement interagi avec un certain nombre de constituants (Figure 2-12, cas de droite).

Un matériau naturel est constitué d'une multitude de grains de nombreux constituants différents, de tailles et de formes variables, dans lesquels le chemin optique suivi a toutes les chances d'être différent pour chaque photon absorbé ou diffusé par les grains. Les conséquences des effets de la rugosité et de la taille des grains exposés plus haut sont également problématiques. Passer d'un spectre de réflectance aux abondances de ses constituants est donc nécessairement une opération complexe.



Figure 2-12 – Illustration des situations de mélanges spectraux surfaciques (à gauche) et intimes (à droite) de deux constituants. Le spectre mesuré dans le cas d'un mélange surfacique est une combinaison linéaire des spectres individuels de chaque constituant en proportion de la surface qu'ils couvrent dans le champ du pixel. Dans le cas du mélange intime, les rayons ont parcouru des chemins optiques (1-2) dans le constituant A, puis dans le constituant B (2-3 et 3-4) qui dépendent de la géométrie des grains de chaque constituant. Le spectre du mélange intime est une combinaison non-linéaire.

2.3.8.2 Quantification des constituants

L'estimation rigoureuse des proportions de ces constituants nécessite l'ajustement « inverse » des paramètres d'entrée de modèles numériques complets, basés sur les propriétés physiques et optiques des matériaux. Ces modèles se basent sur une double approche : approche statistique des propriétés optiques de la surface en fonction des proportions, tailles de grains et indices de réfraction complexes (donc absorption) des constituants supposés ; et approche analytique du transfert radiatif (e.g., Hapke, 1981 et Shkuratov et al., 1999) dans le matériau de surface, tenant compte des propriétés de diffusion du milieu. Une excellente description en détail de ce type de méthode est proposée par Poulet et al. (2002). Une des conditions fondamentales d'utilisation de ces modèles est une taille de grains supérieure d'au moins un ordre de grandeur à la longueur d'onde (soit > ~10 μ m), sans laquelle les hypothèses de l'optique géométrique sur lesquelles les modèles sont basés ne sont plus valides.

Ces modèles de mélanges non-linéaires donnent des abondances massiques dont l'incertitude est typiquement de 5 à 15 %, tant sur des mélanges de laboratoire contrôlés (Poulet et Erard, 2004) que sur des spectres de réflectance de Mars acquis par OMEGA (Poulet et al., 2009). En revanche les incertitudes sur les tailles de grains sont plus grandes, typiquement d'un facteur 2 (Poulet et Erard, 2004).

Les modèles non-linéaires permettent de calculer des abondances pour des compositions minéralogiques dont l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption k sont connus. Leur détermination est possible en inversant les modèles de mélange à partir du spectre d'une poudre pure d'un minéral dont la taille de grains est connue, différentes tailles permettant de contrôler l'incertitude sur la détermination des paramètres. Cette détermination a été faite pour les minéraux primaires (clino- et ortho-pyroxène, plagioclase, olivine etc.) par Poulet et Erard, (2004), mais la rareté de spectres de matériaux de pureté et tailles de grains contrôlées ne permet pas, sauf pour les pyroxènes, d'assurer leur exactitude. Cela dit, les incertitudes qui en découlent dans les modèles de mélange se diluent dans les incertitudes de la diffusion.

En revanche, le calcul des paramètres optiques de grains de minéraux hydratés est rendu extrêmement délicat par la variabilité de leur taux d'hydratation, particulièrement pour les sulfates. En conséquence, il n'est pas possible de modéliser de façon satisfaisante un matériau contenant une quantité détectable de sulfates hydratés, tel que les ILD de Valles Marineris sur Mars. Pour estimer l'abondance des sulfates hydratés, une contrainte peut être apportée par la

réalisation de mélanges réels de poudres en laboratoire et la comparaison de leurs spectres avec ceux de la surface des affleurements des ILD. Nous utilisons cette stratégie dans le chapitre 5 afin d'estimer la quantité de sulfates présents dans les ILD de Valles Marineris.

2.4 Instruments et jeux de données utilisés

Nous avons utilisé plusieurs jeux de données issues de plusieurs instruments différents, tous embarqués à bord de sondes en orbite martienne. OMEGA et CRISM, présentés d'abord, sont deux imageurs hyperspectraux dont les données renseignent sur la minéralogie de la surface. L'exploitation de ces deux jeux de données constitue le point de départ de nos travaux exposés dans les chapitres 3 à 5. Les autres données également sont présentées. Les méthodes spécifiques aux données hyperspectrales sont décrites dans la section suivante (2.5), sur la base de l'exemple des données CRISM.

2.4.1 OMEGA, spectro-imageur hyperspectral à moyenne résolution spatiale

2.4.1.1 Description de l'instrument

OMEGA, l'Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité (Bibring et al., 2004), est un spectro-imageur visible et proche-infrarouge embarqué sur la sonde européenne *Mars Express* (MEx), en orbite martienne depuis décembre 2003. Couvrant le domaine de longueur d'onde 0,38-5,1 µm avec 352 canaux spectraux larges de 7 à 20 nm, la résolution spatiale de ses images varie de ~300 m à 5 km par pixel en fonction de l'altitude de la sonde. Le rapport signal/bruit (ou « S/N », pour « Signal/Noise ») d'OMEGA est supérieur à 100 sur la totalité du spectre, permettant la détections de bandes d'absorption aussi peu profondes que 1 % environ.

OMEGA est constitué de deux voies optiques co-alignées : la voie VNIR couvrant la gamme spectrale 0,38-1,05 μ m et la voie SWIR, couvrant la gamme 0,93-5,1 μ m. La voie VNIR fonctionne en mode de fauchée (ou « pushbroom ») avec un unique détecteur bidimensionnel, typiquement utilisé dans un mode à 96 canaux spectraux. La voie SWIR fonctionne en mode de balayage (ou « whiskbroom ») avec deux détecteurs en ligne de 128 éléments couvrant les gammes 0,93-2,73 μ m (SWIR-C) et 2,55-5,1 μ m (SWIR-L). Un miroir de balayage permet de générer des images de 16, 32, 64 ou 128 pixels de large selon l'altitude (et donc la vitesse) de la sonde : plus la sonde effectue un survol à basse altitude, plus elle se déplace rapidement et plus la largeur des images doit être réduite pour conserver un temps d'intégration suffisant pour chaque pixel et éviter des espaces non couverts sur la surface survolée.

2.4.1.2 Des conditions d'acquisition variables

L'orbite de MEx est fortement elliptique, permettant des observations selon une géométrie variée, entre faible résolution spatiale et large couverture depuis une haute altitude, et haute résolution spatiale mais couverture étroite au plus près du périapse. La répétition des passages à une même longitude se fait avec un intervalle de quelques jours qui a varié au cours de la mission. L'orbite de MEx évolue au cours du temps : son périapse précesse en sens inverse du mouvement orbital, ce qui permet à tout point de la surface d'être observé depuis différentes altitudes et à différentes heures locales. Conséquence de ce ballet orbital, les observations OMEGA présentent différentes résolutions spatiales, différentes largeurs, et sous différentes conditions d'observation. L'assemblage de ces données est donc délicat lorsqu'on réalise des mosaïques couvrant une plus grande étendue spatiale que les observations individuelles. C'est pourquoi nous avons mis en place des filtres stricts sur les observations, décrits au chapitre 5.

2.4.1.3 Format des données

Les données OMEGA sont classées par numéro d'orbite de MEx et numéro d'observation par orbite. Chaque observation est archivée en 2 fichiers à en-tête inclus : un fichier .QUB contenant les données brutes et un fichier .NAV contenant les informations géométriques de l'observation. Les données OMEGA sont vérifiées puis archivées au fur et à mesure de leur acquisition à l'IAS (Institut d'Astrophysique Spatiale). Le LPGN (Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes) maintient à jour une copie de cette base de données, directement accessible sur les serveurs du laboratoire.

Nous avons utilisé les données OMEGA pour étudier les sulfates à l'échelle régionale dans Valles Marineris. Les méthodes d'analyse que nous avons développées spécifiquement à cette occasion sont décrites dans le chapitre 5, consacré à la minéralogie des dépôts sédimentaires de Valles Marineris.

2.4.2 CRISM, spectro-imageur hyperspectral à haute résolution spatiale

2.4.2.1 Description

CRISM (pour « Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars ») (Murchie et al., 2007) est, comme OMEGA, un spectro-imageur visible et proche infrarouge. CRISM est embarqué sur la sonde américaine *Mars Reconnaissance Orbiter* (MRO), en orbite martienne opérationnelle depuis novembre 2006. CRISM couvre le domaine visible et proche infrarouge entre 362 et 3920 nm avec deux détecteurs bidimensionnels de 640x480 éléments : le détecteur S, pour « short », couvrant la gamme spectrale des « courtes » longueurs d'onde, de 362 à 1053 nm, et le détecteur L, pour « long », couvrant la gamme de 1002 à 3920 nm. Chaque détecteur génère un cube hyperspectral par observation, respectivement désignés « S » ou « L ». Nous avons principalement utilisé les données « L » étant donné que les absorptions vibrationnelles des minéraux hydratés se manifestent essentiellement dans cette gamme de longueur d'onde.

Utilisant des détecteurs bidimensionnels, CRISM fonctionne en fauchée (« pushbroom »), utilisant une dimension spatiale du détecteur pour disperser les spectres en longueur d'onde, et l'autre dimension spatiale pour acquérir une ligne complète d'image à chaque pas de temps d'intégration. Ce pas est adapté au déplacement de la sonde le long de son orbite de façon à construire des images ligne par ligne. Dans chaque cube de données, ce mode d'acquisition a pour conséquence un bruit colonne-dépendant, puisque chaque colonne d'image est construite à partir des mêmes éléments du détecteur. Nous utilisons cette propriété afin de corriger ce bruit (voir 2.5.3.3).

2.4.2.2 Format des données

CRISM a été conçu à l'origine pour opérer selon deux modes : le mode de cartographie multispectrale ou « multispectral survey » et le mode d'observation ciblée ou « targeted ». Dans les deux cas, la largeur des images générées fait ~10 km.

En mode d'observation ciblée, le mouvement de la sonde MRO est en partie compensé par une rotation de l'instrument d'avant en arrière (de $+30^{\circ}$ à -30°), assurée par un cardan mécanique. Cette compensation permet d'augmenter le temps d'intégration pour chaque pixel, assurant un meilleur S/N qu'en son absence. Les observations ciblées sont faites à pleine résolution spectrale (544 canaux spectraux larges de 6,55 nm). Trois types de cubes peuvent être enregistrés : les FRT (« Full Resolution Targeted ») utilisent la pleine résolution spatiale (~18 m/pixel) et couvrent ~10x10 km à la surface ; les HRS (« Half Resolution Short »), utilisées quand le volume de données est limité, couvrent la même surface mais avec une

résolution spatiale dégradée 2 fois (~36 m/pixel) ; et les HRL (« Half Resolution Long »), qui couvrent ~10x20 km, sont utilisées quand la couverture spatiale est préférée à la résolution maximale.



Figure 2-13 – Séquence d'observation CRISM typique en mode cible. (Murchie et al., 2007)

En mode d'observation de cartographie, seul un échantillon de 72 canaux spectraux est enregistré et, spatialement, la visée est maintenue au nadir et les pixels moyennés 10 fois en largeur, générant des images prenant la forme de bandes de 10 km de large et plusieurs centaines de km de long, à ~180 m/pixel, nommées MSP (« MultiSPectral »). Une variante de ce mode apporte une meilleure résolution spatiale, formant des cubes dits MSW (« MultiSpectral Window »), à ~90 m/pixel et couvrant quelques dizaines de km de long.

Pour les observations ciblées, la procédure nominale est de collecter 13 sous-observations, ou « segments » : 5 observations à faible résolution en approchant la cible à angle d'émergence décroissant, un dark, l'observation ciblée elle-même, un nouveau dark, et 5 observations au cours de l'éloignement, à angle d'émergence croissant. Les 10 images d'approche et de départ forment une EPF (« Emission Phase Function ») susceptible d'être utilisée pour corriger l'observation de surface des effets atmosphériques. Les fichiers de chaque segment sont accompagnés d'un fichier géométrique, et les deux ont un fichier label. Enfin, le tout est doublé pour chacun des détecteur S et L de l'instrument, résultant en une centaine de fichiers par observation.

La plupart des absorptions recherchées dans les spectres de réflectance de surface sont couvertes par le détecteur L. De plus, l'EPF n'est utile que pour effectuer une correction complète de la contribution atmosphérique (gaz et aérosols). Seul le segment 07 du détecteur L de chaque observation est indispensable.

Une observation CRISM peut donc être exploitée une fois que sont téléchargés 4 fichiers : le fichier des données hyperspectrales (nommé TRR, pour « Target Reduced Record ») du segment 07 et son fichier label annexe, ainsi que le fichier de données géométriques associé et son fichier label. Les cubes de données, au format .img, sont des fichiers binaires codés en 32 bits. Les labels sont des fichiers texte contenant des informations comme la date et heure d'observation, la longitude solaire, la distance au soleil, le temps d'intégration, la température du détecteur, etc.

Au cours de ce travail nous avons analysé plus d'une centaine de cubes hyperspectraux et plusieurs dizaines de bandes multispectrales. Chaque FRT, HRL ou HRS occupe un espace de ~470, ~235 et ~120 Mo, respectivement, les fichiers géométriques n'occupant que

quelques Mo. Les bandes multispectrales occupent typiquement ~30 Mo. Le stockage et l'analyse de cubes CRISM nécessite donc un espace de stockage certain, puisqu'à chaque étape de traitement d'un cube hyperspectral, un nouveau fichier de même taille est généré et, en général, sauvegardé.

2.4.2.3 *Récupération des données*

Les données CRISM sont publiées tous les six mois, après une période de 6 mois minimum entre l'acquisition des données et leur publication, assurant potentiellement à l'équipe de l'instrument la primeur de leur dépouillement. Les données sont publiées au format PDS (« Planetary Data System »), l'archive des données planétaires de la NASA.

Une interface web, le Mars ODE (« Orbital Data Explorer »)⁶ permet de rechercher les données CRISM (ciblées et multispectrales), ainsi que celles de toutes les missions martiennes, dans la base de données PDS selon des critères variés (géographiques, temporels, identifiant d'observation, type, etc.). Ce site propose également, au format des SIG ArcGIS ou Google Earth, les « empreintes » sur Mars de nombreux types d'observations (notamment OMEGA, CRISM et HRSC). Après revue du résultat de recherche et sélection des observations voulues, les fichiers sont mis à disposition de l'utilisateur en téléchargement.

Les données CRISM ciblées sont également disponibles sur le site de l'instrument CRISM⁷. Une carte permet de les repérer une à une et une fonction de recherche permet de retrouver une observation à partir de son numéro d'identification et renvoie vers une page descriptive complète avec les liens des fichiers à télécharger.

Le traitement initial des données CRISM est fait avec un ensemble de routines distribuées par l'équipe de l'instrument, le *CAT (CRISM Analysis Tools)*. La procédure de traitement des données CRISM et les améliorations que nous y avons apportées font l'objet de la section 2.5.3.

2.4.3 HRSC

2.4.3.1 Traitement des données

Nous avons utilisé les données de la camera HRSC (High Resolution Stereo Camera), embarquée sur Mars Express (*Neukum et al.*, 2004), essentiellement pour les modèles numériques de terrain (MNT), aussi couramment nommés DTM ou DEM (pour Digital Terrain/Elevation Models). Les MNT HRSC ont une résolution spatiale de 75, 150 ou 200 m/pixel et une précision verticale de 11-16 m (Neukum et al., 2009). Les fichiers de base de données des empreintes des observations HRSC sont disponibles sur le Mars ODE. Leur intégration dans un SIG permet le repérage des observations d'intérêt et, via les liens inclus dans la base de données, leur téléchargement.

Les fichiers HRSC géoréférencés sont projetés en projection sinusoïdale centrée sur chaque observation. Ils doivent donc soit être convertis dans une même projection, soit être intégrés à un SIG auquel l'information de projection est fournie. Nous avons extrait l'information de géoréférencement des MNT HRSC bruts grâce au logiciel HRSC2GIS de J. Oosthoek, qui génère les fichiers en-tête et de description de projection cartographique à partir de l'en-tête du fichier MNT HRSC. Les données d'altitude des fichiers MNT, codés en entiers 16 bit positifs, ont ensuite été converties en entiers 16 bits signés à partir d'outils disponibles dans le pack « USGS Image Tools », add-on au logiciel ArcGIS.

⁶ http://ode.rsl.wustl.edu/mars

⁷ http://crism-map.jhuapl.edu

Les MNT HRSC nous ont permis de générer des cartes topographiques en courbes de niveau. Pour des zones couvertes par plusieurs observations HRSC, nous avons préalablement reprojeté et assemblé les MNT en en unique fichier.

2.4.3.2 Calcul de direction et pendage des strates

Les MNT HRSC nous ont permis de déterminer l'orientation et le pendage d'unités géologiques au niveau de certains affleurements. Un certain nombre de points sont sélectionnés à l'intersection entre une unité et la surface topographique. Les coordonnées x,y,z de ces points sont utilisées en entrée de la routine ArcGIS « *trend* ». Cette routine retourne alors pour chaque ensemble de points les 3 paramètres de l'équation cartésienne du plan, que l'on notera P, qui réalise le meilleur ajustement à cet ensemble de points, ainsi que l'erreur résiduelle entre les points et ce plan, sous forme de rms (root-mean-square). Les plans de rms < 15 m, la précision verticale des MNT, ont été considérés comme acceptables et retenus. L'orientation et le pendage des unités ont alors été déterminés à partir des coefficients du plan P sur x et y, notés a et b ci-dessous.

Soit l'équation cartésienne du plan *P* :

$$z = a.x + b.y + c$$

Alors un vecteur normal **n** à ce plan *P* a pour coordonnées (a, b, -1). Le vecteur directeur définissant l'azimut *A* du plan est le vecteur horizontal dans ce plan (ligne de niveau). Notons-le **s** : c'est le produit vectoriel : **n** x **u**_z = **s**(b, -a, 0). Dans un repère orthonormé direct, on obtient alors l'azimut *A* du plan, en degrés « Est » par rapport au nord par l'expression :

$$A = (\tan^{-1}(-a/b) - \pi/2) . (180/\pi)$$

Le vecteur directeur **d** de la ligne de plus grande pente du plan *P* est alors le produit vectoriel : $\mathbf{n} \times \mathbf{s} = \mathbf{d}(-a, -b, -(a^2 + b^2))$. Le pendage δ est alors la pente faite par **d** par rapport à l'horizontale, tel que :

$$\tan(\delta) = \frac{-(a^2 + b^2)}{\sqrt{(-a)^2 + (-b)^2}}$$

Le pendage δ , en degrés, vaut donc :

$$\delta = \tan^{-1} \left(-\sqrt{a^2 + b^2} \right) \cdot \frac{180}{\pi}$$

Ces calculs d'azimut et de pendage ont été appliqués pour les unités cartographiées au chapitre 3.

2.4.4 CTX

La caméra CTX, pour ConTeXt imager, embarquée sur MRO, permet d'acquérir des images monochromatiques dans le visible d'environ ~30 km de largeur et à ~5 m/pixel (Malin et al., 2007). Cet instrument a été sélectionné sur MRO pour fournir le contexte géomorphologique aux observations HiRISE et CRISM. Nous avons utilisé les images CTX pour construire une mosaïque visible s'étendant sur Noctis Labyrinthus pouvant servir de fond de carte à large échelle d'une part, et qui fournit une bonne information morphologique à échelle rapprochée d'autre part.

Les données CTX ont été sélectionnées et téléchargées sur le Mars ODE puis traitées avec le logiciel Isis 3 de l'USGS (United States Geological Survey)⁸, sur la station de calcul « planetcenter2 » du LPGN. Isis est un logiciel de traitement d'images et de données hyperspectrales développé pour le traitement des données des missions spatiales de la NASA.

Le traitement des observations CTX étant fastidieux et nécessitant l'intervention fréquente de l'utilisateur, nous avons programmé un script permettant de l'automatiser, réalisant successivement les diverses opérations de calibration radiométrique et de projection cartographique. L'export dans un format d'image BIL 8 bits, lisible par le logiciel de SIG ArcGIS, est aussi incorporé dans ce script et utilise le logiciel de conversion d'image GDAL, qui conserve le géoréférencement. Les images BIL ont ensuite été assemblées dans un SIG et leur contraste adapté manuellement pour ajuster le rendu visuel différent d'une observation à l'autre.

2.4.5 HiRISE

HiRISE (High Resolution Imaging Science Experiment) (McEwen et al., 2007) acquiert des images monochromatiques de ~6x12 km avec une résolution maximale de ~25 cm/pixel (éventuellement dégradée à 0,5m ou 1m), avec une image centrale de ~1x12 km dans 3 canaux VIS/NIR, permettant de former des images en fausses couleurs. Les plus petits objets résolus font donc environ 1m de large. HiRISE génère des images de longueur et résolution variable en fonction de la couverture recherchée et du volume de données disponible lors de l'acquisition. Une image projetée typique à 0.25 m/pixel, de 6x12 km forme un fichier JP2 de ~1 Go pour 60 000 x 30 000 pixels.

Après téléchargement sur le Mars ODE, les images HiRISE ont été intégrées à un SIG sous ArcGIS par l'intermédiaire du script *arcmap9_fixjp2* disponible sur le forum en ligne de support du logiciel Isis⁹. Ce script extrait les informations de projection de l'en-tête des images HiRISE pour les rendre lisibles par ArcGIS. Aucun traitement spécifique autre que le réglage des contrastes n'est nécessaire et les images HiRISE sont directement interprétables pour la morphologie.

2.5 Méthodes d'analyse des données hyperspectrales

Dans cette section, nous présentons notre démarche d'analyse des données hyperspectrales CRISM. Cette démarche vise à mettre en évidence le signal recherché : les absorptions dus aux minéraux dans les spectres de réflectance. Nous présentons donc ici ces absorptions, les méthodes éprouvées de détection et leur adaptation aux données CRISM, ainsi que les améliorations de traitement que nous avons développées.

2.5.1 Présentation des spectres de minéraux

Comme présenté en début de chapitre, de nombreux minéraux présentent des absorptions caractéristiques dans la gamme de longueur d'onde du proche infrarouge couverte par OMEGA et CRISM. Cette section a pour objectif de familiariser rapidement le lecteur avec les spectres des minéraux primaires les plus spectralement actifs (olivines et pyroxènes), et surtout d'un certain nombre de minéraux d'altération aqueuse (argiles et sulfates).

⁸ http://isis.astrogeology.usgs.gov

⁹ http://isis.astrogeology.usgs.gov/IsisSupport/

2.5.1.1 Les mafiques primaires

Les minéraux mafiques pyroxène et olivine ont des bandes d'absorption larges dues aux transitions électroniques du fer dans le champ cristallin de ces minéraux (e.g. Burns, 1993). Les pyroxènes montrent deux bandes d'absorption centrées à ~1 et ~2 µm, qui se décalent des courtes vers les longues longueurs d'onde du LCP (Low Calcium Pyroxene) (~0.9 et ~1.8 µm) au HCP (High Calcium Pyroxene) (~1.05 and ~2.3 µm). L'olivine présente une bande d'absorption très large en dessous de ~1.6 µm, centrée vers 1 µm, et dont la forme varie avec la teneur en Fe et la taille des grains (Figure 2-14A). En raison de la forme particulière de cette absorption, la détection d'olivine par un critère spectral simple est perturbée par des pentes spectrales marquées, comme celles produites sur des régions plongées dans l'ombre. La superposition des bandes de l'olivine et du pyroxène à ~1 µm peut aussi générer de fausses détections d'olivine lorsque de fortes absorptions dues au pyroxène sont présentes.

2.5.1.2 Les minéraux d'altération : généralités sur les spectres infrarouge

Les absorptions caractéristiques des minéraux d'altération sont principalement dues aux combinaisons et résonances des modes de vibration des molécules et anions contenant un atome d'oxygène (l'eau – H_2O , ainsi que OH⁻, $SO_4^{2^-}$, $CO_3^{2^-}$), notamment en coordination avec des cations (Fe, Mg, Al, Si) (e.g., *Clark et al.*, 1990).

Les absorptions recherchées sont d'abord celles dues aux groupes OH et/ou à H₂O dans les minéraux : la bande à ~1.4 μ m (résonance de l'étirement métal-OH et O-H dans l'eau) ; la bande à ~1.9 μ m (combinaison étirement + flexion dans H₂O (*Cariati et al.*, 1981)) ; et les bandes dues aux combinaisons de l'étirement O-H et de la flexion métal-OH à ~2.2 μ m (Al-OH et Si-OH), ~2.29 μ m (Fe-OH), ~2.32 μ m (Mg-OH), et aux longueurs d'onde intermédiaires (e.g., *Clark et al.*, 1990 ; *Bishop et al.*, 2008).

Ces dernières bandes sont particulièrement diagnostiques des phyllosilicates (Figure 2-14B). Leurs profondeurs relatives reflètent (1) la quantité d'eau interfeuillets ou adsorbée à la surface des grains avec des absorptions à ~1.4 et ~1.9 μ m plus profondes pour une quantité d'eau plus importante, et (2) la nature du/des cation(s) en coordination octaédrique, liée à la position exacte de la bande métal-OH, comme par exemple dans les smectites : à 2.20 μ m dans la montmorillonite (Al-smectite), à 2.29 μ m dans la nontronite (Fe-smectite), ou à 2.32 μ m dans la saponite (Mg-smectite).

Nous recherchons également les absorptions dues aux groupes OH et SO dans les sulfates aux longueurs d'onde suivantes : 1.7-1.8 μ m, 1.9-2.0 μ m, ~2.1 μ m, 2.2-2.3 μ m et 2.4-2.5 μ m (e.g., *Cloutis et al.*, 2006). La Figure 2-14, C et D, illustre quelques-unes de ces bandes d'absorption des sulfates de Ca/Mg et Fe/Al, respectivement.



Figure 2-14 – Spectres infrarouge de bibliothèque (USGS Spectral Library et RELAB) de minéraux mafiques (A), de phyllosilicates (B), Ca/Mg-sulfates (C) et Fe/Al-sulfates (D). Les lignes verticales pointent certaines absorptions caractéristiques pour chacune des familles minérales présentées. A : 1.25 μ m et 1.37 μ m pour les olivines ; 1.82 μ m et 2.32 μ m pour les pyroxènes. B : 1.40 μ m (OH), 1.91 μ m (H₂O), 2.20 μ m (Al- et Si-OH) et 2.30 μ m (entre Fe- et Mg-OH). C : 1.44 μ m et 1.94 μ m (H₂O des sulfates polyhydratés), 1.75 μ m (OH + H₂O du gypse), 2.12 μ m (H₂O des sulfates monohydratés) et 2.4 μ m (S-O et/ou H₂O des sulfates). D : 1.47 μ m (OH), 1.75 μ m (OH + Al-OH de l'alunite), 1.85 μ m (OH de la jarosite), 1.93 μ m (H₂O), 2.17 μ m (Al-OH de l'alunite), 2.27 μ m (Fe-OH de la jarosite) et 2.4 μ m (S-O).

2.5.2 Méthodes de détection éprouvées

2.5.2.1 Critères spectraux simples

La façon la plus répandue de détecter les absorptions de rayonnement dues aux minéraux est celle des méthodes dites de critères spectraux. Ces méthodes sont basées sur des opérations mathématiques simples permettant de chiffrer la géométrie des spectres de réflectance au niveau de certains canaux spectraux précis.

A l'origine utilisés pour des instruments multispectraux, avec un faible nombre de canaux (ou bandes) de mesure, les plus simples des critères consistent en un rapport des réflectances mesurées par deux canaux, avec l'un mesurant la réflectance à une longueur d'onde de rayonnement susceptible d'être absorbé (R_{abs}) et l'autre la réflectance à une longueur d'onde ne subissant pas d'absorption, c'est à dire appartenant au continuum du spectre (R_{cont}). On a alors un rapport de canaux (R_{abs} / R_{cont}) d'autant plus petit que l'absorption est importante. Ce rapport de canaux est généralement traduit en profondeur de bande d'absorption (ou *band depth* : BD), correspondant à la diminution relative de réflectance entre l'absorption et le continuum :



Figure 2-15 – Définition d'un critère spectral simple de profondeur de bande d'absorption (« BD » pour Band Depth). Ici exemple d'un critère de détection de la bande d'hydratation à ~1.9 µm, illustré sur un spectre de nontronite (Fe-smectite). R_s et R_L sont les points d'ancrage du calcul de R_c, réflectance du continuum à la longueur d'onde de la bande d'absorption, où R_B est la réflectance mesurée.

Une amélioration courante de ce critère « BD » consiste à utiliser pour R_{cont} non la réflectance mesurée par un canal hors absorption, susceptible d'être perturbée par la pente du continuum, mais l'interpolation linéaire de la réflectance du continuum à la longueur d'onde exacte de l'absorption, calculée à partir de deux réflectances hors absorption, à deux longueurs d'onde encadrant celle de l'absorption, soit une réflectance à plus courte longueur d'onde R_s (pour *Short*, « court ») et une à plus grande longueur d'onde R_L (pour *Long*). Sur l'exemple de la Figure 2-15, la réflectance interpolée du continuum est R_c , la réflectance mesurée à une longueur d'onde affectée par la bande d'absorption est R_B , et la profondeur de bande calculée BD.

Les critères spectraux disponibles dans les routines de traitement CRISM sont pour la plupart des profondeurs de bande d'absorption calculées de la façon présentée ci-dessus. Les valeurs numériques de ces critères spectraux sont alors traduites en images composites RGB (pour *Red-Green-Blue*, Rouge-Vert-Bleu) en attribuant à trois critères spectraux chacun des canaux de ces trois couleurs.



Figure 2-16 – Illustration de la cartographie de critères spectraux sur une image composite RGB. Les canaux R, G, B, affichent respectivement les valeurs des critères mesurant la profondeur des bandes d'absorption à 2.2 μ m (BD2205m), 2.29 μ m (BD2285m) et 1.92 μ m (BD1922m). Les pixels où les spectres présentent une seule de ces bandes d'absorption sont donc respectivement rouges, verts ou bleus (zones pointées « R », « G » et « B » en A ; spectres correspondants en B). Les pixels où les spectres présentent deux de ces bandes d'absorption ont la couleur issue de l'addition des couleurs des deux canaux correspondants : les pixels où les spectres présentent les bandes à 1.92 μ m (B) et 2.29 μ m (G) sont ainsi de couleur Cyan (C) ; ceux où les bandes à 1.92 μ m (B) et 2.29 μ m (G) sont ainsi de Magenta (M) ; ceux où les bandes à 2.2 μ m (R) et 2.29 μ m (G) sont positives apparaissent Jaune (Y).

L'intensité lumineuse de chaque canal de couleur correspond alors à la valeur du critère, selon une échelle linéaire. Nous choisissons le minimum et le maximum de cette échelle de façon à représenter au mieux les données en carte et/ou à pouvoir comparer les critères issus de différentes observations. Un pixel de l'image composite RGB aura une teinte différente selon la positivité ou des critères affecté à chaque couleur (R,G,B), comme illustré sur la Figure 2-16. L'image composite permet ainsi, par un choix judicieux des critères affichés, de cartographier la diversité minéralogique présente sur l'étendue d'une observation.

Les critères spectraux simples, comme les bandes d'absorption, sont particulièrement efficaces pour détecter des bandes d'absorption étroites concernant peu de canaux spectraux. Ils sont en revanche peu résilients au bruit aléatoire sur les canaux spectraux utilisés pour les calculer. Nous avons donc développé des solutions pour améliorer la cartographie des

détections minérales par les critères spectraux à partir des données OMEGA et CRISM, solutions exposées respectivement sections 5.2.3 et 2.5.3.4.

L'identification de bandes d'absorption par calcul d'un critère spectral ne permet en général pas la distinction de minéraux de manière univoque (comme par exemple, la bande à $1.9 \mu m$, commune à la majorité des minéraux hydratés), mais la combinaison de plusieurs critères permet de restreindre les possibilités. L'identification finale reste toujours faite par la vérification des spectres complets. Une fois la variabilité des spectres vérifiée sur une observation donnée, il est souvent possible de choisir 3 critères spectraux permettant de cartographier l'essentiel de cette variabilité sur une unique image composite RGB, ou le cas échéant sur 2 ou 3 composites (par exemple sur l'observation 96EE analysée au chapitre 3).

2.5.2.2 Modèle Gaussien Modifié

Le calcul de critères spectraux est bien adapté à la détection des bandes d'absorption étroites des minéraux hydratés. En revanche, la détection des larges bandes des pyroxènes est délicate car la position en longueur d'onde des points d'ancrage du continuum et du centre des absorptions n'est pas constante et varie avec la composition (voir section 2.5.1.1 et Figure 2-14A). Une autre façon de détecter la présence de pyroxènes est de modéliser un spectre de pyroxènes et de l'ajuster de manière itérative aux données. Cette approche a l'avantage de s'appuyer sur l'information portée par des dizaines, voire centaines, de canaux spectraux, mais l'inconvénient de nécessiter un temps de calcul important.

Le modèle utilisé pour les pyroxènes est le MGM (*Modified Gaussian Model* ou Modèle Gaussien Modifié) (Sunshine et al., 1990), qui modélise chacune des absorptions dues aux transitions électroniques du Fe^{2+} par une distribution gaussienne de probabilité d'absorption dont la variable aléatoire est la longueur d'onde.

Les bandes des pyroxènes, de l'olivine et des oxydes de fer se superposent ~1 μ m. De plus, les données CRISM issues du détecteur L ne commencent qu'à 1.0 μ m et ne couvrent pas la totalité des bandes des pyroxènes à ~1 μ m. De fait, la routine d'ajustement du MGM adaptée à CRISM n'ajuste que deux bandes d'absorption, à 1.9 μ m et 2.3 μ m, de largeur fixe, modélisant respectivement le LCP et le HCP (une troisième bande à 1 μ m, non pertinente pour la minéralogie, ne fait que permettre la convergence de l'ajustement).

La forme du continuum est modélisée par une courbe à la fois directement et inversement proportionnelle en longueur d'onde. Le continuum et l'intensité de chacune de ces bandes d'absorption sont ajustés simultanément de façon à minimiser l'écart entre le spectre modélisé et le spectre observé. Un résultat est produit s'il y a convergence de l'ajustement sous une RMS de 10⁻⁵ en 10 itérations (paramètres et critères établis suite au travail que nous avons mené à Brown University en 2007).

Le MGM fournit alors la profondeur des bandes d'absorption du LCP à $1.9 \mu m$, et du HCP à $2.3 \mu m$, profondeurs pouvant être cartographiées sur une image composite RGB comme des critères spectraux.

Nous avons appliqué le MGM aux observations multispectrales CRISM couvrant la région de Noctis Labyrinthus afin d'y cartographier les pyroxènes, ainsi que ponctuellement sur certaines observations ciblées de cette même région (résultats présentés au chapitre 4).

2.5.2.3 Vérification manuelle des détections

Les valeurs seuil basses et hautes de chaque critère spectral représenté sur les cartes composites RGB doivent être ajustées manuellement image par image en comparant les

valeurs de critère avec les spectres afin de ne cartographier que des détections réelles. En effet, divers paramètres peuvent perturber les valeurs absolues des critères, notamment entre deux observations différentes, et parfois au sein d'une même observation (bruit instrumental, aérosols). Pour sélectionner les seuils des critères, nous nous sommes particulièrement assurés de la cohérence spatiale des valeurs positives d'un critère spectral avant de valider la détection d'une ou de plusieurs bande(s) d'absorption, ainsi que de la concordance de ces détections avec des affleurements morphologiquement singuliers ou des unités géologiques distinctes.

Des artefacts résiduels sont malgré tout fréquents après cette étape de seuillage et sont alors dus au bruit aléatoire dans les données. Une partie de ce bruit est identifiable comme tel, notamment le bruit colonne-dépendant des données CRISM qui forme en carte des « rayures » caractéristiques alignées ~Nord/Sud (la direction du déplacement de la sonde – voir Figure 2-3).

En général, il est donc nécessaire de vérifier manuellement les détections cartographiées par des critères spectraux ou l'ajustement du MGM. Les détections sur lesquelles nous appuyons notre argumentation dans les chapitres suivants ont systématiquement été vérifiées manuellement en affichant les spectres complets.

2.5.3 Méthodes développées pour les données CRISM

2.5.3.1 Traitements de routine des données CRISM

L'équipe de l'instrument CRISM fournit un utilitaire de traitement des données, le CAT (« CRISM Analysis Tool »), qui s'intègre à l'interface du logiciel ENVI.

La première étape du traitement des données CRISM consiste donc à diviser l'**I/F** par cos *i*.

Correction atmosphérique

Pour la correction atmosphérique des spectres CRISM plusieurs transmissions atmosphériques de référence, ou « scans » sont utilisées (Tableau 2-1), afin de s'adapter au plus près aux différentes températures d'opération des détecteurs rencontrées au cours de la mission, température qui influe sur les longueurs d'onde exactes échantillonnées par chaque élément du détecteur, et donc sur la profondeur et la position des très fines bandes d'absorption du CO_2 telles que vues par l'instrument.

Nous avons appliqué la correction atmosphérique dite « McGuire », utilisant les longueurs d'onde 2.007 μ m dans une bande de CO₂ et 1.980 μ m sur l'épaulement courte longueur d'onde de cette bande. Cette correction a été montrée comme la plus résiliente aux absorptions dues aux minéraux vers 2 μ m (McGuire et al., 2009).

| Scan | WL shift (nm) | Ice |
|------|---------------|-----|
| 6822 | 1.1 | no |
| 61C4 | 0.9 | no |
| 8608 | 0.7 | no |
| 94B5 | 0.3 | yes |
| 9E04 | 0.2 | yes |
| A3F6 | 0.0 | yes |
| A93E | 0.0 | no |

Tableau 2-1 – Tableau des transmissions atmosphériques disponibles pour corriger les spectres CRISM en fonction du décalage spectral induit par les variations de température.

Dans la mesure du possible nous avons appliqué une correction atmosphérique utilisant des scans non contaminés par les nuages de glace (6822 et A93E essentiellement).

La gamme de longueur d'onde entre ~1.95 et 2.05 μ m doit malgré tout être interprétée avec précaution car elle est susceptible d'être affectée par des artefacts résiduels liés à l'absorption atmosphérique et au processus de correction employé.

D'autre part, dans les spectres CRISM calibrés et corrigés, il arrive d'observer des bandes ou pics apparents vers ~1.65 μ m. Il s'agit d'artefacts formés à la limite entre deux filtres sur les ordres de dispersion, une limitation inhérente à la conception du spectromètre (*Murchie et al.*, 2009). Nous avons donc en général masqué cette région spectrale sur les spectres CRISM présentés.

Enfin, un bruit aléatoire affecte également les spectres CRISM sous la forme de pics aigus positifs ou négatifs (un ou deux canaux spectraux consécutifs) : lorsque de tels pics, interprétés comme du bruit, sont visibles sur les spectres présentés, nous les avons partiellement masqués.

2.5.3.2 Cartographie des détections

Critères spectraux du CAT : « summary products »

Le CAT fournit un ensemble de critères spectraux utilisables à la fois sur les observations multispectrales et hyperspectrales (Pelkey et al., 2007). Un nombre restreint de critères spectraux a été optimisé pour les observations hyperspectrales, profitant du nombre élevé de canaux pour limiter l'effet du bruit sur le calcul des critères. Nous n'avons pas utilisé ces critères fournis en raison de leur faible résilience au bruit aléatoire, à la forme générale des spectres, et de par leur trop faible spécificité. S'ils sont appropriés pour une première détection d'absorptions assez fortes, ils ne permettent pas la détection de bandes d'absorption faibles et/ou ne sont pas assez spécifiques pour différencier et cartographier la diversité des minéraux détectés par une analyse manuelle. Nous avons donc développé de nouveaux critères, présentés section 2.5.3.4.

Projection cartographique et recalage

La dernière étape du traitement des données CRISM consiste en une projection des cartes de critères spectraux afin de les exporter vers un SIG pour pouvoir les superposer aux images haute résolution CTX et HiRISE. La projection cartographique des données CRISM est une étape relativement complexe. En effet, en raison des angles d'observation variables lors de l'acquisition d'une image ciblée (de 30° vers l'avant à 30° vers l'arrière par rapport au NADIR), la topographie de la zone imagée va modifier la position réelle de chaque pixel par rapport à la même observation réalisée sur une surface horizontale. Le CAT prend en compte la topographie MOLA, dont la précision horizontale n'atteint en général que ~1 km, ce qui représente ~50 pixels CRISM pour une observation FRT.

Or, les variations de topographie sont souvent assez importantes à l'échelle infrakilométrique, entraînant des disparités entre la position projetée des pixels CRISM et leur position réelle. Les images CTX et HiRISE, acquises au NADIR ne connaissent pas cette distorsion géométrique. Les critères spectraux CRISM et l'imagerie haute résolution HiRISE et CTX ne sont donc pas directement superposables, interdisant une interprétation couplée directe de ces données. Nous avons donc systématiquement recalé à la main les cartes de critères spectraux CRISM par rapport aux images HiRISE ou CTX, utilisées comme référence. On notera ici que les images HiRISE et CTX peuvent souffrir d'un simple décalage l'une par rapport à l'autre, qui doit également être retiré par au moins un point de calage.

2.5.3.3 Amélioration du traitement : ratio médian en colonne

Les données CRISM présentent un bruit systématique en colonne (2.4.2.1). Relativement faible dans les observations acquises au début de la mission, ce bruit devient plus important dans les observations récentes en raison des relèvements de la température de consigne du détecteur L décidés afin de conserver les cryostats. Ce bruit est illustré sur la Figure 2-17A par une carte du critère spectral BD2200 directement appliqué à un cube CRISM (9180) traité par le CAT : les « rayures » verticales sont dues au bruit colonne-dépendant.

Nous avons développé une routine qui permet de diviser systématiquement le spectre de chaque pixel d'une observation CRISM par la médiane de spectres issus de la même colonne sur un nombre défini de lignes contiguës. Pour calculer un spectre médian par colonne, nous utilisons par défaut la moitié centrale des lignes d'une observation, c'est à dire les lignes acquises aux angles d'émergence les plus faibles. Notre routine permet également de calculer la médiane sur une sélection de lignes précises, typiquement des lignes où les spectres ne présentent pas d'absorptions.

Cette procédure de division en colonne par un spectre médian permet de retirer le bruit systématique colonne-dépendant d'une part, et les absorptions systématiquement présentes sur toute une observation d'autre part, en général dues à l'atmosphère (notamment des résidus d'absorption du CO_2 atmosphérique à ~2 µm) (voir les spectres « CAT », Figure 2-17D).

La qualité des spectres s'en trouve ainsi grandement améliorée (comparer les spectres « CAT » et « medianratio », Figure 2-17D), permettant de confirmer les détections éventuellement réalisées avant l'application de la procédure de division, et surtout de caractériser précisément les minéraux à partir de spectres propres. Sur l'exemple de la Figure 2-17D, les spectres bruts « CAT » 1, 2 et 3 sont ainsi difficiles à distinguer alors que les spectres divisés par la médiane « medianratio » 1, 2 et 3 permettent d'identifier respectivement de la silice hydratée, de l'alunite et de la jarosite.

Enfin, la procédure de division en colonne améliore la qualité des cartes de critères spectraux utilisés pour détecter les minéraux d'altération, retirant notamment les « rayures » verticales fréquemment présentes sur les cartes tirées des données brutes (comparer les cartes « CAT » et « Median ratio », Figure 2-17A et B).

La division en colonne par un spectre médian est particulière effective sur des observations CRISM où les pixels montrant des minéraux spectralement actifs sont rares. En effet dans ce cas, le spectre médian est effectivement neutre et la division atténue alors le bruit et révèle les signatures spectrales des pixels couvrant des minéraux spectralement actifs.

En revanche cette procédure échoue à corriger correctement les observations dont la majorité des pixels présente des spectres avec des absorptions spécifiques. Dans ces cas, les spectres médians montrent des absorptions et la division par ces spectres médians entraîne l'apparition de bandes inversées dans les spectres ratios, ou l'effacement, le cas échéant, des bandes d'absorption similaires à celles présentes dans les spectres médians. Nous avons donc veillé à utiliser cette correction avec parcimonie, préférant les données brutes sur les observations trop riches en affleurements spectralement actifs.



Figure 2-17 – Effets des améliorations du traitement des cubes CRISM sur les cartes de critères (A, B, C) et sur les spectres (D). Cube FRT 9180. A : carte du critère spectral BD2200 du CAT calculé après traitement standard. B : carte du même critère spectral qu'en A calculé après division systématique en colonne par un spectre médian. C : carte du nouveau critère spectral Si-OH index calculé sur données divisées. D : Spectres issus des pixels pointés par les flèches numérotées en A, B et C : spectres bruts (« CAT », rouge sombre), divisés (« Median ratio », rouge), spectre médian utilisé (« Median », bleu) et spectres de référence (en noir et gris, bibliothèque spectrale USGS).

2.5.3.4 Nouveaux critères spectraux

Les critères spectraux fournis avec le CAT ont été conçus pour être utilisés sur les observations multispectrales (Pelkey et al., 2007). Ils n'utilisent donc pour la plupart que trois canaux pour définir des profondeurs de bande d'absorption (2 d'ancrage et 1 au centre de la bande) et sont donc sensibles, le cas échéant, au bruit affectant ces canaux.

Amélioration du signal/bruit

La susceptibilité au bruit des critères spectraux peut être réduite par l'utilisation de moyennes ou médianes de canaux spectraux sur les points d'ancrage du continuum ou dans les bandes d'absorption, et ils peuvent également être utilisés dans des opérations simples (additions, conditions sur plusieurs critères). Profitant du nombre de canaux disponibles dans les données hyperspectrales, nous avons redéfini un ensemble de critères spectraux permettant la détection de différentes bandes d'absorptions et combinaisons de bandes d'absorptions caractéristiques des minéraux d'intérêt dans les spectres de la surface martienne (Tableau 2-2). Tous les canaux mentionnés dans le Tableau 2-2 sont des médianes de 3, 5 ou 7 canaux spectraux consécutifs centrés sur le canal mentionné. L'utilisation de la médiane permet, le cas échéant, d'éliminer les valeurs bruitées (au contraire d'une valeur moyenne qui peut être perturbée par une valeur extrême).

Détection de la forme des absorptions

Nous avons adapté le principe de détection géométrique des bandes d'absorption afin de mieux prendre en compte, dans certains cas, la forme du continuum des spectres (spectre sans absorption). Par exemple, le continuum du critère « BD1060p » n'est pas interpolé de façon linéaire, mais par un ajustement polynomial de second ordre. Pour le critère « Olivine index », nous avons ajouté une condition permettant de vérifier la concavité vers le haut de la bande d'absorption de l'olivine entre 1.1 et 1.5 μ m. Pour certains critères, une condition vérifie l'asymétrie de la bande d'absorption détectée : les critères « BD2205 » détectent ainsi une même absorption à 2.205 μ m, mais « BD2205L » ne sera positif que si l'absorption est plus importante à gauche de 2.205 μ m (plus courte longueur d'onde) qu'à droite (cas de la kaolinite ou de l'alunite) ; et inversement pour « BD2205R » (cas de la silice hydratée ou de la jarosite). Le « Doublet index » détecte spécifiquement une double absorption à 2.205 + 2.272 μ m.

Critères visant les très faibles absorptions

Nous avons spécifiquement défini deux critères afin de détecter et cartographier, même à la limite du bruit, les minéraux hydratés présentant des bandes de type Si-OH/Al-OH à 2.2 μ m d'une part et de type Fe/Mg-OH à 2.3 μ m. Nous avons utilisé le fait que ces minéraux présentent les absorptions de l'eau à 1.4 et 1.9 μ m. Les critères « Si-OH index » et « Fe/Mg-Phyllo index » vérifient donc la présence d'une de ces deux bandes en plus d'une absorption à 2.2 ou 2.3 μ m, puis additionnent les profondeurs de toutes les bandes d'absorption détectées. Le nom de ces critères reflète la classe minérale la plus probable d'être détectée, silice hydratée pour le Si-OH index et phyllosilicate Fe/Mg pour le Fe/Mg-Phyllo index.

L'efficacité de ces critères est illustrée par la comparaison des cartes de critères BD2200 (fourni dans le CAT) et Si-OH index en Figure 2-16B et C, respectivement. La carte du critère Si-OH index est d'une part plus nette (contrairement à l'effet pointilliste de la carte BD2200) et, d'autre part, met en évidence des affleurements indétectables sur la carte du critère BD2200, tel que l'affleurement fléché « 3 » en Figure 2-16C. Le spectre de cet affleurement montre effectivement la présence de jarosite, minéral qui présente une bande d'absorption à 2.2 μ m (Figure 2-16D, en bas).

Nous avons systématiquement appliqué cet ensemble de critères spectraux aux données CRISM utilisées pour déterminer la minéralogie de Noctis Labyrinthus. Selon les détections faites, nous avons ensuite sélectionné les critères les plus pertinents pour cartographier la minéralogie des terrains. Dans les cas de détections très faibles, les critères utilisant des sommes de bandes d'absorptions ont été favorisés. Pour les détections d'absorptions plus intenses, nous avons retenu des critères moins sensibles mais plus discriminants.

| Name | Band center (nm) | Continuum anchors (nm) | Additional criteria | | Minerals detected (non exhaustive) | |
|-------------------------|--|---|--|---------------------------|---|--|
| BD1047 | 1047 | 1342 - 2126 | | | Fe bearing silicates, sulfates and oxides | |
| BD1060p | 1060 | 1342, 1829, 2602 | continuum fit by a 2nd order poly | nomial curve | Fe bearing silicates, sulfates and oxides | |
| BD1380-1440 | 1382, 1402, 1421, 1441 | 1329 - 1533 | Sum of the 4 bands | | All minerals with OH groups | |
| BD1922 | 1922 | 1862 - 2080 | - | | Bound Water in minerals | |
| BD2106 | 2106 | 1856 - 2186 | - | | Sulfates (Kieserite, Szomolnokite, Romerite) | |
| BD2272 | 2272 | 2179 - 2331 | - | | Jarosite, Si-OH bearing minerals | |
| BD2285 | 2285 | 2245 - 2338 | • | | Fe-OH 1:2 Phyllosilicates (Fe smectites) | |
| BD2205L | Sum of : 2146, 2166, 2186, 2205, 2225, 2245, 2265 | 2113 - 2338 | 2205 abs. present & (2166 + 2186) abs. stronger than (2245 + 2265) | | Al-OH 1:1 Phyllosilicates (Kaolinite), Alunite | |
| BD2205R | Sum of : 2146, 2166, 2186, 2205, 2225, 2245, 2265 | 2113 - 2338 | 2205 abs. present & (2245 + 2265) abs. stronger than (2166 + 2186) | | Si-OH bearing minerals (Opal, hydrated volcanic glass) | |
| Doublet Index | 2205 2245 2272 | 2133 - 2245 2133 - 2338 2245 - 2338 | 2245 upward feature between 2205 and 2272 must be present; its strength is added to the result | | Jarosite, mixtures of Si-OH or Al-OH bearing minerals with Fe smectites… | |
| Hydrated salts Index | 1480 1533 1750 1770 1922 1981 2470 | 1303 - 1862 1862 - 2080 2338 - 2635 | Sums only 1480, 1533, 1750 and 1770 abs. but all 7 abs. must be present | | Hydrated salts (polyhydrated sulfates, chlorides) | |
| | 1415 | 1336 - 1553 | One of the two 1.4 or 1.9 hands | | | |
| | 1922 | 1862 - 2080 | must be positive | 0 | | |
| Si-OH index | 2192 2225 2258 | 2113 - 2338 | Two of the three 2.2 bands must be positive | positive bands | Si-OH bearing minerals (Opal, hydrated volcanic glass), Jarosite, very strong Gypsum signatures | |
| Fe/Mg-phyllo index | 1415 1922 | 1336 - 1553 1862 - 2080 | One of the two 1.4 or 1.9 bands must be positive | | | |
| | 2285 2305 2324 | 2153 - 2344 | One of the three 2.3 bands must Sums all Fe/Mg-phyllosilic be positive bands or sapor | | Fe/Mg-phyllosilicates (smectites nontronite or saponite, serpentines) | |
| | 2384 2398 | 2344 - 2430 | - | | | |
| Olivine index | 1080 1257 1369 1467 | 1625 - 2529 | Three out of the four 1-1.5 µm bands must be positive | Sums positive bands | Olivine, strong pyroxene signatures | |
| | 1257 1369 | 1080 - 1467 | One out of the 2 bands must be positive, ie. concave up shape | Must be true | | |

Tableau 2-2 – Nouveaux critères spectraux CRISM. Les valeurs de réflectance sont des médianes de 3 spectels consécutifs.

Cette dernière section conclut ce chapitre consacré aux méthodes utilisées dans ce travail. L'étude de la surface de la planète Mars s'appuie sur des principes éprouvés de géologie terrestre mais, en raison de l'éloignement de son objet, utilise des méthodes physiques de télédétection basées notamment sur la mesure du rayonnement solaire réfléchi par la surface. L'exploitation croisée de jeux de données d'imagerie, de topographie et surtout de spectroscopie permet d'accéder à la morphologie et à la composition des terrains, en bref de faire de la géologie. L'interprétation géologique des observations fait l'objet des chapitres suivants de ce manuscrit.
Chapitre 3 Etude d'un cas d'altération hydrothermale locale dans Noctis Labyrinthus

Ce chapitre reprend l'essentiel d'une étude publiée dans JGR en 2012 (Thollot et al., 2012). Nous avons traduit le résumé puis adapté le texte et les figures originales en langue anglaise dans la suite du chapitre, en ne traduisant que les titres des sections principales.

3.1 Résumé

Une depression fermée de la région martienne de Noctis Labyrinthus (localisée à 10.4°S, 98.6°W), région formée au cours de l'Hespérien tardif, abrite une dépression interne partiellement remplie de plusieurs centaines de mètres de matériel stratifié. Les données CRISM révèlent les signatures de nombreux minéraux hydratés parmi lesquels l' halloysite/kaolinite, la Fe-smectite, des phases contenant des liaisons Si-OH et des sulfates de fer (polyhydratés, monohydratés, et hydroxylés, dont de la jarosite).

Nous utilisons dans ce chapitre les données CRISM, l'imagerie haute résolution (HiRISE) et un modèle numérique de terrain dérivé des images HRSC pour analyser la morphologie, la composition et la stratigraphie de ces terrains.

Nous proposons une séquence d'altération comprenant la formation de solutions d'acide sulfurique à partir d'eau souterraine et d'une source de soufre magmatique, solutions qui ont altéré localement le socle basaltique et les sédiments stratifiés, déposés à partir de retombées pyroclastiques de tephras volcaniques. Cette altération a formé les Fe-smectites et Fe-sulfates. La variabilité des minéraux peut s'expliquer par des variations locales dans le pH de la solution d'altération, avec une forte acidité originelle tamponnée par la dissolution des minéraux primaires et échange de cations ; et par une variabilité de l'apport de fluides et des taux d'évaporation et/ou congélation à la surface (résultant en différents ratios eau/roche).

Ce site montre un exemple de formation locale de presque toutes les classes de minéraux d'altération aqueuse identifiées sur Mars au moment de l'écriture, et ce sans invoquer une modification des conditions globales. Des processus liés à l'activité volcanique locale et l'hydrothermalisme associé ont pu produire, à une époque où le climat devait être glacial et aride, une grande variété de minéraux d'altération aqueuse. Cette étude de cas met en valeur l'importance de la compréhension du contexte géologique des minéraux d'altération dans l'interprétation de l'évolution géologique et climatique de Mars.

3.2 Introduction

Three main classes of minerals believed to result from aqueous alteration of igneous materials have been identified on Mars from orbit during the past decade (e.g. ferric oxides, namely crystalline hematite [*Christensen et al.*, 2000]; phyllosilicates [*Bibring et al.*, 2005; *Poulet et al.*, 2005]; and sulfates [*Gendrin et al.*, 2005]). Yet, the relative roles of the main geological processes known to have occurred on Mars – volcanic, impact cratering, fluvial, glacial and eolian processes – in the formation of the deposits that contain these minerals remain poorly constrained.

The mineralogical history of Mars that has been inferred recently [e.g., *Bibring et al.*, 2006] envisions an early wetter environment on Mars, either warm or cold, with permanent or transient liquid water on the surface [e.g., *Squyres and Kasting*, 1994; *Gaidos and Marion*,

2003], that favored the formation of phyllosilicates. The environment would then have shifted toward increasing arid and acidic conditions, more favorable to the formation of sulfates. At the end of this purported climate change (3.5/3 Ga), the martian environment would have become extremely arid, cold and oxidative, and has remained so until today.

In the last few years, other classes of alteration minerals have been identified from orbital data, namely chlorides [*Osterloo et al.*, 2008], opaline silica [*Milliken et al.*, 2008] and carbonates [*Ehlmann et al.*, 2008]. In-situ analyses by the MERs (Mars Exploration Rovers) were also consistent with the presence of some of these phases (e.g. jarosite and hematite at Meridiani Planum [*Klingelhöfer et al.*, 2004], and in Gusev crater, silica [*Squyres et al.*, 2008; *Morris et al.*, 2008], and carbonate [*Morris et al.*, 2010]). Recently, a classification of deposits bearing hydrated minerals has been proposed [see *Murchie et al.*, 2009b, and references therein], and one type includes interstratified phyllosilicates and sulfates [e.g., *Wray et al.*, 2011]. Also suggested to have been preserved in Gale crater central mound [*Milliken et al.*, 2010], deposits of interstratified phyllosilicates and sulfates are believed to imply repeated changes in geochemical settings during their formation. To sum up, the accumulating evidence show that the history of Mars is not as straightforward as implied by the current paradigm.

With the intent to discriminate between likely formation processes of deposits bearing hydrated minerals, we focus our attention on a site within a depression in Noctis Labyrinthus with some of the greatest mineralogical diversity yet observed on Mars [*Weitz et al.*, 2011]. In this study, we infer that layered deposits in this area have a relatively young age (Late Hesperian or younger) compared to most Martian deposits that contain hydrated minerals, and attempt to constrain the origin(s) of these minerals.

3.3 Geologic context

Fig. 1 shows the unnamed depression of Noctis Labyinthus (NL) examined in this study, located at (10.4° S, 98.6° W). The depression is one of many in the NL region. Located at the western end of Valles Marineris, NL consists of closed as well as interconnected depressions whose floors occur at various elevations. These NL depressions cut through a plateau mapped as Hesperian-Noachian fractured units of likely basaltic composition. NL is located within a local uplift [e.g., *Masson*, 1980] and may have developed because of regional emplacement and subsequent withdrawal of magmatic reservoirs at a few km depth [*Mège et al.*, 2003]. Increased heat flow associated with magmatic activity could have promoted melting of existing ground ice, in turn promoting creep and slumping of wall material [*Masson*, 1980]. The collapse events that led to the formation of NL depressions have been dated to the Late Hesperian, on the basis of a regional structural study and impact crater densities [*Tanaka and Davis*, 1988], which implies that depressions in NL have offered accommodation space for sediment deposition and accumulation since the Late Hesperian.

NL is located at the center of the Tharsis dome, the largest volcanic province on Mars. Tens of shield volcanoes identified in Syria Planum, 100-400 km away from our study area [*Baptista et al.*, 2008], exemplify ancient local volcanism. Dated to the Late Hesperian, these volcanoes show that nearby volcanic activity was proximal and coeval to the collapse events believed to have formed NL depressions. More recent volcanic activity is indicated by young volcanic plains on the floor of two depressions, identified by *Mangold et al.* [2010a] to the north of NL, and dated to the Late Amazonian. On the edge of one of these plains, *Mangold et al.* [2010b] identified an aqueous alteration layer bearing calcium sulfates or hydrated salts that may be genetically linked to the emplacement of the recent volcanic plains. Together,

these observations indicate that volcanism played a role in the evolution of the NL region from the Late Hesperian until the Late Amazonian.



Figure 3-1 – Context of the studied depression. (A) Subset of USGS Topographic Map of Mars centered on Noctis Labyrinthus. (B) HRSC H1999_0000_ND4 image of the studied depression, centered at (10.4°S, 98.6°W). (C) Same location with geomorphologic map overlain on HRSC image and HRSC DEM (contours with elevation in meters). Orange, red and light-blue outlines show coverage of CTX, HiRISE and CRISM products used, respectively. Product Ids on figure.

Hydrated phases other than Ca-sulfates and other hydrated salts have been spotted in NL, such as hydrated Si-OH-bearing phases [*Milliken et al.*, 2008] and an unidentified phase

[Roach et al., 2010]. More recently, a wide range of hydrous minerals have been identified in certain depressions within the NL region [Thollot et al., 2010; Weitz et al., 2010]. Specifically, Weitz et al. [2011] identified a diversity of minerals (sulfates, clay minerals and hydrated silica) in two depressions in NL, including the one studied here, and proposed varying chemical conditions (aqueous activity and acidity) for their formation.

In this study we build on those initial observations to refine aspects of the stratigraphy, chronology, and formation processes of these deposits, with particular attention to the hydrated minerals. We use available data (spectral, morphological, and topographic) to investigate the bedrock and sedimentary infill of the depression in NL that exhibits the best outcrops and mineralogical signatures. Putting the deposits in their proper geologic context and integrating with knowledge of the conditions necessary to form or preserve the observed minerals, we then propose a scenario for the collective formation and evolution of these deposits that is controlled primarily by local environmental conditions.

3.4 Data sets and methods

We used datasets from Mars Express (MEX) and Mars Reconnaissance Orbiter (MRO). MEX HRSC [Neukum et al., 2004] and MRO Context imager (CTX) [Malin et al., 2007] images were used to build large mosaics at medium spatial resolution (6 to 20 m/pixel). We use MRO High Resolution Imaging Science Experiment (HiRISE) images, with 0.25-1 m/pixel spatial resolution [McEwen et al., 2007], to characterize geological units in detail. HRSC data (orbit 1999) was used to provide a Digital Elevation Model (DEM) with a 30 m/pixel spatial grid and ~20 m height accuracy [Ansan et al., 2008]. The DEM was used to determine strike and dip of geologic units at several locations [...]¹⁰. All datasets were referenced into a Geographical Information System (GIS) where they could be drawn in the same equidistant cylindrical projection (sphere-based, with a 3396.19 km radius), overlain, and used simultaneously to build a geological map. All the maps shown in this paper are oriented North up.

MRO CRISM spectral data were used to infer the mineralogy of the surface material. We used Full-Resolution-Target (FRT) FRT000096EE cube, which has a 18m pixel size. We examine data over the Near-InfraRed (NIR) 1-2.6 µm range where many aqueous alteration minerals exhibit diagnostic features $[...]^{11}$.

Standard CRISM [Murchie et al., 2007] instrument and data processing methods have been used.¹² We use the CAT to calibrate the data and then apply our median-ratio correction and compute spectral criteria to build RGB color maps of spectral features. The spectral criteria were specifically defined to use medians of several spectral channels to improve the spectral Signal to Noise Ratio (SNR).

Individual spectra are checked by hand for variability over individual units. Spectra characteristic of spectrally homogeneous units are averaged over regions of interest of tens to thousands of pixels. These spectra are then compared to library spectra of minerals acquired in the laboratory [e.g., Clark et al., 2007]. We note that apparent absorption bands and spikes at ~1.65 µm in CRISM are artifacts due to the boundary between order sorting filters in the spectrometer [Murchie et al., 2009c].

¹⁰ voir Chapitre 2 ¹¹ voir Chapitre 2

¹² voir Chapitre 2

Based on spectral signatures, we identify mineralogical units. Each unit was named for the mineral that is the most probable match to its spectrum. In non-ratioed CRISM reflectance spectra, diagnostic absorption bands strengths range from 0.3 to 1.3 %. These values must be compared with typical absorption band strengths of 10 to 20 % in laboratory spectra of pure minerals. A partial dust cover or surficial alteration layer similar to desert varnish on Earth could decrease the strength of absorption bands. Alternatively, the bulk of the units can be made of spectrally neutral primary minerals, which reduce the spectral signatures of hydrated minerals.

For martian terrains, actual observational constrains on geology are limited by orbital remote sensing techniques at our disposal. NIR spectroscopy only samples the first few tens of microns of surfaces at limited spatial and spectral resolutions. Issues arise concerning the reliability of determination of stratigraphical relationships from images projected on DEM with limited resolutions and spectral identification of mineralogical composition. Most notably, spectral features of each unit are usually pinpointed down to a unique phase, the most spectrally active, even if other minerals are present. We therefore take care in drawing a geological map and inferring stratigraphic sections and cross-sections. One should note that, though built on a careful analysis, these are intrinsically interpretative.

3.5 Spectral analysis

HRSC imaging of the studied depression, located at (10.4°S, 98.6°W), is shown on Fig. 1B. The depression floor is 3500 m to 3700 m lower than the surrounding Hesperian plateaus. Fig. 1C is an interpretative map of this depression. Spur and gully morphology that is common in canyon walls of this region is visible along the upper portions of the depression walls, whereas the lower portions of the walls are covered with talus debris. Part of the depression floor is also covered by debris, which exhibit mounds and blocks tens of meters across, and presumably resulted from mass wasting. Featured in orange on Fig. 1C, these debris can be seen notably to the northwest, northeast and south. Two inner pits, featured in blue on Fig. 1C, show layered deposits. The layers sit at elevations ranging from ~3200 m to ~3600 m. The surface of the eastern pit is relatively free of dust, suggesting active erosion, while the western pit is covered by a dust blanket obscuring the layers' spectral signature. High-resolution images and spectral data are best exploitable for the eastern pit. Therefore, we then focus our observations on that eastern pit, which we later call simply "pit", on which CRISM data are centered. Its spectral analysis shows a variety of hydrated minerals.

3.5.1 Hydrated, Fe-rich minerals and sulfates

Fig. 2A shows the overall occurrence of hydrated minerals in the pit. Spectra from that pit display abundant signatures of hydrated minerals, detectable with the 1.92 μ m water absorption band (BD1922 parameter), shown in blue in Fig. 2A.

Showing up in reddish tones, widespread ~1 μ m Fe absorptions are detected by the drop in reflectance at 1.05 μ m (BD1047 parameter). The ~1 μ m absorptions are indicative of Fe-rich minerals: Fe oxides/hydroxides/oxyhydroxides such as hematite Fe₂O₃ or goethite FeO(OH), Fe-rich sulfates or Fe-rich phyllosilicates. The widespread character of the ~1 μ m band may reflect the presence of Fe rich minerals of different types, a contribution from Fe oxides/hydroxides/oxyhydroxides on otherwise Fe poor minerals, or a mixture of both. As distinguishing between these hypotheses is challenging, we do not discuss the presence of Fe oxides/hydroxides/oxyhydroxides further. However, we note that they may be pervasive over the extent of the pit.

Greenish tones indicate sulfates as detected by the presence of both the 1.9-2.0 μ m and ~2.4 μ m bands (Sulfate Index parameter): sulfates appear as an almost continuous outline near the 3200 m elevation contour and crop out across ~1 km² to the north of the pit. The southeast of the pit is devoid of mineral signatures, which is consistent with an apparent cover of light-toned dust in HRSC and CTX images.



Figure 3-2 – Hydrated minerals, Fe signatures and sulfates. (A) and (B) RGB composite maps of spectral criteria (defined in Table 1) computed from CRISM FRT000096EE, overlain on CTX image P15_006890_1717. Maps cover the eastern inner pit of the depression located at (10.4°S, 98.6°W) in Noctis Labyrinthus. R, G, B channels set to parameters indicated in lower right corner of the maps. (A) First order spectral characterization of the hydrated minerals in the eastern pit. Fe bearing minerals appear red to magenta, sulfates are greenish and other hydrated phases blue to magenta. (B) Map of sulfate features. Arrows point to outcrops described in the text (also see caption at lower right corner). (C) Spectra from three different sulfate-bearing outcrops, identified by their apparent color in B, compared with library spectra.

3.5.2 Sulfates-bearing material

Three categories of sulfates can roughly be distinguished spectrally: (1) polyhydrated sulfates (i.e. with more than one water molecule per mineral formula, such as hexahydrite MgSO₄.6H₂O) typically feature both 1.9-2.0 μ m and 2.4 μ m broad bands, (2) monohydrated sulfates (i.e. with one water molecule per mineral formula, such as kieserite MgSO₄.H₂O)

usually display a broad ~2.1 μ m band, (3) hydroxylated sulfates (i.e. with hydroxyl (OH) but no water in the mineral formula – notwithstanding the presence of water adsorbed on the mineral surface, such as jarosite KFe³⁺₃(SO₄)₂(OH)₆) have distinctive spectra with variable features.

Signatures typical of sulfates have been mapped on Fig. 2B: criteria assigned to the red, green and blue channels are respectively proxies for: some hydroxylated sulfates, polyhydrated sulfates, and monohydrated sulfates. Sulfates with various hydration states appear to span a contiguous ~1km² outcrop at elevations ranging from ~3200 m to ~3240 m. Fig. 2C shows three average endmember spectra from these outcrops and laboratory spectra for comparison.

Polyhydrated and monohydrated sulfates (showing up in green to blue colors on Fig. 2B) outcrop close to the center of the pit, at lower elevations, while hydroxylated sulfates (in red) outcrop at higher elevations. An average spectrum of the most hydrated outcrops, as defined by the highest values of our hydrated sulfate index (Table 1), taken from areas in bright cyan on Fig. 2B, is shown as "cyan outcrop" on Fig. 2C. It has a general shape consistent with Mg and Fe polyhydrated sulfates. Hexahydrite (MgSO₄.6H₂O) is shown as an example of polyhydrated Mg sulfates: these do not fit well the "cyan" outcrop spectrum. Copiapite $(Fe^{III}_{2-x}Al_x(SO_4)_3.9H_2O)$ $(Fe^{II}Fe^{III}_{4}(SO_{4})_{6}(OH)_{2}.20H_{2}O)$ and coquimbite exemplify polyhydrated Fe-sulfates: the "cyan" outcrop has a spectrum consistent with a large coquimbite component. An average spectrum of an area with a strong value of our criterion for monohydrated sulfates, showing up in blue on Fig. 2B, is shown as "blue outcrop" on Fig. 2C. This spectrum is consistent with a large szomolnokite (Fe^{II}SO₄.H₂O) component, possibly mixed with a small amount of kieserite (MgSO₄.H₂O) accounting for the spectral shape longward of 2.10 µm. Another band is clearly visible in the spectrum of this material, at ~2.23 um. This band is specifically picked up by our BD2232 criterion, shown in red on Fig. 2B. An average spectrum of a red Fig. 2B outcrop, with strong 2.23 µm band and no other typical sulfate features, is shown as "red outcrop" on Fig. 2C. This spectrum also features a very weak ~1.4 µm OH band and a weak ~1.9 µm water band. Milliken et al. [2008] described a similar spectrum from material on the plateau west of Juventae Chasma and matched it with that of a partially dehydrated ferricopiapite obtained from heating of ferricopiapite to 250°C (shown in Fig. 2C). Morris et al. [2009] also described formation of a ferric sulfate hydroxide bearing a strong 2.23 µm band (see Fig. 2C), from dehydration of melanterite (Fe^{II}SO₄.7H₂O) at 240°C in air (while ferrous szomolnokite formed by dehydration at lower temperature or in dry N₂). This material then has been identified in Aram Chaos by *Lichtenberg et al.* [2010] and in Ophir Chasma by Wendt et al. [2011]. Bishop et al. [2009] also discussed formation of material with the same 2.23 µm band from various hydrated Fe-sulfates (including copiapite, szomolnokite and hydronium jarosite) and attributed that band to Fe-OH in hydroxylated ferric sulfates. Finally, Ling and Wang [2010] acquired the spectrum of material that was formed by heating of amorphous hydrated Fe-sulfate (shown on Fig. 2C), also showing a ~2.23-2.24 µm band. Their attribution of this spectrum to mikasaite, an anhydrous ferric sulfate (Fe^{III}₂(SO₄)₃), is questionable due to ~1.4 μ m OH and ~1.9 μ m water bands, indicating persistence of some water. In fact, the 2.23 µm band, at the position expected for metal-OH absorptions, likely reveals formation of a hydroxylated Fe-sulfate. Considering published laboratory constraints and discussions, and considering the association of the 2.23 µm band bearing material we observe with polyhydrated and monohydrated Fe-sulfates, we attribute the 2.23 µm band to hydroxylated Fe-sulfate phases, possibly formed by dehydration of hydrated Fe-sulfates. We then call these phases "Fe(OH) sulfates".

The observed Fe(OH) sulfates occur as mixtures with hydrated sulfates, as evidenced by the 2.23 μ m band in the "blue" outcrop spectrum on Fig. 2C, or in individual layers. Some

outcrops with Fe(OH) sulfates spectral signatures are distinct from the main unit and are pointed by arrows on Fig. 2B: black arrows ("Fe(OH) S. 1") show outcrops at ~3240 m, in possible continuity with the main unit; white arrows ("Fe(OH) S. 2") show small patches cropping out at ~3260 m, possible remnants of another layer; yellow arrows ("Fe(OH) S. 3") indicate a unique step-forming layer at ~3400 m. Yellow arrows labeled with a question mark indicate a possible analog to this last layer to the south of the pit, also step-forming and at comparable elevation, with spectral signatures consistent with Fe(OH) sulfates and jarosite components. Jarosite, a specific hydroxylated Fe-sulfate, has been identified in mixtures with phyllosilicates and Si-OH bearing materials and its detection will thus be discussed later.

The Fe-sulfates observed have different hydration states while current Mars surface conditions, being extremely arid, could favor complete dehydration of hydrated Fe-sulfates, which would challenge our identifications. *Wang and Ling* [2011] investigated experimentally the stability and dehydration of ferricopiapite ($\text{Fe}^{\text{III}}_{2/3}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2.20\text{H}_2\text{O}$), one of the most hydrated Fe-sulfate minerals. They found that ferricopiapite, though dehydrating in air at temperatures above 5°C (in over a year at 21°C), remains stable for at least 3 years at low temperature (5 to -10 °C), even down to 11% relative humidity. Even in mars-like water vapor pressure (~0.09 Pa), and at room temperature, dehydration of ferricopiapite reached a limit after loss of 6 water molecules per mineral formula. They also showed that hydrated sulfates are good buffers for high relative humidity and concluded that dehydration of sulfates on Mars would be avoided just under the surface exposed to arid conditions. As suggested by these experiments, dehydration of Fe-sulfates when exposed at the surface of Mars could take on the order of years, or more. We thus consider that the variability observed in Fe-sulfate (de)hydration could result from different ages of exposition at current surface conditions.

Layered Fe-sulfate bearing units will later be named according to the hydration state of the Fe-sulfates: Layered Sulfates Hydrated (LSH) for polyhydrated Fe-sulfates and Layered Sulfates Dehydrated (LSD) for monohydrated and hydroxylated Fe-sulfates.

3.5.3 Hydrated phyllosilicates

Hydrated phyllosilicates can be identified spectrally by the combination of the narrow ~1.4 μ m and 1.9 μ m bands of water with various metal-OH bands in the 2.2-2.3 μ m range [see *Bishop et al.*, 2008b, and references therein]. Kaolinite group Al-phyllosilicates, such as kaolinite and halloysite, feature an asymmetric Al-OH band at and shortward of ~2.21 μ m, picked up by our criteria "BD2205L" and "kaolinite index" (Kaol. Id, more specific to the exact band shape). Fe-smectites feature a Fe₂-OH band at 2.29 μ m and a weaker ~2.4 μ m band. Our BD2285 criterion picks up the 2.29 μ m band while our Fe-smectite index picks up both. Maps of spectral criteria for kaolinite group phyllosilicates and Fe-smectites are shown on Fig. 3A and Fig. 3B, respectively.

3.5.3.1 Halloysite

The largest outcrop of material bearing kaolinite-like signatures, spanning ~1 km², sits at the lowest elevations in the pit (~3200 m). The same material also crops out to the west, up to 3350 m, and at the surface of a low spur, extending to the north up to 3250 m. An outlier is visible to the east at ~3220 m. Fig. 3C shows average spectra from two major outcrops: spectral features fit well those for the hydrated analog to kaolinite , halloysite-10Å (Al₂Si₂O₅(OH)₄.2H₂O), also referred to as "endeillite" or "hydrated halloysite" in the literature.

The identification of halloysite or kaolinite associated with Fe-sulfates, like coquimbite, is surprising as the latter precipitate at pH<1 or less, i.e. well below the admitted stability field

of halloysite. Altheide et al. [2010] studied experimentally the dissolution of kaolinite and found that it kept its characteristic spectral signature when treated with acid sulfate solutions of pH down to 2. In pH~0 solution, kaolinite did lose its spectral signature but the bulk remained intact according to XRD analysis. Thus, natural kaolinite/halloysite altered by acid solutions down to pH~0 but then partly eroded would still have a characteristic spectral signature. Active erosion is also consistent with the presence of halloysite signatures, despite its instability under the dry martian surface conditions [Joussein et al., 2005].



Figure 3-3 – Hydrated phyllosilicates. (A) and (B) RGB composite maps of spectral criteria (source data: see Fig. 2). R, G, B channels set to parameters indicated in lower right corner of the maps. Arrows point to outcrops described in the text (also see caption at lower right corner) (A) Map of kaolinite group minerals features. (B) Map of Fe-smectite features. (C) Spectra from two kaolinite/halloysite bearing outcrops (in green), identified by circled numbers on A, and from two Fe-smectite bearing outcrops (blue and cyan), compared with library spectra.

Alternatively this material could be a mixture of kaolinite with other hydrated phases. For instance, *Clark et al.* [1990] prepared a 75:25 physical mixture of kaolinite:montmorillonite which had a spectrum very similar to that of pure halloysite. A recent study by *McKeown et al.* [2011] on Al-clays intimate mixtures shows that mixtures of kaolinite with up to 50%

montmorillonite could also fit the observed halloysite-like spectra. We then define a corresponding unit, simply named "H" for halloysite.

3.5.3.2 Fe-smectite

The largest outcrop of Fe-smectite rich material, to the north of the deepest area of the pit, overlies sulfate-bearing material from ~3230 m upward. The spectrum from this area matches that of nontronite, a Fe-smectite of ideal formula $(Na_{0.3})Fe^{III}_2(Si,AI)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$, as shown on Fig. 3C. Spectra from areas pointed by white arrows on Fig. 3B show very similar spectra, and outcrop at elevations from ~3230 m to ~3300 m. Cyan arrows pinpoint low 2.285 µm absorptions at higher elevations, around ~3400 m. Averaging thousands of pixels at similar elevation and with similar albedo around these locations yields a spectrum with weak features consistent with a Fe-smectite component (cyan spectrum on Fig. 3C) and a contribution of clinopyroxene (very broad 1 and 2.2 µm bands), probably in the form of a sand cover. We therefore distinguish a "lower" Fe-smectite unit with strong signatures, later named "LSm1" (Layered Smectite 1) and an "upper" Fe-smectite unit with weaker signatures, later named "LSm2" (Layered Smectite 2).

3.5.4 Si-OH bearing material

Fig. 4A is a map of spectral features characteristic of Si-OH bearing material (including opaline silica), including a diagnostic asymmetric 2.21 μ m absorption band [e.g., *Milliken et al.*, 2008]. Our criteria for this material (Opal Index and BD2205R) pick up two outcrop clusters located to the north and southwest of the pit, at elevations ranging from ~3250 m to ~3500 m. This material is in contact with Fe-smectite-bearing material at several elevations (red arrows on Fig. 4A, e.g. ~3250 m and ~3300 m to the north and south, ~3400 m to the west).

Fig. 4C shows in red as "outcrop 1 (positive opal id)" an average spectrum from the southwestern yellowish areas of Fig. 4A. This spectrum has a diagnostic asymmetric ~2.2 μ m absorption band leaning towards long wavelengths. Locally, spectra from positive opal id outcrops show some variability from this typical broad 2.2 μ m band, including a dip at 2.17-2.20 μ m (absorption found in halloysite), a dip at 2.29 μ m (like from Fe-smectite), and a dip at 2.23 μ m (Fe-sulfate). This variability suggests intimate and/or spatial mixture of several minerals in some places. In addition, the positive opal id material likely bears Fe-oxides/hydroxides/oxyhydroxides, as shown by the positive BD1047 parameter at the same locations (compare Fig. 2A with Fig. 4A). The ~1.4 μ m band of positive opal id material varies locally in width and position from a narrow band centered at ~1.38 μ m to a broad band centered at 1.40 or 1.41 μ m. Along with the positive opal id average spectrum, spectra of reference materials are shown in red in Fig. 4C.

Opal-A/CT exemplifies opaline material such as hydrated silica and opal. Opal-A/CT has an asymmetric 2.21 μ m absorption that extends longwards towards ~2.26 μ m, forming a 2.21-2.26 μ m plateau that does not match that of the positive opal id material spectrum. Studies of Si-OH bands in spectra of opal, hydrated silica gel and opaline silica on altered glass [e.g., *Anderson jr and Wickersheim*, 1964; *Swayze et al.*, 2007; *Milliken et al.*, 2008] have shown that the Si-OH stretching overtone occurs near 1.38 μ m for dehydrated Si-OH bearing phases and that this band broadens and shifts towards 1.41 μ m as H-bonding of water molecules to Si-OH groups increases with the addition of water. Similarly the 2.21-2.26 μ m band of opal-CT sharpens and shifts toward 2.20 μ m with dehydration. On the contrary, unaltered hydrated glasses with various amounts of water in the structure all feature a broad band centered at



 $2.23 \ \mu m$ [*Milliken et al.*, 2008, Data Repository item]. The positive opal id material is consistent with low cristallinity and low hydration hydrated silica.

Figure 3-4 – Broad 2.20+ µm band bearing materials. (A) and (B) RGB composite maps of spectral criteria (source data: see Fig. 2). R, G, B channels set to parameters indicated in lower right corner of the maps. Arrows point to outcrops described in the text (also see caption at lower right corner). (A) Map of Si-OH bearing material spectral features. Si-OH bearing material appears in hues from yellow to green for strong to weak signatures. Other hydrated phases are blue. (B) Map of spectral criteria for ~2.2 µm doublet bearing material. Si-OH bearing material appears cyan, ~2.2 µm doublet bearing material appears pink to white (pinpointed by black arrows) and jarosite-rich outcrops appear magenta (pinpointed by orange arrows). (C) Library spectra (top three and bottom two) : montmorillonite, opal-A/CT and jarosites are from the USGS spectral library [Clark et al., 2007]; the Hekla lapilli spectrum was acquired in our laboratory. Spectra from outcrops pinpointed in (A) and (B): outcrop 1 with Si-OH signatures (in red), outcrop 2 with Fe-smectite (in blue), outcrop 3 (in orange), outcrop 4 (in dark orange) and average of doublet outcrops pinpointed by black arrows in (B) (in black). To aid in the identification of weak spectral features, spectra from which the continuum envelope has been removed (labeled c.r., for continuum removed) are superimposed as thin and shaded lines on jarosites and outcrops 3 and 4 spectra.

A spectrum of a lapilli from Hekla is shown as an example of unaltered volcanic glass. A sample of lapilli from Hekla in Iceland was heated for 24 h at 110°C to remove adsorbed

water and a spectrum was acquired with a Nicolet 5700 Fourier Transform Infrared Spectrometer. The Hekla lapilli consists of unaltered or barely altered light-toned volcanic glass. XRD analysis showed that the sample was amorphous with no detectable mineral phase and a broad hump from $2\Theta \sim 15^{\circ}$ to $\sim 30^{\circ}$ consistent with amorphous silica. The spectrum of the Hekla lapilli has a sharp 1.41 µm band and a broad ~ 2.23 µm asymmetric absorption similar in shape to that of the positive opal id material, but at slightly longer wavelength, consistent with spectra of synthetic unaltered hydrated basaltic glasses acquired by *Milliken et al.* [2008] and not consistent with the positive opal id material.

Montmorillonite is an Al-rich 2:1 phyllosilicate of ideal formula (Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.n(H₂O) of which spectra have a 2.21 µm absorption due to Al-OH groups. The montmorillonite Al-OH absorption is symmetric and does not show the asymmetry of the 2.2 µm band of the positive opal id material. In addition, the sharp 1.41 µm band of montmorillonite also does not match the broad 1.4 µm band of the positive opal id material. However, some montmorillonite could be mixed with a majority of amorphous hydrated silica, the sharp montmorillonite signatures being hidden by the broad signatures of the silica.

To sum up, the positive opal id material spectrum is most consistent with that of amorphous to poorly crystalline opaline hydrated silica, locally and/or partially dehydrated, possibly occurring as coatings on basaltic material. This opaline material is intimately or spatially mixed with Fe-oxides/hydroxides/oxihydroxides. We name the corresponding unit "Si" for its hydrated silica content.

3.5.5 Jarosite-bearing and 2.21-2.28 Doublet materials

Fig. 4B shows a map of spectral criteria identifying absorptions in the 2.21-2.28 µm range. Apart from Si-OH bearing outcrops discussed above, which show up in cyan, this map highlights outcrops with positive Doublet index and BD2268, showing up in magenta, pointed out by orange arrows. A spectrum from the lower outcrops, labeled "outcrop 3", is shown in orange on Fig. 4C. On this spectrum, we note that the 1.42 µm and 1.9 µm absorptions as well as the 2.3-2.4 µm shape are consistent with a contribution of Fe-smectite, as expected from the juxtaposition of outcrop "3" with the Fe-smectite-bearing material identified previously ("outcrop 2" spectrum on Fig. 4C). However, the outcrop "2" and "3" spectra show subtle differences. The spectrum from outcrop "3" has a 1.48 µm shoulder to the 1.4 µm band, a weak 1.85 µm band, a ~2.21 µm concave upward instead of concave downward shape, a ~2.27 µm instead of 2.29 µm band and a triplet at 2.4-2.5 µm (better viewed on the continuum removed spectra (c.r., shaded)), all consistent with the spectral signatures of Najarosite (K-jarosite bands appears slightly shifted compared to this unit's). These spectral properties cannot be accounted for by a material that is Fe-smectite bearing only (which spectrum 2 exemplifies) and point to a Fe-smectite/jarosite subpixel and/or intimate mixture. Besides, the attenuation of absorption bands compared to pure jarosite is similar to that noticed by Cloutis et al. [2006] in mixtures with accessory phases such as Fe oxides/hydroxides like hematite and goethite, which might suggest presence of these and/or other phases in this outcrop. Jarosite is a hydroxylated ferric sulfate of formula $(K,Na)Fe^{3+}_{3}(SO_{4})_{2}(OH)_{6}$. These outcrops will thus later be discussed with other sulfates. Although these outcrops bear a large component of Fe-smectite, we then differentiate them from the Fe-smectite outcrops of the LSm1 unit on the basis of their jarosite component. We then name the Fe-smectite-plus-jarosite-bearing layered outcrops "LJ" for their jarositebearing character.

Fig. 4B also shows a unit with positive Doublet Index and BD2205R, pointed by black arrows. Fig. 4C shows in black an average spectrum of this unit, featuring a characteristic 2.21-2.28 μ m double absorption, or doublet, as discussed by *Weitz et al.* [2011]. A similar doublet feature was also found in Ius Chasma by *Roach et al.* [2010]. The 1.42 μ m and 1.9 μ m absorptions of this spectrum are consistent with a Fe-smectite component. The 2.21 μ m absorption is similar to that of the positive opal id material. The additional ~2.28 μ m band, intermediate between the 2.27 μ m band of jarosite and the 2.29 μ m band of Fe-smectite, could indicate a mixing between hydrated silica, jarosite and Fe-smectite. Alternatively, but not exclusively, as jarosite forms in acidic conditions, this band could sign material resulting from partial acidic dissolution of Fe-smectite. Indeed, experiments conducted on a Al/Fe-smectite (SWa-1) by *Madejová et al.* [2009] showed that the Fe₂OH 2.29 μ m band of the smectite weakened and shifted to ~2.28 μ m after 1 hour in 6 M HCl. Material featuring this doublet spectrum likely contains hydrated silica with Fe-smectite, possibly partially altered, and jarosite, mixed either spatially or intimately. The layered unit associated with this material is later referred to as "LDb" (Layered Doublet).

3.5.6 Noctis Labyrinthus walls and bedrock composition

NL cuts through a volcanic plateau of Hesperian age with a surface which is too dusty to provide composition by spectral data. The same goes for the depression walls. Nevertheless, two pits in northern NL display fresh lavas with composition of High Calcium Pyroxene (HCP) rich basalts [*Mangold et al.*, 2010a]. Moreover, Hesperian provinces on Mars have a basaltic composition [e.g., *Poulet et al.*, 2009; *Baratoux et al.*, 2011]. The MER rover Spirit in-situ analysis of several rocks also showed that the Hesperian plains covering Gusev crater mostly consist of olivine-bearing basalts [*Arvidson et al.*, 2006b]. Also, among martian meteorites, the basaltic Shergottites, mostly clinopyroxene (HCP) and plagioclase bearing, are thought to represent the most common lava type on Mars [*McSween and Treiman*, 1999]. We thus assume that, in the studied depression, the primary composition was basaltic too.

3.6 Morphology and stratigraphy of layered deposits

3.6.1 Morphology of units

We describe here the morphological expression of the surfaces of mineralogical units found in the eastern pit within the studied NL depression, going up from the lowest elevation, at ~3180 m, to the highest at ~3500 m. As described in the introduction of the previous section, we note that among mass wasting and landslide deposits overlaying the floor of the depression, some overlay part of the layers visible in the pit. Fig. 5 shows the location of subsequent figures on a visible and on a simplified spectral map of the pit. For clarity, when naming units, we use the terminology "*mineral* unit" instead of "*mineral bearing* unit", where "*mineral*" is the name of the mineral characteristic of a unit, as defined in section 3. This terminology does not preclude the presence of other minerals within each unit.

3.6.1.1 Sulfate units

Sulfate bearing outcrops are shown on Fig. 6. We can distinguish two types of sulfate outcrops: one type from what we then call the "main sulfate unit", and another type from sulfate material scattered within other units. Both are bright relative to surrounding terrains. The main sulfate unit has a large surface exposed, showing ENE-WSW trending dune-like structures tentatively interpreted as eolian bedforms (Fig. 6A). Layered deposits bearing polyhydrated (LSH), monohydrated or hydroxylated (LSD) sulfates all show surfaces covered with rock slabs ranging in width from less than 1 m to 6 m (e.g. Fig. 6B). Some blocks cast

shadows ~1 m long, which translate to ~1 m height with the sun 47° above the horizon. Along with characteristic spectra, this morphology allows identification of numerous, apparently isolated, sulfate-rich outcrops (Fig. 6C) within the overlying smectite unit LSm1. At least one sulfate layer stands out within the overlying deposits (Fig. 6D) and was chosen to mark the base of "LSB" unit (for Layered unit with Sulfate Basal layer), sealing unit LSm2. LSB unit is characterized by thin layering and bland spectra, aside from its Fe(OH) sulfate basal layer.



Figure 3-5 – Localization of outcrops shown in subsequent figures showing the morphology of the different units (white boxes and labels) and stratigraphic relationships (yellow boxes and labels). Background is (A) CTX image with HRSC contours and (B) Same with overlay of CRISM RGB composite of spectral parameters (R: Sulfate Index, G: BD2205, B: BD1922) where it is possible to identify main phases such as Si-OH bearing material in green, halloysite in cyan, sulfates in pinkish hues and other hydrated minerals (mainly Fe-smectite) in blue.

Jarosite signatures are detected in two types of outcrops. The first one has the strongest jarosite signature (though mixed with Fe-smectite). It is outlined in Fig. 6E and corresponds to outcrop 3 in Fig. 4. It forms an area of barely noticeable heterogeneity in brightness and degree of fracturation within the lower Fe-smectite unit (LSm1). A second type of jarosite

outcrop, shown on Fig. 6F, has a weaker jarosite spectral signature (see outcrop 4 in Fig. 4). It appears to be the flat surface of a distinct layer with a blockfield aspect not unlike that of other sulfate outcrops, supporting the identification of jarosite despite very weak spectral features.



Figure 3-6 – Fe-sulfate bearing outcrops from HiRISE images. Acronyms refer to unit names explained in the text. (A) Subset of the largest exposure of layered polyhydrated Fe-sulfate-rich material. Black arrows point to ~N-S trending successive outcropping layers. White arrows point to ~ENE-WSW trending structures tentatively interpreted as fossil eolian dunes. (B) Close-up view of sulfate bearing material showing typical blockfield aspect with scattered smooth blocks or slabs <1m to 6m large. (C) Area of outcropping bright patches (15-50 m across, with 1-6 m wide slabs) of sulfate bearing material surrounded by a smooth matrix of darker Fe-smectite bearing material. Black arrow shows a small mound of smectite material topped and armored by sulfates. (D) Distinct layer (black arrow) of Fe(OH) sulfate material eroding away from the stack of deposits on the eastern wall of the pit. Defines the base of unit LSB. (E) Jarosite outcrops within the lower smectite unit at the bottom of the SW wall of the pit. HiRISE image with overlay of CRISM spectral parameters color composite (orange for Fesulfates, except jarosite, green for jarosite, blue for Fe-smectite). Jarosite signatures lie within yellow dotted line. Black arrow points contact of smectite unit over sulfate unit. White arrow points contact of smectite unit over Si-OH unit. (F) Jarosite bearing outcrop on the S wall of the pit at ~3400-3450 m. Note the blockfield aspect (1-3m wide slabs) similar to other Fe-sulfate bearing outcrops.

3.6.1.2 Halloysite and Si-OH units

The halloysite unit (H) is bright and massive, and partly covered with polygonally dissected dark and smooth material (Fig. 7A). This morphological expression is always correlated with halloysite-like spectra where the surface exposed spans enough CRISM pixels for the spectral data to be conclusive. We thus used this morphology to identify the extent of the halloysite unit also from smaller outcrops.

Si-OH bearing outcrops appear dark, heterogeneous, and show no layering. An area with strong Si-OH signature is shown on Fig. 7B. Some outcrops bear bright to dark meter-scale blocks, scattered within a matrix of variable brightness.

3.6.1.3 Fe-smectite units

Outcrops from the lower Fe-smectite (LSm1) unit (Fig. 7C) are darker than sulfate or halloysite outcrops. They show that this unit is finely layered, and cut by fractures or veins with spacing from 1 to 10 m. Contrary to sulfate outcrops, lower smectite outcrops rarely shed individual blocks and remain cohesive, despite appearing fractured. The upper smectite unit (LSm2) outcrops (Fig. 7D), with lower spectral signatures, are darker, with a smooth and homogeneous morphology suggesting a cover of sand-sized material.



Figure 3-7 – Outcrops of non sulfate bearing units. (A) Halloysite unit ("H"): bright and massive where exposed (center-left), it is partly covered (on the right) with a dark and smooth unit forming polygons ~2 to ~10 m large: the halloysite bearing unit is exposed between polygons. (B) Typical area of strong Si-OH signature ("Si" unit), on the SW wall of the pit, heterogeneous in brightness and texture. (C) Lower Fe-smectite unit ("LSm1") showing a smooth surface with widely-spaced fractures and thin layering. Arrows point to ~NNW-SSE lineaments formed by individual outcropping layers. (D) Upper Fe-smectite unit ("LSm2"). (E) Doublet unit ("LDb") outcrop (bright) emerging at the base of a probable landslide deposit (bottom of picture, with blocks). Curved structures are interpreted as soft deformation (folds) within the doublet unit. (F) Unconformity (black arrows) between layered deposits unit LSB and overlying doublet unit LDb.

3.6.1.4 Doublet unit

An outcrop of the doublet unit is shown on Fig. 7E. All of them are bright and show sinuous shapes consistent with soft deformation of layers. There is an angular unconformity (Fig. 7F) between the pile of layered deposits filling the eastern part of the pit and the doublet unit at its top. The irregular shape of the depression rims and walls, as well as the mantle of debris on

the walls, are consistent with mass wasting from the depression walls. Given the mixture-like spectral signature of the doublet unit, the deformation and unconformity observed are consistent with this layer being a result of the energetic sliding of a landslide on a former ground surface. The friction at the landslide base would have promoted the mixture of several layers (bearing Fe-smectite, Fe-sulfates like Fe(OH) sulfates and jarosite, and Si-OH bearing material).

3.6.2 Stratigraphy

3.6.2.1 Geologic map and first order units

From integrated geological analysis of textural, morphological and spectral observations, we have built a geologic map of the pit, presented on Fig. 8 with a reference stratigraphic section.

Fig. 9 shows imaging of a selected area of the pit with an overlay of CRISM spectral parameters (A) and of the geologic map (B) with respective perspective renderings in C and D. These views show the subhorizontal succession of the most prominent units, from bottom to top: the halloysite unit, massive (H); then the following layered units : the sulfate unit from ~3200 m to ~3240 m (LSD/LSH), the lower smectite unit up to ~3300 m (LSm1), the upper smectite unit up to ~3400 m (LSm2), a bland layered unit of various thickness (LSB, defined by a sulfate layer at its base at ~3400 m), and the deformed doublet unit (LDb). These units are capped by a dark, bland, massive and boulder-shedding unit (C). Where LDb is present, i.e. in two locations, to the east and south of the pit, landslide tongues have locally covered the pre-existing layered deposits with erosion-resistant material. This armoring shielded the layered deposits from the subsequent erosion that formed the current pit. The Si-OH unit (Si) is visible on the walls of the pit where they are exposed, at elevations from ~3250 m to 3500 m (Fig. 8), and does not appear layered. Notably, some Fe-sulfate (Fe(OH) sulfates and jarosite) layers occur within smectite units at various elevations (LSD/LJ).



Figure 3-8 – (A) Geologic map of the pit overlain on CTX image, with caption for reference to acronyms on the map. Layered units, exclusively, have been labeled "L..." for clarity. Names of units are based on their spectral characteristics. Thicker contours have been used to highlight unconform stratigraphic contacts where visible. Conventional symbols indicate layer strikes and dips (in degrees) where measured. (B) Stratigraphic section of units identified in the map. Unconform contacts are marked by thick wavy curves.



Figure 3-9 – Stratigraphic relationships between Fe-sulfate, Fe-smectite and doublet units. (A) Context morphology from HiRISE image with overlay of CRISM spectral parameters (color composite: Fe-sulfates (except jarosite) are orange, doublet signatures are magenta and Fe-smectite is blue). (B) Same extent as A with geologic map overlay (cf. Fig. 8 for caption). Eye symbol in A and B indicates vantage point for C and D perspective views. (C) Same as A in perspective view from the west. (D) Same as B in perspective view from the west. C and D vertical exaggeration: x2.

3.6.2.2 First order stratigraphy of halloysite, sulfate and smectite units

The halloysite (H) unit is mostly observed at the center of the pit, at the lowest elevations. The largest exposure covers the bottom of the pit, from ~3200 m downward. Outcrops with the same spectral and morphological characteristics occur at higher elevations (~3200 to ~3350 m, pointed by white arrows on Fig. 3A), in contact with sulfate or smectite units. The halloysite bearing material could be an early deposit, emplaced before all other units, and intimately draping the bedrock. However, its presence at various elevations and its apparent higher strength favor the hypothesis that halloysite is present in the bulk of the bedrock or that it corresponds to a duricrust capping the bedrock.

The main sulfate (LSH/LSD) unit is continuous from ~3200 m to ~3240 m. On the halloysite bearing floor of the pit (yellow circles on Fig. 2C), two remnant buttes of sulfates are evidence that the sulfate unit was once continuous and has been eroded away. At the bottom of the pit, the contact of the layered LSH/LSD unit over the H unit is subhorizontal (Fig. 8A). The relative stratigraphy of halloysite, sulfate and smectite units is shown on Fig. 10. The sulfate unit overlies the halloysite unit ; both, when their contact is exposed, are overlain by the onlaping smectite unit. Smectite outcrops are never found at elevations lower than the top of the sulfate unit, at ~3240 m, consistent with the deposit of LSH/LSD followed by the Deposit of LSm1/2.



Figure 3-10 – Stratigraphic relationships between Halloysite, Sulfate and Smectite units. (A) Context morphology. Eye symbol indicates vantage point for C and D perspective views. (B) Close-up on triple contact: Sulfate unit overlies Halloysite unit (white arrow), Smectite unit overlies Sulfate unit (black arrows) and Halloysite unit (yellow arrow). (C) Perspective view from the SSE with spectral map draping (color composite: sulfates (Su) are orange, halloysite (H) is green, Fe-smectite (Sm) is blue). 2x vertical exaggeration. (D) Same perspective view with geologic map draping. White lines in C and D mark ground tracks of schematic interpretative cross-sections in respective lower left corners.

3.6.2.3 Draping of layered deposits over the bedrock

In Fig. 11, in addition to the horizontal contact of smectite over sulfates at the bottom of the pit, Fe-smectite material pertaining to layered units can be seen preserved within two reentrants in the SW wall of the pit, separated by a Si-OH bearing spur. Layered material can be tentatively traced up the re-entrants to more than 3400 m in some locations, close to the highest elevation of layered material all over the pit. Fig. 12 also shows a location where layered deposits clearly embay a Si-OH bearing bedrock spur (A for context, B for close-up and C to F for complete interpretation). Similar observations can be made all around the pit, on its walls: unlike what is observed at the bottom and center, contacts of layered smectite units (LSm1/2) over H and Si-OH (Si) units all dip toward the center of the pit, at various angles (2 to 14 degrees, as reported on Fig. 8A). This is consistent with a draping and cementation of the layered units (first LSH/LSD, then LSm1/2 and LSB) all over a "proto" pit, up to ~3500 m, over a non-layered bedrock now including the H and Si units. Subsequent erosion has removed layered material mostly to the west of the "proto" pit, forming the current pit. This erosion was able to remove layered units likely because of their weak strength against eolian erosion compared to bedrock units. Conversely, to the east and south, the deposit of landslide material has armored the layers, preventing their erosion. The current pit is therefore smaller in size than the proto pit which likely extended laterally a few kilometers more to the south and east of the Chasma.



Figure 3-11 – Stratigraphic relationships between layered Fe-smectite unit and Si-OH bearing bedrock. (A) Subset of HiRISE anaglyph ESP_019377_1695_ESP_016898_1695_RED, to view with red/blue glasses, covering the southwestern wall of the pit. Contact between Fe-smectite (Sm) and Si-OH bearing material pointed by arrows. Su for sulfates. Eye symbol for vantage point for B and C perspective views. (B) Perspective view from the NE showing the same contact as in A (coverage shown by curved box in A). 2x vertical exaggeration. Arrows point to the contact between layered Fe-smectite (Sm) and massive Si-OH bearing materials in two reentrants in the pit wall. (C) Same perspective as B with overlay of CRISM spectral parameters for Si-OH (red), Fe-sulfates (orange) and Fe-smectite (blue).



Figure 3-12 – Stratigraphic relationships between Si-OH, sulfates and smectite units. Su: Fesulfates, Sm: Fe-smectite, J: jarosite. (A) Context morphology from HiRISE images (B) Closeup with CRISM spectral parameters overlay (color composite: red for Si-OH, orange for Fesulfates (except jarosite) and blue for Fe-smectite) showing pit wall (with Si-OH signatures) partly buried under layered deposits. White dotted line highlights the contact. (C) Same extent as A with same CRISM overlay as B. (D) Same extent as A with geologic map overlay (cf. Fig. 8 for caption). Eye symbol indicates vantage point for E and F perspective views. (E) Same as C in perspective view from the NE. Note alternating orange and blue (i.e. sulfate and smectite) layers at lower left. 2x vertical exaggeration. (F) Same as D in same perspective as E. White line is ground track of schematic interpretative cross-section in lower right corner.

3.6.2.4 Genetic relation between Si-OH material and other units

Si-OH bearing bedrock is found on the walls and at the periphery of the pit. Though found at various elevations, it is locally always above halloysite-bearing bedrock. To the north, Si-OH bearing material can be identified up to slightly above 3500 m. This elevation is also the highest reached by layered deposits (as can be observed to the east of the depression, outside of the pit). The lowest outcrops of Si-OH bearing bedrock are located on the southwestern wall of the pit, where stratigraphic relationships with layered units are most visible.

The heterogeneous morphology of the Si-OH unit at HiRISE scale (Fig. 7B), despite a rather homogeneous signature at CRISM scale, may indicate that the Si-OH bearing material is surficial, perhaps in the form of small grains, silcretes, rinds or coatings, blanketing the underlying basement. Most prominently, as showed in the previous section, the layered Fesmectite units have been deposited over the Si (and H) bedrock all over a "proto" pit before erosion removed most or only a little of the deposits, depending on the location.

Together, these observations lead to the following hypotheses: the Si-OH bearing material is either (1) a leftover of the eroded smectite units, perhaps in the form of grains that are more resistant to erosion than smectite minerals, or (2) a rind or coating on the bedrock, formed either before or after emplacement of the layered deposits. The former case is difficult to reconcile with observations of layered smectite material directly onlaping halloysite bearing bedrock without exposure of Si-OH material (cf. supra).

We thus favor the hypothesis that Si-OH material is a coating or duricrust on the bedrock and not leftover material from the layered deposits. Still, interaction between bedrock and layered materials could have played a role in the formation of the Si-OH bearing material under local conditions.

3.6.2.5 Interbedded sulfate layers

In this section, we examine the case of sulfate layers occurring within smectite and bland units. From morphology, several sulfate patches, 10 m to 50 m wide, can be identified at ~3260 m and ~3300 m (Fig. 6C). Spectra confirm the identification with the 2.23 µm band of Fe(OH) sulfates (see alternating orange, for sulfates, and blue, for Fe-smectite on Fig. 12). It is not clear from HiRISE images if some of these outcrops actually occur because of erosional windows through overlying smectite layers. However other patches clearly are sitting on top of and armor underlying smectite layers (Fig. 6C, arrow). Smectite unit layers are preferentially eroded around sulfate patches, forming mounds of smectite-bearing material topped by sulfates. These sulfate-bearing patches could be the remnants of a continuous sulfate layer which has been mostly eroded away. In this case however, we would expect to find at some places a preserved continuous outcrop; but none has been found. Alternatively, these sulfate patches could be evidence of multiple local occurrences of sulfate deposition: in this case continuous sulfate layers would never have existed at these elevations, suggesting either lateral variations in the composition of deposits and/or in subsequent alteration.

Another Fe(OH) sulfates bearing layer is visible at ~3400 m within the pile of deposits on the eastern wall of the pit (Fig. 6D). We identify that layer with the second outcrop of jarosite described in section 3.6.1.1 (Fig. 6F). It is found in the pile of deposits forming the southern wall of the pit, at a similar elevation. It seems plausible that jarosite, a hydroxylated Fe-sulfate, and other Fe(OH) sulfates may coexist in a single layer, with horizontal compositional variations. Both outcrops may therefore be remnants of a unique layer formerly spanning the whole pit. Different ages of exposure or outcropping conditions may also reveal one signature

or the other. Alternatively, two or more layers of different composition are superposed near \sim 3400m and outcrop more or less on one side of the pit or the other.

The first jarosite rich outcrop described in section 3.6.1.1 is at ~3250 m of elevation (Fig. 6E). With both Fe-smectite and jarosite spectral features, it is consistent with the occurrence of a thin jarosite rich layer within the lower smectite unit, and uneven erosion revealing both materials at almost the same elevation. The ~3260 m Fe(OH) sulfates and ~3250 m jarosite patches may be evidence of a unique sulfate rich layer, or of multiple sulfate spots within the smectite unit.

3.6.3 Constraints on ages

The sealing of all layered deposits by landslides gives a lower age constraint on the time of deposition within the pit. We counted craters on a $\sim 4 \text{ km}^2$ area over the landslide at the NE of the pit. A crater production function (PF) fit [*Michael and Neukum*, 2010] on 36 craters larger than 30 m yields an age between ~ 80 and ~ 140 Ma (Fig. 13A). This low crater retention age is consistent with recent erosion within the depression and does not constrain much the time of deposition. An upper age limit may be given by crater retention on the depression floor surface, where infilling has not taken place. We identified an homogeneous, highly cratered, $\sim 10 \text{ km}^2$ area to the west of the depression. The age determined by PF fit is between ~ 3.1 and 3.6 Ga (Fig. 13B), i.e. close to the admitted age of formation of NL depressions, i.e. Late Hesperian. Therefore, crater counting dating, due to low retention of craters because of erosion, cannot constrain the ages of the pit deposits better than being posterior to NL depressions formation at the end of the Hesperian, and older than ~ 100 Ma. It nevertheless shows that deposition and alteration occurred after the period usually admitted to be wet and warm.



Figure 3-13 - Crater counts for the studied depression. Boxes show cumulative crater frequency with error bars. Black curve is best fit to production function with corresponding age. The green area circled in white shows the surface examined in each case. (A) Crater population for the uppermost unit on top of a mass-wasting landform (total of 36 craters >30 m over 4.55 km²). (B) Crater population for the most preserved area of the uncovered depression floor (total of 13 craters >180 m over 10 km²).

3.6.4 Summary and implications

We can synthesize all observations from spectra, morphology and stratigraphy on a crosssection of the pit, shown on Fig. 14. This cross-section can be approached considering three classes of units with hydrated minerals:

(1) units bore by the bedrock, either in bulk or as coatings or duricrusts: H (halloysite or other kaolin-group minerals) and Si (Si-OH material) units;

(2) units of layered deposits spanning the whole pit, from bottom to top: LSH/LSD (hydrated and dehydrated Fe-sulfates) main unit, LSm1 (Fe-smectite) and LSm2 units, LSB (layers with a distinctive basal Fe-sulfate layer) unit;

(3) the summital LDb (doublet material, interpreted as jarosite, Si-OH, Fe-smectite mixture) unit at the base of landslide materials.

In addition, some layers show (4) lateral variations in composition such as patchy LSD (dehydrated Fe and Fe(OH) sulfates) and LJ (jarosite) units at various elevations within layered deposits.

From a mineralogical point of view, these units show, associated in close proximity: Al and Fe rich clays, hydrated silica, Fe-sulfates and Fe-oxides; all of which are typically formed in various conditions on Earth, and are not expected to be found together.

Transport from pre-existing alteration zones could explain this diversity. However, hypothetical transport paths and source regions for the layered materials identified in this study have not been found. If the aqueous alteration minerals currently visible within the pit were formed elsewhere and transported, there is no evidence to support it (e.g. no river channel). The lack of transport path for layered deposits therefore implies an in-situ formation of hydrated minerals.

Clay formation, as shown by numerous studies of terrestrial weathering environments [e.g., *Garrels and Christ*, 1965; *Eberl et al.*, 1984, and references therein], is strongly dependent on the composition and pH of the alteration solution, related to the amount of rainfall (water input) and drainage (removal of leachates from the system): smectites form in concentrated, neutral to alkaline solutions where most cations are retained, kaolinite/halloysite in more dilute, mildly acidic solutions, and gibbsite (not observed) precipitates in high leaching settings with low Si activity. Halloysite and kaolinite may form from ultramafic to granitic rocks, and result from weathering or hydrothermal alteration. Still, they occur consistently in high moisture to water-saturated settings [see *Joussein et al.*, 2005, and references therein], i.e. at high water-to-rock ratio, and require a minimum silica activity to form. Typical pHs of halloysite formation are in the 3 to 6 range [*Ece et al.*, 2008]. In contrast, Fe-sulfates precipitate from acid sulfate solutions at low pH, from pH<4 (for jarosite, typically stable at pH~1-4 [*Brown*, 1971; *Burns*, 1987; *King and McSween*, 2005]) to very acidic solutions at pH~0 (for ferricopiapite or rhomboclase [*Majzlan et al.*, 2006; *Ling and Wang*, 2010]).

For reference to geochemical constraints, minerals observed in this study have been placed in a redox potential (Eh) vs. pH diagram (Fig. 15) adapted from modeled data for K-Fe-S-H solutions [*King and McSween*, 2005], modeling of acid weathering of basalt [*Zolotov and Mironenko*, 2007], and experimental data for clays and silica [*Harder*, 1976].

The minerals observed in this study do suggest a role played by: (1) neutral to alkaline waters at low water-to-rock ratio (Fe-smectite), (2) mildly acidic waters at high water-to-rock ratio

(halloysite) and (3) saturated acid sulfate solutions (Fe-sulfates). Thus, any scenario aiming to explain the formation and alteration of the units observed in the studied depression has to take into account this diversity of alteration solutions. However, we will show that distinct environments are not required to explain the large diversity of aqueous alteration minerals that we identified.



Figure 3-14 – Cross-section across the pit from SW to NE with 5x vertical exaggeration for clarity. The same cross-section is duplicated below with vertical exaggeration removed to give a fair representation of the planar nature of the deposits.



Figure 3-15 – Eh vs. pH diagram, adapted from *King and McSween* [2005] for acid sulfate solutions and minerals relevant for Mars. Fe and $SO_4^{2^2}$ activities in the 10^{-4} - 10^{-2} range. Silica and clays stability fields adapted from *Harder* [1976] and *Zolotov and Mironenko* [2007]. Quartz-Fayalite-Magnetite (QFM) +1.5 line indicates Eh upper limit for martian rocks [*Dyar et al.*, 2005]. The martian atmosphere plots at the H₂O/O₂ limit. For reference, we indicate dominant sulfur/sulfate and Fe species in shaded grey and pink, respectively. Observed minerals have been placed with their name in colors corresponding to the geological map. Boundaries between minerals would shift by a few 0.1 V and/or a few pH units with various solutes activities. All observed minerals fit in the diagram, from neutral and reducing solutions in the lower-right (evolved fluids within layered deposits of basaltic composition) to very acidic and oxidative solutions in the upper-left (concentrated acid sulfate solutions exposed to the atmosphere).

3.7 Discussion

In this section we discuss the sequence of events and the processes of emplacement and modification of the units found in the pit.

3.7.1 Geological context

3.7.1.1 Origin of layered sediments

We examined in detail the eastern pit of one depression of NL where two comparable pits show exposed layers. We identified, for the eastern pit alone, a ~300 m thick stack of layered material, exposed by erosion and thus partially removed, but originally spanning ~100 km². This represents a volume of ~30 km³ of layered material. Impact ejecta are possible contributors, but would not account for the overall thickness and diversity of material. While the current limited extent of the deposits in the lowest pits could argue for selective transport by aqueous pathways and deposition of detrital sediments in an open lake, it is excluded from the lack of any fluvial landforms or lake shoreline. We thus favor two processes: (1) dry processes such as airfall deposits (volcaniclastic or eolian), applying for the main thickness of layered material deposited, then followed by in-situ alteration and (2) precipitation of hydrated phases out of solution, that could account for local enrichment in sulfates, for example.

The depression studied in this paper is located within a 1300 km radius of Arsia, Pavonis and Ascraeus Montes. Modeling of plinian eruptions from these volcanoes, incorporated in a global circulation model of the martian atmosphere, shows that volcanic ashes from these volcanoes, notably Arsia Mons can reach Noctis Labyrinthus [Kerber et al., 2008], providing a source for the airfall material. Comparison with Earth volcanic ash beds supports the hypothesis of the volcanic airfall origin of the layered deposits studied. Tharsis calderas, tens to a hundred km in diameter, are comparable to that of Earth's Yellowstone hotspot. At comparable distance (~1000 km), the latter deposited ash tuffs 0.1-4 meter(s) thick during each of its major eruptions in the last 16 My (1-6 per My), with a total ash discharge of ~0.5- $2x10^3$ km³/My [*Perkins and Nash*, 2002], and a few times more total erupted or extruded magma. For rates of magmatic activity of martian volcanoes, several authors have used the rate of Earth's Hawaii-Emperor chain rate over the last 65 My of ~10⁴ km³/My [Robinson et al., 1993; Plescia, 2004], similar to the Yellowstone rate [Christiansen, 2001]. For a first order comparison, we assume those rates of magmatic activity around Noctis Labyrinthus. Assuming the higher end of Yellowstone ash tuffs deposition rate (~24 m/My) we find that 300 m of volcanic ashes may be deposited in ~12.5 My. Rapid eolian remobilization of airfallen material and transport toward local topographic lows such as pits at the bottom of NL depressions could have further favored a more rapid thickening of the layered deposits we observed. The layered ash deposits, mostly made of basaltic glass, would have been readily altered by interaction with liquid water, thereby erasing their spectral signature. Ash deposits are favored because a small particle size such as expected for such deposits is consistent with the alteration and erosion observed. However, we do not exclude deposition of eolian sediments from other sources, understanding that they also would be of fine size and roughly basaltic composition, as is the case for most primary materials on Mars, and thus would not confer a substantial initial heterogeneity to the deposits. Still, small variations in initial composition could have influenced the mineralogy ultimately formed by the alteration.

Precipitation of the observed deposits out of solution is a challenging hypothesis. It would require, to form smectite layers, a sustained alkaline body of water with continuous input of fluids of rather constant composition (yielding precipitation of mostly Fe-smectite) counteracting evaporation, and either originally 300 m deep or involving either a rising water table or subsiding floor. First, we noted that no evidence of a lake has been found. Then, this process would not account for the decreasing signature of hydrous minerals upward in the stratigraphy. Thus, we restrict the second process, precipitation of minerals out of solution, to the formation of relatively thin strata and pore-filling cements within pre-existing deposits.

We suggest that the current limited extent of the deposits results from selective induration and armoring by processes limited to the lowest pits, that will be addressed later, while potential surrounding deposits would have been eroded away.

3.7.1.2 Origin of volatiles: water and sulfur

Aqueous minerals require liquid water to form. In the Late Hesperian or subsequent epochs, two distinct settings of liquid water input may be considered: (1) runoff from melting of snow deposits and (2) groundwater.

Late Hesperian fluvial activity, including branching valleys, has been observed by *Mangold et al.* [2008a] on Valles Marineris (VM) plateau near Echus and Juventae chasmata. These valleys cut through a thin dark unit topping the plateau. Within this unit, and close to these

valleys and to VM sapping canyons, hydrated layers bearing opaline silica and Fe-sulfates have been identified by Milliken et al. [2008]. The source of water in this region could have been snow deposition, which is predicted at high obliquity by climate models [Laskar et al., 2004; Forget et al., 2006; Madeleine et al., 2009]. For instance, Madeleine et al. [2009, Fig. 7] show that snow deposition may have occurred in the western Valles Marineris area (encompassing the depression studied in this paper), in agreement with putative relics of glacial landforms in East Noctis Labyrinthus or Ius Chasma [Mège and Bourgeois, 2010]. Snowmelt in specific conditions could have promoted runoff and alteration. However, runoff morphologies have not been observed in the depression, and weathering from intermittent runoff at low temperature likely would have been too slow to form hydrous minerals. Considering also the constraint of different atmospheric conditions than the current ones to support surface runoff, we favor groundwater circulation for alteration of the layered deposits. Assuming the presence of a regional ground-ice reservoir below Tharsis [Andrews-Hanna et al., 2007], high heat flux resulting from regional heat flux and/or magmatic activity would have promoted thawing of subsurface ground-ice and/or snow deposits, and circulation of groundwater. The inner pit, with its low elevation within a ~4 km deep depression, could have focused local seepage, locally providing liquid water toward the pit and promoting alteration of ash deposits and bedrock there. A sustained output of water at the surface by seepage would have formed amphitheatre heads, which were not observed. Thus, morphological evidence cannot help us define a stable water table level. Accordingly, it is likely that the actual level of the water table varied with time and was mostly confined at or below the level of the layered deposits.

The pervasive character of Fe-sulfates in the pit requires a significant enrichment in sulfurrich species from a basaltic composition, a trend also observed at the Viking, Pathfinder and MER landing sites [see *Chevrier and Mathe*, 2007, and references therein]. On the basis of the sulfur enrichment in the martian soil, acid sulfate alteration has long been considered as a pervasive process on Mars. For instance, *Tosca et al.* [2004] allowed synthetic martian basalt analogs to alter for 2 weeks at 25°C in acid sulfate solutions of various concentrations, forming Fe oxides from low concentration (i.e., mildly acidic) solutions and several Ca, Mg and Fe sulfates from more acidic solutions. Thus, the presence of Fe-sulfates in the pit is the likely signature of the interaction of primary basaltic material with acid sulfate waters. Sulfur gases, mainly SO₂ at Mars [*Gaillard and Scaillet*, 2009], released by magmatic activity would form sulfuric acid when interacting with oxidizing near-surface waters following the reaction:

$$SO_2 + 1/2 O_2 + H_2 O \rightarrow H_2 SO_4 \tag{1}$$

Alternatively, sulfides present at depth such as pyrite (FeS₂) or pyrrhotite (Fe_{1-x}S), interacting with hydrothermal water, would locally generate acid sulfate solutions [*Chevrier et al.*, 2004; *Dehouck et al.*, 2011].

3.7.1.3 Cold vs. epithermal environment

On Earth, alteration of basaltic glass in low temperature (0-20°C) environments typically results in authigenic minerals which can be allophane, smectites, kaolinite, gibbsite, or opaline silica depending on the amount of rainfall and soil pH [e.g., *Hay and Iijima*, 1968; *Hay and Jones*, 1972; *Silber et al.*, 1994; *Schiffman et al.*, 2000]. In settings where hydrothermal activity promotes emission of steam then passing through tephra deposits, palagonitization occurs, forming palagonite, a leached hydrated glass with pore-filling zeolites and calcite [*Schiffman et al.*, 2000]. Studies of tuff alteration from Japan, Israel, New Zealand and Hawaii suggests that the annual input of water strongly controls the main weathering products: smectite formation appears to be limited to low rainfall settings (<50

cm/yr) while kaolinite and allophane minerals form in neutral soils under high precipitations (85-300 cm/yr) [see *Silber et al.*, 1994, and references therein; *Schiffman et al.*, 2000]. In Hawaii, downwind of Kilauea, opaline crusts dominate due to complete dissolution of surficial glass at the lower pH (3.5-6) generated by acidic aerosols fallout.

It thus appears that low temperature pedogenic weathering could have formed some of the phases we observed (opaline silica, kaolinite-group minerals, smectites) with variable liquid water input and acidity. However, in the epochs considered (Late Hesperian and later), occasional seepage of groundwater in a cold surface environment would likely not yield water to rock ratios high enough to compare with settings of formation of kaolin-group minerals on Earth. Furthermore, low temperature (e.g. 0-20°C) environments are challenging because of the kinetics, first of glass dissolution (2 orders of magnitude slower at 0°C compared to 100°C according to Gislason and Oelkers [2003, Fig. 9]), and particularly kinetics of formation of some observed phases, especially Fe-smectite, as experimental alteration relevant to terrestrial settings show. For instance, alteration of tholeiitic glass in fresh and sea water at 20°C showed no alteration for 10 months (after 14 months, a few µm thick palagonitized layer had formed) [Furnes, 1975]. Also, alteration by Cuadros et al. [1999] of a smectite-free volcanic tuff at already high temperature (~82°C), and for more than 100 days, did not form smectite. For martian environments, a rare estimate of clay formation times has been reported by Browning at al. [2003]: at cold temperatures (5°C), for ash-sized (tens of µm) grains, formation of detectable clay deposits would take on the order of years (compared to hours at 100°C). In a cold environment, considering the likely limited temporal availability of liquid water (e.g. a few days per martian year), the formation of Fe-smectite in tens of meters thick deposits could have taken thousands to millions of years. If such a cold environment allowed formation of the quantity of phyllosilicates observed in the pit studied, we believe that phyllosilicate outcrops from the Late Hesperian and later should be much more frequent. We thus do not favor a cold surface environment here.

On the contrary, the observed diversity of aqueous minerals is more likely to have formed from the shallow circulation of warm acid-sulfate waters overlying a deeper hydrothermal system. Temperatures in the 50-100°C range would meet the kinetic (phyllosilicate formation) and thermodynamic (no phases typical of high temperatures, such as chlorite) constrains. Interestingly, a batch of epithermal (75° C) acid-sulfate alteration experiments on a synthetic martian basalt generated a mineral assemblage (Fe-oxi/hydroxides, Fe-sulfates and amorphous silica) comparable to the one we observed (though lacking phyllosilicates, likely due to their slow formation kinetics) [*Hurowitz et al.*, 2005]. Comparison of our observations with this experimental result argues for an acid sulfate hydrothermal setting in the pit studied. Also supportive of this conclusion are the facts that on Earth, halloysite has been found in relation to acid sulfate waters (geothermal or cold meteoric waters affected by pyrite oxidation) [*Ece et al.*, 2008; *Keller and Hanson*, 1968; *Keller and Hanson*, 1969; *Perruchot et al.*, 1997], and that the Fe-smectite nontronite has been shown to form from hydrothermal alteration of Fe-rich silicates, including active hydrothermal systems on the sea-floor [see *Keeling et al.*, 2000, and references therein].

In the envisioned geologic setting, warm acidic groundwater, driven by thermal convection, would circulate within the bedrock and layered deposits through fractures (such as those observed in the Fe-sulfate and Fe-smectite bearing units) and would promote acid dissolution of the bedrock and layered deposits. At shallow depth, warm temperatures and persistent solutions would promote formation of phyllosilicates. At the surface, fluids would be exposed to cold and arid conditions, and evaporation/freezing would concentrate the solutions, promoting precipitation of Fe-sulfates. This setting would be similar to terrestrial active

hydrothermal systems with hot springs and fumaroles. Interestingly, the scattered patches of sulfates described in section 3.6.2.5 could represent sulfate mineralization around hydrothermal vents, consistent with this hypothesis.

3.7.2 Alteration of layered deposits to Fe-sulfates and Fe-smectite

3.7.2.1 The origin of Fe-sulfates in the main Fe-sulfates unit

We observed in the lower ~40 m of layered deposits a continuous unit with Fe-sulfates in various hydration states. The possible eolian bedforms identified on the sulfate unit are consistent with eolian mobilization of material first, and its later alteration into sulfates, as observed in Meridiani Planum [*Arvidson et al.*, 2006a; *Squyres et al.*, 2006] and postulated for other depressions of Valles Marineris [e.g., *Mangold et al.*, 2008b; *Murchie et al.*, 2009a]. In the setting considered, layered basaltic ashes (i.e. tuff deposits), were altered by hot acid sulfate waters. Assuming input of hot acid sulfate solutions at the bottom of the pit, alteration would have been maximal for the earlier, lower layered deposits and gradually less for later, upper deposits.

Acid sulfate solutions circulating through tuff deposits of basaltic composition would have dissolved Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe²⁺ and would have become enriched in these cations, as well as in Fe³⁺, formed by oxidation in contact with atmospheric conditions. Continuous supply of fluids at the bottom of the pit would have maintained very acidic conditions. At the surface, exposed to cold and arid conditions, evaporation and/or freezing of solutions would have occurred, concentrating solutes and eventually leading to the precipitation of various Fe-sulfates such as szomolnokite (Fe^{II}SO₄.H₂O) or coquimbite (Fe^{III}₂(SO₄)₃.9H₂O). The ~40m of the main Fe-sulfates unit would have been constructed by either a single large tuff deposition and acid sulfate alteration event, or repeated sequences of deposition and alteration of layers.

3.7.2.2 Fe-smectite origin in an acid hydrothermal setting

Attempts of experimental Fe-smectite synthesis in neutral to acidic conditions are scarce in the literature. *Harder* [1976] synthesized nontronite from Fe and silica rich solutions at pH~7-10, and showed that partially reducing conditions favored rapid Fe-smectite formation (a few days) at the expense of Fe-oxi/hydroxides. In more oxidizing conditions, synthesis of nontronite is effective in more alkaline conditions (pH~12 [*Decarreau et al.*, 2008]). We examine in this section how the neutral and reducing conditions required for Fe-smectite formation could be attained in the acid hydrothermal setting considered thus far.

Considering that recognized martian basalts show redox conditions from QFM-3.5 to QFM-1 (QFM being the Quartz-Fayalite-Magnetite oxygen fugacity buffer) [*Gaillard and Scaillet*, 2009], i.e. close to the reducing dissociation of water, the volcanic ashes forming the deposits likely had a reduced composition which, isolated from the oxidizing atmosphere, favored reducing conditions within the deposits.

We assume a mean level of the water-table of hydrothermal solutions near the upper limit of the main Fe-sulfates unit. Above this level, renewal of acidity would have been low, with input of solutions mostly from slow percolation through the deposits, allowing solutions to evolve toward neutral conditions by cation exchange. Indeed, acidic dissolution of basaltic glass proceeds by replacement of cations M of a given charge n by an equivalent number of protons, buffering the acidity of the solution according to the equilibrium:

$$M_{glass} + nH^+ \rightarrow M^{n+} + H_{glass}$$
 (2)

On the surfaces of glass elements, these evolved, mildly acidic solutions would first take-up modifying glass elements such as Na, K, Ca, Mg while constitutive Si, Al and oxidized Fe^{III} would remain in the leached surficial glass framework, forming the precursor of neoformed clays [see *Oelkers and Gislason*, 2001, and references therein]. Consequently, near-neutral pH and partly reducing hot (50-100°C) fluids, persisting for at least a few days, would have favored neoformation of Fe-smectite from Fe and silica rich glass surfaces.

If the fluids reached the surface, where oxidizing conditions of the atmosphere prevailed, precipitation of Fe-oxi/hydroxides such as goethite (FeOOH) or ferrihydrite (Fe₂O₃. $\frac{1}{2}H_2O$) would have been favored. Either in this form or transformed to hematite Fe₂O₃ by later dehydration, these minerals could account for the Fe-oxi/hydroxides signatures in the Fe-smectite unit.

3.7.2.3 Formation of interbedded Fe-sulfates

The coexistence of Fe-smectite, forming at neutral pH, and jarosite, forming at pH ~1-4, is unusual, but not implausible. Indeed, *Altheide et al.* [2010] conducted experimental acid weathering of phyllosilicates at various pHs: the Fe-smectite was spectrally unchanged at pH 4 but disappeared at pH 2 and 0. Thus, formation of jarosite at pH ~3-4 would have been possible without obliterating Fe-smectite signatures.

The raise in acidity needed to allow jarosite precipitation could have been provided by transient rises of the water-table or arrival of acid fluids through faults and fractures, forming scattered vents within the deposits, as tentatively identified in the observed patches of Fe-sulfates (section 3.6.2.5). Acid sulfate solutions would have begun to alter the Fe-smectite at the surface while evaporation and/or freezing would have promoted precipitation of jarosite (3):

$$K^{+}/Na^{+} + 3Fe^{3+} + 2SO_{4}^{2-} + 6H_{2}O \rightarrow$$
(K/Na)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆ + 6H⁺
(3)

This reaction tends to increase the acidity of the solution, which would increase Fe-smectite dissolution, but high aridity and low fluid input would have stopped the process by removing the liquid water.

3.7.2.4 Fate of the missing, leached cations

Na, Ca and Mg each make up several percent of typical martian basalts in oxide weight. We did not observe a unit dominated by Na, Ca or Mg rich phases such as Ca- and Mg- sulfates, or Mg-smectite. However, anhydrous sulfates, such as anhydrite (CaSO₄), are spectrally bland [*Cloutis et al.*, 2006], and could be present within other units, e.g. mixed with Fe-smectite or Fe-sulfates. The presence of several percent of monohydrated Mg-sulfate in the main Fe-sulfates unit is also consistent with CRISM spectra of this unit, as described in section 3.5.2, and could account for some of the Mg. Also, the Fe-smectite unit could in fact retain some Mg substituted for Fe in the smectite octahedral sites. Finally, most of the Na could have been taken up by the precipitation of (natro-)jarosite.

Alternatively, leaching solutions of layered deposits alteration, enriched in Na, Ca and Mg could have percolated downward through the layered deposits and into the bedrock.

3.7.3 Alteration of the bedrock to halloysite and hydrated silica

Stratigraphically below all layered units, the bedrock of the "proto" pit existed at the bottom of the depression before emplacement of the layered deposits. Probably originally of basaltic composition, it now bears two different mineralogies at its top: halloysite (H unit) and hydrated silica (Si unit). Unit H is found at lowest elevations, at the bottom and center of the pit, while unit Si is present on the walls of the pit, at its periphery and at higher elevations than H. In addition, we noted that the Si unit bears Fe-oxi/hydroxides signatures. Formation of both halloysite and hydrated amorphous silica implies processes of Si and Al selective concentration relative to other elements, and therefore intense leaching. Candidate settings include pedogenetic weathering, or groundwater circulation. We then show that a pedogenetic setting was unlikely (1), and then examine how in a groundwater fed system, selective dissolution of primary materials (2) and/or precipitation (3) could have formed both minerals.

3.7.3.1 The pedogenetic hypothesis

Halloysite/kaolinite is often interpreted as resulting from pedogenesis on Earth (in semi-arid conditions in Israel [Silber et al., 1994] and in Australia [Eggleton et al., 1987], or in arid conditions with intense short wet periods in Hawaii [Ziegler et al., 2003]). However, it can also be hydrothermal [e.g., Ece et al., 2008]. On Mars, kaolinite (analog to halloysite) has been found in different locations: at Mawrth Vallis [Loizeau et al., 2010; Bishop et al., 2008a; Wray et al., 2008] and Nili Fossae [Ehlmann et al., 2009; Gaudin et al., accepted manuscript], and is suspected to correspond to a pedogenetic environment. However, the kaolinite layer there is consistently present at the top of an alteration column, and associated with larger smectites outcrops, which are also expected to form under pedogenetic processes [Gaudin et al., accepted manuscript]. In contrast, we did not observe smectites in the bedrock unit. In addition, the halloysite unit only outcrops at depth: the same bedrock does not show any kaolinite or halloysite at the top of the pit, neither elsewhere outside of the pit (i.e. on the surface of the depression). Thus, considering the absence of smectite in the bedrock, the presence of halloysite at strong depth and its absence elsewhere but the bottom of the pit, alteration of the bedrock is much more consistent with local groundwater circulation than with extensive weathering.

3.7.3.2 Non selective dissolution of primary basaltic material

The formation of amorphous silica in the Si unit and halloysite in the H unit could be explained by distinct original compositions, such as presence or absence of olivine [*Tosca et al.*, 2004]. Indeed, the susceptibility of constituents of basalt to typical low acid to neutral weathering on Earth is different, with, from most readily altered to most stable: glass & olivine, plagioclase, pyroxene, oxides [e.g., *Eggleton et al.*, 1987]. We consider this trend although for very acidic conditions the susceptibility of basaltic minerals to alteration may be slightly different (faster clinopyroxene (HCP) dissolution at 0°C and pH< ~3-4 reported by *McAdam et al.* [2008], oxides and plagioclase feldspar dissolution before clinopyroxene at pH~1 and ~70°C reported by *Hurowitz et al.* [2005]). In olivine-free basalt, rapid alteration of plagioclase can allow neoformation of Al-rich clays, such as kaolinite/halloysite. For an olivine basalt, acid sulfate alteration first releases abundant Si from olivine dissolution, and amorphous silica can precipitate in aggregates on the basalt surface [*Tosca et al.*, 2004]. However, we do not favor the hypothesis of distinct olivine contents, as we did not identify olivine anywhere in the depression studied, nor the Mg-rich phases that would likely result from Mg leached by olivine.

3.7.3.3 Selective precipitation of hydrated silica and halloysite at various pH

If selective dissolution of varying minerals was not a driving factor, selective precipitation of amorphous silica or halloysite from the same Si and Al rich solution may have been favored by different conditions because of the different behavior of Si and Al solubilities.

Silicic acid solubility at pH<9 is independent of pH but depends on temperature, being three times less at 0 °C ($\sim 10^{-2.7}$) than at 100 °C [*Siever*, 1962]. On the contrary, Al solubility is minimal in near neutral conditions ($\sim 10^{-12}$ M at pH ~ 6) and increases by several orders of magnitude in acidic conditions ($\sim 10^{-2}$ at pH ~ 2) [*Hurowitz et al.*, 2006]. *Hurowitz et al.* [2005] showed that when basalt was attacked by a pH ~ 1 solution, amorphous silica precipitated as a residual when undergoing a sudden drop in temperature; conversely, in a pH ~ 5 solution, precipitation of clays such as kaolinite was expected, although not observed due to the short duration of their experiments relative to kaolinite formation kinetics.

A comparable process could have occurred in the studied area, assuming a hydrothermal system centered at the pit, with high temperature (>100 $^{\circ}$ C) acid sulfate solutions circulating through faults and fractures, reaching the surface at the periphery as well as at the center of the pit. Minerals such as plagioclase and HCP would have been dissolved, releasing Ca, Na, Fe, Al and Si in solution, following reactions (2) to (4):

Ca-pl.
$$CaAl_2Si_2O_8 + 8H^+ \rightarrow Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 2SiO_2 + 4H_2O$$
 (4)

Na-pl. NaAlSi₃O₈ + 4H⁺
$$\rightarrow$$
 Na⁺ + Al³⁺ + 3SiO₂ + 2H₂O (5)

HCP
$$(Ca,Mg,Fe)SiO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+}/Mg^{2+}/Fe^{2+} + SiO_2 + H_2O$$
 (6)

with also partial oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} :

$$Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2O$$
 (7)

It can be noted here that these dissolution reactions consume acidity, thereby increasing the pH of the alteration solution. However, in a flow-through regime, such as on the slopes of the walls of the pit studied, renewal of attack solutions and downward flow of leaching solutions would have maintained a low pH, preventing precipitation of Al-clays. Notwithstanding, silica present in the leaching solutions, reaching the colder (~0 °C) surface environment, could have precipitated due to the lower solubility of silica at lower temperatures.

On the contrary, toward the center of the pit, input of evolved solutions from the periphery and relatively long persistence of hydrothermal solutions through ponding, increasing interaction with primary material, would have lowered the pH to the stability field of Al-rich clays kaolinite/halloysite (pH~3-6). Higher temperatures would also have favored silica in solution. Alteration of plagioclase in basalt by these more advanced solutions would have formed kaolin-group minerals, following the reactions (6) and (7):

$$CaAl_2Si_2O_8 + H_2O + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + Al_2Si_2O_5(OH)_4$$
(8)

$$2NaAlSi_{3}O_{8} + H_{2}O + 2H^{+} \rightarrow 2Na^{+} + Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 4SiO_{2}$$

$$\tag{9}$$
To explain the Fe oxides/hydroxides/oxyhydroxides signature of the Si-OH unit in this setting, the hypothesis of a lag deposit remaining after erosion of the Fe-smectite unit is compatible and is consistent with these signatures spanning both units with no discontinuity.

To sum up, selective precipitation of amorphous silica in acidic conditions and halloysite in low acidity conditions are our preferred explanation for the observed mineralogy of the bedrock unit. This process implies input of hot acid sulfate fluids from the periphery and center of the pit, and a downward gradient of increasingly buffered solutions.

3.7.4 Summary and sequence of events

From the processes discussed so far, we can draw a scenario compatible with our observations.

On a basaltic terrain, hot hydrothermal acid sulfate solutions at low pH, would have dissolved plagioclase and HCP, with partial oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} , and would have reached the surface through faults and fractures on the periphery and floor of a "proto" pit. Dissolution would have consumed acidity, increasing the pH of the alteration solution, and releasing Na, Ca, Al, Fe, Mg and silica in solution. While most solutes would have been leached downward, silica in solution in hot waters would have precipitated when reaching colder areas because of its lower solubility at low temperature. At the bottom of the "proto" pit, with more evolved interaction with the primary material, the pH of the attack solution would have increased, eventually reaching the stability field of Al-rich clays kaolinite/halloysite. At this point, with solutions close to the saturation for these minerals, alteration of plagioclase in basalt would have formed kaolin minerals (Fig. 16A).

At the bottom of the pit, leachate solutions would have interacted with layered tuffs and their eolian rework being episodically deposited. Within the lowest layers, below the water-table, acid sulfate alteration would have completely dissolved the primary glass, forming concentrated solutions. Upon arid conditions (freezing and/or evaporation) at the surface, Fe-sulfates would have precipitated, starting with jarosite (equation (3)), driving the pH even lower, and eventually allowing precipitation of hydrated Fe-sulfates such as copiapite or coquimbite. The occurrence of transient lakes at this stage is possible but not necessary (Fig. 16B).

At some time, layered deposits from ashes and eolian material would have filled the pit up to above the water-table, preventing massive alteration by acid sulfate solutions. However, with solutions slowly percolating through the deposits, alteration would still have occurred, though at low water-to-rock ratio, thereby lowering acidity to neutral conditions through cation exchange and eventually forming Fe-smectites (Fig. 16C). During transient periods of higher level of the water-table and/or close to scattered hydrothermal vents, locally stronger circulation of acid sulfate fluids and evaporation at the surface would have favored precipitation of Fe(OH) sulfates such as jarosite. As the thickness of deposits would have increased further, and/or hydrothermal activity receded, less alteration would have taken place, leaving diagnostic hydrated minerals in decreasing amounts, or with lower cristallinity, yielding fainter spectral signatures.

This activity would have ceased as the proto pit was filled with deposits. Subsequent modifications would have included superposition of mass-wasting deposits from the walls of the depression and deformation of near-surface layers. Finally, erosion, probably due to katabatic winds converging at the lowest elevation of the depression, would have removed

progressively the uppermost weakest material, except where armored by mass-wasting deposits, and exhumed the lowermost hydrated deposits and bedrock.



Figure 3-16 – Proposed scenario for the formation of aqueous alteration minerals in the studied pit. (A) Acid sulfate hydrothermal alteration of the bedrock and precipitation of hydrated silica and halloysite. (B) Acid sulfate hydrothermal alteration of airfall layered deposits forming Fesulfates. (C) Formation of Fe-smectite within layered deposits due to circulation of confined evolved hydrothermal solutions at low water-to-rock ratio.

3.8 Conclusion

A very diverse assemblage of hydrated minerals has been identified in a pit within one NL depression. Formation of these hydrated minerals was in-situ and must have occurred after formation of the depression, i.e. during or after the Late-Hesperian, and thus after the "early Mars" era when most aqueous minerals are thought to have formed. *Weitz et al.* [2011] concluded from the superposition of younger Fe/Mg smectites over sulfates, Al clays and hydrated silica that this region is unique relative to most other locations on Mars where the opposite progression is observed and the Fe/Mg smectites are Noachian.

A detailed analysis of the morphology, composition and stratigraphy of these materials allows us to develop this preliminary conclusion. Our analysis confirms that groundwater-fed hydrothermal alteration is favored as the main alteration trigger but reveals that layered deposits contain interbedded Fe-smectites and Fe-sulfates, with a variety of hydrated and dehydrated sulfates including local jarosite outcrops. Thus, the observed sequence may not represent an opposite progression to the usual sequence (sulfates over smectites) as initially proposed by *Weitz et al.* [2011], but a single environment of formation with local variations in alteration conditions. Variable evaporation and/or freezing rates of leaching solutions reaching the near surface would have controlled the precipitation of various Fe-sulfates. Dissolution of primary minerals buffering the acid attack solutions would have increased the pH of leaching fluids, explaining clay formation in the same context and period as that of sulfates. These processes can account for the coeval formation of Si-OH bearing material and halloysite in the bedrock (acid and mildly acid conditions, respectively), and for the Fesmectite and Fe-sulfates in the layered deposits (buffered, long standing, and evaporating acid solutions, respectively).

Our scenario of formation for these minerals does not require global conditions but regional hydrothermalism only, even in a cold Mars surface environment. We infer that comparable local processes may be relevant to other martian localities with hydrated minerals in local environments with heat sources such as volcanoes and impact craters. Thus, the identification of phyllosilicates is not, by itself, an evidence for an ancient global alteration, but should be carefully coupled to the presence of other alteration minerals and a detailed geological context for a proper conclusion.

Chapitre 4 Etendue et diversité régionale de l'altération dans Noctis Labyrinthus, en relation avec l'activité volcanique

Ce chapitre présente une extension de l'étude exposée dans le chapitre précédent. Armé du cadre conceptuel dégagé en conclusion du chapitre précédent, nous avons mené une recherche systématique des minéraux d'altération dans toute la région de Noctis Labyrinthus. Les résultats de ces recherches sont ici présentés en deux volets : un premier établit la diversité et la cartographie des détections spectrales de minéraux d'altération et rattache certains affleurements au premier cas d'étude ; le deuxième s'intéresse au contexte géologique des affleurements restants, mettant en évidence leur proximité fréquente avec des indices morphologiques d'activité volcanique. Au moment de l'écriture, cette étude régionale fait l'objet d'un manuscrit en préparation pour publication. Le contenu de ce chapitre reprend donc le texte en langue anglaise de ce manuscrit, précédé d'un résumé en français.

4.1 Résumé

La région de Valles Marineris présente des minéraux d'altération variés. Les études précédentes ont détecté des sulfates monohydratés et polyhydratés dans les ILD de la plupart des chasmata, des sulfates et de la silice hydratée sur les plateaux autour Juventae, Candor et Ius chasmata, et des phyllosilicates à l'Est de la région, sur le plateau autour de Coprates et Ganges chasmata.

Noctis Labyrinthus est un complexe de dépressions qui se trouve à l'extrémité Ouest de Valles Marineris, et où nous avons détecté une diversité inattendue de minéraux, incluant des phyllosilicates, des sulfates et de la silice hydratée. Partant de cette découverte, nous avons exploré cette région en analysant 113 cubes CRISM afin d'estimer la diversité régionale des minéraux d'altération. Nous présentons ici la découverte de dizaines d'affleurements épars dans toute cette région montrant une dizaine de classes différentes de minéraux d'altération aqueuse : phyllosilicates ferro-magnésiens, minéraux du groupe de la kaolinite, silice hydratée, sulfates polyhydratés de calcium, magnésium et fer (tels que gypse, copiapite et hexahydrite, respectivement), kiesérite, jarosite, alunite, et une phase au spectre montrant un "doublet" d'absorptions qui pourrait être un mélange de sulfates et silicates faiblement cristallisés.

Les argiles et sulfates sont omniprésents dans Noctis Labyrinthus. Les affleurements de jarosite, en particulier, y sont dispersés ponctuellement dans un périmètre qui constitue la province géologique porteuse d'affleurements de ce minéral ayant la plus vaste étendue, après Meridiani Planum. L'association de la jarosite avec de la silice hydratée et surtout de l'alunite (sulfate d'aluminium, rare sur Terre comme sur Mars) suggère une altération acide ; et le contexte volcanique local plaide en faveur d'environnements hydrothermaux locaux.

Ces minéraux d'altération se sont formés plus récemment (Hespérien supérieur ou plus récent) que la plupart des phases aqueuses trouvées ailleurs sur Mars. Ayant probablement eu lieu dans un environnement froid et aride, la formation de ces phases n'a pas nécessité des conditions de surface plus chaudes et humides que les conditions actuelles.

L'identification de contextes hydrothermaux similaires dans les terrains plus anciens où la morphologie n'a pas été aussi bien préservée, grâce à la minéralogie d'altération, et par

opposition à des contextes de surface, devrait permettre d'améliorer notre compréhension de l'environnement primitif martien.

4.2 Introduction

During the last decade, our understanding of the presence and evolution of liquid water on Mars has made significant progress with the expanding use of orbital thermal emission and near-infrared spectroscopy. Several aqueous alteration minerals have been progressively identified, minerals resulting from alteration of igneous rocks by liquid water in surface or subsurface conditions.

The first order chronological succession of phyllosilicates, sulfates and oxides (cf. Chap. 1) suggested an interpretation of alteration minerals in term of global conditions and was initially inferred to reflect a progressive shift from a wet climate on early Mars (before ~3.7 Ga) to an increasingly more acid and arid environment and ultimately to the present cold hyper-arid conditions, since ~3.4 Ga (e.g., Bibring et al., 2006). Since the introduction of this mineralogical paradigm, the diversity of phyllosilicates (with kaolinite-group minerals, smectites, serpentines, chlorite-group minerals and micas) and sulfates (with Ca, Mg, Fe and Al sulfates, monohydrated, polyhydrated or hydroxylated) has been expanded; and other classes of alteration minerals have been identified (chlorides, opaline silica, carbonates and zeolites).

With increasing coverage at high spatial resolution and more thorough interpretations crosscutting spectral data, visible high resolution images and detailed topography, the formation settings of aqueous alteration minerals has been revealed to be more diverse and complex than in the original paradigm. For instance, a recent review by Ehlmann et al (2011) proposes that 'crustal' alteration minerals (Fe/Mg-phyllosilicates including smectites and chlorites with silica, zeolites, micas and serpentines) formed in closed subsurface hydrothermal systems in the early, warm, cooling crust in the Noachian. Only after, in the late-Noachian/early-Hesperian epochs, open-system surface alteration would have occurred, possibly thanks to volcanic outgassing (Bibring et al., 2006), with scattered formation of pedogenic stratigraphic profiles (Al-phyllosilicates and silica overlying Fe/Mg-clays) (e.g. Loizeau et al., 2010; Gaudin et al, 2011), transport and sedimentation of materials (including alteration minerals) in lacustrine deposits (e.g. Dehouck et al., 2010; Ansan et al., 2011), and evaporation of fluids with precipitation of sulfate and chloride salts (e.g. Squyres et al., 2004).

At first order the scenario summarized above is consistent with current observations. However, if the earliest phases of Tharsis region activity were key drivers in modifying the climate globally, it is possible that regional to local volcanism in later periods, if occurring close to available water ice (groundice or glaciers) favored formation of hydrous minerals.

On the eastern edge of the Tharsis province, a localized region of Noctis Labyrinthus has been shown to host a large variety of alteration minerals (Weitz et al., 2011), (Thollot et al., 2012). We thus surveyed most of the depressions of Noctis Labyrinthus to expand these first detections and precisely assess the diversity of alteration minerals which are present in the whole area. From their association and morphological setting we ascertain the possible environments that led to their formation, including hydrothermal alteration driven by magmatic activity and interaction between ice and volcanic airfall deposits.

4.3 Geological context

Noctis Labyrinthus (NL), bordering the southeast of Tharsis, is a network of interconnected depressions. A nearly north-south line can be traced through NL at ~95°W, separating what we will later refer to as west- and east-NL: while west-NL features individual depressions isolated by high standing passes and plateau sections, east-NL hosts a continuous low-lying area with a floor elevation ranging from ~2000m to the west to ~ -500m to the east, where it links with Ius Chasma (Figure 4-1).



Figure 4-1 – Map of the area of Noctis Labyrinthus (NL) studied. MOLA topography in color (scale from -1000 to +9000m) overlain on Themis Day IR mosaic. The dashed meridian line at ~95°W locates the transition from the disconnected depressions of West NL to the continuous low lying floor of East NL. Indicated are the locations of Oudemans Crater, the shield volcanoes of Baptista et al. (2008), the lava flows of Mangold et al. (2010a), the alteration layer of Mangold et al (2010b) (blue spot), and the alteration minerals of Thollot et al. (2012) (yellow spot).

NL depressions collapsed in the late-Hesperian (Tanaka and Davis, 1988), likely due to the emplacement and subsequent withdrawal of magmatic bodies at depth (Mège et al., 2003), possibly yielding volcanism at the surface. The prominent role played by magmatism in the region is supported by the large number of low volcanic shields that come close to NL: to the south of NL in Syria Planum, with late Hesperian ages (Baptista et al., 2008), and to the west between NL and Tharsis Montes, with late Amazonian ages (possibly as late as a few tens of Ma (Hauber et al., 2011)). The basaltic composition and volcanic origin of the flat floor of

two depressions of west-NL has been demonstrated by Mangold et al. (2010a): these two solidified lava flow areas have a very young age of ~50-100 Ma.

On the edge of one of these depressions, (Mangold et al., 2010b) showed that during the late Amazonian, interaction between ice and volcanic ashes formed a draping alteration layer including gypsum or bassanite. Indeed, NL is a region where accumulation of surficial ice has been shown to be possible during periods of higher obliquity than at present in a dusty atmosphere (Madeleine et al., 2009; Fig. 7). Emission of ashes by explosive volcanism in a period during which ice was present in NL depressions would have resulted in interaction between hot air fall volcanic material and ice, producing enough liquid water for the formation of alteration minerals to take place.

In one depression of Noctis Labyrinthus, Thollot et al. (2012)¹³ showed that hydrothermal alteration driven by magmatic activity and an enhanced thermal gradient was the most probable process favoring formation of diverse phyllosilicates (Al, Fe), hydrated silica and Fe-sulfates (polyhydrated, monohydrated, hydroxylated) in the same location and in a short time-frame. Aside from describing the aqueous alteration minerals outcropping in the whole region, testing the relevance of the conclusions of Thollot et al. (2012) to the rest of Noctis Labyrinthus is one of the aims of this work.

4.4 Data and methods

4.4.1 Datasets

We used datasets from Mars Odyssey, Mars Express (MEx) and Mars Reconnaissance Orbiter (MRO). Mars Odyssey's Thermal Emission Imaging System (THEMIS) daytime and night-time infrared mosaics were used as a base for regional mapping of mineral detections. Brightness in THEMIS night-time infrared images is related, at first order, to the thermal inertia of the material: consolidated outcrops (i.e., rocks) appear bright while loose material (sand, dust) is dark. From MEx, we used several Digital Terrain Models (DTMs) (Table 4-1), derived from images of the High Resolution Stereo Camera (HRSC) (*Neukum et al.*, 2004). These DTMs were mosaicked into a single DTM using higher spatial resolution data on top, and used to generate contour lines at 100m or 200m intervals.

| HRSC DTM ID | Spatial resolution (m) |
|----------------|------------------------|
| h0442_0008_da4 | 200 |
| h1041_0001_da4 | 75 |
| h1052_0001_da4 | 75 |
| h1085_0001_da4 | 75 |
| h1944_0000_da4 | 75 |
| h1955_0000_da4 | 100 |
| h1977_0000_da4 | 75 |
| h1988_0000_da4 | 75 |
| h1999_0000_da4 | 75 |
| h2402_0001_da4 | 150 |
| h3155_0000_da4 | 75 |

| Table 4-1 – Product ID a | nd spatial resolution of HRSC DTMs use | d in this work |
|--------------------------|--|----------------|
|--------------------------|--|----------------|

¹³ Chapitre 3 de ce manuscrit.

MRO Context imager (CTX) (*Malin et al.*, 2007) images were used to build a large mosaic at medium spatial resolution (6 m/pixel) covering NL to examine the morphology of mineral outcrops. MRO High Resolution Imaging Science Experiment (HiRISE) images, with 0.25-1 m/pixel spatial resolution (*McEwen et al.*, 2007), were used to zoom in on areas with outcrops of geological interest. MRO CRISM spectral data were used to detect the presence of igneous mafic minerals and of alteration minerals. Detailed descriptions of these instruments and of the data processing methods are given in chapter 2, notably the definition of spectral criteria used to map mineralogical detections. Details specific to this study are provided below.

A few targeted cubes from the S detector, sampling the 0.36-1.06 μ m range with 107 channels at the same spectral resolution than CRISM near infrared L detector, were processed in addition to L detector cubes to look for absorptions in the visible range.

Mapping strips (163 of them) were used to retrieve signatures of mafic minerals, and targeted images (113 of them) to look for alteration minerals. All datasets were referenced into a Geographical Information System (GIS) where they could be drawn in the same equidistant cylindrical projection (sphere-based, with a 3396.19 km radius), overlain, and used to study the geology of NL. All the maps shown are oriented North up.

4.4.2 General remarks on the analysis of CRISM data in this survey

The reader is invited to refer to chapter 2 for an extensive review of the characteristic spectral features of mafic and alteration minerals that were looked for in this study.

CRISM cubes were processed using the CAT to correct for incidence angle, and to minimize atmospheric absorption using the empirical volcano-scan correction. Spectra where then divided in columns by median spectra to remove systematic noise and improve signal to noise ratio in spectral criteria maps (for a detailed explanation of the method, see chapter 2).

Because of spatial or intimate mixing of several constituents in materials sampled by one CRISM spectrum, spectral features of several minerals can be found together, making mineral identification difficult. However, spectra characteristic of spectrally homogeneous units could usually be pinpointed down to a unique spectrally active phase. Within these homogeneous units, spectra were averaged over regions of interest of tens to thousands of pixels to increase their SNR. These spectra were then compared with libraries of spectra acquired in the laboratory (e.g., *Clark et al.*, 2007).

Absorption bands in CRISM spectra analyzed in this work were typically several times weaker than in spectra of pure materials available in spectral libraries. This can be related to spatial or intimate mixing between spectrally bland constituents (e.g. dust), and spectrally active minerals. This could be interpreted as evidence for a dust cover or a thin varnish on the surfaces of the outcrops sampled, or for the presence of spectrally inactive minerals in the outcropping materials (an expected feature of natural rocks). Indeed, most anhydrous minerals are spectrally inactive: they can be primary, such as plagioclase or anhydrous volcanic glass, or result from alteration, such as anhydrous silica or salts (e.g. anhydrite, halite). Thus, a material that we identify from a given outcrop as being made of one mineral may in fact only hold a few percents (or tens of percents) in weight of this mineral, and various other unidentifiable phases. Still, the mineral thus identified spectrally is one of the most abundant hydrated constituent of the material sampled.

A final caveat to bear in mind is that near-infrared spectroscopy only samples the first few tens of microns of surfaces and that our mineral identifications may not hold for the bulk of the materials underneath the detected outcrops. These limitations being kept in mind, we now

show that a wealth of different minerals is identified in the 113 CRISM images covering the NL region.

4.5 Mineralogical identifications

4.5.1 Mafic mineralogy

To ascertain the possible wider extant of mafic volcanic rocks in NL, we processed the 163 CRISM multispectral strips covering the region as of the end of year 2011. We used the MGM to detect low and high calcium pyroxene (LCP and HCP) spectral signatures, and looked for olivine with a custom parameter derived from the olivine parameter of (Pelkey 2007), but better taking into account the spectral slope and shape of the olivine absorption¹⁴. Spectra of mafic minerals found in NL are shown in Figure 4-2.



Figure 4-2 – CRISM ratioed spectra of mafic minerals from NL (black), with library spectra (grey) for comparison. CRISM spectra have been labeled with the ID of the observation from which they have been extracted. Vertical lines at ~1.3, ~1.8 and ~2.2 μ m indicate approximate centers of absorptions bands found in olivine, LCP and HCP, respectively. Library spectra from the USGS library (Clark et al., 2007).

We find HCP, identified by its broad ~1.1 μ m and 2.1-2.3 μ m bands (see spectra from MSP strips 4755_07 and 14D61_01, matching a HCP (augite) library spectrum), but no LCP (which has a 1.7-2.0 μ m band). The presence of Mg-rich olivine can also be inferred in some locations, notably Oudemans crater (spectra from MSP 540D_01 and FRT 9AA3), from the drop in reflectance short of ~1.6 μ m and concave upward spectral shape at ~1.3 μ m.

¹⁴ Voir Tableau 2-2, Chapitre 2 de ce manuscrit



Figure 4-3 – Mafic minerals in Noctis Labyrinthus. False color RGB from CRISM multispectral data (footprints displayed as see-trough light grey strips), overlain on THEMIS daytime (A) and nighttime (B) infrared mosaics. Red is Olivine index, Green and Blue are LCP and HCP (low and high calcium pyroxene) ~2 μ m band depth from MGM modeling, respectively. Olivine is shown by reddish tones. Pyroxene signatures appear blue to cyan. Also displayed in (A) are the hourglass-shaped footprints of CRISM targets used to look for alteration minerals.

The mosaic resulting from olivine parameter and MGM pyroxene mapping is shown in Figure 4-3A, overlain on a THEMIS daytime infrared mosaic, and in Figure 4-3B, overlain on a THEMIS night-time infrared mosaic. On one hand, the plateau of NL appears relatively devoid of mafic signatures, likely due a thick dust cover (dark night-time infrared), except to the south where brighter night-time terrains show some HCP signatures, likely revealing the mafic composition of the plateau there. On the other hand, the floor of most depressions of NL appears enriched in HCP. Depressions in west-NL feature terrains that are "bright" in THEMIS night-time infrared, suggesting actual outcrops of mafic rocks. In east-NL, some HCP-rich areas appear "dark", suggesting a widespread cover of mafic, likely basaltic, sand. Still, these sand covered areas are close to THEMIS night-time bright rocky outcrops that are the probable source of the mafic sand. Mafic materials are thus widespread in NL depressions, and likely originate from the disruption of the kilometers thick Noachian-Early Hesperian volcanic assemblages of the plateau material volcanic activity, and from younger activity as on the floor of the two depressions studied by Mangold et al. (2010a).

4.5.2 Summary of hydrated minerals

Among the 113 CRISM targeted observations covering NL that we analyzed, 42 did not bear any hydrated mineral, or were to dusty or noisy to be of use, 16 had possible weak hydrated mineral signatures, and 55 showed definite hydrated minerals. In all, we find ~10 different classes of hydrated minerals, with two groups standing out: hydrated silicates and sulfates.

Silicates include Fe/Mg-phyllosilicates such as smectites nontronite and saponite (Figure 4-4 and Figure 4-5); and kaolinite-group Al-phyllosilicates (Figure 4-6). Based on their Si content, we also put in the silicates group Si-OH bearing material such as opaline silica and/or altered volcanic glass/tuff (Figure 4-7).

Sulfates include hydrated varieties such as the Ca-bearing gypsum and bassanite, probable Mg-bearing hexahydrite and kieserite, and Fe-bearing copiapite (Figure 4-8 to Figure 4-10). Jarosite (a hydroxylated Fe sulfate) is also pervasive in NL depressions (Figure 4-11). Associated, the rare Al-sulfate alunite was also found (Figure 4-12). Finally, a constituent featuring a characteristic doublet, that has yet to be definitely identified (e.g., a leached Al/Fe-clay or silica/jarosite/Fe-clay mixture), is also pervasive (Figure 4-13).

Sections below detail the spectral characteristics allowing these identifications.

4.5.3 Fe/Mg-phyllosilicates

Signatures of minerals belonging to the Fe/Mg-phyllosilicates class can be identified from their characteristic spectral features at ~1.4, ~1.9 and ~2.3 μ m. These signatures were identified in 6 depressions of west-NL and in several locations in east-NL (blue spots in Figure 4-14). We selected the cleanest spectra from several CRISM cubes and plotted them in Figure 5 with library spectra for comparison.

When featuring signatures strong enough to exceed noise level such as to allow a definitive identification, Fe/Mg-phyllosilicates spectra from west-NL (7CE2, 864F, 96EE, 147B1), with a 2.29 μ m metal-OH absorption, are consistent with the laboratory spectrum of the Fesmectite nontronite (of ideal formula (Na_{0.3})Fe^{III}₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂.nH₂O). Conversely, spectra from east-NL (16EA5, 17899, 19084) and one depression in the center of NL (1E1D8) tend to feature a longer wavelength 2.30-2.31 μ m band. This is expected in Fe/Mg-smectites, as there is a continuous solution between pure Fe-smectite nontronite (with a 2.29 μ m band) and pure Mg-smectite saponite (with a 2.32 μ m band).



Figure 4-4 – CRISM ratioed spectra of Fe/Mg-Phyllosilicate-bearing outcrops (black) with library spectra (grey) for comparison. CRISM spectra have been labeled by their cube of origin and sorted chronologically. Vertical lines at 1.42, 1.91, 2.3 and 2.4 µm indicate absorptions typical of Fe/Mg-smectites and are found in all CRISM spectra in this figure. Saponite and nontronite from the USGS library (Clark et al., 2007), "dry" nontronite from (Morris et al., 2009).

Spectra of some of these Fe/Mg-phyllosilicates (e.g. 864F, 19084) feature a prominent drop in reflectance longward of 2.3 μ m. This drop, along with an enhanced relative strength of the metal-OH band relative to the 1.4 and 1.9 water bands, has been noted in spectra of dehydrated smectites (Morris et al., 2009), suggesting that the material observed here is relatively dehydrated. Alternatively, a similar drop is featured by library spectra of vermiculite, a Fe/Mg-bearing hydrated mica (Figure 4-5). Though the specific vermiculite library spectrum shown has a metal-OH band at 2.32 μ m reflecting a high Mg content, a Ferich vermiculite would have a band at shorter wavelength, closer to that of the CRISM spectra. The long wavelength reflectance drop could also be caused by a HCP component in the material, as HCP features a broad 2.3 μ m band. To investigate this hypothesis, we assembled in Figure 6 two composite spectra from both visible (S) and infrared (L) CRISM cubes, to look for the 1 μ m band of HCP (Figure 4-5). Fe/Mg-phyllosilicate CRISM spectra from cubes 864F and 19084 do feature a broad band centered near 1.05 μ m, an imprecise value due to the junction between the two CRISM detectors, but consistent with that featured by HCP spectra (a HCP Diopside spectrum is shown for comparison). The CRISM spectra do

not feature the 0.95 μ m band expected for nontronite, but this band could be hidden by the HCP band. Another band is visible in CRISM spectra at ~0.65 μ m, matching both nontronite and HCP spectra.



Figure 4-5 – Composite ratioed CRISM spectra from both the S visible and L infrared detectors (black) with library spectra from RELAB (http://psf.uwinnipeg.ca/Sample_Database.html): HCP diopside C1PP69, vermiculite LAVE02, saponite LASA53, nontronite CBJB26. "Dry conditions" nontronite from Morris et al. (2009).

From these considerations, we conclude that materials with the ~1.4, ~1.9 and ~2.3 μ m bands found in NL likely contain various proportions of HCP and weakly hydrated Fe/Mg-phyllosilicates ranging from Fe/Mg-smectites to Fe/Mg-vermiculites.

4.5.4 Kaolinite-group minerals

In at least 6 CRISM cubes in NL, some spectra feature the characteristic asymmetric Al-OH absorption band of kaolinite at ~2.2 μ m along with a 1.4 μ m and a 1.9 μ m band (Figure 4-6). Kaolinite spectra feature a doublet at 2.16-2.21 μ m with a smaller band at 2.16 than at 2.21 μ m. Spectra with these features have not yet been found in east-NL and seem restricted to the southwesternmost depressions of NL (from which Figure 4-6 spectra have been selected), and one spot in a northwestern depression at 7°S (cube 9BB2).



Figure 4-6 – CRISM ratioed spectra of Kaolinite-group-minerals-bearing outcrops (black) with library spectra (grey) for comparison. CRISM spectra have been labeled by their cube of origin and sorted chronologically. Vertical lines at 1.40, 1.92, and 2.205 μ m indicate absorptions typical of kaolinite and are found in all CRISM spectra in this figure. Kaolinite and Halloysite feature a characteristic asymmetrical, two-band absorption at 2.16-2.205 μ m. A spectrum of montmorillonite, an AI-smectite, is shown for comparison: it shows a distinct, symmetrical, one-band absorption at 2.20 μ m.

Kaolinite is a mineral of formula $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ that does not nominally contain water and of which spectra do not feature the 1.9 µm hydration band. However, some minerals of similar structure as kaolinite, known as kaolinite-group minerals (e.g. halloysite), contain water and feature this band, and could be a better fit to these CRISM spectra than kaolinite. Alternatively, water adsorbed on the surface of kaolinite material could produce the same signatures, as would a mixture of kaolinite and the Al-smectite montmorillonite (McKeown et al., 2011). We thus conservatively identify these spectra as kaolinite-group minerals.

4.5.5 Si-OH bearing minerals

In more than 22 CRISM cubes targeted over NL, the association of a ~1.4, a ~1.9 and a rightleaning asymmetrical ~2.2 μ m absorption is found together in some spectra (Figure 4-7). While broadly characteristic of Si-OH-bearing materials, such as crystalline opal (pure hydrated silica) or palagonite (a type of altered (i.e. leached and hydrated) volcanic glass of various composition), these spectra show some variability in the shape, position and depth of their features.



Figure 4-7 – CRISM ratioed spectra of Si-OH-bearing outcrops (black) with library spectra (grey) for comparison. CRISM spectra have been labeled by their cube of origin and sorted chronologically. Vertical lines at 1.42, 1.92, and 2.21 μ m indicate absorptions found in these CRISM spectra, typical of Si-OH-bearing material such as opal and palagonite. Note the variability in CRISM spectra of the position of the ~ 1.4 μ m absorption, and the variability of shape of the ~2.2 μ m absorption.

The ~1.4 µm absorption center shifts from 1.38 to 1.42 µm for anhydrous (where Si-OH modes dominate) to hydrated materials (where H₂O modes dominate). The ~2.2 µm absorption, though always asymmetrical and right-leaning, varies from a broad flat absorption from 2.21 to 2.26 µm (cube 19084, similar to hydrated opal) to a sharp one-band 2.20 µm absorption (e.g. cube 96EE), as would be expected from dehydrated opal or silica coatings (Milliken et al., 2008). The relative depth of the ~1.9 µm absorption also varies accordingly to water content. These spectra reveal initially hydrated-silica-bearing material, either in the form of opal or silica coatings. Some outcrops show material having preserved a highly hydrated state (cubes 19084, 16EA5), as deduced from the 1.42 µm center of the 1.4 µm absorption, broad 2.2 µm absorption and relatively deep 1.9 µm feature, while most outcrops show at least partly dehydrated material, with a 1.38-µm-centered 1.4 µm absorption, a sharp 2.2 µm absorption and relatively shallow 1.9 µm feature (cubes 7E28, 96EE, A136, 17408). The spectrum from cube AC86 shows the same features as the latter but with a marked absorption at and shortward of 2.2 µm as can be seen in kaolinite-group minerals, possibly indicating a spatial or intimate mixture of kaolinite-group and opaline-like material. We

finally note that palagonite spectral absorptions overlap opal features: it is thus possible that palagonite-like altered volcanic glass material makes up a significant component of the materials which feature these spectra.

4.5.6 **Hydrated sulfates**

When using near-infrared spectra to look for sulfates, three broad categories can be distinguished: (1) polyhydrated sulfates (e.g. hexahydrite MgSO₄.6H₂O or gypsum CaSO₄.2H₂O), which typically feature both 1.9–2.0 μ m and 2.4 μ m bands, (2) monohydrated sulfates (e.g. kieserite MgSO₄.H₂O or szomolnokite FeSO₄.H₂O) which usually display a broad ~2.1 μ m band, (3) hydroxylated sulfates (e.g. jarosite KFe₃⁺(SO₄)₂(OH)₆) or alunite KAl₃⁺(SO₄)₂(OH)₆) which have distinctive spectra with various features. However, a more significant classification would distinguish sulfates by cation, as Fe and Al, contrary to Ca and Mg, are only mobile in acidic environments. Therefore, we examine first the spectra of Ca-sulfates (Figure 4-8) and Mg-sulfates (Figure 4-9), then of Fe-sulfate-bearing materials (Figure 4-10), jarosite excluded, and then of jarosite (Figure 4-11) and alunite (Figure 4-12), on the basis of both their specific spectral features and Fe or Al cation.





Figure 4-8 – CRISM ratioed spectra of Ca-sulfate bearing outcrops (black) with library spectra (grey) for comparison. CRISM spectra have been labeled by their cube of origin and sorted chronologically. Vertical lines at 1.2, 1.44, 1.75, 1.94, ~2.21, and ~2.5 μ m indicate absorptions typical of gypsum, as found in all but one CRISM spectra in this figure, bassanite being a better match for the 16EA5 spectrum.

At least 11 cubes covering NL show spectra with features characteristic of Ca or Mg sulfates, and are only found north of 10°S. Several cubes feature characteristic absorptions of Ca-sulfates (Figure 4-8), namely gypsum, at 1.45, 1.75 and 1.94 μ m, with an additional doublet at 2.21-2.27 μ m and a drop in reflectance longward of ~2.42 μ m (7E28, 9905, B7DA, 17408).

With similar absorptions slightly shifted toward shorter wavelength, the hemihydrate Casulfate bassanite is sometimes found instead of gypsum (16EA5).



Figure 4-9 – CRISM ratioed spectra of Mg-sulfate bearing outcrops (black) with library spectra (grey) for comparison. CRISM spectra have been labeled by their cube of origin and sorted chronologically. Vertical lines at 1.44, 1.94 and 2.4 μ m indicate absorptions typical of hexahydrite, at 2.13 μ m of kieserite, and at 1.17 μ m of a Ca-zeolite (Heulandite).

More scarcely, we found material with absorptions centered near 1.44, 1.92 and 2.45 μ m and not featuring any of the Ca-sulfate-specific absorptions (spectra from cubes 9180 and B7DA in Figure 4-9). While a low-crystallinity Ca-sulfate cannot be excluded, spectra of the hydrated aluminum silicate heulandite (a Ca-zeolite), or of the polyhydrated Mg-sulfate hexahydrite are also good matches for this spectrum.

In some cubes, some spectra feature, usually mixed with other absorptions, a 2.13 and a 2.4 μ m absorption (1782A, 1C4E5). These are characteristic of the monohydrated Mg-sulfate kieserite, which has been found in abundance on Mars, especially in Valles Marineris interior layered deposits.

4.5.6.2 Fe-sulfates

Fe-sulfates other than jarosite have been found in half-a-dozen cubes, mostly restricted to west-NL depressions south of 9°S (Figure 4-10). Identification of polyhydrated, monohydrated and hydroxylated Fe-sulfates from CRISM cube 96EE has been discussed in detail by (Thollot et al., 2012). The polyhydrated Fe-sulfate coquimbite (Fe^{III}_{2-x}Al_x(SO₄)₃.9H₂O), with absorptions at 1.5, 1.98 and 2.45 µm, the monohydrated szomolnokite (Fe^{IISO}₄.H₂O), with absorptions at 2.10 and 2.4 µm, and the probably hydroxylated (though nominally anhydrous) mikasaite, with a 2.23 µm absorptions, can be identified in spectra of cube 96EE. Spectra matching the polyhydrated ferri-copiapite (Fe^{II}_{2/3}Fe^{III}(SO₄)₆(OH)₂.20H₂O) have also been identified (e.g. from cubes 7CE2 and 864F).



Figure 4-10 – CRISM ratioed spectra of Fe-sulfate bearing outcrops (black) with library spectra (grey) for comparison. CRISM spectra have been labeled by their cube of origin and sorted chronologically. (from the top: 3 polyhydrated-like, 1 monohydrated-like, 1 dehydrated-like. To help comparison, vertical lines at 1.45, 1.94, 2.10, 2.23 and 2.4 µm indicate absorptions typically found in various Fe-sulfates.

4.5.6.3 Widespread Jarosite

Jarosite was found in more than a dozen cubes both in east-NL and west-NL (Figure 4-11). Jarosite is a hydroxylated ferric sulfate (formula $(K,Na)Fe^{3+}_{3}(SO_{4})_{2}(OH)_{6}$), first identified on Mars on the ground by the Mars Exploration Rover Opportunity at Meridiani Planum (Klingelhöfer et al., 2004), and then from orbit on Valles Marineris plateau (Milliken et al., 2008), in Melas Chasma (Metz et al., 2009), at Mawrth Vallis (Farrand et al., 2009), and in Columbus crater (Wray et al., 2011). Jarosite, which is nominally anhydrous, features absorptions at 1.48, 1.85, 2.27 and 2.4 µm, and may feature 1.4 and 1.9 µm water absorptions if water molecules are adsorbed on mineral grains or if jarosite is mixed with other hydrated phases in one material. The most definitive jarosite identifications are from cubes 9180, BBA7, CA5B, 16790 and 1C4E5, from which spectra feature all jarosite absorptions (Figure 4-11). Specifically, spectra from cubes CA5B and 16790 feature deep absorptions and clean spectra that reflect a high relative content of jarosite in the corresponding outcrops. It should be noted, as evident from the two spectra from cube CA5B labeled "hydrated" and "dry", that the ~1.4 and ~1.9 μ m water absorption varies in strength (respectively strong and weak) in NL jarosites. Comparison with library spectra of synthetic jarosites treated at low (90°C) or high temperature (200°C) indeed shows that low temperature (90°C) jarosites feature broader and deeper ~1.4 and ~1.9 µm water absorptions than high temperature (200°C) jarosites, likely due to water molecules trapped in the crystalline framework and on mineral grains

formed during the precipitation process being released at higher temperatures. Jarosites from cubes 9180 and CA5B ("dry") show signatures typical of high temperature, dehydrated jarosites while the others shown in Figure 4-11 show signatures of more hydrated, lower temperature jarosites. Possibly related to formation temperature, the variations observed in NL jarosites spectra could also result from various durations of exposure to the dry martian atmosphere, if short duration, laboratory timescale exposures to high temperatures reflect longer duration, geological timescale exposures to an arid environment.



Figure 4-11 – CRISM ratioed spectra of jarosite bearing outcrops (black) with library spectra (grey) for comparison. CRISM spectra have been labeled by their cube of origin and sorted chronologically. The spectrum from cube 9180 shown at the bottom has been expanded vertically three times to enhance spectral features. To help comparison of these spectra, vertical lines at 1.48, 1.85, 1.94, 2.27 μ m and the 2.42-2.47-2.52 μ m triplet indicate absorptions typical of K and Na jarosite.

The strong signal allows a tentative distinction between K and Na jarosite: Na-jarosite, or natrojarosite, with a slightly longer wavelength 1.48 μ m band, is possibly a better match than (K-)jarosite for some of these outcrops. Other jarosite-like spectra have been found that feature weaker absorptions, notably leveling the 1.85 μ m within instrumental noise, which nonetheless remain consistent with the presence of some jarosite, and have been mapped accordingly in Figure 4-14.

4.5.6.4 Unambiguous alunite

In one observation in the north of east-NL, CRISM cube 9180, a few spots feature spectra featuring an unusual combination of absorption bands, with the strongest being a doublet at 1.44-1.49 μ m, and bands at 1.76 μ m, 2.17 to 2.21 μ m, 2.32, 2.45 and 2.53 μ m (Figure 4-12).



Figure 4-12 – CRISM ratioed spectrum of one alunite bearing outcrop from cube 9180. To help comparison, vertical lines have been drawn at 1.44, 1.49, 1.76, 2.17, 2.32 and 2.52 µm indicating absorptions typical of Na-alunite. For comparison, library spectra (grey) shown include minerals showing the 1.45 to 1.5 µm, ~1.76 µm or ~2.17 µm bands that are the most prominent in the CRISM spectra shown here. The spectrum from cube 9180 is fairly consistent with Na-alunite as the sole spectrally active mineral.

Some library spectra feature at least one, but not all of these bands: (1) the Al-phyllosilicates kaolinite and pyrophyllite feature, respectively, a 2.16-2.20 μ m doublet and a 2.17 μ m sharp band reminiscent of the ~2.2 μ m feature of the cube 9180 spectrum; (2) the Ca-sulfate gypsum features a broad 1.45-1.55 μ m and a 1.75 μ m band similar to that of the cube 9180 spectrum. However, the 1.40 μ m band of kaolinite and pyrophyllite does not match the cube 9180 spectrum, as does not the 2.08 μ m band of pyrophyllite. Also, gypsum spectra have bands slightly shifted compared to the cube 9180 spectrum, and lack the ~2.2 μ m absorption.

Conversely, spectra of the Al-sulfate alunite have all of the features of the CRISM cube 9180 spectrum shown in Figure 4-12. Specifically, the Na variety natroalunite, is the best match to the cube 9180 spectrum, with a 1.44-1.49 μ m double band, 1.76 and 2.17-2.21 μ m absorptions, and weaker 2.32, 2.45 and 2.53 μ m bands. The ~1.9 μ m water absorption featured by alunites in spectral libraries varies in strength: low temperature alunites

(synthesized at 150°C) have ~1.9 and ~2.2 μ m absorptions of comparable strengths while high temperature alunites have a very shallow ~1.9 μ m absorption, reflecting a decreasing water content with synthesis temperature. The spectrum from cube 9180 (Figure 4-12) has a relatively deep ~1.9 μ m absorption, suggesting a high water content and relatively low formation temperature. Alternatively, adsorbed water or a mixing with a small amount of other hydrated minerals could account for this band.

Alunite is the aluminum structural analog of jarosite (formula $(K,Na)Al^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$). It has already been identified on Mars in Columbus and Cross craters (Wray et al., 2011). We report here its first identification from the region of Valles Marineris. This identification has strong implications with regard to the very acidic conditions needed for its formation, typical of hydrothermal environments.

4.5.7 Doublet-bearing material

Perhaps the most atypical spectral class featured in CRISM cubes over NL, compared to areas of Mars other than Valles Marineris chasmata, is one that features the 1.42 and 1.92 water bands, along with a double absorption, or doublet, at 2.21-2.28 μ m, and a drop in reflectance longward of 2.4 μ m. For brevity we then refer to this material as the doublet material, or doublet. We made definitive identification of this material in more than 17 cubes, all over NL, with a wide range of absorption strengths and some relative variations in the 2.21 and 2.28 bands (Figure 4-13). The overall broad absorption at 2.21-2.28 μ m is similar to that of opal, particularly in spectra from cubes 19084, 16EA5, 96EE, or shallower and reminiscent of palagonite in others (A48D, 9A6E, 7CE2, 2FB3). Contrary to opal there is a marked drop in reflectance at 2.4 μ m in doublet spectra, more like in jarosite or the Fe-smectite nontronite. However, the 2.28 μ m doublet band is typically between the 2.27 μ m band of jarosite and the 2.29 μ m band of nontronite.

The doublet spectral class has been identified previously in Ius (Roach et al., 2010) and Ophir chasmata (Wendt et al., 2011), in NL (Weitz et al., 2011; Thollot et al., 2012), and in a pit of Coprates Catena (Grindrod et al., 2012). This spectral class does not uniquely fit any mineral in the spectral libraries available to the community.

(Roach et al., 2010) discussed the probable nature of the doublet material in detail and concluded on either an acid-leached phyllosilicate or a smectite/jarosite mixture. The 2.21 µm band is typical of Si-OH groups in hydrated silica and Al-OH groups in Al-smectites, while the 2.28 µm band is close to both the 2.27 Fe-OH jarosite band, and the Fe₂OH 2.29 µm band of Fe-smectites. In addition, the 2.28 µm band matches that featured by a leached Fe-bearing smectite after acid alteration, at ~2.28 µm (Madejová et al., 2009). We also consider that palagonite, an altered, leached, volcanic glass, features the 1.4 and 1.9 hydration bands found in the doublet material, and various absorptions in the 2.2-2.3 μ m range (prominently the ~2.2 µm Si-OH band), which can result in a doublet at 2.21 and 2.28 µm. Simple linear mixtures of two or 3 library spectra (e.g. palagonite, opal, Fe-smectite, jarosite) can reproduce a doublet feature that approaches that found in CRISM spectra, but only within tight values of relative strengths of the library spectra used as inputs. However we do not favor a simple mixture of these materials for the doublet material as it is unlikely that the same relative proportions of these materials are found in all areas of NL where the doublet spectra can be observed. Moreover, the composite spectra reproducing the doublet feature show stronger and broader ~1.4 and ~1.9 µm absorptions compared to CRISM doublet spectra.



Figure 4-13 – CRISM ratioed spectra of "doublet" bearing outcrops (black) with library spectra (grey) for comparison. CRISM spectra have been labeled by their cube of origin and sorted chronologically. To help comparison of these spectra, we drew vertical lines at 1.42, 1.92, 2.21 and 2.28 μ m as found in the doublet material. Library spectra shown include materials with similar 2.20 to 2.29 μ m absorptions

From these considerations, we favor for the doublet material a poorly crystalline Fe (and probably Al) bearing phyllosilicate, possibly mixed with Fe and Al sulfate. This material would have formed from primordial volcanic glass, partially altered in the manner of palagonite such as to form precursors of Fe-bearing phyllosilicates (Fe-rich vermiculite or smectite), which could then have been partially leached by acid-sulfate fluids. Then,

precipitation of leachates as amorphous hydrated silica and poorly crystalline jarosite/alunite would have occurred.

4.6 Mapping of mineral exposures

4.6.1 Regional mapping of alteration minerals

The CRISM dataset has allowed us to detect scattered alteration minerals in the whole extent of our study area as Figure 4-14 shows. The most frequent mineral types are Fe/Mg-phyllosilicates, Si-OH bearing material such as opaline (hydrated) silica, the doublet bearing material, and jarosite.



Figure 4-14 – Hydrated minerals in Noctis Labyrinthus (detection map). Footprints of CRISM observations (hourglass shaped) are displayed in light blue. One colored spot has been placed on the map for each detection of one mineral in one CRISM cube, along with this observation's ID. Partly transparent spots indicate possible detections in a given cube (non-definitive due to the weakness of spectral signatures). Hollow circles indicate the absence of hydrated mineral in a given cube.

Based initially on the geography of the region, we consider separately the isolated depressions of West NL (west of ~95°W), and the continuous low lying region (with respect to the surrounding plateaus) of East NL (east of ~95°W) (see N-S dashed line in Figure 4-15). The following section, 4.6.2, thus investigates the geological context of alteration minerals in

West NL while the next section, 4.6.3, exposes the morphology of East NL and of its diverse altered outcrops.



Figure 4-15 – Localization map of NL outcrops shown in subsequent figures. Extent displayed by white frames. Labels are corresponding figure numbers. MOLA topography in color (scale from -1000 to +9000m) overlain on Themis Day IR mosaic. Dashed meridian line at ~95°W roughly separating West NL from East NL (Figure 4-1). Blue spot locates the alteration layer of Mangold et al (2010b), and yellow spot the alteration minerals of Thollot et al. (2012).

4.6.2 Alteration minerals in West NL

This section presents the geological setting of alteration minerals in isolated depressions of West NL. We begin in the south-west with the narrow depressions studied by Thollot et al. (2012) and Weitz et al. (2011) (Figure 4-16), and then jump to the successive nearest depressions in search for possible similarities in alteration environments (Figure 4-17 and Figure 4-18). We then turn to wider depressions further north which show more diverse morphological features (Figure 4-19 to Figure 4-24), including evidence of liquid water surface runoff and associated alteration, and finally investigate rare outcrops of alteration minerals found on the plateau (Figure 4-25).

4.6.2.1 Southwest NL depressions

Depressions with interlayered phyllosilicates and sulfates

The depression located at ~98°W and ~10°S (Figure 4-16A) has the most prominent and diverse signatures of hydrated minerals. A morphological survey of the depression does not show features related to surface water runoff, such as channels. Visible layered materials are restricted to two small inner pits on the floor of the depression. The westernmost of these is almost completely covered by bright dust, impeding certain identification of hydrated minerals. However CRISM data (cube 19909) shows faint signatures of low hydration Si-OH bearing material akin to hydrated silicate glass, and possible "doublet" material (possibly

from jarosite and/or Fe-phyllosilicate mixed with Si-OH bearing material). Conversely, the hydrated mineralogy of easternmost inner pit is evident in CRISM data (cube 96EE), as first shown by Weitz et al. (2011) and studied in detail by Thollot et al. (2012). Several hydrated silicates (low hydration Si-OH bearing material, Fe-smectite, kaolinite or halloysite) and sulfates (polyhydrated, monohydrated and OH bearing Fe-sulfates, including jarosite) outcrop over an area a few km large.



Figure 4-16 – Alteration minerals bearing outcrops in two depressions in the south-west of Noctis Labyrinthus. Verified outcrops of given alteration minerals have been pinpointed. (A) and (C): CRISM near-infrared albedo colorized with RGB composite maps of spectral criteria (R, G, B channels as specified), overlain on CTX mosaic. Topography in contour lines from HRSC DEM. (A) depression studied by (Thollot et al., 2012), at ~98.5°W and ~10.5°S. CRISM 96EE (right), 1700E (center) and 19909 (left) (C) southernmost depression studied by (Weitz et al., 2011), at ~98.1 °W and ~11.2°S. CRISM 864F (right) and 147B1 (left). (B) Enlargement from (A) with same CRISM map overlain on HiRISE image PSP_006890_1695. From bottom to top are found kaolinite, Fe-sulfates, Fe/Mg-phyllosilicate, bland and Doublet-bearing units. All the units but the kaolinite-bearing one are unambiguously layered. (D) Enlargement from (C): HiRISE image PSP_003910_1685. Hydrated minerals are found in layers. From bottom to top: some layers display signatures of Fe/Mg-phyllosilicate, kaolinite, polyhydrated Fe-sulfate and Fe/Mg-phyllosilicate. Doublet-bearing material is restricted to material capping the previous sequence and likely disturbed by gravity driven movement down slope.

We have shown in Thollot et al. (2012), through a complete morphological and mineralogical study of the eastern pit (Figure 4-16A and B), that layered materials were most likely emplaced by airfall of pyroclastic ashes and/or eolian transport of source materials and that hydrous alteration likely originated from hydrothermal processes, permitted by a high local geothermal flux and circulation of groundwater. This depression is exceptional for several reasons: low dust cover allowing detection of spectral features, local preservation of a thick unit of layered materials armored by overlying mass-wasting deposits, moderate erosion revealing outcrops spanning several 100 meters in thickness of the layered deposits, and lack of other later processes obscuring these units. We thus view this depression as a reference case to compare with other depressions in SW Noctis Labyrinthus where exposure is poorer and/or affected by later events.

Immediately south of the depression considered above, Figure 4-16C shows a mapping of hydrated minerals in the southernmost of the two depressions studied by Weitz et al. (2011). The variety of alteration minerals come close to that of the previous depression with phyllosilicates (Fe/Mg-smectites, kaolinite), Fe sulfates (polyhydrated, jarosite) and "doublet" bearing material. These are found in layered units, mostly brighter than the surrounding bland material (Figure 4-16D) and best revealed on the flanks of a pit that apparently formed by collapse after emplacement of the layered units (just east of the area shown in Figure 4-16D). These layers hold interstratified phyllosilicates (Fe/Mg and Al) and Fe-sulfates, with no apparent upward or downward trend from one to the other. This alteration mineralogy shuffling from layer to layer is an evidence of diverse chemical conditions of alteration fluids at the layer scale, as discussed by Thollot et al. (2012) for the depression that is found immediately to the north. The proximity of these two depressions (~50 km) and similarities in geological setting and mineralogy argue for the same alteration processes, namely hydrothermal alteration.

Depressions with no definitive sulfate detection

Moving ~50 km SE of the depression of Figure 4-16B, yet another depression holds layered deposits in a roughly toroidal erosive window (Figure 4-17A) surrounding a residual layered butte. A stack of layers at least 200 meters thick is thus exposed. Despite a pervasive cover of bland, ripple forming, mobile material, hydrated minerals can be identified, including Fe/Mg-phyllosilicate, kaolinite and Si-OH bearing material. The Si-OH bearing material is highly hydrated with a ~1.4 μ m band center at 1.42 μ m, a deep 1.9 μ m band and a wide 2.21-2.26 μ m Si-OH band, all consistent with hydrated opaline silica. As in the previous two depressions, there is not a uniform trend in the apparent mineralogy of the layers with from bottom to top Fe/Mg-phyllosilicate, kaolinite and opaline silica, and repeated Fe/Mg-phyllosilicate. A characteristic feature of alteration in this depression seems to be the lack of sulfate minerals, even if their detection could simply be impeded by the pervasive cover material.

Shifting another ~70 km SSE, another depression shows hydrated mineralogy (Si-OH bearing material, kaolinite and "doublet" material), though in a different morphological setting (Figure 4-17B). With no deep erosive window into the depression floor, hydrated minerals only show up on escarpments at the base of the depression walls and in the sole material of several tongue-shaped mass wasting deposits. The Si-OH bearing material has shallow 1.38 and 1.9 μ m bands and a 2.21 μ m consistent with low hydration material like altered silicate glass. The spectral signatures of hydrated glass are scattered on dark material that is smooth at the meter scale and in places strewn with meter sized boulders (Figure 4-17D). Conversely, kaolinite-bearing material is found in a discontinuous bright layer that appears to have been partially preserved from erosion by overlying mass-wasting deposits (Figure 4-17D). Between

the kaolinite-bearing layer and the top of these deposits, layers also bear signatures of the "doublet" material. As with the previous depression, no definite sulfate can be identified in this depression.



Figure 4-17 – Alteration-minerals bearing outcrops in two depressions in the south-west of Noctis Labyrinthus. Verified outcrops of given alteration minerals have been pinpointed. A and B: CRISM near-infrared albedo colorized with RGB composite maps of spectral criteria (R, G, B channels as specified), overlain on CTX mosaic. Topography in contour lines from HRSC DEM. A: depression at ~97.4°W and ~11.8°S. CRISM cube 9121. B: depression at ~97.1°W and ~13.0°S. CRISM cubes 9A6E and A136. C: Enlargement from (A) with same CRISM map overlain on HiRISE image PSP_006679_1680. D: Enlargement from (B), HiRISE PSP_007391_1670.

The lack of sulfate minerals in the two depressions analyzed above may argue for a different alteration context than the hydrothermal environment proposed before. However, abundant hydrated opaline silica deposits require that silica would have been mobilized, which is best allowed by high temperature fluids. Furthermore, formation of hydrated silica and kaolinite both are consistent with mildly acidic conditions. Such conditions can indeed be met in the model proposed by Thollot et al. (2012). One last evidence to consider is the confined character of aqueous alteration here, limited to some deep layers, with no evidence of any role of surface fluid input, arguing against a pedogenic environment. Conversely the probable pervasive fault network under the depressions of NL would have provided ample input pathways for hydrothermal waters. We thus propose that the layered deposits were altered by

mildly acidic hot hydrothermal fluids in a similar environment as the depression of Thollot et al. (2012), but likely confined at depth, at relatively high water/rock ratio. Contrary to the two depressions to the north, a high acidity and intense evaporation conducive to the precipitation of sulfates would never have been reached here, accounting for the lack of sulfates.

Depressions with equivocal morphology

Figure 4-18A and B provide mapping of alteration minerals in two depressions, located within ~50 km of the depressions discussed immediately earlier (see localization on Figure 4-15), where the mineralogy and morphology of outcrops is equivocal. Low hydration Si-OH bearing material such as altered silicate glass, "doublet" material signatures have been identified from bright material in both depressions (Figure 4-18C and D), and an outcrop of jarosite bearing bright layers (Figure 4-18D) in the depression of Figure 4-18B. These detections have very low spectral contrast, probably related to both bad outcropping conditions and low abundance of alteration minerals.



Figure 4-18 – Alteration-minerals bearing outcrops in two depressions in the south-west of Noctis Labyrinthus. Verified outcrops of given alteration minerals pinpointed. (A) and (B): CRISM near-infrared albedo colorized with RGB composite maps of spectral criteria (R, G, B channels as specified), overlain on CTX mosaic. Topography in contour lines from HRSC DEM. (A) depression at ~96.9°W and ~11.9°S. CRISM cubes C19A and C59F. (B) Depression at ~96.6°W and ~13.4°S. CRISM cube B64F. (C) Enlargement from (A) showing bright, massive, doublet bearing material revealed from beneath a dark capping unit. HiRISE image PSP_007681_1680. (D) Enlargement from (B) showing similar bright doublet to jarosite bearing material where overlying dark deposits have been removed by erosion. Weak layering is visible in the bright layers but seems to have been erased by subsequent induration. HiRISE image PSP_009118_1665.

The bright, jarosite bearing, layered material shown in Figure 4-18D has likely been armored from erosion by a later mass wasting deposit while areas not covered have been eroded away. With this poorly preserved morphology, we do not intent to interpret the alteration setting there, but the one proposed for nearby depressions could also be relevant here.

4.6.2.2 Central NL depression

Five contiguous CRISM cubes cover a large area of a wide depression of West NL (Figure 4-19). The two northernmost cubes cover an area at relatively high altitude (from \sim 3600 m to the west to \sim 2600 m to the east) with respect to the three southernmost cubes (\sim 2900 m to the west to \sim 2200 m to the east).

Equivocal origin of layered sulfate-bearing deposits

The northern area features weak (and noisy) polyhydrated sulfate signatures (1.9 and 2.4 μ m bands) which cannot be attributed to a specific sulfate, originating from bright layered material mostly covered by dune forming mobile bland material (Figure 4-19B).

The southern area shows one location with various sulfates over only a few hundred meters (Figure 4-19C), including probable Mg-bearing kieserite (or another monohydrated sulfate, like Fe bearing szomolnokite), probable jarosite, and possible equivocal polyhydrated sulfates. These sulfates are found in bright layered units. To the east, jarosite and "doublet" bearing material are found over several kilometers, within bright layers that seem to have been lightly folded in a roughly east-west direction.

The poorly preserved geological context of the sulfate bearing units in the southern area is consistent with alteration by hydrothermal processes similar to the other depressions in the SW of NL examined above, but other environments (such as ponded surface water, from whatever source, snow melt or resurgence of groundwater) may be possible.

Draping phyllosilicate-bearing material

In the central depression on which we focus here, Fe/Mg-Phyllosilicates are found only in the northern area. They are revealed by weak spectral signatures with a $\sim 1\%$ absorption band at 2.29 μ m, compared to ~2% for typical spectra found in other depressions such as shown in Figure 4-4. Figure 4-20 shows the bright and fractured Fe/Mg-phyllosilicate bearing material among darker units: a dark massive base rock below and a dark and layered cap rock above. The cap rock is readily eroded into mobile material, forming dunes. On the left of Figure 4-20A, a butte of base rock seems to puncture both the bright Fe/Mg-phyllosilicate bearing material and the cap rock, thus forming a ring of altered material (near "d" in Figure 4-20A). Figure 4-20B enlarges a contact between the Fe/Mg-phyllosilicate bearing unit and the overlapping cap rock, while Figure 4-20C also shows the overlapping contact of the Fe/Mgphyllosilicate over the base rock. The Fe/Mg-phyllosilicate bearing material seems to drape the base rock preexisting topography and likely in fact corresponds to the basal layer of the cap rock unit. The actual extent of the Fe/Mg-phyllosilicate bearing layer cannot be determined accurately because of the overlying cap rock but it is likely to have initially spanned at least the area between all Fe/Mg-phyllosilicate outcrops pinpointed in Figure 4-19A, that is over ~ 8 km.



Figure 4-19 – Geological context of alteration-minerals bearing outcrops in a central depression of Noctis Labyrinthus (at ~96°W and ~9°S). Verified outcrops of given alteration minerals have been pinpointed. A: CRISM near-infrared albedo colorized with various RGB composite maps of spectral criteria, overlain on CTX images (R, G, B channels as specified in shaded-background labels, referring to each CRISM observation by small arrowheads). Topography in contour lines from HRSC DEM. CRISM cubes (labeled in cyan) B2AD, BE6B, C475, 1782A and 1EB66. B, C and D: Blow-ups showing the morphology of sulfate-bearing outcrops. HiRISE images PSP_010107_1705 (B), PSP_007180_1705 (C) and PSP_008907_1710 (D). Yellow frame shows extent of Figure 4-20.



Figure 4-20 – Morphology of Fe/Mg-phyllosilicate bearing unit in the central depression of NL. A: Context showing base rock, Fe/Mg-phyllosilicate bearing unit and cap rock. B: Onlapping contact of massive dark cap rock over brighter, fractured Fe/Mg-phyllosilicate bearing unit (white arrow heads). C: Onlapping contact of Fe/Mg-phyllosilicate bearing unit over base rock (yellow arrow heads), and of the dark cap rock over both (white arrow heads). D: Simplified interpretative cross-section along d-d' profile drawn in (A). HiRISE image ESP_023003_1710.

The alteration of the material at the base of the cap rock unit to form Fe/Mg-phyllosilicates requires homogeneous alteration conditions in the latest stages of geologic activity in the area, because it affects the topmost, latest unit. No other alteration mineral is found in this unit. Because of its draping character and layered structure, the emplacement of the cap rock is most consistent with airfall deposits, such as from pyroclastic ashes. Assuming a frost or snow cover in the area, interaction between ice or snow and hot pyroclastic ashes would have promoted alteration of ashes. This setting is very similar than the one proposed by Mangold et al. (2010b) to explain a Ca-sulfate bearing draping layer in the depression of NL located ~100 km to the north. However if the alteration setting was the same here, alteration minerals

formed were different, with Fe/Mg-phyllosilicates instead of Ca-sulfates. Conditions favorable to the formation of Fe/Mg-phyllosilicates such as smectites and vermiculites (see discussion in Thollot et al., 2012) are consistent with chemical buffering by the composition of the deposits, likely basaltic, that is alkaline and reducing. After all ice or snow would have been buried and either incorporated into hydrated minerals or evaporated, subsequent airfall deposits would have buried the altered layer and formed the bulk of the cap rock unit, until subsequent erosion exposed the lowermost, altered layers.



4.6.2.3 Multiple alteration events in a northwest NL depression

Figure 4-21 – Mapping of mineral detections in west-NL, on the floor of a depression at ~99°W and ~7°S. CRISM near-infrared colorized with RGB maps of spectral criteria, overlain on CTX images. Topography in contour lines from HRSC (every other 200 m from 2300 m). CRISM cubes 7E28, 9BB2, B7DA, 17408 and 1E311. CRISM spectral criteria maps use different RGB combinations depending on the cube to enhance the visibility of the local mineralogical diversity. In three separate areas of this figure: top-left, top-right and bottom, annotations indicate the criteria mapped in each cube map. In the top-left area, red shows Si-OH-bearing material, green Fe/Mg-phyllosilicate and magenta probable jarosite. In the bottom area, red to magenta shows Si-OH bearing material (e.g. opaline silica), cyan gypsum, and blue various polyhydrated sulfates. In the top-right corner, magenta shows Fe-phyllosilicate. Yellow boxes show locations of subsequent figures: (1) Figure 4-22A and (2) Figure 4-23A.

The most NW depression in our study region is centered near ~99°W and 7°S, ~50 km wide, and covered by several CRISM cubes: we selected five of these with good complementary coverage. This depression is one of the two so-called "canyons" studied by Mangold et al. (2010a), namely their "NL1", which they demonstrated had a volcanic origin, based on a flat floor with high thermal inertia and OMEGA pyroxene signatures, and several volcanic landforms. Mapping of spectral criteria from CRISM data reveals a diverse alteration mineralogy, including phyllosilicates, sulfates, and Si-OH bearing material (Figure 4-21).

Alteration minerals in buried layered deposits



Figure 4-22 – Layered buttes bearing very diverse alteration minerals. A: CRISM RGB mapping (from cube FRT 9BB2) on CTX and HiRISE mosaic (HiRISE images PSP_007101_1730 (left) and ESP_017610_1730 (right)). B and C: blow-ups from (A). D: Interpretative schematic cross-section of the layered buttes embedded by lava flow.

Alteration minerals outcrop scattered all around the depression. In the northeast, weak Fe/Mg-phyllosilicate signatures originate from layered material bordering and underlying the lava plain filling the center of the depression.

In the west of the depression, dozens of small buttes and mesas (from ~100 m to ~1 km wide) emerge from below the lava plain. Where CRISM data is available, the buttes material shows signatures of various alteration minerals (Figure 4-22A). Spectra usually show combination of absorption bands typical of more than one hydrated mineral, such as kaolinite-like spectra with a ~2.2 μ m band reminiscent of Si-OH bearing material. The buttes thus likely bear mixtures of alteration minerals. Close-ups on buttes (Figure 4-22B and C) show that they are layered, with layers showing various hydrated minerals. Hydrated minerals are found in the lowest layers visible, which may have interacted with the late lava flows, but also in higher layers, arguing for their formation before emplacement of the late lava unit covering the depression floor. An interpretative sketch of the layered buttes and posterior lava flow embedding them is shown in Figure 4-22D.

Alteration minerals associated with surface runoff

Figure 4-23A shows a subset of the depression on its southern edge. In the east are observed a volcanic vent and its outlet lava channel, which merges with the lava plain to the north. There, a butte ~600x400 m and ~50 m high emerges from below the lava plain (Figure 4-23B). This butte has a strong gypsum spectral signature (>10% absorption band at 1.9 µm). The gypsum bearing material is massive with no apparent layering, and fractured (Figure 4-23C), which is consistent with contraction of gypsum-rich material upon dehydration. In the west, several linear features can be spotted both from their morphology and in mineralogical mapping, with detections of hydrated minerals following these linear features. They follow a ~SW-NE direction, perpendicular to the topographic contour lines. A close-up view of one of these linear features (Figure 4-23D) reveals a shallow valley ~150m wide, featuring superimposed terraces limited by sinuous escarpments (yellow arrows on Figure 4-23D), as would be expected from fluvial erosion by a liquid water stream. Si-OH bearing material outcrops both within and outside of the valley. Gypsum bearing material is only found within the valleys. A bird's eye view looking toward the southwest, i.e. upslope, shows several similar shallow valleys, running downslope toward the NE, with associated detections of gypsum (blue) and Si-OH (red) bearing material (Figure 4-23E).

Figure 4-24 shows a close-up of a selected area where the stratigraphy can be demonstrated. At the bottom is a dark basal unit ("base rock"). This dark base rock shows slightly brighter areas, which correlate with Si-OH spectral signatures (Figure 4-24A and D), consistent with slight alteration of the base rock to form hydrated silica or hydrated silicate glass. Si-OH bearing material is frequently associated with sinuous channels (Figure 4-24D), both consistent with surface runoff of liquid water which carved the channels and promoted alteration of the base rock. Above this basal unit sits very bright material, with gypsum spectral signatures. This bright unit is in turn overlain by a dark cap rock (Figure 4-24C and D). Both the bright gypsum bearing unit and the overlying dark cap rock are only found in relatively low elevation areas, including the shallow valleys identified before (see explanatory sketch of Figure 4-24E). This current localization can be explained either by selective preservation from erosion within lower terrain, or by restricted emplacement of the gypsum bearing material in valleys and low standing areas. The latter would be consistent with precipitation of Ca-sulfate from waters flowing at the surface through the valleys and ultimately accumulating and evaporating in lower areas.



Figure 4-23 – Alteration minerals associated with surface runoff landforms. A: CTX mosaic with CRISM RGB mapping (from cube FRT 17408: R: BD2205R, G: Hydrated salts index, B: BD1922) and HRSC contours. Yellow frame shows area enlarged in Figure 4-24. B: Gypsum-bearing butte (bright) embedded by lava flow (dark), wide view. HiRISE ESP_017465_1730. C: Close-up view of the gypsum bearing material. D: Si-OH (light grey) and gypsum (bright) bearing outcrops associated with a ~150 m wide shallow valley (between dashed lines). Yellow arrowheads pinpoint sinuous escarpments limiting several terraces. HiRISE ESP_016120_1730. E: Perspective view towards the SW of a subset of (A): yellow arrows pinpoint narrow valleys running along the maximum slope direction, i.e. downward toward the north-east (also toward the vantage point).


Figure 4-24 – Detailed views and geological interpretation of the units bearing gypsum and Si-OH material in a depression in the north-west of NL. A: High resolution image of area inside yellow frame in Figure 4-23A (HiRISE ESP_016120_1730). In black, 100 m HRSC contour lines. White arrowheads pinpoint onlapping contacts of the gypsum bearing unit (and overlying dark cap unit) over the base rock. B: interpretative geologic map of (A). The base rock is grey, the gypsum bearing unit white and the capping unit black. Sinuous channels are figured in yellow. Topographic features (e.g. *ridge*, *valley*) labeled in lowercase and geologic units with a capital letter. C and D: selected close-ups. C: onlap of the bright gypsum bearing unit over the base rock. D: sinuous channel, carved inside the base rock, joining an alcove harboring gypsum bearing material and cap unit. E: schematic cross-section along e-e' (in A and B) illustrating the arrangement of the gypsum bearing unit within the valleys carved into the base rock.



4.6.2.4 Aqueous alteration on NL plateau

Figure 4-25 – Hydrated alteration minerals on the plateau of NL. A: Map of Fe/Mgphyllosilicates (in green) and Si-OH bearing (in red) outcrops: CRISM RGB composites over CTX mosaic (cubes IDs and spectral criteria used for R, G, B channels labeled on the map). B: spectra averaged over colored areas labeled on the map (A), showing Fe-phyllosilicate, and Si-OH bearing material with variable water content ("57BA fresh ejecta" being more hydrated). CRISM coverage is scarce over the high elevation plateau surrounding the depressions of NL. In NL we focused our search for alteration minerals on deposits within the depressions, because the plateau of the Tharsis region, including NL, is mostly covered with low thermal inertia dust or sand that would hide any outcrop bearing alteration minerals. However, four CRISM cubes covering the plateau near 96°W and 10°S (Figure 4-25A) do show signatures of alteration minerals, namely Fe/Mg-phyllosilicates and Si-OH bearing material (Figure 4-25B).

The Fe/Mg-phyllosilicate detection is consistent with Fe-smectite nontronite, but likely in very low abundance (with 1.9 μ m and 2.29 μ m absorption band depths of ~0.5%), and is restricted to a few outcrops. The Si-OH bearing material, with outcrops spread over a larger area (~20 km), shows a 1.4 μ m band at 1.38 μ m, very weak 1.9 μ m band and no 2.26 μ m band, all consistent with low hydration hydrated silica. One outcrop stands out with overall stronger spectral signature and relatively deeper 1.9 μ m band: it is associated with the ejecta of a fresh ~25 m crater, which excavated likely recently fresh material from a few meters deep.

The geological context of these alteration phases is unclear: they are found in an area with numerous crosscutting troughs and faults tens of kilometers long and typically a few km apart, but this is common for the plateau of Tharsis and NL. The units bearing these alteration minerals do not appear to be layered at CTX resolution (~6 m). Without more constraints on the geological context we do not discuss further the exact nature of aqueous alteration on NL plateau.

4.6.3 Alteration minerals in East NL

This section considers the geological context of exposures of hydrated minerals in East Noctis Labyrinthus (East NL). East NL refers to connected low-lying areas between 95° and 90° West and 5° and 9° South, between hesperian plateaus of Tharsis, with an elevation above 4000 m, Ius Chasma to the east, and Oudemans crater to the south. Figure 4-26A shows the geographic context of East NL using a Themis daytime infrared mosaic with night-time infrared overlain in color. Figure 4-26B is an interpretative morphological map of East NL.

Night-time infrared brightness is high for terrains that retain heat during the night, i.e. high thermal inertia materials such as massive rock outcrops. Conversely, the night-time infrared brightness of low thermal inertia materials such as mobile sand and dust is low. In Figure 4-26A, purple and blue areas have low thermal inertia and are covered by mobile material (dust and sand sheets and dunes). On the contrary, areas in red and yellow tones indicate high thermal inertia materials, including a few lava flows (notably in frames 27, 38, 30a and 30b). Detections of hydrated minerals also occur among these high thermal inertia materials. Intermediate green to yellow hues correspond mostly to outcrops of loosely cemented deposits such as those shown in Figure 4-31.

Markers of tectonic activity include numerous fractures and fault scarps, with a preferential NW-SE direction, as well as pits and escarpments. In the NW of the area, a sinuous rill (dark red) runs downslope for ~60 km and merges with a unit interpreted as a lava flow (also in dark red), though mostly blanketed by surficial deposits.



Figure 4-26 – Geological context of hydrated minerals detections in east-NL. A: Themis daytime infrared colorized with night-time infrared and MOLA topographic contours. B: Geomorphic map of landforms over the same extent as (A). Yellow frames and arrows locate subsequent figures, as labeled.

Four types of morphological units have been distinguished on the floor of east-NL: two units are smooth and have a blurry aspect at the < 100m-scale: one is undisturbed (named "smooth unit") while the other is cut by troughs and pits more than a few km long, giving it a furrowed aspect (thus named "furrowed unit"); the third unit type is etched terrain, prominent in the SW of the area, with etching marks a few hundred meter wide; and the last is knobby terrain, with knobs typically ~ 1 km wide and a few hundred meters high. The knobby terrain surrounds the furrowed and smooth units and stands at higher elevation.

4.6.3.1 Morphological evidence for volcanism

Several landforms in East NL argue for a major role of volcanic processes in determining the morphology of this area, including lava flows, possible extrusive domes, craters and pits (or pitted cones) such as expected from explosive eruptions.



Lava flows, domes and one explosive crater in the north of East NL

Figure 4-27 – NW of East NL, centered at 93.1°W and 5.3°S. A: HRSC topography in color (scale in the top-right corner) overlain on CTX mosaic. White frames indicate location of areas selected for close-ups in subsequent figures, as numbered. B: Themis night-time infrared (as a proxy for thermal inertia) overlain on CTX mosaic, with interpretation of morphological features labeled in black. Faults have been underlined by white lines.



Figure 4-28 – Lava channel and flow (and possible extrusive domes) in the north-west of East NL, compared with similar features on Earth. A: Themis night-time infrared in color (as a proxy for thermal inertia: here from blue/green: low; to red: high) overlain on CTX mosaic, in the north-west of East NL (localized in Figure 4-27A), centered at 93.2°W and 5.0°S. Dome-shaped features (left) and lava flow surface with pressure ridges (right), at the mouth of a lava channel running eastward just south of the domes. B: Satellite view (Spot Image/GoogleEarth) of Holocene lava channel and flow in Iceland, at 18.1°W and 64.5°N, ~30 km south-west of the Bárðarbunga volcano (north is down), comparable to the lava channel and flow visible in (A). C: High thermal inertia lava flow in NL, at 92.7°W and 5.3°S (localized in Figure 4-27A), featuring pressure ridges at the flow front and a fractured platy surface. D: Lava flow in the Craters of the Moon National Monument, Idaho, USA, at 113.36°W and 43.04°N (north is to the right), also featuring fractured platy surface and pressure ridges at the flow front.

Figure 4-27 is an enlargement of the north of East NL. This area features several volcanic landforms, identified on Figure 4-27B. A channel several tens of kilometers long starts in the westernmost part covered in Figure 4-27 in a high thermal inertia zone consistent with lava flows surrounding a volcanic vent (flows which form terraces, as a close-up examination shows). This channel runs downslope for ~80 km, closely following the topographic thalweg (as the color-coded topography shows in Figure 4-27A). It is associated with several areas of high thermal inertia consistent with lava flows. Pressure ridges typical of those generated by lava advancing under its solidifying surface can be identified on such high thermal inertia surfaces in Figure 4-28 A and C. In a few locations, such as the one shown in Figure 4-28C, the surface of the high thermal inertia material is broken in slabs typically a few hundred meters wide, reminiscent of known platy-ridged lava flows (e.g. Mangold et al, 2010a).

In the area shown in Figure 4-28A, the lava channel is bordered by several dome shaped landforms on the order of one kilometer wide at their base. At the best spatial resolution available (~6 m from CTX images), these landforms are consistent with domes shaped by the extrusion of viscous lava.

A unique landform in the north of East NL could be evidence for explosive volcanism, possibly related to magma and groundice or groundwater interaction. Figure 4-29A shows a pit crater surrounded by a discontinuous high thermal inertia material consistent with lava spattered from a volcanic vent. This pit crater is very similar to terrestrial examples of pit craters formed on top of volcanic fissures by phreatomagmatic explosions, i.e. maars, such as Ljótipollur crater in Iceland (Figure 4-29B).



Figure 4-29 – Pit crater from possible explosive volcanism in the northwest of East NL (A), compared to a similar terrestrial example (B). A: Elongated pit in NL with high thermal inertia spatter rempart, at 92.85°W and 5.25°S (localized in Figure 4-27A). Themis night-time infrared in color overlain on CTX mosaic. B: Ljótipollur historic phreatomagmatic crater in Iceland (Fagents et al., 2001), located at 19.0°W and 64.0°S, on top of a fissure ~100 km south-west of the Bárðarbunga volcano (north is up).

Lava flows and volcanic pits in the center of East NL

Figure 4-30A shows two flat lying areas 1-2 km wide which feature arcuate ridges typical of the pressure ridges that develop on lava flows on Earth. Figure 4-30B shows a field of at least two dozen pits or craters, some coalescent, which collapsed within high thermal inertia terrain. Similar pits can be observed on the flanks of Arsia Mons, as featured in Figure 4-30C, which argues for their possible origin from volcanic processes in East NL.



Figure 4-30 – Morphological expression of high thermal inertia surfaces in East NL (using brightness in night-time infrared Themis images as a proxy for high thermal inertia ie. indurated and/or massive rock outcrops). Themis night-time infrared in color (colorbar for interpretation) overlain on CTX mosaic. A: Two low lying flat high thermal inertia areas interpreted as lava flows (at 91.7°W and 6.3°S). "p.r." pinpoints curved pressure ridges typical of constrained lava flows. B: Swarm of pit craters into which terrain collapsed, each indicated by a "p" (at 92.4°W and 6.9°S.). C: Excerpt of CTX mosaic over the north flank of Arsia Mons (at 121.1°W and 6.9°S), showing coalescent pit craters similar to those of East NL shown in B.

4.6.3.2 Evidence for pyroclastic deposits in East NL

Figure 4-31 shows eight examples of outcrops of a region-wide capping unit of layered deposits. These deposits are dark (from CRISM, IR albedo at 1.3 μ m of ~ 0.15) and spectrally bland. Layering is very fine, with some layers as thin as HiRISE images (0.25 m/pixel) can reveal. Using HRSC topography at the limit of resolution we estimate the thickness of these deposits to be on the order of ~100 m (+/- 50 m) at least, the identification of the lower limit being often equivocal.



Figure 4-31 – Morphological expression of an extensive uppermost unit of ash deposits in East NL. A: Localization of HiRISE blow-ups ((B) to (I)) on Themis map of East NL (similar extent as in Figure 4-26) : night-time infrared in color over day-time infrared. B to I: arrows pinpoint base and top of the ash deposit unit. An interpretated cross-section of (B) is provided in Figure 4-33. In (G) small arrows indicate an angular unconformity within the unit of ash deposits, likely evidence of substratum movement between deposition of successive ash layers. HiRISE images PSP_005624_1715 (B), PSP_005980_1725 (C), ESP_012599_1720 (D), PSP_009342_1725 (E), PSP_007549_1735 (F), ESP_028238_1735 (G), ESP_025561_1740 (H) and ESP_025139_1735 (I).

Comparison of this capping unit with terrestrial examples of plinian pyroclastic ash deposits, such as those surrounding some stratovolcanoes of the South American Andes, demonstrates a strong similarity in depositional and erosive patterns. The ash deposits drape the preexisting bedrock topography, forming concentric patterns over knobby terrain (Figure 4-32A and B), where the bedrock seems to puncture the ash deposits from below as erosion first removes ashes from the most elevated areas. At a more advanced stage of erosion of ash deposits, the onlapping of the ash deposits over the bedrock is made clearly apparent. On both Mars and Earth, loosely cemented ash deposits undergo preferential erosion and shed mobile material that forms ripple-like dunes, exhuming the relatively harder bedrock (Figure 4-32C and D).



Figure 4-32 – Morphology of draping layered deposits in East NL compared to morphology of terrain draped by pyroclastic fall from Plinian eruptions on Earth, at similar scale. A: Subset of CTX mosaic of East NL centered at 92.9°W and 7.8°S. B: Pyroclastic deposits at the north foot of San Pedro volcano, Chile (68.4°W and 21.8°S). Image DigitalGlobe/GoogleEarth. C: Subset of HiRISE image ESP_017768_1720 centered at 92.0°W and 7.7°S. D: Pyroclastic deposits to the south-east of the Socompa volcano, Argentina (68.2°W and 24.4°S). Image DigitalGlobe/GoogleEarth. White arrows in C and D point toward the ash deposits onlapping older bedrock.

As shown in Figure 4-33, preexisting topography has been draped by successive ash deposits. The deposits now undergo erosion, revealing buried ash layers, down to the bedrock on locally elevated areas. Material removed from ash deposits forms sand dunes of low thermal inertia that accumulate in local depressions.



Figure 4-33 – Interpretation of the surficial morphology of ash deposits in East NL. A: Ash deposits outcrop from HiRISE image PSP_005624_1715 (same as Figure 4-31B). B: Schematic cross-section x-x' (3). Starting from an initial uneven surface (1), airfall of pyroclastic ashes forms layered deposits (2), that subsequently undergo erosion, revealing older layers and bedrock and forming sand dunes (3, current).

4.6.3.3 Evidence for hydrothermal alteration in East NL

Hydrated minerals occurrences in East NL are of two types (see Figure 4-14). The first type is dominated by sulfates and always features jarosite, either alone (CRISM cubes B19D, B681, BBA7, CA5B, 16790) or mixed with other minerals, including monohydrated and polyhydrated sulfates (1C4E5), "doublet" bearing material and possible hydrated silicates (probable Si-OH bearing material and possible kaolinite) (9180, A48D), and in one cube, definitive alunite (9180). The second type (seen in cubes 16EA5, 17899, 19084) is dominated by hydrated silicates and always features a Fe/Mg-phyllosilicate phase and Si-OH bearing material, with accessory minerals including the "doublet" material, and gypsum.

In this section we discuss the morphological context and possible formation environment of the sulfate dominated outcrops and show that observations are consistent with hydrothermal alteration.

Jarosite and hydrated sulfates around a fracture zone

The south of East NL is crossed by a NW-SE faulted zone ~100 km long and ~10 km wide, featuring grabens and horsts. A pit ~18km long and ~8km wide (Figure 4-34), and more than 1000 meters deep, straddles this faulted zone. While comparable in shape and localization to the pit craters shown in Figure 4-29A (Mars) and B (Iceland) (on top of an elongated faulted zone), this pit is one order of magnitude larger (~20 km long instead of ~2 km). Northeast of the pit is a smooth, dark, low thermal inertia unit covered in places by darker, likely basaltic, sand dunes. Southwest of the pit, the terrain is knobby and rises toward a 5000 m high massif. All the area surrounding the pit is covered with the unit of pyroclastic ash deposits identified in the previous section.



Figure 4-34 – Major pit crater in East NL. A: Themis nighttime infrared in color over CTX mosaic. B: Interpretative morphological map of A. (c') and (d') boxes indicate location of frames C and D on Figure 4-31, respectively, showing blow-ups of the contact between ash deposits and underlying rocks. The pit crater shown here intersects normal faults trending NW-SE that delimit several grabens ("faulted zone" in B). Cliff-forming rocks outcrop in the pit crater walls (warm night-time infrared in A, mapped in orange in B). C: CRISM near-infrared colorized with RGB map of spectral criteria, overlain on CTX mosaic. Boxes (1) and (2) locate areas shown in the (A) frames of Figure 4-36 and Figure 4-35, respectively.

It is possible to assert the relative chronology of the deposition of ashes, faulting, and pit collapse. Figure 4-31D shows a close-up on the southeast wall of the pit which reveals that the topmost ash deposits have been displaced by faulting and graben formation in the fracture zone. The pit, crosscutting both the ash deposits and faults, must be posterior. Thus, ash deposits where emplaced first, then at least some of the faulting occurred, and the pit was

formed last. At the top of the pit wall, on both the SW and NE sides, high thermal inertia, cliff-forming rock layers stick out, at elevations of ~ 1000 m and 800 m on the SW wall, and ~ 200 m on the NE wall. These layers, which might represent lava flows, are likely continuous to the SW under the knobby terrain, and at least a few kilometers to the NE, buried under the surficial ash deposits.

Two CRISM observations cover the NW of the pit discussed here (Figure 4-35) and the knobby terrain to the west (Figure 4-36). They show several sulfates, including jarosite.



Figure 4-35 – Mineralogy of area (2) on Figure 4-34, at 92.8°W and 7.7°S. A: CRISM near-infrared colorized with RGB map of spectral criteria (cube CA5B), overlain on CTX mosaic. B: Composite visible and near-infrared CRISM spectra from representative pixels of outcrops pinpointed in (A), with library spectra for the Fe-sulfates jarosite (RELAB LASF29A) and rozenite (RELAB BKR1JB626B). C and D: Enlargements of sulfate-bearing outcrops. HiRISE image PSP_005980_1725.

As shown in Figure 4-35A, jarosite and other sulfates bearing material outcrop on the top of the pit walls. While consistently featuring the ~1.47, 1.85 and 2.27 μ m bands of jarosite, spectra from the pit wall show variations between at least three endmembers (Figure 4-35B). One endmember is spectrally "pure" jarosite without a 1.9 μ m hydration band ("dry" jarosite:

green spectrum in Figure 4-35B). This material visible in debris apparently shed by rock massifs hanging in the pit southern wall, and running downslope toward the center of the pit. A second endmember is found in bright layered material, which outcrops along more than 6 km in the upper part of the north wall of the pit. It is consistent with a spatial and/or intimate mixture of jarosite and a polyhydrated sulfate with absorptions at 1.4, 1.9 and 2.4 μ m. The Fe²⁺-sulfate rozenite (Fe²⁺(SO4).4H2O) is a good candidate as it also accounts for the visible part of the spectrum with a relative lack of Fe³⁺ absorptions short of 0.6 μ m. The third endmember is found in the same bright layered material and seems to replace the second endmember within ~100 meters of fractured zones, such as shown in Figure 4-35D (red spectrum in Figure 4-35B). This material is also hydrated (with prominent 1.4 and 1.9 μ m bands) and consistent with a mixture of jarosite with hydrated silica, the former accounting for the ~1.47, 1.85 and 2.27 μ m bands, and the latter accounting for the 1.4, 1.9 and 2.2 μ m

The bright layered materials are consistent with deep altered layers of pyroclastic ash deposits such as observed at the top of the stratigraphic column all over East NL.



Figure 4-36 – Mineralogy of area (1) on Figure 4-34, at 93.2°W and 7.6°S. A: CRISM near-infrared colorized with RGB map of spectral criteria, overlain on HiRISE images. B to D: Enlargements of sulfate-bearing outcrops. CRISM cube 1C4E5. HiRISE images ESP_017267_1720 (left) and ESP_019324_1720 (right).

The relative compositional diversity of the materials in the pit walls argues for either different alteration conditions or a different evolution of the alteration minerals following their formation. The correlation of compositional variability with proximity to the fractured zones argues for their driving role in the final mineralogy. Notably, as silica is more soluble in water at high temperature, the enrichment of materials surronding the fractures in silica could reveal the influence of high temperature fluids circulating in the fractures. The possible occurrence of reduced Fe-sulfates (such as rozenite) in the layered materials, compared to oxidized only Fe-sulfates (jarosite) close to the fractures could be a hint of chemical buffering by the reducing material initially making up the layered deposits, against oxidizing fluids originating from the fractures. The material, jarosite-bearing only, coming loose from hanging rocks on the SW wall of the pit is consistent with the other altered material, albeit heavily dehydrated, possibly because of the break-up of the material into small grains, enhancing dehydration in the current surface environment.

Figure 4-36A enlarges an area of the knobby terrain to the west of the pit. Pervasive dunes reveal the ongoing erosion of the dark top layers of the regional ash deposits in this area. Erosion has shaped several sub-circular shallow depressions that reveal an underlying brighter indurated material. This bright material bears various sulfates and shows filled fractures or veins ~10m wide, spaced by a few tens of meters, which hint to the circulation of fluids within this material. Some jarosite outcrops (Figure 4-36B) show layering, with occasional concentric patterns probably resulting from erosion of several layers draping preexisting topography on top of a mound, such as depicted in Figure 4-33. Monohydrated and polyhydrated sulfate outcrops appear more massive, but suffer from mediocre exposure (Figure 4-36C and D). While interpretation of the morphology of these outcrops is ambiguous, they are consistent with hydrothermal alteration from hot fluids circulating through a network of veins within the draping layered deposits.

Jarosite and hydrated sulfates within collapsed terrain

North of the area described above, we found a ~10 km wide triangular-shaped area of collapsed terrain with an isolated ~3 km wide butte in the center. Spectra from the top of the butte and immediately below feature jarosite and polyhydrated sulfate absorptions (in at least one spot a few hundred meters wide for the latter). The butte only features small (tens of meters) massive rock outcrops but no distinctively bright or layered material as observed in locations described above. The sulfate-bearing material is found in close proximity with the massive rock outcrops but matches smooth material, which seem to be shed from and blanket the underlying rock. The origin of alteration on top of this butte is ambiguous. We do not favor top-down alteration from meteoric water because there is no reason that it would have only affected the top of the butte and not the surrounding materials. The sulfate bearing material could have been formed at depth by hydrothermal processes and then exhumed by the collapse of the surrounding terrain and subsequent erosion. Alternatively, hydrothermal alteration could have occurred at the surface after the collapse of the surrounding terrain from hydrothermal fluids reaching the surface.



Figure 4-37 – Context of sulfate bearing outcrops in a pit of East NL (see location on Figure 4-26), at 92.7°W and 7.2°S. A: CRISM near-infrared colorized with RGB map of spectral criteria, overlain on CTX mosaic. B: Enlargement of sulfate-bearing outcrops on top of the mound at the center of the pit. Jarosite and other polyhydrated sulfates appear more prominently downslope of massive boulder-shedding rock massifs on the slope of the mound. CRISM cubes BBA7 and B681. HiRISE image PSP_009342_1725

Alunite, jarosite and hydrated silica next to lava flows in the north of East NL

In the north of East NL, near 92.7°W and 6.1°S, two CRISM observations (Figure 4-38A and B) reveal the most diverse mineral association of sulfate dominated altered outcrops. Alteration minerals include the Fe and Al acid sulfates jarosite and alunite, polyhydrated sulfate, hydrated silica, possibly kaolinite and some "doublet" material.

Bright hydrated materials appear revealed by erosive windows from within and below the regional dark layered cap unit of pyroclastic ash deposits. At the meter scale (Figure 4-39), both the bland dark cap unit and alteration-minerals-bearing bright materials are covered by dark ripple-like dunes a few meters wide. The mobile dune material most likely results from the ongoing erosion of the dark cap unit.



Figure 4-38 – Context of AI- and Fe-sulfate bearing outcrops in the north of East NL, at 92.7°W and 6.1°S (see location on Figure 4-26). A: Themis night-time infrared in color, overlain on CTX mosaic. B: CRISM near-infrared colorized with RGB maps of spectral criteria, overlain on CTX mosaic. C: Enlargement of sulfate and Si-OH material outcrops. CRISM RGB map of spectral criteria, overlain on HiRISE/CTX mosaic. Dashed lines in (A) and (B) indicate eruptive fissures, and arrows the outpouring path of lava. In (C), frames a', b', c' indicate location of blow ups shown in Figure 4-39. CRISM cubes 9180 and A48D. HiRISE images PSP_006692_1740 and PSP_007549_1735.

As shown in Figure 4-38A, just north of the northern CRISM cube (9180), solidified lava flows can be seen, including a flat area spanning 6 x 3 km (showing up in red in Figure 4-38A). We highlighted probable eruptive fissures with dashed black lines and indicated with black arrows the outpouring path of lava erupted from these fissures. The smallest distance between these lava flows and outcrops of bright materials bearing alteration minerals is ~2 km. Figure 4-38C shows the relative arrangement of bright outcrops bearing alteration minerals. Fe and Al acid sulfates jarosite and alunite, polyhydrated sulfate and Si-OH bearing material are all found within less than ~3 km of each other, and within ~5 km of the nearest probable eruptive fissure. They are also located both on flat and inclined ground with no distinction.



Figure 4-39 – Morphology of sulfate bearing outcrops in the north of East NL (see context in Figure 4-38). A : Bright alunite bearing outcrops (with Si-OH bearing material), surrounded and capped by dark, bland material. B: Si-OH bearing material and jarosite bearing outcrops. C: Polyhydrated sulfate bearing material in a shallow depression within the dark, uppermost material, probably sourced from the lower layers of this dark unit. HiRISE image PSP_006692_1740.

The detailed morphology of the bright outcrops bearing alteration minerals is shown in Figure 4-39. Pervasive sand dunes make it difficult to see their actual texture, except in a few locations. In these locations, such as in Figure 4-39A and B, layering is visible, both in bright materials and the overlying dark unit (black and white arrows, respectively). The similarity in layer spacing and convoluted aspect of the bright and dark material layers argue for a common depositional origin of both, albeit followed by a different alteration history.

As with outcrops of alteration mineral previously described in East NL, the proximity with volcanic features argues for a hydrothermal alteration environment. However, the most compelling evidence comes from the mineralogical association of alunite, jarosite and hydrated silica (along with possible kaolinite), which on Earth is only found, for igneous environments, in hydrothermal mineralizations (e.g. Dill et al., 2001; Zimbelman et al., 2005). In any case, the presence of alunite is clear evidence of very acidic conditions, alunite being typically stable from pH~1 to ~4 (where it yields to kaolinite; see stability diagrams of Al-(Fe)-Si-S-K-O systems in Zimbelman et al., 2005).

A scenario consistent with observations at this location is the following: the deeper layers, now forming the bright material, would have been deposited at first from fall of pyroclastic ashes. Enhanced thermal gradients due to the nearby volcanic activity would have promoted circulation of groundwater. Sulfur enrichment of fluids could have come from volcanic gases (e.g. SO₂) or from interaction of fluids with deep magmatic sulfides (Dehouck et al., 2012). Alteration would then have occurred from these hydrothermal fluids enriched in sulfuric acid. After cessation of fluid circulation, more ash deposits would then have buried the altered materials. Finally, later erosion would have exhumed the altered layers.

4.6.3.4 Hydrated silicates bearing outcrops in East NL

As exposed in introduction of the previous section, two types of hydrated minerals occurrences can be recognized in East NL. The previous section discussed the geological context of sulfate dominated altered outcrops. In this section we know discuss the morphology and possible significance of alteration minerals in locations where hydrated silicates dominate, with Fe/Mg-phyllosilicates and Si-OH bearing material, including opaline hydrated silica.

Description of outcrops

The outcrops bearing hydrated minerals illustrated in Figure 4-40 are located on knobby terrain in the east of East NL, and at higher elevation (~600-800 m above datum) than sulfatedominated outcrops discussed in the previous section. The terrain here is also capped by the regionally extensive dark layered unit pyroclastic ash deposits. In this location, the cap unit bears HCP signatures (up to 10% band depth), as revealed by MGM modeling on CRISM data (see HCP signatures mapped in blue in Figure 4-40B). On locally elevated areas, erosion reveals bright material from under the dark cap unit. The bright material features sub-parallel lineaments which indicate either probable layering, or alternatively denotes grooves cast by eolian erosion acting along a preferential direction. Contrary to bright outcrops discussed in the previous section, the bright material here is spectrally featureless, whether from mafic or hydrated mineral absorption bands. Si-OH and Fe/Mg-phyllosilicate signatures originate however from adjacent smooth material of intermediate brightness. This altered material appears to be revealed by erosion from inside or from the base of the dark cap unit.



Figure 4-40 – Context and morphology of Fe/Mg-phyllosilicate and Si-OH bearing material outcrops, at 92.1°W and 7.2°S (see location on Figure 4-26). A: CRISM near-infrared colorized with RGB map of spectral criteria, overlain on CTX mosaic. B: Same with MGM result for HCP in blue (stretched from 1 to 10% band depth). C: Enlargement of Si-OH and Fe/Mg-phyllosilicate bearing outcrops. CRISM cube 17899. HiRISE image ESP_017201_1725.

Further south in East NL than any other outcrop described before, the area shown in Figure 4-41 is located, as the previous one, on knobby terrain capped by dark HCP-bearing deposits (Figure 4-41A, with blow-up of the cap unit and underlying rocks in Figure 4-41C). Alteration mineral outcrop at the highest elevation for East NL, from ~1000 m to ~2500 m above datum. The cap unit has been removed by erosion in several locations, notably at the top of knobs, revealing brighter material underneath with no HCP signature, but with signatures of Fe/Mg-phyllosilicates, opaline silica and hydrated Ca-sulfate (gypsum or bassanite). The brightest material (Figure 4-41C, d frame) is Fe/Mg-phyllosilicates bearing and appears layered and veined (Figure 4-41D). Opaline Si-OH material (Figure 4-41E) is darker than the phyllosilicate-bearing layers and seems to be revealed from within the dark cap unit. The distinctive Ca-sulfate spectral signatures originate from small outcrops of very bright material: one example is shown in (Figure 4-41F), forming a bulky ridge ~20m wide



and ~100m long. The fact that this Ca-sulfate bearing material is sticking out of the eroding surrounding unit shows its relative hardness and induration compared to the cap unit.

Figure 4-41 – Context and morphology of Fe/Mg-phyllosilicate, Si-OH bearing material and Casulfate outcrops, at 92.3°W and 8.3°S (see location on Figure 4-26). A: CRISM MGM result for HCP in blue (stretched from 1 to 10% band depth). B: CRISM near-infrared colorized with RGB map of spectral criteria, overlain on CTX mosaic. CRISM cubes 16EA5 (right) and 19084 (left). C: Enlarged context image of Fe/Mg-phyllosilicate, opaline Si-OH and Ca-sulfate bearing outcrops. D to F: Further enlargement of selected outcrops. HiRISE image ESP_017979_1715.

Possible implication of the different alteration mineralogy

Compared to sulfate dominated outcrops, most prominently featuring jarosite, a Fe-sulfate that forms in acid sulfate environments, the two locations described above do not show any signature of acid Fe or Al sulfates (jarosite or alunite). On the contrary, Fe/Mg-phyllosilicates, which typically require neutral to mildly acidic conditions, dominate. Sulfates are not completely absent however, but the only detected sulfate is hydrated Ca-sulfate. The absence of Fe or Al sulfates argues for relatively neutral conditions, while the presence of hydrated Ca-sulfate argues for relatively cold temperatures, as gypsum dehydrates to anhydrite at temperatures approaching ~100°C and above. Conversely, the bright spectrally bland layers

shown in Figure 4-40C could bear anhydrite having formed at high temperatures. The Si-OH bearing material associated with the Fe/Mg-phyllosilicates and Ca-sulfate is nonetheless consistent with relatively low temperatures, or at least relatively large thermal gradients, and high water activity as this Si-OH bearing material in most consistent with highly hydrated opaline silica (see spectrum "19084" of Figure 4-7 with maximum absorption of the 1.4 μ m band at 1.42 μ m, a deep 1.9 μ m band, and a deep 2.21-2.26 μ m Si-OH band).

While mineralogy differs, the morphology of the bright materials bearing hydrated Fe/Mgphyllosilicates that outcrop at relatively high elevations is very similar to that of the sulfatedominated outcrops found on East NL floor below. The initial material, dark, layered and HCP bearing, is likely to be the same pyroclastic ash deposits that cap the deposits at lower elevation. To explain the different mineralogy of Fe/Mg-phyllosilicate bearing locations, the higher elevation may be an important factor, as well as the relatively peripheral situation. It is possible that while below the floor of East NL hot sulfur rich fluids circulation was intense, the mounds in the east and south, being more distant from the magmatic source of sulfur and hot fluids, only experienced circulation of fluids which acidity and temperature were comparatively lower. Such fluids, being less acid, would not have mobilized Fe and Al and favored formation of Fe and Al sulfates. On the contrary, milder conditions would have favored alteration in neutral conditions, conducive to the formation of Fe/Mg-phyllosilicates, opaline silica, and gypsum.

4.6.3.5 Alteration from Oudemans impact

Aside from alteration in East NL, a peculiar setting can be recognized in association with Oudemans crater, the large crater ~125 km in diameter straddling the south-east boundary of East NL. We selected two CRISM observations showing two different locations related to Oudemans impact: one on the SW edge of the central peak massif of Oudemans (Figure 4-42A), and the other on one of Oudemans numerous ejecta rays, ~110 km to the southeast of Oudemans SE rim, incidentally on the floor of a ~85 km unnamed crater (Figure 4-42B).



Figure 4-42 – Context of Fe/Mg-phyllosilicate bearing outcrops related to Oudemans impact, south-east of NL (see location on Figure 4-15). CRISM near-infrared colorized with RGB map of spectral criteria, overlain on CTX mosaic. Topography in contour lines from HRSC DEM. A: Floor of Oudemans crater, on the SW edge of the central peak, at 92.2°W and 10.2°S. CRISM cube 9AA3. B: On the floor of an unnamed ~85 km diameter crater SE of Oudemans crossed by Oudemans ejecta rays. CRISM cube BA54. Arrowheads pinpoint verified outcrops of labeled minerals. In (B), yellow dashed arrows indicate the direction of the center of Oudemans crater.

The central peak massif of Oudemans shows associated olivine and Fe/Mg-phyllosilicate on rocky outcrops protruding from Oudemans floor (e.g. spectrum "9AA3" of Figure 4-2,

showing absorption from olivine short of ~1.6 μ m and 1.9 and 2.3 μ m bands diagnostic of Fe/Mg-phyllosilicate). The persistence of olivine, a primary mineral readily altered in aqueous conditions, argues for limited alteration after impact, and for instance is not consistent with pervasive top-down weathering occurring after impact. However, the presence of Fe/Mg-phyllosilicate bearing material has to be explained.

The mineralogy observed at Oudemans' central peak is hard to reconcile with excavation processes only. Indeed, the formation of Fe/Mg-phyllosilicate bearing material from longlived deep hydrothermal alteration before the impact would likely have had time to obliterate olivine signatures. It is thus less probable that Fe/Mg-phyllosilicate and olivine had been associated in the same material at depth and excavated, compared to both minerals originating from different processes. The very intimate association of both materials at all scales argues against a mixing by the impact of originally separated units, such as a Fe/Mg-phyllosilicate bearing basement overlain by unaltered olivine-bearing lava flows. Still, lava flow layers at depth could however have had various alteration histories leading to some bearing Fe/Mgphyllosilicate, with others still retaining olivine signatures. Moreover, whatever the alteration state of the material present at depth before the impact, some olivine could have crystallized from melt generated by the impact, and/or Fe/Mg-phyllosilicate formed from post-impact hydrothermal alteration, restricted either spatially (e.g. restricted to veins) and/or temporally (short-lived favorable conditions). While we cannot rule out any of the above processes, the mineralogical association observed here is consistent with the more parcimonious scenario of a short-lived, possibly water-supply-limited, hydrothermal system established in Oudemans central peak after the impact.

The material found in Oudemans ejecta rays south-east from Oudemans also bears olivine or Fe/Mg-phyllosilicate. However, the two are not intimately associated as in Oudemans central peak. Instead, they are found in distinct patches. Fe/Mg-phyllosilicates correlate with bright material while olivine is found in darker areas. Bright patches, as well as overlying boulders and blocks are scattered preferentially along the NW-SE direction, which, when extended to the NW, leads toward Oudemans' center. These patches of olivine and Fe/Mg-phyllosilicates are thus likely related to material ejected by the Oudemans forming impact. Olivine could represent excavated material or have crystallized from ejected impact melt sheet, and Fe/Mg-phyllosilicate either be exhumed material, or impact melt glass altered from interaction with surficial ice/snow cover present at the time of impact.

4.7 Conclusions

In the Hesperian aged complex of depressions of Noctis Labyrinthus we have identified an unexpected number of classes of aqueous alteration minerals. Using more than one hundred CRISM targeted observations, we found silicates such as Fe/Mg-phyllosilicates, kaolinite and hydrated silica, and sulfates such as Ca-bearing gypsum and bassanite, probable Mg-bearing hexahydrite and kieserite, Fe-bearing copiapite and jarosite, and the rare Al-bearing alunite. Among these, the most frequent are jarosite, Fe/Mg-phyllosilicates and hydrated glass.

In depressions in the west of NL, various alteration minerals are found in interlayered deposits, including repeated alternating Fe-sulfates and Fe/Mg/Al-phyllosilicates. In the northwest of NL, besides similar alteration recorded in interlayered deposits, now partly buried, a later episode of localized aqueous alteration (and possible confined surface runoff) seems to have occurred in relation with the emplacement of a late amazonian lava plain. In the east of NL, jarosite is pervasive and found in confined locations associated with volcanic landforms. One of these locations also features alunite and hydrated silica. Peripheral to these

jarosite-bearing outcrops, at least two locations feature a different mineralogy with Fe/Mgphyllosilicates, opaline silica and gypsum. The frequent association of Fe-sulfates, kaolinite, hydrated silica, and the "doublet" material in the southwest of NL is consistent with acid sulfate hydrothermal alteration. Another association that we have found, notably in the northwestern-most depression of NL and in the periphery of East NL, is that of gypsum with hydrated silica, with or without Fe/Mg-phyllosilicates. This latter mineral association may be more consistent with lower temperature, neutral to mildly acidic aqueous alteration, notwithstanding a possible hydrothermal origin of the altering solutions.

Alteration minerals in Noctis Labyrinthus are found only locally, scattered in individual depressions and confined locations rather than in coherent regional units such as can be the case for Noachian regions such as Mawrth Vallis, Nili Fossae or Meridiani Planum. Regardless of their geographic pattern, the diversity of alteration minerals in Noctis Labyrinthus in unparalleled for martian terrains of comparable (Late Hesperian) and younger age, and reminiscent of a diversity that until now had only been documented in older, noachian terrains.

Key questions raised by this study include constraining the sources and composition of the primary material that build the deposits now bearing alteration-minerals, as well as those of the fluids that altered them i.e. the nature of the alteration environment. Both numerous volcanic landforms and mineralogical associations typical of hydrothermal alteration suggest a role of magmatic activity in promoting aqueous alteration in NL, a role that needs to be constrained further. Also, diverse mineral associations seem to argue for various local alteration settings within a few tens of kilometers, and/or multiple episodes of aqueous alteration. The possibility of relating mineralogy with morphology in the relatively recent and preserved region of NL could be the key to understanding the most probable alteration environments at the origin of similar mineralogical associations found in older terrains where the initial morphology has been erased by subsequent processes.

Chapitre 5 Les sulfates de Valles Marineris : cartographie et analyse quantitative via une approche empirique

Après les analyses locale et régionale de Noctis Labyrinthus exposées aux chapitre 3 et 4, le présent chapitre concerne la région située immédiatement à l'est : le complexe de Valles Marineris. Un grand nombre d'études à l'échelle locale ont été réalisées dans cette région avant cette thèse, mais il n'existe pas encore de synthèse régionale de référence des détections de minéraux d'altération. Nous avons entrepris d'utiliser toutes les données OMEGA disponibles afin de réaliser une cartographie mise à jour des détections de sulfates monohydratés et polyhydratés dans ce complexe. Ce chapitre présente d'abord les méthodes de traitement des données que nous avons spécifiquement développées à cette fin, et les cartes réalisées sur Valles Marineris, et Meridiani Planum, une région d'intérêt pour valider nos méthodes étant donné la vérité terrain apportée par le rover Opportunity. Dans un second temps nous présentons les spectres de laboratoire réalisés avec des mélanges de poudres contenant des sulfates analogues aux sulfates martiens et les relations empiriques que nous en dérivons entre critères spectraux et abondance. Nous avons ensuite appliqué ces relations afin de quantifier les sulfates de Valles Marineris. Ces résultats quantitatifs sont alors discutés dans leurs implications pour les processus de formation des sulfates martiens à l'échelle régionale et globale.

5.1 Le point sur les sulfates équatoriaux martiens

Depuis 40 ans et la découverte en 1972 par Mariner 9 du complexe de Valles Marineris, l'origine des dépôts intérieurs stratifiés (ILD – *Interior Layered Deposits*) qui s'y trouvent fait débat. Lucchitta et al. (1994) donnent un résumé des hypothèses formulées sur la base des données des missions Viking, considérant soit les ILD comme des dépôts lacustres, soit comme des formations issues du remaniement des produits d'érosion des flancs des chasmata, alimentés et cimentés par une contribution importante d'exsurgences d'eau souterraine, soit comme un empilement de matériaux volcaniques. Leur travail sur les dépôts de Valles Marineris à l'aide des données topographiques Viking les conduit à conclure à une contribution de matériel érodé des flancs et à un apport de matériel volcanique.

Les nouvelles données hyperspectrales acquises par les missions récentes (MGS, MEx, MRO) permettent d'accéder à la composition de certains affleurements des ILD. L'instrument TES a permis la détection d'hématite grise cristalline sur des affleurements de 5 à 20 km de large, notamment dans Ophir et Candor Chasma (Christensen et al., 2001). La présence d'hématite dans ou issue des ILD montre qu'une certaine altération aqueuse les a affectés préférentiellement, au contraire par exemple des formations visibles dans les flancs des chasmata.

Ce sont les données OMEGA qui ont permis la première identification de sulfates monohydratés (kieserite) et polyhydratés (par exemple hexahydrite, gypse) dans Valles Marineris, les terrains chaotiques plus à l'Est (Aram et Iani Chaos), et dans Meridiani. Ainsi, Gendrin et al. (2005) ont identifié de nombreux affleurements notamment dans Ophir, Candor et Melas Chasma, sur la base de premières centaines d'orbites OMEGA.

Des études ultérieures se sont concentrées sur des zones d'étendue géographique restreinte, utilisant les données OMEGA ou CRISM, couplées aux images haute résolution et aux

données de topographie. Ces études ont permis d'établir localement les stratigraphies des unités géologiques primaires et avant subi une altération aqueuse avant entraîné la formation de sulfates. Dans certains cas elles ont amené à affiner les hypothèses probables de formation de ces minéraux d'altération. Nous présentons ici un bref aperçu des résultats de certains de ces travaux. Arvidson et al. (2005) ont montré la présence de kieserite dans les etched terrain de Meridiani Planum, indiquant que l'altération aqueuse observée in-situ par le rover Opportunity a affecté les terrains sédimentaires de Meridiani sur des centaines de kilomètres de distance et plusieurs centaines de mètres d'épaisseur. Mangold et al. (2008) ont étudié Candor Chasma Ouest et montré la présence de sulfates monohydratés (kieserite) sur les escarpements en érosion intense, et de sulfates polyhydratés (sans pouvoir distinguer Ca, Mg ou Fe) sur les affleurements moins érodés. Ces sulfates sont compatibles avec une altération en milieu lacustre ou hydrothermal avec des circulations intermittentes. Bishop et al. (2009) ont étudié Juventae Chasma, montrant une dominance de sulfates monohydratés (de Mg et Fe) et la présence de sulfates polyhydratés (probablement Fe), et suggérant la formation des buttes stratifiées par des dépôts dans des bassins isolés. Massé et al. (2008) ont montré la présence de sulfates monohydratés et d'oxydes de fer dans Aram Chaos, au sein d'une unité stratigraphiquement ultérieure aux terrains chaotiques, et proposé des processus volcaniques, lacustres ou éoliens pour expliquer leur mise en place. Roach et al. (2010) ont étudié les minéraux d'altération aqueuse dans Ius Chasma, identifiant notamment des sulfates polyhydratés et monohydratés (kieserite) dans un bassin fermé, formés par précipitation ou altération diagénétique. Wendt et al. (2011) ont étudié Ophir Chasma et détecté des sulfates monohydratés (kieserite) et polyhydratés, des oxydes de fer et de la jarosite. Ces auteurs proposent par exemple que l'évaporation d'eau souterraine résurgente a permis la précipitation des sulfates au sud d'Ophir Mensa.

Si les études détaillées citées ci-dessus permettent la meilleure compréhension des formations géologiques de chaque chasma, leur caractère local ne permet pas d'avoir une vision régionale synthétique des sulfates détectés, limitant ainsi les interprétations géologiques et freinant leur mise en perspective à l'échelle régionale (la zone équatoriale de Valles Marineris à Meridiani Planum), voire même globale.

Depuis Gendrin et al. (2005), aucune publication n'a utilisé les nouvelles données OMEGA acquises au cours de l'ensemble de la mission Mars Express afin de compléter la première cartographie des détections de sulfates dans les régions équatoriales.

D'autre part, les travaux publiés depuis 2005 se sont focalisées uniquement sur la détection de minéraux d'altération aqueuse, notamment les sulfates, mais pas sur leur quantification. Une étude fait exception : Weitz et al. (2008) ont modélisé les spectres TES sur six affleurements d'hématite et ont obtenu des abondances de 7 à 28% d'hématite. La teneur en sulfate extraite de ces modélisations va de 8 à 17%, mais la précision sur ce composant est assez faible (limite de détection à plusieurs pourcents). Tous ces affleurements, malgré la présence de minéraux d'altération aqueuse, montrent une prédominance des minéraux primaires (pyroxènes, olivine, feldspath).

Nous avons donc entrepris dans un premier temps de filtrer, calibrer et analyser l'ensemble du jeu de données OMEGA afin de réaliser une cartographie exhaustive des sulfates sur les régions équatoriales de Mars, notamment Valles Marineris et Terra Meridiani.

Ensuite, nous avons voulu apporter une première contribution à la quantification des minéraux d'altération aqueuse ainsi détectés. Pour cela, nous avons déployé une stratégie empirique. Nous avons réalisé plusieurs séries de mélanges binaires en proportions contrôlées de minéraux d'altération aqueuse avec un basalte islandais non altéré. Nonobstant l'hypothèse

forte que les affleurements martiens, aux constituants nombreux, se comportent au premier ordre comme des mélanges binaires, nous avons pu alors estimer les abondances des sulfates sur les affleurements détectés par OMEGA.

Ce chapitre présente d'abord les méthodes développées pour analyser le jeu des données OMEGA, suivies des résultats des détections de sulfates sur Valles Marineris et Terra Meridiani. Nous détaillons ensuite notre approche expérimentale, les résultats obtenus sur les mélanges binaires en proportions contrôlées et dérivons des relations permettant de dériver des abondances à partir des détections OMEGA. Enfin nous appliquons ces relations aux sulfates des ILD de Valles Marineris et discutons de la signification des abondances obtenues.

5.2 Méthodes développées pour les données OMEGA

5.2.1 Calibration des données OMEGA

L'IAS fournit un ensemble de routines, le « SOFT » OMEGA, fonctionnant sous le logiciel IDL. Le LPGN a développé de 2005 à 2008 une adaptation de ces routines, les rendant directement accessibles dans un menu s'intégrant à l'interface graphique du logiciel ENVI (contributions de S. Le Mouélic, J.-P. Combe, L. Le Deit, M. Massé, V. Sarago). Ce menu permet l'accès direct à une routine de calibration, au calcul d'un ensemble de paramètres spectraux (opérations mathématiques simples sur certains canaux, visant à détecter des bandes d'absorption), ainsi qu'au modèle inverse de déconvolution linéaire des spectres MELSUM sur les données du canal SWIR-C (Combe et al., 2008 ; Le Mouélic et al., 2009).

La routine de calibration OMEGA du LPGN effectue une co-registration des données VNIR et SWIR (de J.-P. Combe), puis une correction atmosphérique empirique utilisant une transmission atmosphérique dérivée d'un scan du mont Olympus (adaptée de celle d'Y. Langevin). La routine de paramètres (ou critères) spectraux incorpore dans un fichier cube de « paramètres » des valeurs de canaux spectraux, de rapports de canaux ou de profondeur de bandes d'absorption. Un critère de qualité est également calculé : il compare, pour les 3 voies VNIR, SWIR C et L, chaque spectre OMEGA de l'observation analysée avec un spectre de référence de la surface martienne : si l'écart-type de la différence entre le spectre analysé et le spectre de référence dépasse 3%, la même opération est réalisée avec un spectre de région couverte de glace d'eau : si l'écart-type dépasse à nouveau 3%, la voie concernée est marquée comme corrompue. Ce marquage des pixels où le signal contenu dans une voie est corrompu permet de les exclure lors de l'assemblage de mosaïques globales ou régionales. Le seuil empirique de 3% permet d'éliminer les pixels défectueux sans compromettre la détection de zones de composition différentes.

Les routines de critères spectraux et de déconvolution linéaire ont été appliquées en masse à l'ensemble des observations OMEGA jusqu'à l'orbite 6821, afin de permettre la construction de cartes constitués de mosaïques des critères spectraux et des abondances résultant du MELSUM.

5.2.2 Problèmes posés par la construction de cartes mosaïques

La routine de construction de mosaïques du LPGN « 2008 » effectue un filtrage des pixels intégrés à la mosaïque sur certains critères. D'abord, les observations effectuées lors de la tempête globale de poussière entre le 25 juin et le 30 septembre 2007 (orbites 4458 à 4787) étaient retirées. Ensuite, les pixels marqués comme corrompus (sur la base de l'écart-type de 3% avec les spectres de référence), sont exclus. Les conditions géométriques d'observation sont prises en compte en ne gardant que les observations NADIR et en retirant les pixels pour

lesquels les angles d'émergence ou d'incidence sont très élevés (e.g. > 70°). Enfin, il est possible d'utiliser les résultats de déconvolution linéaire du MELSUM comme simple filtre, notamment pour assembler des critères spectraux. La déconvolution appliquée à l'ensemble des données OMEGA inclut un ensemble de pôles spectraux représentatifs de la minéralogie de surface martienne, et les glaces d'H₂O et de CO₂. Il est alors possible de filtrer les pixels où des glaces ont été détectées, ainsi que ceux pour lesquels la RMS du MELSUM dépasse un maximum donné (2 %), en général indicateur d'un spectre corrompu.



Figure 5-1 – Mosaïques OMEGA globales (calculées à 32ppd). A : Critères spectraux pour les mafiques. B : Abondances des mafiques obtenues par déconvolution linéraire. C : Critères spectraux pour les oxydes de fer et sulfates. Localités : N.F. Nili Fossae, S.M. Syrtis Major, V.M. Valles Marineris, Me. C. Melas Chasma, Ca. C. Capri Chasma, Ar. C. Aram Chaos, Me. P. Meridiani Planum.

Nous avons assemblé des mosaïques à 32 pixels/degré (ppd) (Figure 5-1) pour des critères spectraux ainsi que pour les abondances calculées pour les pôles spectraux utilisés par le MELSUM.

Les résultats sont corrects au premier ordre en ce qui concerne les critères spectraux sur les minéraux mafiques (olivine, pyroxènes), malgré la présence probable d'artefacts locaux (Figure 5-1A). La cartographie des abondances de minéraux mafiques issues de la déconvolution linéaire des spectres est également très probante, avec peu, voire pas, de bruit au premier ordre (Figure 5-1B). Ce résultat de qualité est cohérent avec la nature large des bandes d'absorption des minéraux mafiques, particulièrement adaptée à un ajustement par déconvolution linéaire. En revanche, l'assemblage global de valeurs de critères spectraux pour les minéraux hydratés (voir Figure 5-1C avec ceux utilisés par Mangold et al. (2008) dans Candor Chasma) n'est pas concluant : les signaux réels sont « noyés » dans divers artefacts (plages bleues et vertes Figure 5-1C).

5.2.3 Modifications du traitement des données OMEGA

Depuis les découvertes initiales des sulfates dans les régions équatoriales (Valles Marineris, Meridiani Planum) par OMEGA (e.g. Gendrin et al., 2005), aucune cartographie définitive des détections de minéraux hydratés dans ces régions n'a été publiée. Cette entreprise se heurte notamment à la sensibilité des méthodes de traitement (correction atmosphérique, critères spectraux simples) à la qualité des données et aux conditions d'acquisition variables.

Nous avons donc entrepris de créer des cartes à haute résolution spatiale (128 pixels par degré) des détections de minéraux d'altération dans les régions équatoriales (de Noctis Labyrinthus à Meridiani Planum). Nous avons choisi de baser ces cartes sur des critères spectraux simples, recherchant des bandes d'absorptions caractéristiques (e.g. hydratation à 1.9 μ m, sulfates monohydratés à 2.1 μ m, etc.). Bien que non uniques à un minéral précis, ces critères permettent la détection de classes spectrales suffisamment précises, comme par exemple les argiles Al ou argiles Fe/Mg, les sulfates mono- ou poly-hydratés.

Pour générer des cartes fiables, nous avons identifié les sources de bruit possibles et mis en place des solutions permettant de le réduire. Ces solutions touchent à quatre points : un filtrage efficace ne conservant que des observations en conditions optimales, la calibration des données, la correction atmosphérique, et la définition des critères spectraux résilients au bruit dans la dimension spectrale (spectels morts, forme du continuum).

5.2.3.1 Retrait des périodes de forte opacité atmosphérique

L'opacité atmosphérique martienne varie saisonnièrement, comme décrit au chapitre 1. Deux sources principales d'opacité sont à considérer, qui impactent la détection des minéraux au sol. La première source d'opacité est constituée des aérosols de poussière, soulevés essentiellement lorsque l'atmosphère est « chaude », au périhélie (été sud). Cette teneur élevée en poussières atmosphérique diminue le contraste spectral de la surface et perturbe les spectres par une forte contribution de la diffusion due aux aérosols. Certaines années, le soulèvement de poussières évolue en tempête globale qui cache totalement la surface, comme c'est arrivé durant l'été 2007 (MY 28). La deuxième cause d'opacité correspond aux nuages de glace, qui se forment essentiellement à l'aphélie, durant l'été nord, lorsque la vapeur d'eau est libérée dans l'atmosphère depuis la calotte nord et se condense en nuages aux latitudes plus basses. Les nuages de glace diffusent la lumière et surtout absorbent à certaines longueurs d'onde, notamment vers 1.4-1.5 et 1.9-2.1 μ m. Les minéraux hydratés ayant des bandes d'absorption caractéristiques dans ces domaines, leur détection est fortement

impactée. Les saisons de forte poussière et de nuages de glace se succèdent sur Mars, laissant finalement peu de « fenêtres » temporelles idéales pour l'observation spectrale de la surface.

Nous avons repéré au cours des 5 premières années de la mission OMEGA (2004 à 2008 inclus) les périodes de forte opacité de poussières et de glace grâce aux résultats de l'instrument THEMIS (Smith et al., 2009). Les orbites OMEGA correspondant à chacune de ces périodes (cadres rouges et bleus sur la Figure 5-2B) ont alors été retirées des mosaïques de critères spectraux.



Figure 5-2 – Sélection des orbites OMEGA à filtrer dans les mosaïques de critères spectraux régionales. A : Opacité de l'atmosphère martienne vue par THEMIS de 2002 à 2008 (MY 26 à 29) : opacité des poussières (en haut) et des nuages de glace (en bas) (Smith et al., 2009). La mission OMEGA commence juste avant le début de MY27. B : idem avec les périodes de forte opacité des poussières en rouge, et des nuages de glace en bleu. Sont reportées les orbites OMEGA correspondant au début et à la fin de chaque période de forte opacité.

5.2.3.2 Prise en compte améliorée de l'évolution de l'instrument

La qualité des données OMEGA s'est petit à petit dégradée avec l'âge de l'instrument. Les routines existantes ne prenaient pas correctement en compte cette évolution. Nous avons donc vérifié ces évolutions et implémenté des corrections permettant d'obtenir des cartes de critères spectraux de bonne qualité.

A partir de l'orbite 511, les observations à 128 colonnes présentent un motif constant de quatre fois quatre spectels défectueux consécutifs, différent sur les lignes paires et impaires, aux colonnes 81 à 96. La correction d'origine de ce problème était faite spatialement, les spectels défectueux d'une ligne étant replacés par la moyenne de ceux des lignes supérieure et

inférieure. Cette méthode introduit des artefacts lorsque l'albédo varie fortement d'une ligne à l'autre (par exemple passage d'une surface à dominante basaltique à une surface poussièreuse, jeu d'ombre sur un escarpement important). Nous avons donc implémenté une correction utilisant la dimension spectrale, remplaçant chaque spectel défectueux par une interpolation linéaire des spectels les encadrant. Cette méthode évite les artefacts entre lignes consécutives.

Au cours du temps, de plus en plus de canaux spectraux ont vu leur réponse au signal se modifier, certains jusqu'à devenir inutilisables (Figure 5-3).



Figure 5-3 – Spectels défectueux OMEGA indiqués par des marqueurs magentas (pixels « chauds ») et rouges (pixels morts) avec le numéro d'orbite MEx à partir desquels le problème apparaît. Par défaut les pixels chauds sont corrigés par un multiplicateur, les pixels morts par la moyenne des spectels adjacents. Détection de sulfate sur un spectre de l'observation ORB5473_4.

| Indice | WL | Orbite | WL d'inter- |
|--------|-----------|--------|-------------|
| 34 | 1 4 1 4 3 | 166 | adiacente |
| 26 | 1.4143 | 4220 | adjacenta |
| 30 | 1.4430 | 4330 | adjacents |
| 41 | 1.5148 | 5050 | adjacents |
| 47 | 1.6007 | 2830 | adjacents |
| 47 | 1.6007 | 6100 | 46 et 49 |
| 48 | 1.6150 | 6100 | 46 et 49 |
| 66 | 1.8709 | 6000 | 65 et 70 |
| 67 | 1.8850 | 6000 | 65 et 70 |
| 68 | 1.8991 | 1639 | 67 et 70 |
| 68 | 1.8991 | 6000 | 65 et 70 |
| 69 | 1.9132 | 5400 | 67 et 70 |
| 72 | 1.9553 | 2420 | adjacents |
| 76 | 2.0113 | 4850 | adjacents |
| 78 | 2.0392 | 0 | adjacents |
| 80 | 2.0671 | 2610 | adjacents |
| 84 | 2.1225 | 5550 | adjacents |
| 97 | 2.3005 | 3400 | 96 et 99 |
| 98 | 2.3140 | 3400 | 96 et 99 |
| 106 | 2.4214 | 2239 | adjacents |
| 108 | 2.4480 | 2000 | adjacents |
| 110 | 2.4745 | 2772 | adjacents |

Tableau 5-1 – Corrections des spectels défectueux de la voie C appliquées après la correction atmosphérique empirique. WL : longueur d'onde. Orbite : numéro de l'orbite à partir de laquelle la correction est appliquée (spectel trop « chaud » ou « mort »). WL d'interpolation : spectels utilisés pour interpoler la valeur corrigée du spectel « mort » concerné.

Le SOFT fourni par l'IAS prend en compte cette évolution lors de la calibration radiométrique et indique dans une table les spectels chauds et morts. Par défaut, les spectels chauds sont corrigés par un facteur multiplicateur et les morts remplacés par la moyenne des spectels adjacents. Lorsque les spectels adjacents sont eux-mêmes défectueux, nous avons implémenté une interpolation linéaire utilisant des canaux spectraux plus distants. Enfin, pour certains spectels chauds nous avons constaté des variations apparentes de leur réponse et choisi d'appliquer une correction de spectel « mort ». Le Tableau 5-1 récapitule ces corrections.

Ces corrections des spectels défectueux ont été appliquées après la correction atmosphérique afin d'effacer les artefacts introduits par la sur/sous-correction de spectels morts ou chauds dans les gammes de longueur d'onde concernées par l'absorption atmosphérique (surtout 1.8 à 2.1 μ m, mais aussi 1.4 à 1.65 μ m et 2.3 à 2.5 μ m environ).

5.2.3.3 Amélioration de la correction atmosphérique

Un problème spécifique à la correction atmosphérique se pose au-delà de l'orbite 4850, avec la perte du spectel à 2.011 μ m utilisé comme centre de la bande d'absorption du CO₂ pour la mise à l'échelle de la transmission atmosphérique (Figure 5-4).



Figure 5-4 – Transmission atmosphérique utilisée pour la correction atmosphérique empirique. En bleu le spectel (1.9834 μ m), fiable, utilisé comme référence hors absorption du CO₂. En vert les spectels restés fiables au cours de la mission. En rouge et orange les spectels perdus au cours de la mission (Orbite de la perte indiquée).

Cette correction est de plus sensible à la présence de bruit aléatoire, puisqu'elle ne s'appuie que sur un spectel pour obtenir la réflectance dans une bande de CO_2 , et un en dehors. Nous avons donc modifié la correction atmosphérique en utilisant la médiane de 5 exposants différents de mise à l'échelle de la transmission atmosphérique, chacun ancré sur le spectel à 1,983 µm entre deux bandes du CO_2 , mais sur un spectel différent pour l'intérieur d'une absorption du CO_2 (à 1,969 ; 1,997 ; 2,011; 2,025 et 2,053 µm). Une vérification sur une dizaine d'orbites en deçà et au-delà de 4850, montre ainsi une bonne correction atmosphérique dans tous les cas (exemple Figure 5-5).

Une dernière modification est apportée avec une nouvelle interpolation des valeurs de réflectance des spectels morts concernés par l'absorption atmosphérique (à 1,955 ; 2,011 et 2,067 μ m), mais cette fois après correction atmosphérique. En effet, les valeurs interpolées avant correction atmosphérique ne contenant pas l'information de réflectance correcte, la correction atmosphérique génère des valeurs aberrantes, qu'il faut donc à nouveau substituer.



Figure 5-5 – Résultat de l'amélioration de la correction atmosphérique (Orbite > 4850). En bleu la transmission atmosphérique avec en grisé les bandes d'absorption du CO_2 . En rouge les spectres mal corrigés. En noir les spectres corrigés.

5.2.3.4 Création de critères spectraux résilients

Les critères spectraux utilisés dans les études publiées (e.g. Loizeau et al., 2007 ; Mangold et al., 2008 ; Massé et al., 2008), bien qu'adaptés à la cartographie de certains minéraux d'altération sur des orbites OMEGA choisies, se révèlent inadéquats à une utilisation sur l'ensemble du jeu de données OMEGA en raison de la variabilité des données (géométrie d'observation, aérosols, perte de spectels caractéristiques, bruit aléatoire, etc.). Nous avons donc défini nos propres critères spectraux.

Nos critères spectraux sont essentiellement des valeurs de profondeur relative de bandes d'absorption. Ils sont notés BD (Band Depth) suivi d'un nombre indiquant la position de la bande, dont le premier chiffre est celui des micromètres de longueur d'onde. Par exemple le critère BD1913 calcule la profondeur relative (en %) de la bande d'absorption à 1.913 μ m, caractéristique d'H₂O. La formule générale est la suivante :

$$BD = 1 - R_{abs} / R_{cont}$$

où R_{abs} est la réflectance mesurée par OMEGA au centre de la bande d'absorption, et R_{cont} la réflectance interpolée du continuum telle qu'attendue en l'absence de bande d'absorption. R_{cont} est obtenue par défaut par une interpolation linéaire ancrée en deux longueurs d'onde encadrant celle de la bande d'absorption.

Des modifications de ce schéma sont introduites pour certains critères. Pour BD1041, R_{cont} est calculé par extrapolation à partir de deux valeurs de réflectance à plus grande longueur d'onde, et non encadrantes. Pour BD1913 et BD21av, R_{cont} est une moyenne pondéré de deux valeurs R_{cont1} et R_{cont2} , chacune extrapolée linéairement à partir de deux longueurs d'onde, respectivement plus courtes et plus longues que celle de R_{cont} . Ces deux critères s'affranchissent ainsi de la forme du continuum. En effet, une variation de la pente spectrale autour de la bande d'absorption peut faire apparaître ou disparaître artificiellement une bande d'absorption. C'est notamment le cas pour la détection des bandes étroites des minéraux d'altération aqueuse en mélanges spatiaux et/ou intimes avec des pyroxènes, aux bandes larges modifiant la forme du spectre.

Le problème du bruit aléatoire est abordé en utilisant systématiquement les réflectances non pas dans un unique canal spectral mais par défaut une médiane de 3 canaux. Certaines valeurs, notamment pour les absorptions des minéraux mafiques ou les points d'ancrage du continuum, utilisent des médianes de 5, 7 ou 9 canaux. Les médianes permettent d'utiliser une valeur de réflectance représentative de celle effectivement mesurée à la longueur d'onde considérée, en s'affranchissant d'éventuels spectels aux valeurs de réflectance aberrantes (erreur ponctuelle). Cette utilisation de médianes, couplée à un choix des canaux spectraux tenant compte de l'évolution de l'instrument, permet d'assurer que la perte d'un spectel ne rende pas caduque la pertinence d'un critère donné (par exemple utilisation comme réflectance du centre de l'absorption d'une valeur en réalité interpolée à partir des spectels adjacents, hors bande d'absorption).

Enfin certains critères vérifient la forme du spectre par la comparaison relative de deux bandes d'absorption (e.g. absorption à 2.0 μ m < absorption à 2.1 μ m pour le critère BD21av), ou une condition de positivité supplémentaire (e.g. absorption à 1.7 μ m dans la bande à 1.87 μ m pour le LCP, vérifiant la concavité du spectre).

| Name | Band center (nm) | Continuum anchors (nm) | Remarks / Additional criteria | | Target Minerals (non exhaustive) | |
|--------------------|-----------------------------------|---|--|---|---------------------------------------|--|
| BD1041 | 1041 | 1857 - 2553 | linear extrapolation of continuum | | Fe-(hydr)oxides, Ferric minerals | |
| BD1913 | 1913 | 1715 (m7) - 1814 (m7) 2191(m5) - 2314 (m5) | linear extrapolation of continuum | weighted average of both cont. | | H2O in minerals (e.g. hydrated clays & sulfates…) |
| BD21av | 2109 2136 | 1715 (m7) - 1814 (m7) 2191(m5) - 2314 (m5) | linear extrapolation of continuum linear extrapolation of continuum | weighted average of both cont. | eighted verage of both cont. | Monohydrated sulfates (kieserite, szomolnokite) |
| | 1997 (m5) | | 1.997 band (same cont.) must be < 2.1 band | | - | |
| BD2205 | 2205 | 2123 - 2328 | - | | | Si-OH, Kaolinite, Al-smectite |
| BD2273 | max(2273,2287) | 2164 - 2328 | max of 2 bands | | Jarosite | |
| BD2287 | 2287 | 2123 - 2341 | - | | Fe-phyllosilicates | |
| BD23av | 2287, 2301, 2314 | 2123 - 2341 | 3 band average (bands>0) | | Fe/Mg-phyllosilicates | |
| BD2395 | 2395 | 2341 - 2435 | _ | | Sulfates (poly- or mono-hydrated) | |
| BD2287 | 2287 | 2123 - 2341 | - | | Fe-phyllosilicates | |
| Olivine index | 1080 1257 (m5) 1369 1467 | 1625 - 2529 | 3 out of the 4 bands must be > 0 (linear extrapolation of continuum for each band) | Value : sum of positive bands | | Olivine, strong HCP |
| - | 1257 1369 | 1080 - 1467 | 1 out of the 2 bands must be > 0 (concave up) | | | |
| LCP index | 1871 (m9) | 1629 - 2553 | LCP index value Must be > 0 (concave up) | | Streng LCD | |
| (m5) | 1701 | 1472 - 1871 | | | Strong LCP | |
| HCP index | 2301 (m9) | 1629 - 2553 | HCP index value Must be > 0 (concave up) | | | Strong UCP |
| (m5) | 2395 (m7) | 2246 - 2553 | | | Strong HCP | |
| Ice Cloud index | med(1983:2053) | 1927 - 2123 | - | | Water ice in small grains (clouds) | |

Tableau 5-2 – Nouveaux critères spectraux OMEGA. Les valeurs de réflectance sont des médianes de 3 spectels consécutifs, sauf indication contraire, « (m5) » indiquant par exemple une médiane sur 5 canaux (médiane 5 par défaut pour LCP et HCP index).

5.2.3.5 Filtrage des nuages de glace « hors-saison »

Malgré l'exclusion des orbites acquises lors des périodes de forte opacité atmosphérique de nuages de glace, certaines observations restantes montrent une certaine contamination par de la glace d'eau. L'observation 548_3 en est un exemple (Figure 5-6).


Figure 5-6 – Illustration de la contamination des spectres de surface par la glace d'eau des nuages (ORB0548_3). A : spectres OMEGA sans nuage (en bas) et avec (au milieu) : le ratio (en haut) correspond à celui de la glace d'eau en grains fins (< 50 μ m) (C). B : Image RGB infrarouge de ORB0548_3 : les zones nuageuses se distinguent par leur teinte bleutée due à la plus grande diffusion des courtes longueurs d'onde par les nuages. C : spectres de glace d'eau à différentes tailles de grains (Clark, 1981).

Nous avons donc créé un critère supplémentaire, nommé « Ice Cloud Index », afin de détecter la présence de nuages de glace par leur bande d'absorption spécifique à 1.98-2.05 μ m. Lorsque la valeur de ce critère sur un pixel est supérieure à 1.5 %, il est rejeté par la procédure d'assemblage de mosaïque.

5.2.4 Validation des améliorations OMEGA

Les améliorations du traitement des données OMEGA décrites dans les sections précédentes ont été confirmées par une évaluation à la main d'une dizaine d'orbites couvrant la période d'acquisition 2004-2008. L'orbite 548_3 est ici utilisée à titre d'exemple. La Figure 5-7 illustre l'amélioration apportée par la nouvelle correction atmosphérique et les nouveaux critères spectraux de détection des minéraux ferriques (BD1041) et des sulfates monohydratés (BD21av). Les améliorations les plus notables concernent : la correction spectrale et non plus

spatiale des colonnes 80 à 96 qui élimine un artefact mal corrigé, et l'élimination de nombreuses détections faussement positives. On met ainsi en évidence les détections réellement significatives. La flèche « 2 », Figure 5-7 E et J, pointe ainsi vers de fortes détections de minéraux ferriques (E) et de sulfates monohydratés (J). Le spectre correspondant est illustré Figure 5-9, où la comparaison avec les bibliothèques spectrales confirme les détections de sulfate monohydraté (kieserite) et oxydes de fer (hématite).



Figure 5-7 – Validation des critères pour les minéraux ferriques (oxydes de fer notamment) BD1041 et pour les sulfates monohydratés (kieserite, szomolnokite) BD21av. Extrait de l'observation ORB0548_3. A et F images RGB infrarouge à l'issue de la calibration. En ligne : A à E : critères des minéraux ferriques ; F à J : critères des sulfates monohydratés. Une échelle de couleur indique les gammes de valeurs des critères cartographiés. En colonne : B et G : calibration et critères d'origine ; C et H : calibration améliorée et critères d'origine ; D et I : calibration d'origine et nouveaux critères ; E et J : calibration améliorée et nouveaux critères. « 2 » indique la zone d'origine du spectre « 2 » Figure 5-9.

La Figure 5-8 illustre les améliorations apportées dans la cartographie de la bande d'absorption caractéristique de l'hydratation dans les minéraux (à ~1.9 μ m). La nouvelle calibration permet de réduire les artefacts dus aux spectels corrompus (C vs. B). Le nouveau critère BD1913 est moins sensible aux nuages de glace (E vs. C). Les artefacts résiduels, dus notamment à la géométrie d'observation, sont éliminés par un masque basé sur l'incidence solaire (F : pixels où i > 60° exclus). L'élimination des pixels à « Ice cloud index » supérieur à 1.5 % permet d'éliminer les fausses détections d'hydratation dues aux nuages de glace (G). Enfin, le critère BD1913 à chaque pixel est remplacé par la médiane spatiale du carré 3x3 pixels centré sur lui afin de réduire les détections non cohérentes spatialement, en général dues à un bruit aléatoire (I vs. H). C'est cette carte médiane du critère BD1913 qui est finalement intégrée aux mosaïques. Le spectre des affleurements fléchés « 1 » (Figure 5-9) est effectivement cohérent avec la présence de sulfates polyhydratés.



Figure 5-8 – Validation des critères BD1913 (hydratation, notamment dans les sulfates polyhydratés) et « lce cloud index ». Observation ORB0548_3. A image RGB infrarouge à l'issue de la calibration. B à I : une échelle de couleur indique les gammes de valeurs des critères cartographiés. B : calibration et critère BD19 d'origine ; C : calibration améliorée et critère BD19 d'origine ; D : calibration d'origine et nouveau critère BD1913 ; E : calibration améliorée et nouveau critère BD1913. F : incidence solaire au sol : les zones noires dépassent 60° et sont exclues des mosaïques. G : Nouveau critère « lce cloud index » sur calibration améliorée. Les zones colorées sont exclues des mosaïques. H : carte E après application des filtres illustrés en F et G. I : carte finale : carte H filtrée par une médiane spatiale de 3 pixels. « 1 » indique la zone d'origine du spectre « 1 » Figure 5-9.



Figure 5-9 – Spectres OMEGA correspondant aux détections repérées par la cartographie des critères spectraux BD1041, BD21av et BD1913 sur l'observation ORB0548_3. *n1* et *n2* spectres OMEGA tirés des zones fléchées respectivement « 1 » et « 2 ». *d1* et *d2* spectres sans détection tirés de zones proches de *n1* et *n2*, respectivement. *r1* et *r2* ratios *n1/d1* et *n2/d2* respectivement, mettant en évidence les bandes d'absorption. Spectres de kieserite, hexahydrite et hématite de la bibliothèque spectrale de l'USGS. *r1* présente les bandes des sulfates polyhydratés comme l'hexahydrite (1.4, 1.9 et 2.4 µm), *r2* celles de la kieserite, sulfate monohydraté (2.1 et 2.4 µm), et une chute de réflectance vers 1 µm typique des oxydes de fer comme l'hématite.

Les améliorations apportées au traitement des données OMEGA nous ont permis de fortement limiter les artefacts instrumentaux et les fausses détections sur les cartes de critères spectraux diagnostiques de minéraux comme les oxydes de fer, les sulfates monohydratés et les sulfates polyhydratés.

Nous avons donc appliqué ces améliorations à l'ensemble du jeu de données OMEGA jusqu'à l'orbite 6393. Au-delà de cette orbite, les données d'opacité atmosphérique ne sont pas publiées et ne nous permettent pas de filtrer les périodes de forte opacité. De plus la perte de nombreux spectels de la voie C à partir des orbites 5000-6000 (Figure 5-3) dégrade la qualité des cartes de critères spectraux au-delà.

5.2.5 Procédure finale d'assemblage des mosaïques

L'assemblage des cartes mosaïques des critères spectraux est effectué, pour chaque critère spectral, par traitement successif de chaque observation OMEGA. Les observations sont classées en commençant par les observations à plus faible résolution spatiale, de façon à ce que les données à plus haute résolution spatiale les remplacent, le cas échéant. Un filtrage est effectué au niveau des observations pour les périodes de fortes opacités atmosphériques identifiées en 5.2.3.1 et les observations acquises durant ces périodes sont ignorées. Les

observations non nadir sont également exclues. Chaque observation est ensuite traitée pixel à pixel. Sont ignorés les pixels acquis à des angles d'émergence >40° ou d'incidence >60°, ceux marqués comme corrompus et ceux dont l'index « Ice clouds » dépasse 1,5%. Les pixels validant ces critères voient alors la valeur du critère en cours de traitement incluse dans la mosaïque à la condition qu'elle soit supérieure à celle déjà présente, de façon à ce qu'une bonne détection à basse résolution spatiale ne soit pas effacée par une détection de moindre qualité issue d'une observation à haute résolution spatiale.

On notera que nous avons choisi de ne pas utiliser les résultats d'inversion par déconvolution linéaire pour filtrer les détections par critères spectraux : les assemblages réalisés selon cette procédure sont donc totalement indépendants des *a priori* inhérents à la méthode de déconvolution (choix de la bibliothèque spectrale utilisée, notamment).

5.3 Cartographie des sulfates équatoriaux

5.3.1 Valles Marineris

Nous avons réalisé l'assemblage en mosaïque des critères spectraux OMEGA sur une bande équatoriale de 5°N à 19°S et de 102°W à 32°W (de Noctis Labyrinthus à l'ouest à Hydraotes et Aurorae Chaos à l'est). Les données assemblées proviennent d'orbites comprises entre le début de la mission et l'orbite 4500 environ, comme illustré Figure 5-10.



Figure 5-10 – Variabilité de la provenance temporelle des observations OMEGA dont sont issues les critères spectraux assemblés en mosaïque pour la région de Valles Marineris. Chaque pixel est représenté par une couleur correspondant à son numéro d'observation, de bleu (première orbite) à rouge (orbites ~4500, dernières incluses dans cette mosaïque). Représentative de chaque critère spectral, cette carte représente la provenance des pixels d'une mosaïque de l'albédo à 1.3 µm. En noir les zones non couvertes par les pixels retenus (remarquer notamment les zones noires sur les fortes pentes des flancs des chasmata, exclues en raison de l'incidence solaire trop élevée).

Nous avons choisi de représenter les détections des minéraux ferriques (notamment les oxydes de fer comme l'hématite) par le critère de profondeur de bande à 1.04 μ m : BD1041 ; celles de sulfates monohydratés (typiquement la kieserite) par le critère de profondeur de la bande à 2.1 μ m : BD21av ; et celles de sulfates polyhydratés par le critère de profondeur de la bande d'hydratation à 1.9 μ m : BD1913.

La Figure 5-11 présente les détections d'oxydes de fer, sulfates monohydratés et polyhydratés selon une carte composite RGB. Pour plus de clarté, un agrandissement de la région centrale de Valles Marineris est réalisé Figure 5-12.



Figure 5-11 – Carte composite RGB des critères BD1041, BD21av et BD1913 (R, G, et B respectivement) représentant respectivement les oxy(hydroxy)des de fer, les sulfates monohydratés et les sulfates polyhydratés dans Valles Marineris. En grisé clair, les zones non couvertes par les données OMEGA retenues. Le contour des ILD (défini section 5.5.2.1) est indiqué par un trait gris. A : mosaïque Themis IR de jour colorisée. B : extrait limité à l'étendue des ILD. Limites des critères : BD1041 de 5 à 35% ; BD21av de 0,5 à 7% ; BD1913 de 1,5 à 5%.



Figure 5-12 – Carte composite RGB des critères BD1041, BD21av et BD1913. Agrandissement de la figure précédente dans la région centrale de Valles Marineris. A : mosaïque Themis IR de jour colorisée. B : extrait limité à l'étendue des ILD (contour défini section 5.5.2.1).



Figure 5-13 – Cartes des critères BD1913 (A) et BD21av (B) affichés selon l'échelle de couleur indiquée, de 0 à 25% d'absorption. BD1913 et BD21av sont respectivement des proxys pour les sulfates polyhydratés et monohydratés. En grisé, les zones non couvertes par les données OMEGA retenues. Le contour des ILD (défini section 5.5.2.1) est indiqué par un trait gris.



Figure 5-14 – Cartes des critères BD1913 (A) et BD21av (B) affichés selon l'échelle de couleur indiquée, de 0 à 25% d'absorption. Agrandissement de la figure précédente dans la région centrale de Valles Marineris. Contour des ILD (défini section 5.5.2.1) en trait gris.

Au premier ordre, tous les chasmata de Valles Marineris présentent des détections positives des trois classes de minéraux d'altération aqueuse recherchées ici : oxydes de fer, sulfates monohydratés et sulfates polyhydratés. A l'est, les dernières détections sont visibles dans Capri Chasma, et à l'ouest dans Tithonium Chasma. À la limite de détection, le critère BD1913 est positif de manière spatialement cohérente dans Noctis Labyrinthus à l'emplacement exact de la dépression étudiée au chapitre 3.

Dans le détail, tous les chasmata montrent des oxydes de fer. Les sulfates monohydratés sont détectés dans Tithonium, Hebes, Ophir, Candor ouest, Melas, Juventae et Ganges Chasma. Les sulfates polyhydratés sont détectés dans Candor ouest, Melas, Juventae, Capri et Ganges Chasma.

La Figure 5-13 montre selon une échelle de couleur la profondeur de bande d'absorption détectée dans les spectres pour la bande d'hydratation à 1.9 μ m, proxy pour les sulfates polyhydratés, et pour la bande à 2.1 μ m des sulfates monohydratés. La Figure 5-14 montre un agrandissement de la région centrale de Valles Marineris.

Le résultat majeur illustré par ces deux cartes est que les absorptions tant à 1.9 μ m qu'à 2.1 μ m ne dépassent nulle part 6 à 8% au maximum. Dans la section 5.4, ces valeurs sont comparées avec les absorptions mesurées sur des sulfates purs et des mélanges binaires avec du basalte. On note que la carte de la bande à 1.9 μ m montre, notamment à l'ouest, sur Noctis Labyrinthus, mais aussi sur les plateaux du centre de Valles Marineris, de larges plages à quelques pourcents d'absorption, liées non à des minéraux hydratés au sol mais probablement à des nuages de glace dans l'atmosphère trop ténus pour avoir été filtrés par notre critère défini section 5.2.3.5.

5.3.2 Terra Meridiani

Pour l'assemblage des critères spectraux sur l'étendue de Terra Meridiani, nous avons choisi de couvrir la zone géographique de 10°N à 14°S et de 32°W à 10°E afin de couvrir l'ensemble des terrains chaotiques à l'est de Valles Marineris (Aureum, Margaritifer, Aram et Iani Chaos) en réalisant la jonction avec la carte précédente, ainsi que les terrains sédimentaires de Meridiani Planum. Les mosaïques sur Terra Meridiani utilisent les données acquises entre le début de la mission et l'orbite 5050 environ, comme illustré Figure 5-15.

Nous avons utilisé la même représentation des détections que pour la carte de Valles Marineris : en rouge la profondeur de bande à $1.04 \ \mu\text{m}$: BD1041, proxy pour les oxydes de fer ; en vert la profondeur de la bande à $2.1 \ \mu\text{m}$: BD21av, proxy pour les sulfates monohydratés ; et en bleu la profondeur de la bande d'hydratation à $1.9 \ \mu\text{m}$: BD1913, proxy pour les sulfates polyhydratés, mais aussi les autres minéraux hydratés (phyllosilicates Fe/Mg notamment). La Figure 5-16 présente cette carte des détections OMEGA sur fond de mosaïque Themis IR de jour.

La Figure 5-17 montre selon une échelle de couleur la profondeur de bande d'absorption détectée dans les spectres pour la bande d'hydratation à 1.9 μ m, proxy pour les sulfates polyhydratés, et pour la bande à 2.1 μ m, proxy pour les sulfates monohydratés.





Les oxydes de fer sont bien cartographiés dans Aram et Iani Chaos ainsi que sur Meridiani Planum, y compris autour de la zone d'atterrissage d'Opportunity (vers 6°W et 2°S). Les sulfates monohydratés sont détectés dans Aram Chaos (bande à 2.1 μ m au maximum entre 5 et 10%) et sur une zone très restreinte de Meridiani Planum (bande à 2.1 μ m à moins de 5%), déjà identifiée par Arvidson et al. (2005) (0°E et 2°N). Les sulfates polyhydratés sont abondants dans Aram et Iani Chaos (bande à 1.9 μ m entre 5 et 9% sur Aram Chaos) ainsi que sur Meridiani Planum (bande à 1.9 μ m typiquement autour de 5%).

Des minéraux hydratés autres que des sulfates sont également détectés. En particulier, notre carte permet de repérer des phyllosilicates dans les terrains du Noachien (bande à 1.9 μ m entre 2 et 6%). La distinction de ces affleurements par rapport au bruit peut être faite de par leur cohérence spatiale sur plusieurs pixels contigus. Certains de ces affleurements ont été pointés par les flèches numérotées 1 à 5 Figure 5-17A. Les spectres correspondants sont présentés Figure 5-18 et montrent des argiles Fe/Mg de type vermiculite, saponite et nontronite.

Ces affleurements correspondent en général à des unités plus claires que les unités sans signature spectrale distinctive et sont, dans certains cas (notamment les affleurements 4 et 5), associés à des figures sinueuses interprétables comme des paléo-chenaux fluviatiles.

Notre cartographie des critères spectraux calculés sur les données OMEGA permet donc de distinguer les affleurements porteurs de minéraux hydratés, à la fois dans les terrains anciens du Noachien montrant des unités enrichies en phyllosilicates, et dans les terrains plus tardifs de la limite Noachien/Hespérien, riches en oxydes de fer et sulfates (terrains chaotiques et dépôts de Meridiani Planum).



Figure 5-16 – Carte composite RGB des critères BD1041, BD21av et BD1913 (R, G, et B respectivement) représentant respectivement les oxy(hydroxy)des de fer, les sulfates monohydratés et les sulfates polyhydratés sur Terra Meridiani. En grisé clair, les zones non couvertes par les données OMEGA retenues. Mosaïque Themis IR de jour colorisée. Limites des critères : BD1041 de 5 à 35% ; BD21av de 0,5 à 7% ; BD1913 de 1,5 à 5%. Unités de Meridiani Planum en italique : *Ph* Hematite Plains, *E* Etched Terrains, *DCT* Dissected Cratered Terrain, *MCT* Mantled Cratered Terrain. Le symbole + indique le site d'Opportunity.



Figure 5-17 – Cartes des critères BD1913 (A) et BD21av (B) affichés selon l'échelle de couleur indiquée, de 0 à 25% d'absorption. BD1913 et BD21av sont respectivement des proxys pour les sulfates polyhydratés et monohydratés. En grisé, les zones non couvertes par les données OMEGA retenues. En (A), les flèches numérotées indiquent de petits affleurements de phyllosilicates Fe/Mg, dont les spectres sont présentés plus bas. En (B) les flèches pointent les détections de sulfates monohydratés dans Aram Chaos à l'ouest et Meridiani Planum à l'est. Unités de Meridiani Planum en italique : *Ph* Hematite Plains, *E* Etched Terrains, *DCT* Dissected Cratered Terrain, *MCT* Mantled Cratered Terrain.



Figure 5-18 – Spectres OMEGA des affleurements de phyllosilicates hydratés de Terra Meridiani fléchés Figure 5-17A. En (A) les affleurements les plus à l'ouest. En (B) les affleurements les plus à l'est. Les spectres numérotés sont des ratios entre les spectres moyens de chaque affleurement et un spectre moyen issu d'une zone sans détection de minéral hydraté sur la même observation. En (A), le spectre 1 est le ratio de n1 par d1 ; le spectre 2 celui de n2 par d2. En (B), les spectres 3, 4 et 5 sont les ratios des spectres de même couleur par le spectre noir, désigné « bland area ».



Figure 5-19 – Extraits d'images CTX montrant la morphologie des affleurements de phyllosilicates identifiées grâce à la cartographie du critère spectral BD1913 (Figure 5-17A). Les unités montrant une bande d'hydratation à 1.9 μ m sont typiquement plus claires que les terrains environnants. Les numéros 1 à 5 correspondent aux flèches de la Figure 5-17A et aux spectres de la Figure 5-18.

Dans le domaine de l'étude des minéraux d'altération hydratés sur Mars, les données OMEGA (et CRISM) ont jusqu'à présent été essentiellement utilisées pour la détection. En revanche, la quantification des minéraux d'altération, notamment des sulfates, dans Valles Marineris, n'a été réalisée dans aucune étude publiée. Les tentatives de quantification se heurtent à plusieurs problèmes, notamment exposés au chapitre 2.

Nous avons choisi d'aborder ce problème par une approche originale, empirique, basée sur la réalisation en laboratoire de mélanges de minéraux d'altération avec un matériel primaire (basalte), en proportions contrôlées. Malgré les hypothèses fortes qui sous-tendent l'utilisation de ces données empiriques dans l'interprétation quantitative des spectres de minéraux hydratés de la surface de Mars, notre approche permet une première estimation de la quantité de soufre minimale présente dans les ILD de Valles Marineris.

5.4 Mélanges binaires contrôlés basalte/minéraux d'altération.

Nous avons choisi de réaliser des mélanges binaires de minéraux d'altération et d'un matériel naturel non altéré, en proportions massiques contrôlées, et à tailles de grains comparables. Pour cela nous avons préparé des poudres fines par broyage manuel dans un mortier en agate avant de les passer à travers un tamis à 63 μ m. Seule la fraction <63 μ m a été retenue de façon à former des mélanges homogènes en taille de grains.

5.4.1 Mélange et acquisition des spectres

Nous avons réalisé une série de 15 spectres par couple de matériaux (basalte et minéral d'altération aqueuse), allant de 100% de basalte à 100% du minéral hydraté en masse, par incréments de 10%, et 4 mélanges supplémentaires à 5% et 1% en masse de chacun des pôles.

Les spectres de mélanges ont été acquis sur le spectromètre Thermo Electron Nicolet 5700 du Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes. Il s'agit d'un spectromètre de réflectance infrarouge à transformée de Fourier (FTIR – Fourier Transform InfraRed). Nous l'avons utilisé dans la gamme de longueur d'onde de 1 à 5 μ m (10 000 à 2 000 cm⁻¹), à la résolution de 4 cm⁻¹, avec une source de lumière blanche interne, une séparatrice CaF₂ et un détecteur DTGS. Chaque spectre enregistré est la moyenne de 200 spectres individuels afin d'augmenter le signal/bruit : l'acquisition des 200 spectres à 4 cm⁻¹ prend environ 4 minutes. Les spectres sont exportés au format ASCII à partir du logiciel OMNIC de pilotage du spectromètre puis importés dans ENVI.

5.4.2 Sélection des pôles de mélange

5.4.2.1 Basalte non altéré

Notre choix de matériel naturel non altéré s'est porté sur un basalte, roche typique de la surface martienne, et matériel primaire supposé dans tous les contextes d'altération aqueuse sur Mars. Ce basalte, non altéré, a été échantillonné en Islande en 2009 sur une coulée de lave fraîche de l'archétype des volcans boucliers : le Skjaldbreiður. Son spectre présente une réflectance générale relativement faible (~0.32 à 1.3 μ m), et les bandes d'absorption électroniques du clinopyroxène à ~1.1 μ m et 2.3 μ m, ainsi qu'une chute de réflectance sous 1.1 μ m probablement due à la présence d'oxydes de fer ferrique. En revanche, il ne présente aucune trace des bandes d'absorption vibrationnelles attendues pour un minéral d'altération (notamment absence de bande à 1.9 μ m).



Figure 5-20 – Spectre du basalte non altéré utilisé pour les mélanges (en noir). On distingue les absorptions du clinopyroxène augite et d'oxydes ferriques (peut-être de l'hématite). Spectres d'augite et d'hématite de la bibliothèque spectrale USGS, mis à l'échelle à la puissance 1/10.

L'intensité des bandes d'absorption présente est faible par rapport aux spectres des minéraux purs des bibliothèques spectrales, et il faut réduire le contraste de ces derniers d'un facteur 10 pour les rendre similaires (Figure 5-20). Cela reflète sans doute à la fois la faible taille de grains du basalte (<63 μ m) et la proportion limitée de cristaux de clinopyroxènes et d'oxydes qu'il contient.

5.4.2.2 Sulfate polyhydraté

Nous avons utilisé un sulfate de magnésium heptahydraté (MgSO4.7H2O) AnalaR NORMAPUR fourni par VWR, de masse molaire hydratée 246.47 g/mol (référence 25165.192; lot 08J230039). Une analyse de diffraction aux rayons X montre un mélange d'hexahydrite (MgSO4.6H2O) et de sulfate amorphe polyhydraté (Figure 5-21).



Figure 5-21 – Diagramme de diffraction aux rayons X du sulfate de magnésium heptahydraté du fournisseur. Les pics dominants sont ceux de l'hexahydrite (en rouge) et du sulfate de magnésium hydraté amorphe (en bleu). Analyse DRX par Marion Massé.

Le spectre de ce sulfate correspond au spectre de l'epsomite de la bibliothèque USGS (échantillon GDS149), un sulfate de magnésium heptahydraté. Wang et al. (2009) ont étudié les variations d'hydratation des sulfates de magnésium polyhydratés : les spectres de sulfates amorphes (de ~2 à 6 H₂O par SO₄), et cristallins (comme la starkeyite MgSO₄.4H₂O ou l'hexahydrite MgSO₄.6H₂O) sont similaires (voir Figure 21 de Wang et al., 2009). La position exacte du minimum de la bande d'eau à 1.9-2.0 µm permet de les différencier (plus courte longueur d'onde pour les amorphes peu hydratés (~1.94 µm), plus longue pour les sulfates fortement hydratés (~1.97 µm pour l'hexahydrite). Cependant, cette bande d'absorption est

perturbée par l'absorption du $\rm CO_2$ atmosphérique et sa correction empirique dans les spectres martiens.



Figure 5-22 – Spectres du sulfate de magnésium polyhydraté utilisé, avant et après déshydratation (en traits épais, respectivement bleu et rouge foncé), et de sulfates de magnésium polyhydratés de référence (traits fins).

Les sulfates de magnésium polyhydratés sont donc difficiles à distinguer par OMEGA ou CRISM. Nous avons donc cherché à obtenir un matériel ayant un spectre de sulfate polyhydraté typique, sans chercher à obtenir une phase précise. Par commodité nous faisons référence par la suite à cette phase par les termes « sulfate polyhydraté ».

Le sulfate de magnésium heptahydraté du fournisseur présente un spectre avec des absorptions quasiment saturantes à 2.0 μ m et 2.5 μ m, signe probable d'une grande quantité d'eau adsorbée, en accord avec l'aspect floconneux et le caractère collant de la poudre de ce matériel, qui le rendent par ailleurs difficile à manipuler. D'autre part, les spectres de sulfates polyhydratés martiens que nous avons vérifié manuellement (voir par exemple le spectre 1, Figure 5-9) sont moins hydratés et plus proches de celui de l'hexahydrite. Nous avons donc déshydraté le sulfate de magnésium heptahydraté à 110°C pendant 1h de façon à obtenir un matériel spectralement similaire aux sulfates polyhydratés détectés par OMEGA et CRISM (Figure 5-22). Le spectre de ce matériel (Figure 5-22, Mg sulf. 110°C) présente des bandes d'absorption similaires en position et en intensité aux spectres d'hexahydrite de bibliothèque.

5.4.2.3 Sulfate monohydraté

Nous avons préparé un sulfate de magnésium monohydraté à partir d'hydrate de sulfate de magnésium desséché MgSO₄.nH₂O (>99%) fourni par Fisher Scientific, de masse molaire sèche 120.37 g/mol (produit A4836608/M0282, lot 2998197). L'analyse par diffraction aux rayons X (Figure 5-23) a montré que ce produit contient de la starkeyite MgSO₄.4H₂O et de la kieserite MgSO₄.1H₂O.



Figure 5-23 – Diagramme de diffraction aux rayons X de l'hydrate de sulfate de magnésium desséché du fournisseur. Les pics dominants sont ceux de la starkeyite (en rouge) et de la kieserite (en bleu). Analyse DRX par Marion Massé.

Le spectre de ce produit (Figure 5-24) correspond en effet à un mélange de sulfate monohydraté et polyhydraté (bande à ~1.95 μ m et de 2.06 à 2.13 μ m). Afin de ne conserver que de la kieserite, nous avons desséché ce produit à 200°C pendant 1h, puis constatant la formation d'un produit contenant toujours des traces de sulfate de magnésium polyhydraté (bande à 1.9 μ m), nous l'avons desséché à 250°C pendant 10h. Le spectre du sulfate obtenu correspond à celui de la kieserite dans les bibliothèques spectrales USGS ou RELAB.



Figure 5-24 – Spectres de l'hydrate de sulfate de magnésium desséché utilisé, avant et après déshydratation (en bas) et de sulfates de magnésium monohydratés de référence (en haut), labellisés comme de la kieserite.

5.4.2.4 Jarosite

Le troisième type de sulfate utilisé pour nos mélanges est la jarosite $K(Fe^{3+})_3(SO_4)_2(OH)_6$. Les échantillons naturels de jarosite pure sont rares et nous ne pouvions en disposer. Nous avons donc préparé de la jarosite dans notre laboratoire. Nous avons utilisé un sulfate de fer ferrique hydraté $Fe_2(SO_4)_3.nH_2O$ fourni par VWR, de masse molaire sèche 399.88 g/mol (qualité

Rectapur, référence 24248.292, lot 08H010007). La jarosite précipitant à acidité modérée, il est nécessaire de réduire l'acidité importante du sulfate de fer en solution. Nous avons donc apporté le potassium sous forme de potasse KOH, de qualité réactif, sous forme de pastilles. Nous avons adapté les protocoles expérimentaux de Baron et Palmer (1996), Drouet et Navrotsky (2003), et Driscoll et Leinz (2005) de façon à préparer de la jarosite (potassique $K(Fe^{3+})_3(SO_4)_2(OH)_6$), mais aussi de la natro-jarosite (sodique Na(Fe³⁺)_3(SO_4)_2(OH)_6), en remplaçant alors la potasse par de la soude NaOH. Seule la jarosite potassique a été utilisée pour réaliser un mélange avec le basalte non altéré.

Pour synthétiser de la jarosite nous avons placé un erlen contenant 100 mL d'eau milli-Q sur une plaque chauffante régulée et porté l'eau à 90°C, température contrôlée avec une sonde à thermocouple plongée dans la solution. La température de consigne correspondante sur la plaque chauffante a ensuite été maintenue tout au long de la synthèse (mais le thermocouple retiré afin d'éviter le contact avec la solution acide). Nous avons ajouté à la solution 17,2 g de sulfate de fer (supposé hydraté à hauteur de 5H₂O par unité de formule minérale Fe₂(SO₄)₃, donc de masse molaire ~490 g/mol) puis 5,6 g de potasse. L'erlen a été maintenu sur la plaque chauffante thermostatée pendant 4h. La solution était continuellement brassée par un agitateur magnétique. L'erlen était surmonté d'une colonne de distillation (non raccordée à un réfrigérant) permettant de limiter la perte d'eau en favorisant la condensation de la vapeur et son retour dans l'erlen. Quelques minutes après ajout des réactifs, la solution vire de couleur et prend une teinte ocre caractéristique. Après 4h, le précipitat a été laissé décanter quelques minutes, la solution éliminée et le précipitat rincé à l'eau milli-Q. Décantation et rincage ont été répétés une deuxième fois afin d'éliminer tout résidu de la solution de synthèse, puis la solution de rinçage a été filtrée sur papier filtre de cellulose afin de récupérer le précipitat. Le précipitat a ensuite été mis à l'étuve à 110°C pendant 10h.



Figure 5-25 – Spectres de jarosite synthétique, traitée à températures croissantes (en bas), et spectres de référence (en haut, mis à l'échelle à la puissance $\frac{1}{2}$; bibliothèque spectrale USGS).

Le spectre du précipitat séché à 110°C (Figure 5-25) montre les absorptions caractéristiques de la jarosite de basse température, avec une hydratation importante (larges bandes à 1.47 μ m et 1.96 μ m, absorptions fines vers 2.4-2.5 μ m masquées). Cette hydratation est sans doute due à l'adsorption d'eau sur les particules extrêmement fines formées lors de la précipitation en

solution. Après dessiccation à 150°C sur une nuit (16h) les bandes fines de la jarosite commencent à devenir visibles (1.47 μ m et 2.50 μ m notamment). Il faut cependant passer la jarosite synthétisée à ~250°C pendant plusieurs heures (20h) pour révéler la structure fine du spectre et l'excellente cristallinité du produit formé. Nous avons effectué une vérification de la cristallinité de la jarosite formée par une analyse par diffraction des rayons X, où l'on détecte uniquement les pics de la jarosite potassique (Figure 5-26).



Figure 5-26 – Diagramme de diffraction aux rayons X de notre jarosite de synthèse traitée à 250°C pendant 20h. Les seuls pics détectés sont ceux de la jarosite potassique (en rouge). Analyse DRX par Erwin Dehouck.

5.4.2.5 Argile Fe : Nontronite

Nous nous sommes procurés un échantillon naturel de nontronite hydrothermale provenant d'Italie. L'examen spectral de la surface de l'échantillon à l'aide de la sonde manuelle d'un spectromètre VIS/NIR de terrain ASD, nous a permis de remarquer une variation de composition allant de la nontronite presque spectralement pure (une unique bande d'absorption Fe₂OH à 2.29 μ m dans la gamme 2.2-2.3 μ m) à une smectite Fe/Al (bande AlFeOH supplémentaire à ~2.24 μ m). Nous avons donc sélectionné une zone de l'échantillon au spectre caractéristique d'une nontronite (seule une bande à 2.29 μ m entre 2.2 et 2.3 μ m) pour la couper et la broyer à moins de 63 μ m.

La poudre de nontronite ainsi produite présente une forte capacité de relâchement et captation d'eau. Ainsi la poudre traitée à 250°C pendant 10h montre une diminution de la profondeur des bandes d'absorption de l'eau à 1.43 μ m et 1.91 μ m et révèle une bande additionnelle à 2.2 μ m. Après 1h en conditions ambiantes, la poudre présente à nouveau son spectre d'avant traitement thermique (Figure 5-27).



Figure 5-27 – Spectres de la poudre de Nontronite <63 µm, traitée à différentes températures et spectre de référence (en vert, bibliothèque spectrale USGS, mis à l'échelle arbitrairement).

5.4.2.6 Matériel à « doublet » spectral

Comme nous l'avons montré aux chapitres 3 et 4, les terrains martiens de Noctis Labyrinthus (mais aussi de Ius et Ophir Chasma notamment) présentent des affleurements d'un matériel dont la nature reste indéterminée. Ce matériel présente comme caractère diagnostique un doublet d'absorptions à 2.21 et 2.28 μ m environ, en plus de bandes à ~1.4 et ~1.9 μ m. Aux chapitres 3 et 4, nous avons notamment proposé qu'il puisse s'agir d'un phyllosilicate ferrique mal cristallisé et/ou mélangé avec des sulfates.

Nous avons remarqué qu'en traitant l'échantillon de nontronite à des températures croissantes (250, 300 puis 400°C), son spectre (Figure 5-28) s'approche de plus en plus de celui de ce matériel à doublet. A 400°C, la poudre de nontronite montre des absorptions à 1.37-1.43, ~1.90, 2.191 μ m et 2.285 μ m semblables à celles du matériel à « doublet » observé sur Mars. Nous avons donc réalisé une série de mélanges également avec la nontronite traitée à 400°C, considérée comme bon analogue spectral du matériel à « doublet ».

5.4.2.7 Silice hydratée

Nous avons utilisé comme analogue du matériel à groupes Si-OH observé sur Mars du gel de silice utilisé comme desséchant industriel. Nous avons broyé et tamisé à <63 µm les perles de gel de silice du desséchant. En raison de sa très grande surface spécifique, l'hydratation du gel de silice est extrêmement rapide (quelques minutes) en conditions ambiantes, et modifie la forme du spectre. Un gel de silice hydraté montre des bandes profondes à 1.40 et 1.90 µm et une large bande entre 2.20 et 2.27 µm alors qu'une poudre de gel de silice déshydraté au moins quelques heures à ~250°C montre une bande d'absorption fine à 1.37 µm, une plus faible bande à 1.90 µm et une unique absorption asymétrique avec un minimum de réflectance à ~2.21 µm. Les spectres martiens à Si-OH ayant le plus souvent un caractère déshydraté, nous avons utilisé une poudre de gel de silice traitée 3h à 250°C et acquis des spectres après 4 à 6 minutes de purge sous atmosphère sèche dans le spectromètre.

5.4.3 Spectres de mélanges binaires basalte – minéral hydraté

5.4.3.1 Basalte et sulfates poly- ou mono-hydratés

Au premier ordre la signature du basalte diminue avec l'ajout progressif d'un sulfate alors que celle d'un sulfate diminue avec l'ajout progressif de basalte (Figure 5-28). En revanche, il est frappant de constater que les signatures de sulfate mono- ou poly-hydraté dominent les spectres de mélange dès 20% en masse de sulfate : alors que le basalte constitue encore 80% en masse du mélange, ses signatures spectrales sont complètement masquées, que ce soit avec un sulfate mono- ou poly-hydraté. Au contraire, les bandes d'absorption des sulfates mono- ou poly-hydratés sont décelables dès 5% en masse dans le mélange. Dans les deux cas, l'aspect général du spectre de mélange à 50% en masse est le même que celui du spectre de sulfate pur, mais avec un contraste spectral réduit. Dans la gamme spectrale de 1.8 à 2.6 μ m, l'aspect du spectre de mélange est même semblable au spectre du sulfate pur jusqu'à 20% seulement de sulfate.

La dominance spectrale s'explique en partie par la relative faiblesse des absorptions électroniques dues au pyroxène et aux oxydes dans le basalte (Figure 5-20), due probablement à la faible proportion de minéraux cristallisés et à leur petite taille. Au contraire, les sulfates hydratés, sous forme de poudre de matériaux purs, ont des bandes d'absorption vibrationnelles intenses. Le caractère très large et peu profond des bandes d'absorption du pyroxène semble aussi favoriser leur masquage alors que le caractère étroit et profond des bandes des sulfates permet leur bonne visibilité.



Figure 5-28 – Spectres de mélanges binaire Basalte + sulfate polyhydraté (à gauche) et Basalte + sulfate monohydraté (à droite). Par souci de clarté, les spectres sont représentés décalés arbitrairement selon les ordonnées de 100% de basalte (en bas) à 100% de sulfate (en haut). Les proportions respectives sont indiquées sur chaque spectre.

5.4.3.2 Jarosite et Fe-smectite

Les mélanges de basalte et jarosite ou nontronite montrent également une dominance relative de la jarosite et de la nontronite sur le basalte, bien que moins marquée que pour les sulfates mono- et poly-hydratés (Figure 5-29). Ainsi l'absorption large à 2.3 μ m du clinopyroxène du basalte est toujours décelable à l'œil à 30% en masse de nontronite.

Les absorptions dues à l'eau dans la nontronite se font sentir dès 10% en masse par l'apparition de faibles bandes à ~1.4 et ~1.9 μ m. La bande Fe₂OH à 2.29 μ m n'apparaît clairement que pour 20% en masse. Ces abondances limites d'apparition sont indicatives. En effet, dans un matériel naturel, il est probable que l'intensité relative des bandes d'hydratation à ~1.4 et ~1.9 μ m varie selon les conditions d'humidité relative (notamment sur Mars, où l'aridité extrême de la surface entraînera des bandes d'hydratation de moindre intensité, probablement comparables avec celles de la nontronite traitée à 400°C (Figure 5-30)).

Comportement des bandes de la jarosite

Les bandes d'absorption de la jarosite à 2.27 et plus de 2.4 μ m commencent à apparaître dès 10% en masse. En revanche les bandes à 1.47 et 1.85 μ m, moins intenses, ne sont clairement décelables qu'à partir de 30 à 40% de jarosite en masse dans le mélange. Cette observation a une conséquence sur la détection de jarosite présente en mélange dans un affleurement naturel : notre série de mélanges contrôlés montre que l'on doit s'attendre à observer, dans le cas d'un matériel naturel contenant entre 10 et 40% de jarosite, la présence des bandes d'absorption à plus de 2.2 μ m mais l'absence des bandes diagnostiques à plus courte longueur d'onde. Inversement, si l'on détecte les absorptions caractéristiques de la jarosite uniquement à plus de 2.2 μ m dans un spectre naturel, l'hypothèse de la présence de jarosite ne doit pas être rejetée sur la base de l'absence des bandes d'absorption à plus courte longueur d'onde.



Figure 5-29 – Spectres de mélanges binaire Basalte + Jarosite (à gauche) et Basalte + Nontronite (à droite). Par souci de clarté, les spectres sont représentés décalés arbitrairement selon les ordonnées de 100% de basalte (en bas) à 100% de minéral hydraté (en haut). Les proportions respectives sont indiquées sur chaque spectre.

5.4.3.3 Doublet et silice hydratée

La série de mélange du basalte avec la silice hydratée (Figure 5-30) montre les mêmes tendances que les précédentes, quoique moins marquées : les absorptions de la silice hydratée à ~1.4, ~1.9 et ~2.2 μ m sont décelables dès 10 à 20% en masse et la bande des pyroxènes à 2.3 μ m masquée dès 30 à 40% de silice dans le mélange. La forme de la bande à ~2.2 μ m varie légèrement d'un spectre à l'autre (plus ou moins d'absorption à ~2.26 μ m) en raison de la réhydratation rapide du matériel lors de la réalisation des mélanges en conditions ambiantes.

Contrairement aux autres mélanges, celui du basalte avec le matériel à doublet (nontronite traitée à 400°C) ne montre pas de dominance du matériel altéré sur le basalte (Figure 5-30). La large bande à 2.3 μ m du clinopyroxène reste visible jusqu'à 60% de « doublet » en masse. Le doublet à 2.20-2.285 μ m devient décelable à partir de 20% de « doublet » en masse. Cette limite d'apparition est comparable avec celle de la bande à 2.29 μ m de la nontronite. En revanche, la bande de l'eau à 1.9 μ m du « doublet » n'apparaît qu'à partir de 30% en masse, contre 10% pour la nontronite non chauffée, une observation cohérente avec la déshydratation importante subie par la nontronite à 400°C.



Figure 5-30 – Spectres de mélanges binaire Basalte + « Doublet » (nontronite traîtée à 400°C) (à gauche) et Basalte + Silice hydratée (à droite). Par souci de clarté, les spectres sont représentés décalés arbitrairement selon les ordonnées de 100% de basalte (en bas) à 100% de minéral hydraté (en haut). Les proportions respectives sont indiquées sur chaque spectre.

5.4.4 Critères spectraux appliqués aux séries de mélanges

Nous avons appliqué à nos séries de mélanges les critères spectraux développés pour le traitement des données d'imagerie hyperspectrale de la surface martienne. Les résultats sont présentés graphiquement sur la Figure 5-31.

La représentation en critères spectraux permet de mettre en évidence la dominance des matériaux hydratés sur le basalte. Sauf pour le « doublet », pour lequel l'indicateur de clinopyroxène « HCP index » est positif jusqu'à 40% en masse, le HCP n'est plus détecté par notre critère spectral dès 20% de matériel hydraté.

5.4.4.1 Critères spectraux sur les sulfates

Les sulfates mono- et surtout poly-hydratés sont bien détectés par les critères spectraux qui les ciblent. Le critère de bande à 1.9 μ m BD1913 est positif dès 5% de sulfate polyhydraté et dépasse 10%, le maximum des mosaïques OMEGA, à partir de 30 à 40% en masse. Le critère de bande à 2.1 μ m BD21av est positif dès 5% de sulfate monohydraté et atteint le maximum vu par OMEGA de 10% à partir de 50% en masse.

Au premier ordre, d'après cette comparaison des critères spectraux, il est probable que les affleurements martiens de sulfates mono- et poly-hydratés détectés par OMEGA dans les régions de Valles Marineris et Meridiani ne contiennent jamais plus de 50% de sulfates, malgré des spectres dont l'allure générale est celle d'un sulfate pur (Figure 5-9).



Figure 5-31 – Critères spectraux OMEGA appliqués aux mélanges contrôlés. Pour chaque série de mélanges, seuls sont présentés les critères positifs. Les teneurs croissantes en matériel hydraté mélangé au basalte sont présentées de gauche à droite, de 0 (100% de basalte) à 100% de matériel hydraté. Les différents critères spectraux (profondeurs de bandes d'absorption) sont présentés en lignes par une échelle de couleur de 0 à 25% de profondeur de bande.

5.4.4.2 Autres critères

Contrairement aux sulfates mono- et poly-hydratés, les autres minéraux hydratés ne montrent des bandes d'absorptions qui n'atteignent au maximum que ~15% pour les minéraux purs (e.g. bande à 1.9 μ m de la nontronite ou bande à 2.2 μ m de la silice hydratée).

Les critères spectraux montrent une assez bonne sensibilité à la détection de minéraux hydratés dès de faibles proportions massiques, en général ~5%. Ainsi, dès 5% de jarosite en masse, les critères BD2205 et BD23av détectent les faibles absorptions dues à la jarosite à 2.2 et 2.27 μ m. Cette détection devient plus robuste à 30% en masse. La nontronite est détectée par sa bande à 2.29 μ m à partir de 5% en masse (BD2287) et plus nettement par les critères BD23av et BD1913 à partir de 20% en masse. La silice hydratée est détectée dès 5% en masse par le critère BD2205 puis confirmée à partir de 20 à 30% en masse par le critère BD1913. Le doublet est détecté probablement à partir de 5% en masse et fermement à partir de 40%.

Les critères spectraux que nous avons définis pour l'analyse des images hyperspectrales permettent donc bien la détection, sur des spectres de laboratoire à fort signal/bruit, de bandes d'absorptions d'une profondeur de l'ordre de 1%, correspondant à des abondances de minéraux hydratés de l'ordre de 5%.

5.5 Quantification des sulfates dans Valles Marineris

La possession de séries de spectres de mélanges de proportions massiques contrôlées nous a permis d'envisager l'inversion des données hyperspectrales de la surface martienne vers des abondances des constituants hydratés, via les critères spectraux calculés sur les spectres de Mars d'une part, et les spectres acquis en laboratoire d'autre part. Pour deux classes de minéraux d'altération : les sulfates monohydratés et les sulfates polyhydratés, nous avons d'abord déterminé une relation liant abondance massique du sulfate et la valeur d'un critère spectral diagnostique. Nous avons inversé cette relation afin de pouvoir l'appliquer à nos cartes régionales de critères spectraux issus des données OMEGA. Les résultats de cette inversion ont alors été interprétés en termes de quantité de sulfates, d'eau et de soufre potentiellement présents dans les dépôts stratifiés de Valles Marineris.

5.5.1 Du critère spectral à l'abondance massique

5.5.1.1 Sulfates polyhydratés

Les deux critères spectraux les plus pertinents pour les sulfates polyhydratés sont BD1913 et BD2395. BD1913 détecte également la bande d'hydratation de la plupart des minéraux hydratés mais pour des affleurements où seuls des sulfates sont présents, BD1913 détecte spécifiquement les polyhydratés, au contraire de BD2395 qui voit également les monohydratés (Figure 5-31). Nous avons donc recherché une relation entre BD1913 et l'abondance massique de sulfates polyhydratés (Figure 5-32A). Pour les valeurs de BD1913 typiquement détectées par OMEGA (<10%), correspondant à des abondances de 1 à 30% environ, la meilleure relation est linéaire (Figure 5-32B). Le meilleur ajustement donne (avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.9929$), la relation :

Abondance massique sulfates polyhydratés (%) = 273.655*BD1913 + 1.505

Cette relation est ensuite appliquée aux données OMEGA pour créer une carte interprétée des abondances massiques de sulfate polyhydraté des matériaux affleurant sur les ILD de Valles Marineris.



Figure 5-32 – Relation critère spectral BD1913 et abondance massique pour les sulfates polyhydratés. A : Valeurs des critères BD1913 et BD2395 calculées sur la série de mélange contrôlée Basalte + sulfate polyhydraté, en fonction de l'abondance massique en sulfate. B : Détail de A entre 1% et 30% d'abondance massique de sulfate. La valeur du critère BD1913 suit, au premier ordre, une tendance linéaire (équation et coefficient de corrélation sur la figure). C : Relation inversée : abondance massique de sulfate polyhydraté en fonction de BD1913.

5.5.1.2 Sulfates monohydratés

Les critères spectraux pertinents pour les sulfates monohydratés sont BD21av, BD2395, mais aussi BD1913 (Figure 5-31). Nous avons écarté BD1913 et BD2395 en raison de leur non spécificité. La Figure 5-33A montre l'évolution de ses critères en fonction de l'abondance massique de sulfates monohydratés dans notre série de mélanges contrôlés. Les valeurs de BD21av typiquement détectées par OMEGA (<10%), correspondant à des abondances de 1 à 40% environ. La meilleure relation entre BD21av et l'abondance massique est là aussi linéaire (Figure 5-33B). Le meilleur ajustement donne (avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.9965$), la relation :

Abondance massique sulfates monohydratés (%) = 431.640*BD21av + 1.333

Appliquée aux données OMEGA, cette relation permet de créer une carte interprétée des abondances massiques de sulfate monohydraté des matériaux affleurant sur les ILD de Valles Marineris.



Figure 5-33 – Relation critère spectral BD21av et abondance massique pour les sulfates monohydratés. A : Valeurs des critères BD1913, BD21av et BD2395 calculées sur la série de mélange contrôlée Basalte + sulfate monohydraté, en fonction de l'abondance massique en sulfate. B : Détail de A entre 1% et 40% d'abondance massique de sulfate. La valeur du critère BD21av suit, au premier ordre, une tendance linéaire (équation et coefficient de corrélation sur la figure). C : Relation inversée : abondance massique de sulfate monohydraté en fonction de BD21av.

On remarque que pour une proportion de sulfate monohydraté supérieure à 50%, la relation linéaire déterminée pour les proportions inférieures à 40% n'est plus valable, et la profondeur de bande semble croître plus rapidement que l'abondance massique. L'explication de ce phénomène n'est pas claire. Il pourrait s'agir d'un artefact dû à notre protocole de réalisation de mélanges, qui pour chaque série combine en fait deux mélanges progressifs partant de chacun des pôles purs (basalte d'une part, matériel hydraté d'autre part), auquel nous ajoutons une quantité croissante de l'autre matériel jusqu'au mélange à 50%. Des effets de masquage d'un matériel par un autre pourraient par exemple être en jeu à l'échelle des grains. Etant donné le faible impact de ce phénomène pour les abondances considérées sur Mars (moins de 40%), nous n'avons pas poussé plus loin la recherche de l'origine de ce phénomène dans le cadre de ce chapitre. La compréhension et la correction de cet effet pourront cependant faire l'objet de recherches ultérieures.

5.5.2 Abondances modèle des sulfates observées sur les ILD

Muni des deux relations définies ci-dessus entre critères spectraux et abondances de sulfates poly- et mono-hydratés, et des cartes régionales de critères issues de données OMEGA, nous avons pu générer deux cartes des abondances massiques de ces deux minéraux dans Valles Marineris. Ces abondances massiques calculées dépendant fortement de la méthode empirique employée, nous utilisons ci-après le terme d' « abondance modèle ».

5.5.2.1 Contexte géologique : les ILD

Les détections de minéraux d'altération aqueuse précédemment publiées concernant essentiellement les dépôts intérieurs stratifiés, ou ILD de Valles Marineris. Une cartographie des ILD, à partir des données d'imagerie Viking, est donnée par Lucchitta et al. (1994). Nous avons utilisé leur carte comme point de départ afin de cartographier l'étendue des ILD à partir des mosaïques d'imagerie Themis et CTX, et de nos cartes de critères spectraux OMEGA.



Figure 5-34 – Carte des ILD de Valles Marineris : la topographie MOLA a été extraite sur l'étendue cartographiée des ILD.

Nous avons retracé les contours des unités des ILD (Figure 5-34) en les définissant selon les critères suivants : cohérence morphologique, au moins un signal de sulfate sur un affleurement spectralement actif, et nature sédimentaire, avec une stratification apparente à haute résolution, au moins sur certains affleurements.

La surface couverte par la totalité des ILD que nous avons cartographiés est ~ 186 500 km². Nous avons calculé les volumes occupés par les ILD à partir des données MOLA, chasma par chasma, en prenant comme base l'altitude la plus basse rencontrée sur l'unité d'ILD de chaque chasma. Dans le détail, nous avons séparé les ILD de Melas en deux unités avec des altitudes de base différentes. Les volumes calculés sont donnés dans le Tableau 5-3.

| Chasma | Altitude min (m) | Altitude max (m) | Epaisseur max (m) | Volume (km ³) |
|-----------|------------------|------------------|-------------------|---------------------------|
| Tithonium | -2544 | 2922 | 5466 | 10 918 |
| Hebes | -4456 | 3577 | 8033 | 29 770 |
| Ophir | -4904 | 3239 | 8143 | 54 549 |
| Candor W | -4687 | 3727 | 8414 | 123 821 |
| Candor E | -5137 | 4037 | 9174 | 132 745 |
| Melas SW | -3561 | 1168 | 4729 | 40 802 |
| Melas SE | -4654 | 214 | 4868 | 41 352 |
| Juventae | -3416 | 335 | 3751 | 3 680 |
| Capri/Eos | -4500 | -102 | 4398 | 99 605 |
| Ganges | -3973 | 265 | 4238 | 10 178 |
| Total | | | | 547 420 |

Tableau 5-3 – Volumes des ILD de Valles Marineris, avec altitudes minimales et maximales, et épaisseurs maximales.

Le volume total des ILD de Valles Marineris est de l'ordre de 547 000 km³ (ou 5,47 x 10^{14} m³). Bien que considérable ce volume reste relativement modeste à l'échelle d'une région qui s'étend sur plusieurs milliers de kilomètres. La superficie de la surface de Mars, si l'on considère une sphère de 3396 km de rayon, vaut ~1,45x10¹⁴ m². Les ILD représentent donc un volume équivalent à un dépôt global planétaire de ~3,8 m d'épaisseur. Près des trois quarts du volume (72%, soit ~393 000 km³) est représenté par les ILD de la zone centrale du complexe (Ophir, Candor et Melas), proportion qui monte à 90% (~493 000 km³) si l'on ajoute les ILD de Capri/Eos chasma.

A titre de comparaison, le volume des ILD correspond aussi à un dépôt de 1 km d'épaisseur sur la surface de l'ensemble de la France métropolitaine, et est du même ordre de grandeur que le volume du bassin sédimentaire parisien, ou que celui des trapps de la Columbia River (environ 3 fois moins volumineux, avec ~175 000 km³ (Tolan et al., 1989)).

5.5.2.2 Cartes d'abondances des sulfates

Les cartes des abondances de sulfate polyhydraté et monohydraté sur les affleurements de Valles Marineris sont présentées Figure 5-35. Un agrandissement de la région centrale (Ophir, Candor et Melas) est présenté Figure 5-36. Pour les deux classes minérales, nous avons restreint la cartographie aux affleurements dont l'abondance modèle dépasse 6%. Ce seuil correspond aux valeurs minimales de profondeur de bande suivantes : BD1913 ~ 1,7% et BD21av ~ 1,1%. Nous avons choisi ces valeurs car elles constituent le meilleur compromis entre retrait du bruit et conservation du signal.



Figure 5-35 – Cartes des abondances modèle massiques des sulfates (en %) observés dans Valles Marineris. A : Sulfates polyhydratés, à partir du critère spectral BD1913 calculé sur les données OMEGA et de la série de mélange binaire Basalte + Sulfate polyhydraté. B : Sulfates monohydratés, à partir du critère spectral BD21av calculé sur les données OMEGA et de la série de mélange binaire Basalte + Sulfate monohydraté.



Figure 5-36 – Cartes des abondances modèle massiques des sulfates (en %) observés dans Valles Marineris. A : Sulfates polyhydratés. B : Sulfates monohydratés. Agrandissement de la figure précédente dans la région centrale de Valles Marineris.

5.5.2.3 Abondances des sulfates polyhydratés

La majorité des affleurements de sulfates polyhydratés détectés par OMEGA sont restreints à l'étendue des unités d'ILD telles que nous les avons cartographiées en 5.5.2.1. Le critère spectral BD1913 utilisé pour calculer les abondances modèle de sulfates polyhydratés est particulièrement sensible à la présence de givre, brouillard ou cirrus de glace d'eau. En conséquence des zones de faible détection ne correspondent souvent pas à des affleurements de sulfates polyhydratés. Nous avons donc limité l'examen des abondances calculées à l'étendue des unités d'ILD cartographiées, où les valeurs de BD1913 correspondent à une réalité géologique.

L'ensemble des affleurements d'ILD montrant une abondance modèle de sulfates polyhydratés supérieure à 6% en masse couvre une surface de \sim 3 730 km², soit 2,0 % de la surface des ILD. La moyenne d'abondance modèle sur cette étendue est de \sim 7.4% en masse de sulfate polyhydraté.

Seuls 235 km² d'ILD montrent une abondance modèle supérieure à 10%, pour une moyenne de 11.4%. Ces affleurements se trouvent dans W Candor Chasma au pied du flanc nord du chasma, au sud-est et sud-ouest de Melas Chasma, dans Juventae Chasma, sur le flanc nord des ILD de Capri Chasma et au nord-ouest des ILD de Ganges Chasma.

L'abondance modèle maximale de sulfates polyhydratés (plus de 15%) est atteinte par des affleurements d'ILD au pied du flanc nord de W Candor Chasma ($5.1^{\circ}S$ et 74.6°W) sur ~2.4 km²; et par des affleurements au flanc sud-est des ILD de Melas Chasma ($12.9^{\circ}S$ et $69.8^{\circ}W$), sur ~ 1.7 km². Le caractère morphologique relativement massif mais stratifié de ces affleurements (flèches blanches Figure 5-37) semble indiquer qu'il s'agit de matériel en place, et leur proximité immédiate avec des dépôts superficiels sombres et lisses, probablement mobiles (flèches noires Figure 5-37), semble indiquer une érosion active. L'abondance modèle élevée calculée sur ces affleurements pourrait donc être due aux conditions d'affleurement particulièrement propices, avec une érosion actuelle active qui assure un retrait de la poussière et un rafraîchissement des surfaces échantillonnées par le rayonnement infrarouge capté depuis l'orbite.



Figure 5-37 – Morphologie des affleurements d'ILD les plus enrichis en sulfates polyhydratés (abondance modèle > 15% en masse). A : W Candor Chasma (5.1°S et 74.6°W). B : SE Melas Chasma (12.9°S et 69.8°W). Les flèches blanches pointent les zones d'abondance modèle de sulfates polyhydratés > 15% ; les flèches noires des dépôts superficiels mobiles. Images CTX/ GoogleEarth.

5.5.2.4 Abondances des sulfates monohydratés

Contrairement au critère BD1913, le critère BD21av utilisé pour calculer les abondances de sulfates monohydratés n'est pas sensible aux perturbations dues au givre ou aux aérosols de glace. Il reste cependant sensible à du bruit aléatoire dans les données lorsque celui-ci n'a pas été totalement filtré. Nous avons donc également limité notre examen des abondances modèle de sulfates monohydratés à l'étendue cartographiée des unités d'ILD.

La surface des ILD montrant une abondance modèle de sulfates monohydratés supérieure à 6% représente ~2 950 km². Cette surface est comparable avec celle des affleurements de sulfates polyhydratés, et représente environ 1,6 % de la surface des ILD. L'abondance modèle moyenne de tous ces affleurements est de ~12.4 % en masse de sulfates monohydratés. Cette valeur d'abondance est presque le double de celle calculée pour les affleurements riches en sulfates polyhydratés.

Environ 1 700 km² des ILD montrent une abondance modèle de sulfates monohydratés supérieure à 10%, pour une moyenne de ~15.8%. Près de 360 km² montrent plus de 20% d'abondance modèle (23.2% en moyenne), et plus de 80 km² une abondance modèle supérieure à 25% en masse (~27% en moyenne).

Ces derniers affleurements sont principalement constitués par deux zones : du matériel avec plus de 25%-modèle de sulfate monohydraté couvre ainsi ~55 km² du fond d'Ophir Chasma à 4.5° S et 71.4°W (abondance modèle moyenne de 27.2%) et ~14 km² d'une portion du flanc nord de Coprates Chasma à 10.4°S et 68.9°W (abondance modèle moyenne de 30.5%).

D'autres secteurs montrent enfin des maxima très localisés d'abondance modèle de sulfate monohydraté supérieurs à 25% en masse : ~29% au nord-ouest de W Candor Chasma (5.2°S, 76.5°W), ~40 % à l'extrémité est d'Ius Chasma (8.6°S, 79.5°W), et ~26% au sud-ouest de Melas Chasma (9.5°S, 76.5°W).

5.5.3 Quantités des sulfates dans les ILD

Dans cette section, nous procédons à une extrapolation des quantités de sulfates déduites des données OMEGA à l'ensemble des ILD de Valles Marineris. Notre objectif est d'obtenir une estimation des quantités d'eau et de soufre stockées dans les ILD et de comparer ces quantités avec l'inventaire planétaire de l'eau et les estimations des quantités de soufre dégazées par le volcanisme au cours de l'histoire de Mars, soufre et qui aurait pu avoir été fixé dans la région de Valles Marineris.

5.5.3.1 Représentativité des observations

Modèle empirique d'abondances

La première des limitations quant à la pertinence des quantités que nous calculons dans cette section vient de la détermination des proportions massiques de sulfates monohydratés et polyhydratés dans les affleurements observés par OMEGA. Nos abondances massiques sont calculées sur la base d'un modèle empirique qui considère de simples mélanges binaires de deux composants purs (du basalte et un sulfate) sous la forme de grains de tailles similaires (<63 µm dans les mélanges de laboratoire utilisés pour contraindre le modèle empirique). Or la composition des ILD de Valles Marineris est certainement plus complexe, que ce soit par la multiplicité des composants ou la variété des tailles effectives des grains.

Superficie d'affleurement

Ces limitations acceptées, le problème suivant qui se pose dans l'extrapolation des quantités de sulfates présents dans les ILD concerne la représentativité des observations. En effet les quelques affleurements riches en sulfates représentent moins de 2% de la surface des ILD pour chacune des classes considérées (monohydraté et polyhydraté). Cette faible surface est à nuancer. D'abord, la couverture des ILD par les données OMEGA retenues dans notre mosaïque n'est pas tout à fait complète. Ensuite, une large partie des ILD est recouverte de poussière, qui masque les signatures spectrales du matériel sous-jacent. La surface couverte par les affleurements où des sulfates sont détectés est donc certainement un minimum.

Altération du matériel

Le matériel affleurant sur les ILD a pu subir des modifications dues à son exposition aux conditions de surface, allant de la déshydratation (les sulfates déshydratés n'étant plus détectables par spectroscopie infrarouge) à la formation de patines d'altération superficielles, masquant les signatures spectrales. Ces limitations peuvent amener à considérer les abondances observées comme des minima à l'échelle des ILD.

Accumulation des matériaux érodés

Inversement, le long des escarpements bordant les différents massifs d'ILD, l'érosion est probablement importante. En conséquence des grains riches en sulfates sont susceptibles de s'accumuler au pied des ILD et dans les dépressions topographiques entre les massifs stratifiés. Dans ce cas, les observations orbitales peuvent révéler une abondance de sulfates issue d'une accumulation, potentiellement supérieure à l'abondance des sulfates dans les ILD, et les abondances observées seront alors supérieures à celles dans la masse des ILD. Cette hypothèse est soutenue par l'aspect morphologique de certaines zones apparemment fortement enrichies en sulfates monohydratés, associées à du matériel mobile. Il est donc possible que les abondances maximales observées (15% et plus de sulfates polyhydratés, 25% et plus de sulfates monohydratés) ne soient pas représentatives de l'essentiel de la masse des ILD mais uniquement le fait d'accumulations préférentielles de sulfates sur certains affleurements.

Bilan : abondances retenues

Tenant compte des limitations et hypothèses exposées ci-dessus nous pouvons définir les deux cas suivants. Dans le cas le plus favorable aux sulfates, la borne maximale, nous considérons que la totalité du volume des ILD est enrichie en sulfates avec une abondance correspondant à la moyenne des affleurements observés comme étant enrichis en sulfates, et considérés comme représentatifs. Les zones d'abondances modèle élevées dues aux accumulations couvrant une faible superficie relative, elles n'influent pas sur la moyenne et peuvent être ignorées. Cette hypothèse, forte, implique que la non détection de chaque classe de sulfates sur plus de 98% de la surface des ILD est due aux effets de masquage et de modification du matériel exposé à la surface. Une alternative basse raisonnable à l'hypothèse précédente, que nous allons également retenir, consiste à considérer que le volume d'ILD enrichi en sulfates est dans le même rapport au volume total que la superficie enrichie en sulfates l'est à la superficie totale couverte par les ILD. En toute rigueur, nous remarquons que l'estimation la plus basse de ce qui est effectivement détecté par les données OMEGA correspond à quelques dizaines de micromètres d'épaisseur seulement (la profondeur de pénétration du rayonnement diffusé). Cette hypothèse implique cependant des volumes de sulfate caricaturalement faibles, de l'ordre de 10^5 m³ (un volume qui tiendrait dans l'enceinte d'un stade de football), et impliquerait également que leur détection par nos instruments résulte d'une coincidence inouïe qui ferait que ces quelques micromètres de sulfates soient aujourd'hui à l'affleurement.

Nous n'effectuons donc que les deux premières estimations discutées ci-dessus dans les quantifications qui suivent. Nous discutons plus loin de la pertinence de ces estimations et justifions alors le choix de ne conserver que l'estimation haute pour en tirer des conséquences régionales.

5.5.3.2 Extrapolation de la quantité de sulfates

Nous avons calculé à la section 5.5.2.1 le volume total des ILD de Valles Marineris à 547 000 km³ environ. Etant donné les incertitudes sur cette valeur, nous retenons pour nos estimations suivantes un volume de 5 x 10^{14} m³ pour l'ensemble des ILD.

L'exemple terrestre de tufs basaltiques des Canaries (Freundt et Schmincke, 1995) montre que la masse volumique des roches de composition basaltique varie de 2900 kg.m⁻³ pour des coulées massives à 1700 kg.m⁻³ pour des cendres non consolidées. Nous retenons pour les ILD la valeur de 2400 kg.m⁻³ correspondant à des tufs modérément cimentés (porosité réduite, mais absence de microlites recristallisés). Cette valeur est compatible avec les masses volumiques des sulfates polyhydratés ($\rho = 1760 \text{ kg.m}^{-3}$ pour l'hexahydrite) et monohydratés ($\rho = 2570 \text{ kg.m}^{-3}$ pour la kieserite). Considérer une unique masse volumique $\rho = 2400 \text{ kg.m}^{-3}$ pour l'ensemble des matériaux implique que les abondances massiques estimées par notre modèle empirique sont aussi des proportions volumiques. Cette simplification nous permet de travailler indifféremment sur des volumes ou des masses. Avec un volume de 5 x 10¹⁴ m³ et considérant une masse volumique moyenne de 2400 kg.m⁻³, les ILD représentent donc ~1,2x10¹⁸ kg de matériel.

Extrapolations hautes de la quantité de sulfates

Pour les sulfates polyhydratés nous avons déterminé une abondance moyenne de ~7.4% en masse sur les 3730 km² d'affleurements dépassant la limite de détection, fixée à 6%. En extrapolant cette abondance à l'ensemble des ILD on obtient une masse de sulfates polyhydratés de ~8,9x10¹⁶ kg.

Les 2950 km² d'affleurements présentant une abondance modèle de sulfates monohydratés dépassant la limite de détection de 6% montrent une abondance moyenne de 12,4%. Pour l'ensemble des ILD cela correspond à ~1,5x10¹⁷ kg.

Extrapolations basses de la quantité de sulfates

En extrapolant la masse de sulfates au prorata en surface des affleurements, les valeurs obtenues sont plus faibles de près de 2 ordres de grandeur. On obtient ~ $1,8x10^{15}$ kg de sulfates polyhydratés et ~ $2,4x10^{15}$ kg de sulfates monohydratés.

5.5.3.3 Estimation de la quantité d'eau et de soufre dans les ILD

Pour cette estimation, il nous faut attribuer une formule précise aux sulfates polyhydratés et monohydratés. Nous considérons l'hexahydrite MgSO₄.6H₂O comme sulfate polyhydraté et la kieserite MgSO₄.H₂O comme sulfate monohydraté.

L'hexahydrite, de masse molaire 228 g.mol⁻¹, contient 47 % d'eau (6 x 18 g.mol⁻¹) et 14 % de soufre élémentaire (32 g.mol⁻¹) en masse. La kieserite, de masse molaire 138 g.mol⁻¹, contient 13 % d'eau et 23 % de soufre élémentaire en masse.
Estimation haute

Les masses de sulfates calculées par l'extrapolation « haute », considérant la présence de sulfates dans la totalité des ILD aux teneurs moyennes des affleurements enrichis en sulfates, impliquent des quantités d'eau de ~ $4,2x10^{16}$ kg dans les polyhydratés et ~ $2x10^{16}$ kg dans les monohydratés, soit ~ $6x10^{16}$ kg d'eau.

Pour le soufre, l'extrapolation « haute » implique un stock élémentaire de S de ~ $1,2x10^{16}$ kg dans les polyhydratés et ~ $3,5x10^{16}$ kg dans les monohydratés, soit $4,7x10^{16}$ kg de soufre élémentaire S.

Estimation basse

Pour l'estimation basse, considérant une partie minimale du volume des ILD comme enrichie en sulfates, nous obtenons pour l'eau ~ $8,5x10^{14}$ kg dans les polyhydratés et ~ $3,1x10^{14}$ kg dans les monohydratés, soit ~ $1,2x10^{15}$ kg d'eau.

D'autre part, on a alors pour le soufre $\sim 2,5 \times 10^{14}$ kg dans les polyhydratés et $\sim 5,5 \times 10^{14}$ kg dans les monohydratés, soit $\sim 8,0 \times 10^{14}$ kg de soufre élémentaire.

Epaisseurs globales équivalentes

Une façon pratique de représenter de telles quantités de matériel consiste à calculer l'épaisseur que prendrait une formation constituée de celui-ci, qui serait également répartie sur l'ensemble de la surface de la planète : on parle d'épaisseur ou de couche globale équivalente, ou *GEL* (*Global Equivalent Layer*). La surface de Mars fait S~1,45x10¹⁴ m². Pour une masse M de matériel de masse volumique ρ la GEL vaut h = M/(S. ρ).

L'estimation haute de la quantité d'eau piégée dans les ILD correspond donc à un océan global de ~ 41 cm. L'estimation basse de la quantité d'eau implique un volume tout à fait négligeable correspondant à une GEL de ~ 0.8 cm.

En ce qui concerne les sulfates, nous avons obtenu une estimation haute de ~ $0,89 \times 10^{17}$ kg de sulfates polyhydratés, et ~ $1,5 \times 10^{17}$ kg de monohydratés. En choisissant les masses volumiques de l'hexahydrite et de la kiesérite, on trouve des GEL de ~35 cm et ~40 cm respectivement, soit une GEL de sulfates de ~75 cm. L'estimation basse implique une GEL de sulfates de ~1,3 cm.

| Estimation 8.9x10 ¹⁶ kg 1.5x10 ¹⁷ kg 4.7x10 ¹⁶ kg 1.2x10 ¹⁷ kg 6.0x10 ¹⁶ kg 0.75 m 0.4 | | Polyhydratés | Monohydratés | (S) | (SO3) | Eau totale | sulfates | GEL eau |
|---|---------------------|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|---------|
| naute | Estimation haute | timation 8,9x10 ¹⁶ kg haute | 1,5x10 ¹⁷ kg | 4,7x10 ¹⁶ kg | 1,2x10 ¹⁷ kg | 6,0x10 ¹⁶ kg | 0,75 m | 0,41 m |
| Estimation basse 1,8x10 ¹⁵ kg 2,4x10 ¹⁵ kg 8,0x10 ¹⁴ kg 2,0x10 ¹⁵ kg 1,2x10 ¹⁵ kg ~0,01 m ~0, | Estimation basse | timation 1,8x10 ¹⁵ kg | 2,4x10 ¹⁵ kg | 8,0x10 ¹⁴ kg | 2,0x10 ¹⁵ kg | 1,2x10 ¹⁵ kg | ~0,01 m | ~0,01 m |

 Tableau 5-4 – Tableau récapitulatif des quantités de sulfates dans les ILD de Valles Marineris

5.5.4 Discussion

5.5.4.1 Quantité d'eau

Comparons d'abord la quantité d'eau stockée dans les sulfates des ILD de Valles Marineris avec le principal réservoir connu d'eau sur la planète : les calottes polaires. Les données altimétriques MOLA puis les sondages MARSIS et SHARAD ont permis d'estimer assez précisément le volume des calottes nord et sud. Selon que l'on inclut ou non l'unité basale de la calotte nord, son volume estimé varie de 0,821 (Putzig et al., 2009) à 1,14 (Smith et al., 2001) million de km³ $(10^{15} m^3)$ soit une GEL entre 5,7 et 7,8 m d'épaisseur. Le volume de la

calotte sud est estimé à 1,6 million de km³ (Plaut et al., 2007) soit une GEL de 11 m d'épaisseur. Les deux calottes représentent donc ~2,5x10¹⁵ m³ soit une GEL de ~17 m et une masse de ~2,5x10¹⁸ kg.

Avec une GEL de ~0,4 m, l'eau stockée dans les ILD selon notre estimation haute équivaut à moins d'un quarantième de la glace des calottes polaires.

Cette quantité d'eau est plutôt comparable avec celle potentiellement stockée dans le manteau de glace de permafrost aux hautes latitudes, qui couvre, d'après les données du spectromètre à neutrons de Mars Odyssey, chacun des hémisphères de Mars entre ~50° et ~80° de latitude, sur une épaisseur d'au moins un mètre (Feldman et al., 2004). Ce manteau correspond au moins à une GEL de 14 cm, soit ~ $2x10^{13}$ m³ ou une masse de ~ $2x10^{16}$ kg.

La quantité d'eau ainsi présente sous forme de sulfates dans les ILD de Valles Marineris est tout à fait compatible avec l'inventaire connu de l'eau sur Mars, et n'en représente qu'une fraction minime.

5.5.4.2 Quantité de soufre

Equivalent atmosphérique

Notre estimation haute de soufre stocké dans les ILD $(4,7x10^{16} \text{ kg})$ correspond à ~ 10^{17} kg de SO₂ gaz. Cette masse représente 4 fois celle de l'atmosphère martienne actuelle (~ $2,5x10^{16}$ kg)¹⁵. La pression atmosphérique de SO₂ équivalente au soufre des ILD est donc d'environ 25 mbar. Cette pression correspond à environ 2 fois la pression équivalente des réservoirs connus de CO₂ externe (atmosphère et glace carbonique). Notre estimation basse de la quantité de soufre dans les ILD correspond à seulement environ 0,4 mbar de SO₂.

Comparaison avec le sol global

Depuis les analyses XRF des landers Viking, on sait que le sol de Mars est enrichi en soufre. Les analyses APXS de Pathfinder et des MER ont confirmé cet enrichissement. Le sol de Mars contient de l'ordre de 5 à 8 % de SO₃ en poids d'oxydes (e.g. Soderblom et al., 2004). Avec une densité moyenne de 1300 kg.m⁻³ (e.g. Richter et al., 2005), si l'on considère que le sol de Mars fait globalement quelques centimètres d'épaisseur sur l'ensemble de la surface de la planète, nous obtenons une masse de SO₃ de l'ordre de (pour un sol épais de 5 cm) :

$$1,45 \times 10^{14} \text{ m}^2 \times 0,05 \text{ m} \times 1300 \text{ kg.m}^{-3} \times 7\% \sim 7 \times 10^{14} \text{ kg}$$

La quantité de SO₃ stocké dans les ILD selon notre estimation haute ($\sim 10^{17}$ kg de SO₃) est donc deux ordres de grandeur au-dessus de l'inventaire global du sol ($\sim 10^{15}$ kg de SO₃). En revanche si notre estimation basse est retenue, la quantité de soufre dans les ILD est du même ordre de grandeur que la quantité présente globalement dans le sol.

Comparaison avec Meridiani Planum

Une comparaison peut être faite avec les terrains sédimentaires de Meridiani Planum, pour lesquels il existe des analyses in-situ réalisées par le rover Opportunity. Leur surface couvre $\sim 200\ 000\ \text{km}^2\ (2x10^{11}\ \text{m}^2)\ (Etched\ Terrain\ et\ Hematite\ Plains\ de\ Griffes\ et\ al.,\ 2007),\ pour une épaisseur de quelques centaines de mètres (Arvidson et al., 2005) à 900 m (Griffes et al., 2007), soit un volume <math>\sim 1-2x10^{14}\ \text{m}^3$. En extrapolant les abondances APXS mesurées par Opportunity de $\sim 20\%$ de SO₃ en poids d'oxydes (Rieder et al., 2004), et en prenant comme pour les ILD une masse volumique de ces terrains à $\sim 2400\ \text{kg.m}^{-3}$, on trouve une quantité de

¹⁵ http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/marsfact.html

~0,5-1,0x10¹⁷ kg de SO₃, du même ordre de grandeur que notre estimation haute pour les ILD. Si notre estimation basse est retenue, et que les ILD ne sont enrichis en sulfates qu'en des zones très localisées correspondant aux affleurements de sulfates effectivement détectés par les données OMEGA, alors les ILD semblent contenir seulement une fraction du soufre présent dans les terrains sédimentaires de Meridiani Planum (25 à 50 fois moins). Cependant, nous notons que les cartes de détections de sulfates sur Meridiani Planum que nous avons construites à partir des données OMEGA (Figure 5-16 et Figure 5-17) montrent certes des sulfates sur les Etched Terrain, mais pas, ou très peu sur les Hematite Plains, l'unité sur laquelle Opportunity a pourtant mesuré in-situ des abondances de SO₃ de l'ordre de 20 % en poids d'oxydes. Suivant l'interprétation de Arvidson et al (2005), nous considérons qu'Opportunity a analysé des affleurements des *Etched Terrain* accessibles au sol à travers l'unité des Hematite Plains, seulement superficielle. De façon analogue, il est donc plausible que, sur les ILD de Valles Marineris, une unité de couverture masque les signatures de sulfates de la même façon que l'unité des Hematite Plains masque sur Meridiani Planum les signatures des Etched Terrain sous-jacents. Nous proposons donc de retenir notre estimation haute de la quantité de sulfates dans les ILD de Valles Marineris, soit $\sim 10^{17}$ kg de SO₃.

5.5.4.3 Formation des sulfates des ILD

Apport de soufre par le magmatisme

Comparons maintenant cette quantité de soufre avec une estimation de la quantité de soufre émis par le volcanisme martien durant la période de formation des ILD. L'âge des ILD est un problème encore ouvert étant donné leur susceptibilité à l'érosion et leur faible capacité de rétention de cratères d'impact. Cependant une datation relative grossière est possible. La formation de Valles Marineris et des ILD a probablement eu lieu entre le début de l'Hespérien (des plateaux couverts de coulées de lave hespériennes étant recoupés par les chasmata) et la fin de l'Hespérien (âge des plus anciens glissements de terrain et du plancher des chenaux de débâcle en aval du complexe) (Carr et Head, 2010 et références citées). Nous retenons que la formation des ILD a pu se faire tout au long de l'Hespérien, c'est à dire entre ~3,7 Ga et ~3,0 Ga d'après la chronologie de Hartmann et Neukum (2001), soit en au plus 700 My.

Le soufre actuellement stocké dans les ILD a très probablement une origine magmatique. Gaillard et Scaillet (2009) ont étudié en détail le comportement du soufre sur Mars. Le manteau de Mars est notablement enrichi en soufre (600-900 ppm) en raison des conditions redox au cours de sa différenciation. En conséquence les magmas martiens sont intrinsèquement riches en soufre (4000-7000 ppm). Selon les conditions de production des magmas, ce soufre est susceptible d'être dégazé. Si les magmas martiens étaient anhydres et réduits, l'essentiel du soufre est resté dans les roches, sous forme de sulfures ou dissout dans le verre des basaltes. En revanche, si les magmas étaient hydratés et oxydés, une part importante (jusqu'à la totalité) du soufre a pu être dégazé, majoritairement sous forme de SO₂. L'enrichissement global du régolite martien en soufre semble plaider pour une part de dégazage, ce soufre globalement dispersé pouvant difficilement être expliqué par des processus d'altération de basaltes sulfurés. L'enrichissement en soufre des ILD sous forme de sulfates implique une circulation de fluides enrichis en soufre. Deux origines de l'enrichissement de ces fluides peuvent être considérées : d'une part l'altération hydrothermale régionale en profondeur de roches volcaniques enrichies en soufre, d'autre part la dissolution de SO₂ atmosphérique dégazé par l'activité volcanique régionale à globale par l'interaction entre l'atmosphère et des fluides atteignant la surface. A quel volume de magma extrudé les quantités de soufre correspondent-elles et sont-elles compatibles avec les taux d'extrusion estimés à l'Hespérien ?

Processus de formation des sulfates

Notre estimation de la quantité de soufre dans les ILD est ~ $4,7x10^{16}$ kg de S. Si le soufre provient de l'altération souterraine de roches préexistantes aux ILD, enrichies en S à ~4000 ppm (estimation basse de Gaillard et Scaillet, 2009), cela correspond à une masse de basalte de ~ $1,2x10^{19}$ kg, soit avec une masse volumique de ~3000 kg.m⁻³ un volume de ~ $4x10^{15}$ m³. Sur une surface représentative du complexe de Valles Marineris de ~ $2x10^{12}$ m² (à l'intérieur d'un contour d'une centaine de km au-delà des chasmata, entre Tithonium et Capri) cela correspond à l'extraction de la totalité du soufre sur une épaisseur de 2000 m de basalte. L'extraction totale du soufre des basaltes est cependant peu probable. En effet, la circulation des fluides est probablement localisée dans des veines et fractures, et la percolation à travers la totalité du volume des basaltes improbable. Les volumes de basaltes altérés nécessaires sont donc probablement plus importants, impliquant alors des systèmes hydrothermaux profonds et extrêmement étendus, mais pas incompatibles avec le dôme de Tharsis qui présente des épaisseurs de plus de 10 km de volcanisme effusif.

Examinons maintenant l'hypothèse où le soufre provient du dégazage dû à l'activité magmatique globale. Le taux d'extrusion magmatique global à l'Hespérien est estimé à ~1 km³.yr⁻¹ (Carr et Head, 2010). Au cours des 700 My de l'Hespérien (~3.7 à ~3.0 Ga soit 700 My) le volume global de magmas émis atteint $\sim 7 \times 10^{17}$ m³, soit avec une masse volumique de 3000 kg.m⁻³, ~2x10²¹ kg magma émis. En supposant un dégazage moyen de 2500 ppm de S (Gaillard et Scaillet, 2009) ~5.3x10¹⁸ kg de S ont pu être dégazés au cours de cette période (soit $\sim 1.3 \times 10^{19}$ kg de SO₃). Cette valeur est supérieure de 2 ordres de grandeur à la quantité de soufre que nous avons estimée dans les ILD. Cette marge entre la quantité observée et la quantité potentiellement rendue disponible au cours de l'Hespérien permet d'envisager plusieurs scénarios. L'apport du soufre aux ILD a pu être assuré par l'incorporation de l'équivalent du dégazage de ~1% de tout le volume magmatique émis à l'Hespérien. Cette conclusion accommode aussi bien un dégazage limité (du fait des conditions redox et d'hydratation des magmas), qu'une efficacité limitée d'incorporation du SO₂ atmosphérique dans les fluides avant circulé dans les ILD. Les cas extrêmes possibles sont par exemple : (1) l'incorporation totale du SO₂ émis par le dégazage complet des magmas émis globalement en ~7 My, (2) le dégazage, tout au long de l'Hespérien, de seulement 1% des magmas et l'incorporation complète du SO₂ ainsi émis, ou encore (3) le dégazage complet des magmas émis durant l'Hespérien et l'incorporation de seulement 1% du SO₂ dégazé dans les fluides circulant dans les ILD de Valles Marineris, cette hypothèse nécessitant cependant un autre puits de SO₂ étant donnée la composition atmosphérique actuelle. Tous les cas intermédiaires sont par ailleurs possibles. L'hypothèse d'une altération aqueuse des ILD par des fluides circulants enrichis en soufre nous paraît donc compatible avec le bilan de masse des quantités d'eau et de soufre que nous avons estimées stockées dans les ILD.

Dans une étude récente, Michalski et Niles (2012) vont à l'encontre de cette conclusion. Leur estimation de la quantité de soufre présente actuellement dans les ILD, faite en supposant une teneur identique aux sédiments de Meridiani Planum, est de $1,2x10^{17}$ kg de SO₃. C'est la même quantité que notre estimation, malgré des hypothèses de calcul différentes. Ces auteurs supposent que l'altération par des fluides souterrains nécessite que Valles Marineris ait été entièrement rempli de sédiments, permettant ainsi l'altération des ILD à haute altitude. Selon eux, les taux d'érosion impliqués pour atteindre la topographie actuelle à la fin de l'Hespérien semblent alors 10 fois supérieurs au taux estimé pour cette époque. Outre que les taux d'érosion cités sont des moyennes probablement inadaptées au caractère friable des ILD (e.g. Hynek et al., 2003), le remplissage total de Valles Marineris ne nous semble pas un pré-requis indispensable. Par exemple, la fermeture de la connexion entre Candor et Melas Chasma

isolerait près de la moitié du volume des ILD dans des dépressions fermées, et l'altération de tous les ILD, y compris les dépôts au nord et sud de Melas Chasma, est alors envisageable à partir d'apport de fluides par les flancs des chasmata sans que l'ensemble central Ius-Melas-Coprates n'ait jamais été rempli de sédiment jusqu'au niveau des plateaux. Nous pensons donc que l'ordre de grandeur des quantités de sulfates estimées dans les ILD actuels n'est pas très différent de la quantité totale de sulfates formés dans les ILD avant érosion, contrairement à l'interprétation de Michalski et Niles (2012), qui concluent à une quantité initiale de soufre dans les ILD de $\sim 7,2x10^{17}$ kg de SO₃.

Confrontant cette quantité avec des estimations du soufre dégazé au cours de l'histoire de la planète, ces auteurs concluent que les ILD semblent contenir l'essentiel, sinon la totalité du soufre émis globalement, ce qui leur semble improbable. Cette conclusion raisonnable se base néanmoins sur des prémisses erronées. Ainsi les estimations de la quantité de soufre dégazée par le volcanisme au cours de l'histoire de Mars retenues par Michalski et Niles (2012), de l'ordre de 10¹⁷ et 10¹⁸ kg de SO₃, qui sont 1 à 2 ordres de grandeur inférieures aux estimations de Gaillard et Scaillet (2009) que nous utilisons. D'après nos résultats, l'hypothèse de la formation des sulfates au sein de dépôts de glace soutenue par ces auteurs n'est donc pas nécessaire pour expliquer la teneur en sulfate des ILD de Valles Marineris.

5.6 Conclusions et perspectives

Après les premières découvertes d'hématite par TES dans les dépôts sédimentaires équatoriaux, l'arrivée d'OMEGA a révolutionné notre connaissance de la géologie de ces dépôts, notamment des ILD de Valles Marineris, en mettant en évidence la présence de nombreux affleurements de sulfates (Gendrin et al., 2005). Malgré des études plus détaillées portant sur la nature exacte des divers affleurements et leurs spécificités locales, notamment permises par les données OMEGA et CRISM, une compilation régionale des résultats OMEGA n'avait pas été établie depuis les découvertes initiales.

Nous avons implémenté un ensemble de procédures améliorant le traitement et l'analyse des données OMEGA et permettant l'assemblage de cartes régionales de critères spectraux les oxydes de fer, les sulfates monohydratés et les sulfates polyhydratés. Nous avons ainsi obtenu des cartes de détections couvrant les régions équatoriales de Valles Marineris et Meridiani Planum. Nos cartes de critères sont notamment filtrées des artefacts dus au bruit instrumental et aux nuages de glace.

Nous avons ensuite estimé la quantité de sulfates stockée dans les dépôts stratifiés de Valles Marineris par une approche empirique. Nous avons d'abord réalisé au laboratoire six séries de mélanges de poudres de matériaux connus en proportions contrôlées et acquis leurs spectres infrarouge. Nous avons alors pu établir une relation empirique entre proportion de sulfates et valeurs des critères spectraux pour les sulfates monohydratés et polyhydratés. Cela nous a permis d'en déduire deux cartes d'abondances de ces classes de sulfates sur les affleurements des ILD de Valles Marineris. L'interprétation de ces abondances et leur comparaison avec les quantités de soufre magmatique émis au cours de l'histoire de Mars nous a permis de valider la possibilité d'une altération *in situ* par des fluides circulant dans les ILD. Concernant l'origine du soufre, nos résultats sont compatibles avec le dégazage de SO₂ par le volcanisme, mais mettent également en avant la possibilité d'un apport issu de l'altération hydrothermale profonde de sulfures dans la province de Tharsis.

Quoique permettant des interprétations et un test de premier ordre des hypothèses sur les processus de formation des sulfates dans les ILD, la pertinence de notre méthode de détermination des abondances de sulfates reste limitée, et peut au mieux être qualifiée de

semi-quantitative. Les perspectives soulevées par notre étude sont multiples. En premier lieu l'approche empirique d'acquisition en laboratoire de spectres de séries de mélanges en proportions contrôlées est validée. Une première piste de recherche consisterait à améliorer les bibliothèques de mélanges spectraux avec divers sulfates, avec des tailles de grains variées, notamment une différence entre la taille des grains des minéraux hydratés et du matériel primaire (basalte, verre volcanique non altéré). Dans la même direction, il serait intéressant de déterminer les constantes optiques des minéraux hydratés fréquemment détectés sur Mars (quelques sulfates, notamment hexahydrite, kieserite, jarosite ; Fe/Mg-smectites et vermiculites ; kaolinite et Al-smectite ; verre hydraté et silice opaline) afin de pouvoir les incorporer dans un modèle de transfert radiatif pour évaluer les abondances des surfaces d'affleurements avec plus de véracité.

Reste l'inconnue de la représentativité des affleurements pour l'ensemble du volume des ILD. Une façon de confirmer la pertinence de nos extrapolations serait de coupler l'étude spectroscopique avec le contexte tectono-magmatique, les observations rhéologiques (plis, diapirs, etc. dans certains ILD), les contextes morphologiques locaux (bassins fermés), et, comme l'ont fait par exemple Hynek et al. (2003), comparer les ILD avec des formations analogues potentielles (MFF, dépôts sédimentaires épars dans Arabia Terra, etc). Enfin, le rover MSL Curiosity pourrait apporter des contraintes in situ au contact d'une formation géologique potentiellement analogue aux ILD, le Mt. Sharp au centre du cratère Gale. A supposer que ces dépôts sont analogues aux ILD, l'examen de la microtexture permettrait de tester l'hypothèse d'une source constituée de téphras, la détermination d'une taille de grains « effective » permettrait de calibrer les modèles spectraux et de contraindre les paramètres à explorer dans la réalisation de mélanges de laboratoire. D'autre part, il pourrait être possible d'établir une chronologie relative de l'altération par rapport à la mise en place des dépôts (altération antérieure des grains, traces de cimentation ultérieure, présence de veines enrichies en minéraux d'altération, traces de diagenèse et fantômes minéraux (comme vu par Opportunity sur Meridiani Planum)). Enfin, il serait possible d'avoir une contrainte quantitative sur la composition élémentaire (Chemcam et APXS) et la minéralogie (Chemin) d'une formation analogue aux ILD.

Chapitre 6 Discussion

Ce chapitre de discussion nous permet de revenir sur les interprétations développées au cours des chapitres précédents de façon critique et de les prolonger, de souligner les avancées réalisées dans la compréhension de la complexité des phénomènes d'altération sur Mars, et de dégager les axes de recherche futurs qui nous semblent pertinents.

6.1 Contexte géologique et âge de l'altération

Nous avons étudié l'altération de la surface de Mars d'abord dans la région de Noctis Labyrinthus. Le caractère le plus distinctif de cette région est la présence de nombreuses dépressions de quelques kilomètres à quelques dizaines de kilomètres de large, et plusieurs kilomètres de profondeur. Ces dépressions se trouvent dans l'alignement et à l'intersection de fossés qui soulignent des directions associées à des contraintes tectoniques passées. Ces structures tectoniques découpent un plateau élevé qui leur préexistait. Cet ancien plateau est une partie du dôme de Tharsis, la plus grande province magmatique de la planète, et sa surface est essentiellement constituée de coulées de laves basaltiques. L'âge stratigraphique des portions de plateau séparées par les dépressions de Noctis Labyrinthus est Hespérien supérieur, période qui correspond à un âge-modèle de 3,6 Ga environ. Cet âge est une limite ancienne approximative pour l'effondrement des dépressions. En conséquence, les unités mises en place au fond des dépressions de Noctis Labyrinthus l'ont été à partir de l'Hespérien supérieur, une période où l'on considère que l'essentiel de l'altération aqueuse de la surface de Mars avait déjà pris fin. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 1, l'essentiel de l'activité hydrologique (dégradation des cratères, rivières, formation de deltas) est confinée à la période antérieure du Noachien. Il en va de même des traces diversifiées de minéraux d'altération (notamment des argiles variées). Or nous avons pu mettre en évidence au fond des dépressions de Noctis Labyrinthus une variété de minéraux d'altération qui est sinon plus, au moins tout aussi importante que celle observable dans de nombreux sites dont le substratum est antérieur.

Si l'âge maximal de l'altération dans Noctis Labyrinthus est nécessairement Hespérien supérieur (~3,6 Ga), l'âge minimal de formation de minéraux d'altération est bien plus difficile à contraindre. En effet, malgré leur confinement et isolation au fond de dépressions, les formations altérées semblent soumises à une érosion active. Cette érosion rafraîchit certes les surfaces affleurantes et permet la détection des signatures spectrales de minéraux d'altération. Cependant, elle réduit la capacité des terrains à conserver les cratères d'impacts formés au cours du temps. Ainsi l'âge minimal de mise en place des unités altérées de la dépression étudiée au chapitre 3, 100 Ma, n'est absolument pas contraignant à l'échelle de l'histoire de la planète Mars. De plus, même dans les cas où la datation absolue est envisageable (comme pour les coulées de lave des deux dépressions étudiées par Mangold et al., 2010), la détermination d'un âge-modèle de certaines unités associées aux minéraux d'altération ne permet pas de dater l'altération elle-même. En effet, la datation d'une unité porteuse de minéraux d'altération n'indique que l'âge minimal de mise en place de cette unité, mais pas celle de son altération, qui a pu n'intervenir que bien plus tard si elle s'est produite in situ, ou bien plus tôt si l'unité en question est sédimentaire et constituée de matériel altéré avant son accumulation et son induration au sein de cette unité. Il en va ainsi des unités altérées de Noctis Labyrinthus comme des ILD de Valles Marineris. Au-delà d'une limite maximale Hespérien supérieur pour Noctis Labyrinthus et Hespérien inférieur pour certains ILD, l'âge de mise en place des unités altérées d'une part, et de leur altération d'autre part, ne peut être connu avec précision. Il est cependant probable, étant donné la rareté croissante des minéraux d'altération dans les terrains ultérieurs à la transition Noachien/Hespérien à l'échelle de la planète, que les processus d'altération à l'origine des minéraux secondaires identifiés dans Noctis Labyrinthus et Valles Marineris se soient déroulés dans une période ancienne, c'est à dire à l'Hespérien. Toutefois, le contexte magmatique particulier de ces régions suggère de ne pas rejeter l'hypothèse d'événements d'altération plus tardifs, à l'Amazonien.

L'identification de coulées de lave dans Noctis Labyrinthus au chapitre 4, unités *a priori* relativement résistantes à l'érosion martienne actuelle, ouvre une piste pour tenter de contraindre l'âge de l'altération dans cette région. Le comptage des cratères d'impact retenus par ces unités sur des images à haute résolution (au moins de type CTX, à ~5 m/pixel) pourrait permettre d'obtenir un âge modèle minimum. Couplé à un examen systématique des relations stratigraphiques entre les unités altérées de Noctis Labyrinthus et les unités qui auront pu être datées, il serait alors possible de proposer des contraintes d'âge plus précises pour les phénomènes d'altération dans Noctis Labyrinthus. Etant donné la fraîcheur apparente des coulées volcaniques et la rareté des cratères d'impact, notamment dans Noctis Labyrinthus Est, il n'est pas improbable que les âges obtenus se révèlent relativement jeunes, rapprochant d'autant du présent des environnements martiens localisés potentiellement habitables (eau liquide et gradients de pH et redox, sources potentielles d'énergie).

6.2 Signification environnementale des différents minéraux

6.2.1 Nature possible du matériel à « doublet » spectral

Depuis sa première identification dans Ius Chasma par Roach et al. (2010), la phase minérale à laquelle nous nous référons par le terme de « doublet » n'a toujours pas été identifiée de façon définitive. Cette phase minérale est caractérisée par des bandes d'hydratation à ~1,4 μ m et ~1,9 μ m de faible profondeur typiques des phyllosilicates hydratés comme les smectites, et par un doublet d'absorptions à ~2.21 μ m et 2,28 μ m. La bande à ~2,21 μ m est notamment caractéristiques des groupes Si-OH ou Al-OH dans la silice hydratée ou les smectites, et la bande à 2,28 μ m rappelle celles du groupe Fe-OH à 2,29 μ m dans les smectites et à 2,27 μ m dans la jarosite.

Nous avons montré que cette phase est probablement un minéral à la composition relativement homogène d'un affleurement à l'autre, et non un mélange de minéraux, en raison de la relative stabilité des profondeurs relatives des bandes d'absorption du doublet (chapitre 4). Cette phase minérale est retrouvée dans un grand nombre de dépressions de Noctis Labyrinthus, où elle peut être associée à de la silice hydratée, de la jarosite et des phyllosilicates Fe/Mg, dans un contexte hyrdothermal.

Au chapitre 5, nous montrons que la déshydratation d'une nontronite (Fe-smectite) terrestre à 400°C forme une phase faiblement hydratée dont le spectre est une bonne approximation de la phase à « doublet » observée sur Mars. Nous proposons donc une nouvelle hypothèse pour la nature de cette phase minérale, à savoir une argile Fe très faiblement hydratée. La façon dont nous avons obtenu cette phase minérale, à haute température, pourrait indiquer une interaction de ce matériel sur Mars avec des conditions de haute température (fluides hydrothermaux, retombées pyroclastiques, fumeroles) et/ou une exposition de très longue durée à l'atmosphère martienne, extrêmement aride.

6.2.2 Signification des sulfates « acides », en particulier Jarosite et Alunite

Dans les chapitres 3 et 4, nous avons mis en évidence la présence fréquente de la jarosite, sulfate de fer ferrique précipitant en conditions relativement acides (pH~1-4). L'analogue structural alumineux de la jarosite, l'alunite, qui précipite dans le même type de conditions, a été aussi identifiée, associé entre autres à la jarosite elle-même, dans Noctis Labyrinthus Est. Ces deux minéraux forment d'ailleurs une solution solide complète (e.g. Brophy 1962). Sur Terre, ils sont en général trouvés dans des tufs volcaniques qui ont été altérés par des fluides hydrothermaux sulfatés acides, dans des gisements de minerai de sulfures et leurs drainages acides en aval d'exploitation minières, et dans des sédiments réduits riches en sulfures (e.g. Fernández-Remolar 2005, Benison 2007, Ece 2008, Story 2010, Joeckel 2011).

Sur Mars, la difficulté d'envisager, à l'Hespérien et ultérieurement, une altération de surface dans un environnement externe favorable à l'eau liquide d'une part, et d'autre part l'association dans Noctis Labyrinthus Est de jarosite et d'alunite avec des structures d'origine volcanique plaide pour un contexte magmatique hydrothermal. Cependant, la détection de ces minéraux sulfatés acides n'est pas une garantie à elle seule d'un contexte hydrothermal. En effet, les solutions sulfatées acides à l'origine de l'altération du matériel primaire nécessitent simplement de l'eau liquide et du soufre qui peuvent avoir eu des origines diverses. Nous revenons ici sur les particularités régionales de Noctis Labyrinthus avant de dégager les conditions suffisantes d'autres contextes envisageables si l'association de jarosite et alunite est détectée ailleurs.

Dans le cas de Noctis Labyrinthus, l'altération datant au plus de l'Hespérien, il est probable que l'environnement de surface ait toujours été défavorable à l'eau liquide et similaire à l'actuel. A l'Hespérien, des considérations hydrologiques à l'échelle planétaire plaident pour une forte abondance globale de glace de sous-sol et d'aquifères confinés en profondeur sous celle-ci. Cette hypothèse est particulièrement soutenue autour de Tharsis par la formation des vallées de débâcle, prenant sans doute leur origine dans la rupture de la cryosphère par des intrusions magmatiques, libérant l'eau des aquifères confinés. Il n'y a pas de traces de débâcles ayant eu pour origine Noctis Labyrinhus Est, malgré la connexion de cette zone avec lus Chasma, et ces événements n'ont manifestement pas affecté les dépressions isolées de Noctis Labyrinthus Ouest. En revanche, il est plausible qu'un gradient géothermique élevé sans doute associé au magmatisme de la province de Tharsis (réservoirs magmatiques profonds, intrusions en subsurface, anomalie thermique élevée d'origine mantellique) ait favorisé la mise en circulation de solutions aqueuses sous Noctis Labyrinthus, et sous Valles Marineris.

L'origine du soufre dans Noctis Labyrinthus est plus difficile à déterminer que celle de l'eau. Deux hypothèses sont à considérer : une origine globale atmosphérique d'une part, notamment si ces sulfates sont hespériens, période supposée importante de dégazage de soufre, et une origine locale souterraine dans des sulfures magmatiques d'autre part. Une contrainte importante sur ces hypothèses pourrait être apportée par une meilleur contrainte sur l'âge de formation des sulfates observés. En effet il est possible que l'essentiel date de l'Hespérien, période supposée de dégazage de soufre important. Cependant, notamment dans Noctis Labyrinthus Est où une formation de dépôts pyroclastiques friable recouvre la zone, il est impossible de conclure avec certitude à un âge ancien pour les affleurements de sulfates, sous-jacents aux derniers dépôts pyroclastiques qui, en érosion, ne retiennent pas de cratères d'impact. Au contraire, un âge Amazonien pourrait être compatible avec la rareté des cratères d'impacts observables. Nonobstant l'âge effectif de l'altération, il est tout à fait plausible que le substratum de Noctis Labyrinthus, constitué des empilements de coulées de lave de Tharsis, noachiennes et hespériennes anciennes, soit riche en sulfures. Des circulations de fluides à travers ces coulées auront pu mobiliser et oxyder le soufre de ces sulfures et former les solutions sulfatées acides.

Si l'association de jarosite et d'alunite s'avère révélatrice d'un environnement hydrothermal dans Noctis Labyrinthus, la transposition de ce constat à toute autre région demande de la prudence. En effet, si l'essentiel du volume de la croûte martienne date du Noachien et est au moins partiellement enrichi en sulfures, il est probable que toute circulation de fluides dans des zones perméables de la croûte génère des solutions sulfatées acides. Ces solutions seront alors susceptibles d'altérer une roche mère de composition basaltique de la même facon qu'observé dans Noctis Labyrinthus dans notre étude, et de favoriser la néoformation et précipitation du même type d'association de minéraux d'altération. La détection de cette association ne met donc pas directement en évidence un contexte hydrothermal magmatique, mais peut également révéler la présence de sulfures dans les roches qui ont été drainées par les fluides souterrains à l'origine de l'altération des affleurements que l'on observe, par exemple au niveau de résurgences. Ainsi la jarosite de Meridiani Planum pourrait révéler la présence de sulfures en sous-sol en amont de cette région, traversés et altérés par des fluides qui ont ensuite formé des résurgences au niveau des dépôts sédimentaires observés par Opportunity (e.g. Andrews-Hanna et al., 2007). Le même raisonnement peut être proposé pour la jarosite et l'alunite des terrains autour de Columbus Crater (Wray et al., 2011).

6.2.3 Associations minéralogiques significatives

L'examen de l'altération à l'échelle locale dans Noctis Labyrinthus, d'abord couplée à des considérations chimiques détaillées au chapitre 3, puis étendue à de nombreux sites couvrant toute la région au chapitre 4 nous a permis de mettre en évidence des associations minéralogiques qui pourraient s'avérer significatives dans l'interprétation des environnements d'altération.

L'association de sulfates de fer, de kaolinite, de silice hydratée, et du « doublet » est fréquente dans les dépressions du sud-ouest de Noctis Labyrinthus. Nous interprétons cette association minéralogique comme diagnostique d'une altération par des fluides riches en acide sulfurique en contexte hydrothermal.

Une autre association, identifiée dans Noctis Labyrinthus Est, semble significative. Il s'agit de l'association entre du gypse, de la silice hydratée opaline (fortement hydratée), et éventuellement des phyllosilicates Fe/Mg de type smectite ou vermiculite. La présence de gypse, remplacé par l'anhydrite à haute température, plaide pour des températures relativement basses. L'absence de sulfates de fer et d'aluminium, et la présence de phyllosilicates plaide pour des conditions faiblement acides à neutres.

Si la nature des fluides à l'origine de ces deux associations minéralogiques est différente (acides pour la première, plutôt neutres pour la seconde), cela n'implique pas un contexte différent. Ainsi la seconde association est-elle trouvée en périphérie de la zone de Noctis Labyronthus Est, qui est altérée de façon hydrothermale, et résulte sans doute de la modification des mêmes fluides acides par une circulation persistente dans le substrat en périphérie du système hydrothermal principal, ayant favorisé la neutralisation de ces fluides.

6.2.4 Interprétation des phyllosilicates en termes d'environnements

Notre étude a mis en évidence une association étroite entre phyllosilicates et sulfates apparemment paradoxale (e.g. Bibring et al., 2006). En effet, l'environnement de surface martien semble avoir d'abord été neutre à alcalin au Noachien et favorable à la formation d'argiles en surface (e.g. Mawrth Vallis, Nili Fossae), puis avoir évolué vers un

environnement acide enrichi en soufre favorisant la formation de sulfates (e.g. Valles Marineris, Meridiani Planum). Des variantes de ce modèle ont proposé que l'altération argileuse noachienne était au moins en partie souterraine et hydrothermale, avec une circulation de fluides entretenue par un flux géothermique global élevé (e.g. Ehlmann et al, 2011).

Cependant, si ces modèles globaux sont pertinents au premier ordre, l'échelle à laquelle les environnements sont considérés ne laisse pas la place à des particularités géologiques régionales ou locales. Or certaines régions, notamment autour des grandes provinces magmatiques, ont pu suivre une évolution plus complexe. Notre étude du chapitre 3 montre ainsi qu'il est possible, dans un environnement hydrothermal local (quelques kilomètres), de former sous l'effet des mêmes processus à la fois des argiles Fe/Mg et des sulfates. Dans un milieu confiné à faible ratio Solution/Roche, des fluides riches en acides sulfurique vont entrer en équilibre chimique avec le matériel basaltique qu'ils altèrent, assurant un environnement tamponné relativement neutre et réducteur favorable à la néoformation de Fe/Mg-smectites. A plus fort ratio Solution/Roche et en contact avec l'atmosphère, l'altération sera intense, l'évaporation importante et les conditions oxydantes, favorisant la précipitation de sulfates de fer ferriques.

Dans le chapitre 4 nous avons montré qu'à l'échelle régionale également (quelques centaines de km), argiles et sulfates peuvent être associés et résulter d'un même contexte d'altération lié à une activité magmatique régionale, et à des retombées pyroclastiques importantes interagissant avec de la neige et avec des circulations hydrothermales.

Notre travail met donc en évidence l'importance de la compréhension globale du contexte géologique régional et local avant de pouvoir interpréter la présence d'argiles ou de sulfates en termes d'environnements globaux de surface. Un exemple démonstratif est d'ailleurs le secteur de *Yellowknife Bay* observé par *Curiosity* fin 2012 et début 2013 dans le cratère Gale, où des affleurements riches en smectites (révélées par DRX sur un prélèvement par forage) sont parcourus par des veines de gypse (données Mastcam, Chemcam et APXS).

Notre étude souligne donc que la compilation d'observations locales ponctuelles à l'échelle de la planète Mars ne peut être envisagée qu'en différenciant les contextes géologiques de chacune de ces observations.

6.3 Le magmatisme dans Noctis Labyrinthus et Valles Marineris

6.3.1 Traces morphologiques et minéralogiques du magmatisme

Le complexe de fossés d'effondrement de Valles Marineris, avec Noctis Labyrinthus en continuité à l'ouest, se trouve sur le flanc est du dôme de Tharsis, une formation large de ~5000 km d'est en ouest, et visible à la fois en topographie, dans la forme de l'aréoïde avec une bosse de ~2000 m, et dans les anomalies de gravité à l'air libre et l'épaisseur crustale, avec un excès de ~40 km pour une croûte basaltique (e.g. Smith et al., 1999 ; Zuber et al., 2000 ; Neumann et al., 2004). Tharsis est un empilement de coulées et édifices volcaniques qui s'est mis en place pour l'essentiel au Noachien (Carr et Head, 2010), et a vu son activité se poursuivre à l'Hespérien (dont datent les surfaces des plateaux de Noctis Labyrinthus, Syria, Solis et Lunae Planum) puis à l'Amazonien (sur et autour des trois Tharsis Montes), probablement alimenté par l'activité d'un panache mantellique d'ampleur comparable à la province (e.g. Mège et Masson, 1996).

Comme le montre Andrews-Hanna (2012c), la topographie de Tharsis autour des fossés d'effondrement représente un excès d'environ ~1 km par rapport à la topographie en équilibre isostatique local, excès supporté par la rigidité de la lithosphère. Sous l'effet des contraintes dues à la charge du dôme de Tharsis, des fractures ont pu s'ouvrir et permettre l'intrusion de dykes magmatiques. Ces intrusions ont pu entraîner la perte du support flexural assuré par la rigidité lithosphérique pour un certain nombre de blocs de lithosphère, ce qui permet d'expliquer l'effondrement initial des chasmata de Valles Marineris, effondrement ensuite entretenu par l'apport de sédiments et un fluage visco-élastique en profondeur (Andrews-Hanna, 2012c).

L'importance du magmatisme dans cette région depuis l'Hespérien est soulignée par la présence d'une caldeira au sud-ouest de Melas Chasma (Dohm et al., 2009), d'un champ de petits volcans boucliers dispersés dans Syria Planum (Baptista et al., 2008), et de plaines de laves amazoniennes dans Noctis Labyrinthus (Mangold et al, 2010b). L'activité magmatique de la région a donc pu atteindre la surface de Noctis Labyrinthus et Valles Marineris où affleurent aujourd'hui des minéraux d'altération tout au long de l'Hespérien et de l'Amazonien.

Dans la dépression étudiée au chapitre 3, la mise en évidence d'une minéralogie d'altération extrêmement diversifiée nous a permis de conclure à un environnement d'altération hydrothermal aux fluides enrichis en acide sulfurique, sans doute entretenu par la chaleur issue d'intrusions magmatiques en subsurface permettant la fonte et la résurgence d'eau souterraine sous les plateaux de Tharsis.

Au chapitre 4, nous avons montré de nouvelles preuves morphologiques d'activité magmatique dans la région de Noctis Labyrinthus avec la présence de coulées de lave, de probables évents éruptifs effusifs, extrusifs et explosifs, dont la trace probable d'éruptions phréatomagmatiques, et surtout d'une formation stratifiée de retombées pyroclastiques d'au moins ~100 m d'épaisseur dans la dépression continue de Noctis Labyrinthus Est.

D'autre part, nous avons identifié une association étroite de ces preuves morphologiques d'activité magmatique avec les affleurements de minéraux d'altération. De plus, les associations minéralogiques observées sont caractéristiques d'environnements hydro-thermaux acides et riches en soufre, un élément dont la source est typiquement magmatique.

Au chapitre 5 enfin, nous avons montré que la quantité de sulfates présente dans les ILD de Valles Marineris est compatible avec une origine magmatique de ce soufre. Deux modèles extrêmes ont pu être proposés, entre une source régionale profonde et une source globale atmosphérique. Le premier modèle, celui d'une origine régionale du soufre implique que les coulées superposées constituant la province de Tharsis (essentiellement du Noachien) n'ont pour l'essentiel pas subi de dégazage de leur soufre, en raison par exemple de conditions magmatiques réductrices et anhydres (Gaillard et Scaillet, 2009), et contenaient de grandes quantités de sulfures. Ces sulfures ont pu être altérés et oxydés par de l'eau souterraine circulant en profondeur grâce à un gradient géothermique élevé. Les eaux souterraines ainsi enrichies en acide sulfurique auraient alors formé des résurgences au niveau des points les plus bas que constituent les chasmata de Valles Marineris, localisation favorisée par la présence de nombreuses failles consécutives à la formation de ces chasmata. Les quantités de soufre interprétées impliquent que ces fluides hydrothermaux putatifs auraient lessivé des volumes de basalte riche en sulfures certes conséquents ($\sim 4x10^{15}$ m³), mais 1 à 2 ordres de grandeur inférieurs à la totalité de la province de Tharsis ($\sim 3 \times 10^{17}$ m³ en considérant un diamètre de 3000 km et une épaisseur de 40 km). Un modèle alternatif considère que le soufre précipité à partir des fluides hydrothermaux résurgents au niveau des ILD a pu provenir de l'équilibration au moins partielle de ces fluides avec une atmosphère enrichie globalement en SO_2 produit par le dégazage dû à l'importante activité volcanique du début de l'Hespérien. Dans le premier cas, le soufre des ILD a été extrait du manteau par le magmatisme Noachien mais conservé dans la croûte sous forme de sulfures, dans le second cas le soufre a été extrait du manteau par le magmatisme Hespérien sous forme de gaz. Dans le premier cas des circulations hydrothermales très étendues et profondes ont extrait le soufre de la croûte, alors que dans le second cas des circulations plus surperficielles ont favorisé la dissolution du SO_2 atmosphérique.

6.3.2 Magmatisme, soufre et altération

L'activité magmatique importante de l'Hespérien est typiquement invoquée comme un des facteurs à l'origine des formations riches en sulfates comme les ILD de Valles Marineris et les autres dépôts équatoriaux (Meridiani Planum, terrains chaotiques). Dans les terrains de la période antérieure du Noachien, les formations enrichies en sulfates semblent moins importantes, et les minéraux d'altération dominants sont les phyllosilicates. Or, l'activité magmatique du Noachien, qui a notamment mis en place l'essentiel du volume de la province de Tharsis, a été plus intense que celle de l'Hespérien (Carr et Head, 2010). Ainsi, malgré une activité magmatique plus importante, qui au premier ordre aurait pu émettre de plus de soufre, il semble que la formation de sulfates n'ait pas été favorisée dans les environnements d'altération du Noachien. Si l'activité magmatique martienne peut provoquer globalement la formation de sulfates, comme invoqué pour l'Hespérien, où sont les sulfates du Noachien ?

Avant de chercher une explication à cette question, notre étude du chapitre 5 nous incite à vérifier l'importance quantitative des sulfates de l'Hespérien. Le bilan de masse que nous avons fait au chapitre 5 semble indiquer que s'il y a eu dégazage du soufre de la totalité des magmas produits à l'Hespérien (pour $\sim 10^{19}$ kg SO₃), on n'observe alors en surface qu'une faible proportion de ce soufre (quelques pourcents), même en tenant compte à la fois des sulfates des ILD de Valles Marineris, des dépôts de Meridiani Planum ($\sim 10^{17}$ kg SO₃ pour chacune de ces formations) et de l'enrichissement global en soufre du sol martien. Si la totalité du soufre potentiellement dégazée par le magmatisme hespérien est maintenant présente dans un réservoir à la surface de Mars, cela correspond à une couche globale ayant un enrichissement équivalent au sol (~7% SO₃) sur une épaisseur de 500 m. Nous considérons que cette quantité est improbable et proposons donc que l'activité magmatique de l'Hespérien n'a pu dégazer que quelques 10^{17} kg SO₃, une quantité suffisante pour expliquer les dépôts de sulfate connus en surface et compatible avec l'absence apparente de puits pour de plus grandes quantités de soufre atmosphérique. Si le soufre des ILD et des dépôts de Meridiani Planum est issu de l'altération hydrothermale profonde de sulfures, le sol est le seul réservoir de soufre actuel qui puisse représenter un puits pour le SO₂ atmosphérique dégazé à l'Hespérien. Si l'épaisseur globale moyenne du sol est de l'ordre du mètre, la quantité de soufre qu'il contient est presque trois ordres de grandeur inférieure à celle potentiellement dégazée par le volcanisme hespérien. Il serait alors probable que le dégazage des magmas hespériens n'ait été que relativement limité.

D'après Gaillard et Scaillet (2009), le dégazage de SO_2 est favorisé pour des magmas hydratés et oxydés, mais également sous une pression atmosphérique réduite. Une première explication à l'absence apparente de soufre dans les terrains du Noachien pourrait se trouver dans des magmas noachiens et hespériens issus de réservoirs différents, avec une source mantellique de magmas noachiens réduite et anhydre, et une source de magmas hespériens plus oxydée et/ou hydratée. Une seconde explication pourrait invoquer une chute de la pression atmosphérique globale, due par exemple à l'échappement rapide de l'atmosphère après l'arrêt de la dynamo martienne, à la transition Noachien/Hespérien (Langlais et al., 2012, LPSC).

Il convient ici de rappeler une différence pétrologique apparente entre les terrains noachiens qui présentent une minéralogie à deux pyroxènes LCP et HCP en proportions comparables, et les terrains hespériens qui ont une minéralogie dominée par les HCP. Poulet et al. (2009) ont proposé que les terrains noachiens sont issus de magmas relativement hydratés, alors que les terrains hespériens seraient issus de magmas anhydres. Cette hypothèse semble en contradiction avec le comportement du soufre vis à vis du dégazage, puisque des magmas noachiens hydratés auraient dû alors dégazer plus de soufre que les magmas hespériens. Une autre hypothèse, proposée par Mustard et al. (1997) et Mustard et al. (2005) consiste à invoquer une source mantellique des magmas noachiens appauvrie en aluminium (comme celle des basaltes lunaires) avec un fort taux de fusion partielle, similaire à celui des komatiites terrestres (jusqu'à ~50%). Une diminution du taux de fusion à l'hespérien permettrait d'expliquer la diminution du LCP dans les terrains de cet âge. Étant donné nos constatations sur le soufre à la surface de Mars, apparemment non dégazé au Noachien, nous préférons cette seconde hypothèse. Au Noachien, les magmas auraient été essentiellement produits à partir d'une source anhydre et réduite. A l'Hespérien, des taux de fusion plus faibles expliquent la minéralogie dominée par le HCP. Afin d'expliquer un dégazage de soufre plus important, il convient cependant de proposer la fusion, au moins pour une partie des magmas générés, d'un réservoir mantellique différent de celui des magmas noachiens, plus oxydé et/ou hydraté.

Une façon alternative de favoriser le dégazage des magmas hespériens pourrait impliquer l'interaction de ces magmas avec la croûte noachienne altérée et hydratée. Une telle interaction aurait pu entraîner l'hydratation et l'oxydation des magmas hespériens générés dans le manteau lors de leur traversée de la croûte noachienne. À l'arrivée des magmas à la surface, le soufre aurait ainsi été dégazé.

Si ce modèle est correct, il est intéressant de remarquer que ce serait l'altération des terrains noachiens qui aurait permis la formation globale de sulfates à l'Hespérien. En effet, le caractère hydrataté des terrains noachiens altérés aurait permis le dégazage des magmas hespériens les traversant, et donc l'enrichissement en soufre de l'atmosphère et de l'environnement de surface.

6.4 Perspectives de recherches futures

En premier lieu, les interprétations géologiques des sites étudiés sur Noctis Labyrinthus en termes d'environnements d'altération peuvent servir de grille de lecture dans l'interprétation d'autres sites, notamment des sites noachiens, à la morphologie moins bien préservée.

Ensuite, l'une des approches utilisées dans cette étude a été l'acquisition de spectres de mélanges de matériaux contenant des minéraux d'altération en proportions contrôlées. Nous avons pu démontrer la faisabilité de cette approche et en tirer une application immédiate par un essai de quantification empirique des sulfates des ILD de Valles Marineris. Cette approche s'avère prometteuse mais souffre pour l'instant de sérieuses limitations. En effet, nos mélanges, binaires, sont simplifiés, pour ne pas dire simplistes, par rapport à la complexité des matériaux naturels. Il serait par exemple intéressant de contraindre, par des mélanges réels en laboratoire, l'effet d'un différentiel de taille des grains entre les différents constituants purs mélangés sur l'évolution relative des profondeurs des bandes d'absorptions caractéristiques de ces constituants. Un autre développement serait de réaliser des mélanges de deux constituants hydratés, comme par exemple un sulfate et une argile. Une difficulté prévisible de ces travaux

sera notamment de contraindre la taille des grains des constituants mélangés. En effet, nous avons par exemple remarqué que les grains apparemment « effectifs » de la jarosite précipitée (quelques ~10 μ m) sont des agrégats de particules bien plus fines ; une conséquence de la synthèse en solution faite au laboratoire.

Il nous semble envisageable, en réalisant des spectres sur des poudres bien caractérisées, en composition et en taille de grains notamment, de parvenir à extraire les indices de réfraction complexes des constituants de ces poudres via des modèles de transfert radiatif. Ces paramètres pourraient alors être utilisés dans ces mêmes modèles pour tenter de quantitifier de façon plus rigoureuse les minéraux d'altération à la surface de Mars à partir des spectres infrarouge.

Enfin, les implications de nos bilans de masse du soufre sur Mars soulignent la pertinence d'un certain nombre de questions. Quelle masse de soufre a réellement été dégazée au cours de l'histoire du magmatisme martien ? Quelles sont les teneurs en sulfures des terrains noachiens, hespériens et amazoniens ? Les terrains du Noachien et de l'Hespérien sont-ils fondamentalement différents pétrologiquement ? Cette différence a-t-elle une origine simple comme le refroidissement progressif de la planète, ou plus complexe, comme l'interaction entre différents réservoirs mantelliques et crustaux ? Peut-on voir dans l'analyse des météorites martiennes la trace de réservoirs mantelliques différents ou d'une contamination par la croûte préexistante des magmas à l'origine des roches constituant ces météorites ? Le cas échéant, les traces de contamination montrent-elles une altération de la croûte ? Un bref survol de la littérature récente consacrée à l'étude des météorites martiennes montre l'actualité de ces problématiques dans l'étude des météorites martiennes. Plus d'interactions entre l'étude de l'altération de Mars à sa surface de manière orbitale et *in situ* d'une part, et l'étude des météorites martiennes d'autre part, nous semble également favorable à une meilleure compréhension globale des phénomènes d'altération sur Mars.

Conclusion

La planète Mars permet de reconstituer une partie de l'histoire du système solaire au-delà de ce que permettent les archives géologiques de la Terre, dont les roches non déformées les plus anciennes datent de 700 millions d'années après son accrétion. L'étude de cette période revêt une signification essentielle puisque c'est à cette époque que la vie est apparue sur Terre. L'étude de Mars permet d'appréhender les processus alors à l'œuvre sur une planète rocheuse de notre système solaire, ressemblant par de nombreux aspects à la Terre, et par là, d'ouvrir une fenêtre sur les conditions d'apparition de la vie.

Les archives géologiques martiennes les plus fructueuses en découvertes récentes sont les archives minéralogiques. De par leurs domaines spécifiques de stabilité, les minéraux d'altération aqueuse permettent de remonter aux conditions physico-chimiques de leur formation (température, pH, conditions *redox*). Ces conditions sont indicatrices des environnements martiens passés. Si la datation des terrains martiens et des périodes d'altération aqueuse reste sujette à de nombreuses incertitudes, il est clair que des environnements propices à la formation de diverses associations de minéraux d'altération ont été fréquents sur Mars à l'époque où la vie apparaissait sur Terre (il y a 4 à 3,5 milliards d'années).

La région de Noctis Labyrinthus a révélé une diversité minéralogique insoupçonnée pour des terrains aussi récents (datant de Hespérien supérieur ; moins de ~3,6 milliards d'années), couvrant les classes minéralogiques dominantes sur Mars, incluant des sulfates de fer (dont la jarosite), aluminium, calcium et magnésium ; des argiles de fer/magnésium (smectites ou vermiculites) et aluminium (kaolinite) et de la silice hydratée. Cette diversité minéralogique est fréquemment associée à des dépôts sédimentaires isolés altérés après leur dépôt et préservés de l'érosion, occasionnellement à des écoulements de surface très localisés, et, dans l'est de la région, à des dépôts de cendres pyroclastiques couvrant une vaste zone volcanique. Le contexte géologique général, l'isolement et le caractère local des zones altérées, ainsi que leur chimie particulière impliquant des variations locales rapides de conditions redox et de pH, plaident pour une altération principalement d'origine hydrothermale, avec circulation et résurgence de fluides chauffés par un gradient géothermique élevé associé à une activité magmatique régionale.

Il ressort des résultats de ce travail de thèse que des associations minéralogiques présentant des sulfates de fer et d'aluminium, de la silice hydratée et éventuellement kaolinite et matériel au spectre à « doublet » semblent caractéristiques d'environnements hydrothermaux riches en acide sulfurique liés à des circulations profondes de fluides chauds. La présence d'argiles Fe/Mg de type vermiculite ou smectite, de sulfates de calcium et de silice hydratée opaline semble préférentiellement associée à des environnements très superficiels et à plus faible température tels que résultant de l'interaction entre des dépôts pyroclastiques et une source d'eau superficielle (dépôts de neige ou glace, résurgences en périphérie de système hydrothermaux).

Notre travail a permis la réalisation d'une carte mise à jour des détections spectrales de sulfates dans région de Valles Marineris à partir des données OMEGA. L'amélioration du traitement des données et la mise en œuvre de plusieurs filtres a permis d'obtenir une carte exploitable de façon semi-quantitative. L'analyse de mélanges de poudres de matériaux purs en proportions contrôlées nous a permis d'établir des relations empiriques utilisables pour

estimer l'abondance des sulfates dans les ILD de Valles Marineris. Les abondances interprétées pour l'ensemble de ces dépôts se révèlent compatibles avec un mode de formation invoquant des fluides enrichis en soufre par des dépôts de sulfures profonds ou des gaz soufrés dégazés par l'activité magmatique globale, par exemple à la transition Noachien/ Hespérien.

Les critères d'associations minéralogiques que nous proposons pourraient être utilisés dans l'étude de la minéralogie des terrains plus anciens du Noachien qui contiennent quantité de sites où des minéraux d'altération affleurent. En dehors des régions aux profils stratigraphiques caractéristiques d'une altération pédogénétique et certains sites montrant des minéraux hydrothermaux spécifiques de haute température, d'origine probablement profonde (serpentines, chlorite, prenhite), les processus d'altération de nombreux sites noachiens restent mal contraints. Les résultats de notre étude de Noctis Labyrinthus pourront servir de grille de lecture lors de l'analyse de ces sites.

Les observations de Mars par les méthodes de télédétection ne peuvent être interprétées correctement que par une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu. En cela, il nous apparaît nécessaire de poursuivre l'étude au laboratoire des conséquences de facteur comme les proportions et les tailles de grains sur les spectres infrarouge de réflectance des mélanges intimes de plusieurs matériaux. L'étude des mélanges de plusieurs minéraux hydratés serait par exemple d'un grand intérêt pour une meilleure détermination de la nature des minéraux présents en mélanges dans certains affleurements d'une part, et pour essayer de calibrer les méthodes de quantification de ces minéraux. Les mélanges préparés pour ces études pourront être analysés avec d'autres méthodes analytiques, notamment celles embarquées sur le rover *Curiosity* qui s'apprête, à l'heure où ces lignes sont écrites, à se diriger vers les dépôts stratifiés du cratère Gale, où des minéraux d'altération ont été détectés depuis l'orbite.

Annexe 1 L'observation de Mars avant l'ère spatiale

A1.1 Pourquoi observer les planètes ?

Le ciel nocturne vu loin de toute lumière parasite est un véritable spectacle. On peut regretter en ville que la pollution lumineuse des éclairages artificiels n'épargne que les étoiles les plus plus brillantes (Figure A1-1).



Figure A1-1 – La constellation Orion vue : à gauche, dans un ciel pur (Observatoire de Haute Provence) et à droite dans un ciel urbain (Nantes). *Photographies P.Thollot.*

A elle seule, la (re)découverte du ciel nocturne invite à chercher à comprendre les phénomènes célestes. Alors que quasiment toutes les étoiles semblent fixes sur la voute céleste, cinq des plus brillantes se déplacent en permanence. Constatant leur mouvement, les anciens grecs les ont dénommées collectivement $\alpha\sigma\tau\eta\rho\pi\lambda\alpha\eta\tau\eta\varsigma$ (astêr planêtês) où « étoiles vagabondes ».

Les planètes, comme ont les nomme aujourd'hui, suivent dans le ciel, à quelques degrés près, la même course que le soleil. Au premier ordre, leurs mouvements se font ainsi dans un même plan : l'écliptique. Les noms des planètes qui nous sont restés sont ceux utilisés dans la Rome antique. Mercure, la planète la plus rapide, car la plus proche du soleil, reçut des le nom du messager des dieux. La suivante, Vénus, est connue comme l'étoile « du berger », car selon sa position sur son orbite elle se lève souvent peu avant le soleil ou se couche peu après lui aux heures où le berger déplace son troupeau. Mercure et Vénus ne passent jamais derrière la Terre par rapport au soleil, et parfois, il arrive qu'elles passent directement devant le disque du soleil : on parle alors de transit (Figure A1-2).





La plus « lente » des planètes visibles à l'œil nu est Saturne. La planète la plus brillante fut dénommée comme le père et roi des dieux, Jupiter.

La dernière de cette énumération, et peut-être la plus singulière des planètes visibles à l'œil nu, est celle qui apparaît comme une étoile rouge, à la luminosité changeante et au mouvement relativement rapide. Sans doute sa couleur, celle du sang, inspira-t-elle aux anciens son nom : Mars, celui du dieu de la guerre.

Deux autres planètes, invisibles à l'œil nu car plus éloignées du soleil, n'ont été découvertes qu'après l'invention du télescope : Uranus en 1781, par William Herschell et Neptune en 1846 par Johann Galle grâce aux calculs d'Urbain Le Verrier et de John Couch Adams.



Figure A1-3 – Tailles relatives du soleil et des 8 planètes du système solaire à l'échelle. Les planètes sont présentées dans l'ordre de distance au soleil, mais l'échelle des distances n'est pas respectée. De gauche à droite : Mercure, Vénus, la Terre, Mars, Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune. Source : http://solarsystem.nasa.gov

Selon la récente définition retenue par l'Union Astronomique Internationale (UAI) en 2006 suite à la multiplication des découvertes de petites planètes au-delà de Neptune, une « planète » est un corps : (1) en orbite autour du soleil, (2) ayant acquis une forme en équilibre hydrostatique (sphérique) et (3) ayant fait le vide d'autres corps sur son orbite. En plus des 8 planètes citées ci-dessus (Figure A1-3) et connues depuis plus d'un siècle, cinq autres corps, remplissant seulement les 2 premières conditions, sont considérés comme des « planètes naines » : Céres, orbitant entre Mars et Jupiter ; et Pluton, Hauméa, Makemake et Eris qui orbitent au-delà de Neptune.

D'autres corps orbitent par ailleurs en grand nombre autour du soleil, avec plus de 333'000 orbites de petits corps référencées par l'UAI en 2012, incluant astéroïdes, comètes et objets transneptuniens (*http://www.minorplanetcenter.net*).

A1.2 Le mouvement de Mars : du géocentrisme aux lois de Kepler.

Les orbites de Saturne, Jupiter et Mars étant plus éloignées du soleil que celle de la Terre, cette dernière les redouble donc régulièrement par l'intérieur, tous les ans pour Jupiter et Saturne, et tous les 2 ans pour Mars. Ces événements sont nommés « oppositions » car le soleil et la planète « redoublée » sont alors dans des positions opposées par rapport à la Terre. Ce sont les moments les plus propices à l'observation, notamment pour Mars, qui est alors deux à trois fois plus proche qu'en moyenne, et d'autant plus grosse et lumineuse.

Lors des oppositions, le mouvement de Mars dans le ciel (et dans une moindre mesure ceux de Jupiter et Saturne) présente une particularité frappante. Alors qu'elle parcoure au premier ordre la voute céleste d'Ouest en Est, elle semble, pendant dans les 2 mois entourant l'opposition, et alors que sa luminosité atteint son maximum, revenir rapidement en arrière dans le ciel de 10 à 20°, avant de reprendre sa course initiale. Expliquer ce mouvement rétrograde de Mars a été un des problèmes majeurs de l'astronomie antique.

Le système héliocentrique de Copernic, à orbites circulaires, expliquait ce phénomène au premier ordre, mais échouait à représenter les variations de vitesse du mouvement de Mars. A partir des observations systématiques et précises par Tycho Brahe de cette planète, dont l'orbite est la plus excentrique, Johannes Kepler réalisa que les planètes ne décrivent pas des cercles autour du soleil, mais des ellipses, dont le soleil occupe l'un des foyers.

Conséquence de l'eccentricité de l'orbite de la planète Mars (et dans une moindre mesure de celle de la Terre), les oppositions ne sont pas toutes équivalentes : si l'opposition a lieu alors que Mars est à son aphélie, la distance séparant la Terre de Mars peut atteindre 100 millions de km, alors que si l'opposition a lieu lorsque Mars est à son périhélie, cette distance est réduite à entre 55 et 60 millions de km. Ces « grandes oppositions » se produisent tous les 15 à 17 ans, et sont des opportunités exceptionnelles à la fois d'observation télescopiques et, depuis les années 1960, de lancements d'engins spatiaux vers Mars avec un meilleur rapport masse/coût.

Si le mouvement de Mars dans le ciel a constitué un problème astronomique depuis l'antiquité, et a permis l'évolution de nos représentations de l'Univers, l'observation de cette planète en tant que telle n'a pu commencer qu'après l'invention de la lunette astronomique, puis du télescope.

A1.3 Premières observations télescopiques de la surface de Mars

A1.3.1 Les pionniers

Les premières observations de Mars à la lunette faites par Galilée n'ont pas été très fructueuses du fait de la relative mauvaise qualité de ses lentilles et du faible grossissement atteint. Les premières observations de qualité reviennent à Christiaan Huygens qui, le premier, notamment lors de ces observations de 1659 et 1672, dessina une tâche sombre à la surface de la planète que l'on peut aujourd'hui reconnaître comme une région précise : Syrtis Major (Figure A1-4). Remarquant que d'une nuit sur l'autre cette tâche est visible au même moment, il en conclut que la durée du jour martien doit approcher 24 heures. Il repère également une tâche blanche au pôle sud, identifiable actuellement comme la calotte polaire.



Figure A1-4 – Premiers dessins de Mars par Huygens en 1659 (à gauche) et 1672 (à droite). Source : http://www.nirgal.net

Gian Dominico Cassini calcule en 1666 une durée de 24h40' pour le jour martien, proche de la valeur exacte déterminée au XIXème siècle (24h37'23'').

Avec William Herschell, qui n'utilisa plus de lunette mais des télescopes à miroirs, la qualité des observations fit un bon en avant. Observant régulièrement Mars entre 1777 et 1783 (Herschel, 1784), il put ainsi déterminer la position exacte de son pôle sud en observant la rotation de la « tâche polaire brillante », légèrement décalée par rapport au pôle géographique, et calculer l'obliquité de la planète à 28° environ, très proche de la véritable valeur : 25,19°. Déduisant de cette obliquité l'existence sur Mars de saisons similaires à celles de la Terre (d'obliquité comparable, à 23,4°), il en conclut que les tâches polaires brillantes d'étendue variable selon les saisons devaient être constituées de glace d'eau qui fondait en été et se redéposait en hiver, une remarquable intuition, bien qu'incorrecte dans les détails. Remarquant enfin, outre des tâches permanentes à la surface de la planète, des modifications de ceintures claires et sombres, il en conclut à la présence probable d'une atmosphère occasionnellement nuageuse.

A1.3.2 Premières cartes de Mars : les variations d'albedo

La géographie martienne connut son âge d'or au XIXème siècle, avec le retour en force de la lunette astronomique grâce au progrès des lentilles achromatiques.



Figure A1-5 – Carte de Beer et Madler (1840) en deux projections polaires. Sud à gauche ; nord à droite. *Source : http://planetologia.elte.hu/ipcd*

Wilhelm Beer et Johann Heinrich Mädler furent les premiers à poser clairement que les marques visibles à la surface de Mars étaient fixes. Ils définirent un méridien d'origine sur Mars, conservé depuis, en repérant une tâche sombre qui sera plus tard nommée Sinus Meridiani. A partir d'observations réalisées entre 1828 et 1840, Mädler dessina la première

carte des variations relatives d'albédo de Mars, distinguant à la surface de la planète des zones sombres et des zones claires (Figure A1-5).

L'albédo est un nombre sans unité représentant le ratio de la lumière réfléchie sur la lumière reçue par un objet. Plus un objet a un albédo élevé et plus il apparaît brillant (la neige a un albédo très élevé, proche de 1), alors que plus un objet a un albédo faible et plus il apparaît sombre (le noir de charbon a un albédo très faible, proche de 0). Mars n'émettant pas de lumière visible mais réfléchissant celle du soleil, l'observation de surfaces plus ou moins claires sur la planète traduit l'albédo de ces surfaces.

Si l'hémisphère Nord martien de Mädler déconcerte, ci ce n'est pour la zone d'Acidalia vers 0° de longitude, on retrouve sur l'hémisphère Sud des motifs sombres reconnus plus tard par la plupart des astronomes : en partant du méridien 0 et en allant vers l'est on peut ainsi reconnaître : Sinus Meridiani (0°), Syrtis Major et Mare Tyrrhenum (de 60° à 90°), Mare Cimmerium et Sirenum (de 120° à 210°), Solis Lacus (270°) et Mare Erythraeum (de 300° à 360°).

A1.4 La cartographie de Mars : entre romantisme, fantasmes et science

Giovanni Schiaparelli va laisser l'empreinte la plus indélébile sur la géographie martienne. Suite à des observations assidues de 1877 à 1888, il produit des cartes accumulant les détails et introduit une nomenclature géographique qui est depuis passée à la postérité (Figure A1-6).



Figure A1-6 – Carte de Mars par Schiaparelli (1888). Le Sud est en haut, le méridien 90° Ouest est au centre. Source : http://planetologia.elte.hu/ipcd

Comme la plupart de ces contemporains, et par analogie avec la Terre, Schiaparelli nomma les zones sombres et bleutées de Mars comme des étendues d'eau, et les zones claires et ocres comme des terres. Utilisant le latin, et féru de mythologie gréco-latine et biblique, il construit une nomenclature comprenant des terres (terra), des mers (mare), des lacs (lacus) et marais (palus), nommés selon des lieux de la mythologie (ex. Elysium) et des éléments de la géographie méditerranéenne antique. Voyant dans sa lunette une image inversée par le jeu des lentilles, on retrouve en haut de ses cartes, donc au sud de Mars, des territoires antiques du nord de la méditerrannée (comme Hellas – la Grèce), et au nord de Mars des mers et territoires du sud de la méditerrannée (Lybia, Syrtis Major – le golfe de Syrte, Arabia, etc.). Bien que complexe, la nomenclature de Schiaparelli, un brin poétique et familière, sera adoptée par ses contemporains et les astronomes ultérieurs. De nombreux noms choisis par Schiaparelli ont ensuite été repris à l'ère de l'exploration spatiale et sont utilisés dans ce manuscrit.

A1.4.1 L'« affaire » des canaux martiens – syndrome de « surinterprétation »

Cet aperçu de l'observation astronomique de Mars ne saurait être complet sans revenir sur la célèbre controverse des « canaux » de Mars. Celle-ci commence après la publication des cartes de Schiaparelli. S'il n'est pas le premier à y dessiner des lignes reliant certaines zones sombres entre elles, sa carte est la première à en montrer autant. Ne semblant pas douter de leur caractère naturel, il utilise le terme italien pour parler de chenaux : « canali », qui sera notamment traduit par « canals » en anglais, le même terme utilisé pour les canaux artificiels, des ouvrages dans l'air du temps.

A la même époque que Schiaparelli, en 1877, Nathaniel Green réalise une carte de Mars à l'aspect étonnamment moderne, sans chenaux d'aucune sorte (Figure A1-7). Il s'opposera fermement à Schiaparelli, soutenant que ce dernier doit dessiner des choses qu'il ne voit pas. On notera que Green était un dessinateur portraitiste averti, peut-être mieux rompu à l'exercice délicat du dessin d'observation que Schiaparelli, et plus à même de s'astreindre à ne pas surinterpréter ce que son œil lui permettait de voir.



Figure A1-7 – Carte de Mars par Nathaniel Green (1877), clairement la plus « photoréaliste » parmi celles dessinées dans la seconde moitié du XIX^e siècle. À comparer notamment avec celle de Schiaparelli (Figure A1-6), ou la photo-mosaïque Hubble (Figure A1-9). Le Sud est en haut, le méridien 0° se trouve aux extrémités gauche et droite (30° répétés de chaque côté).

En effet, il est probable que Schiaparelli a été trompé par une illusion d'optique et de perception qui fait que l'on a naturellement tendance a relier par des lignes un ensemble de motifs alignés. Une fois son opinion faite sur la réalité de ses « canali » à la surface de Mars, il ne pouvait faire autrement que de les voir. Après la publication des cartes de Schiaparelli, les astronomes qui s'en munirent lors de leurs observations, cherchèrent naturellement ces « canali », et sachant ce qu'ils « devaient » voir, les trouvèrent…

En 1894, Percival Lowell fait bâtir un observatoire en Arizona, dédié à l'étude des canaux de Mars. Jusqu'à sa mort en 1916 il étudiera ces canaux... qui n'existaient pas. Sa théorie, rapidement diffusée dans l'opinion publique par ses livres et conférences : Mars est une

planète en désertification où une civilisation de « martiens » intelligents a construit un réseau de canaux artificiels permettant l'irrigation en dirigeant l'eau de fonte des calottes polaires.

L'absence de réflexion spéculaire du soleil sur les supposées mers martiennes, et l'absence de polarisation de la lumière réfléchie sur ces « mers », contrairement au phénomène attendu pour une étendue d'eau liquide, permet, vers 1892, de rejeter l'hypothèse de véritables mers à la surface de Mars. Qu'à cela ne tienne, pour Lowell, les zones et les lignes sombres repérées par les astronomes doivent en fait être de la végétation qui pousse plus ou moins saisonnièrement sur les zones irriguées. Quoique fantaisiste, la théorie de Lowell fait fureur, formant notamment le point de départ de *La Guerre des Mondes* de H.G. Wells, paru en 1898, et flattant l'imagination des astronomes vulgarisateurs, tel le français Camille Flammarion, fervent défenseur de l'idée de vie extraterrestre, et qui présentait dès 1880 une planète Mars couverte de végétation.

Avec les observations d'Eugene Antoniadi à la Grande Lunette de 83 cm de l'observatoire de Meudon à partir de 1909, la question des canaux martiens fut réglée pour la majorité des astronomes : Antoniadi n'observa aucun des canaux de Schiaparelli ou Lowell, mais une multitude de tâches plus ou moins alignées (Figure A1-8), tout en reconnaissant l'extrême difficulté de les représenter correctement en les dessinant à la main.



Figure A1-8 – Carte de Mars par Antoniadi (1909), l'une des meilleures obtenues avant l'exploration spatiale. À comparer également avec la photo-mosaïque Hubble (Figure A1-9). Le Sud est en haut, le méridien 0° est au centre.

Les canaux tombant en désuétude, les théories sur les mers et la végétation martienne, notamment, ne furent pourtant pas définitivement rejetées avant le début de l'exploration spatiale.

A1.4.2 Dernières avancées au télescope – satellites, atmosphère et poussière globale

Une découverte d'importance est faite par Asaph Hall lors de l'opposition de 1877 : celle des 2 satellites de Mars, nommés par son découvreur Phobos et Deimos (la Peur et la Terreur, les

fils d'Ares dans la mythologie). L'observation du mouvement ces satellites permit d'estimer rapidement et précisément la masse de Mars à environ 0,106 fois celle de la Terre (*Astronomie Populaire*, Camille Flammarion).

Au cours du XXème siècle, une autre particularité de la planète commença à être reconnue : ses tempêtes de poussière, parfois englobant la quasi totalité de Mars, comme observé en 1924 et 1956. Les effets visibles du vent martien stimulèrent les théories sur l'apparence de la planète. Dean B. McLaughlin avanca que l'existence d'une forte activité volcanique produisant quantité de cendres volcaniques sombres, ensuite redistribuées par les vents, permettait d'expliquer les formes en éventails de certaines régions sombres. Gerard P. Kuiper supposa lui que les changements saisonniers à la surface de Mars pouvaient être dus à des transports de poussière claire recouvrant occasionnellement les régions sombres, une explication qui reste valide de nos jours. Parmi les dernières contributions des observations télescopiques avant l'avènement des sondes spatiales, il y a notamment les tentatives de détermination de la pression atmosphérique, comme celles de Lowell (87 mbar, en 1908) et Gérard de Vaucouleurs (85 mbar, en 1954), qui, bien que trop élevées d'un facteur 10, montraient une atmosphère bien moins dense que celle de la Terre. En 1963 et 1964, enfin, la vapeur d'eau put être identifiée et quantifiée dans l'atmosphère martienne, et la pression atmosphérique revue à la baisse, révélant une atmosphère très sèche (~10 microns précipitables) et très ténue (moins de 25 mbar) (Dollfus, 1963 ; Spinrad et al., 1963 ; Kaplan et al., 1964).

Depuis la première mission spatiale vers Mars en 1964, et malgré l'observation rapprochée et in-situ de la planète grâce aux sondes spatiales orbitales, atterrisseurs et rovers, l'observation télescopique de Mars a continué à apporter des résultats pertinents, notamment lors des grandes oppositions. Celle de 1988 a par exemple permis des études spectroscopiques visible et proche infrarouge de la variabilité des compositions mafiques (Pinet et Chevrel, 1990), ainsi que des propriétés photométriques de la surface (De Grenier et Pinet, 1995). Enfin, c'est lors de la dernière grande opposition, en 2003, qu'une observation importante, bien que controversée, a été obtenue : la détection possible de méthane dans l'atmosphère martienne (Mumma et al., 2009).



Figure A1-9 – Projection cartographique d'une mosaïque d'images du télescope spatial Hubble acquises lors de l'opposition de 2007, représentative de la meilleure qualité accessible à l'œil à travers un télescope (*image STScI-PRC2007-45c ; NASA, ESA, J. Bell (Cornell), M. Wolff (SSI)*). La mosaïque a été retournée pour être comparable aux cartes historiques : le Sud est donc en haut, le méridien 0° est au centre.

D'un monde inconnu au XVIème siècle, Mars était devenue au tournant des XIXème et XXème siècles l'objet de tous les fantasmes de vie extraterrestre. Encore fermement ancrée dans l'opinion publique à l'aube de l'ère spatiale, l'idée d'une planète habitée, voire même seulement habitable, avait néanmoins pris du plomb dans l'aile dans la communauté scientifique.

Annexe 2 Aperçu du problème de la diffusion atmosphérique

A2.1 Formalisme des phénomènes de diffusion

Chaque photon qui atteint un spectromètre en orbite martienne est ainsi susceptible d'avoir interagit une ou plusieurs fois avec des aérosols, et d'avoir suivi un chemin plus complexe que le chemin direct soleil – surface observée – instrument, comme illustré Figure A2-1.



Figure A2-1 – Illustration des phénomènes de diffusion atmosphérique dans une atmosphère chargée en poussières. Le rayonnement direct incident à la surface observée peut être diffusé et ainsi éteint (1) ; la surface reçoit un éclairement diffus diffusé par les poussières provenant d'autres directions que le soleil (2) ; le rayon émergent peut être éteint en partie par diffusion (3) ; l'atmosphère diffuse une partie du rayonnement solaire incident en direction de l'observateur (4) ; toutes ces diffusions peuvent être multiples, comme en (5).

La présence d'aérosols dans l'atmosphère entraîne absorption et diffusion. Ces phénomènes ont été formalisés en détail notamment par Chandrasekhar (1960) et Hapke (1981). Je résume ici l'essentiel de leur formalisme.

Considérons la variation d'intensité lumineuse **I** à travers une couche d'atmosphère d'épaisseur **dz** le long d'un chemin optique de longueur **ds** faisant un angle d'incidence *i* avec la verticale (i.e. ds = dz / cos(i)). On a alors :

$dI = \text{-} \alpha \ I \ ds$

où α est le coefficient d'extinction (en m⁻¹). L'opacité τ est alors définie par l'expression :

$$d\tau = \alpha ds$$

qui peut être intégrée un chemin optique donné de longueur L :

$$\tau = \int_{L} \alpha ds$$

 τ reflète l'extinction due à la fois à l'absorption et à la diffusion. On a alors le long d'un chemin optique une variation d'intensité **dI** qui peut s'exprimer par :

$dI = - \ I \ d\tau$

L'intégration selon τ donne l'intensité lumineuse $I(\tau)$ à la sortie d'une couche d'atmosphère d'opacité τ en fonction de l'intensité entrante I_0 :

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 \ \boldsymbol{e}^{-\tau}$$

Pour $\tau=1$, l'intensité lumineuse est réduite d'un facteur *e*. Cette réduction d'intensité du rayon incident ne renseigne pas sur le devenir des photons « éteints », qui peuvent être absorbés ou diffusés dans d'autres directions.

Le rapport entre énergie diffusée et énergie incidente est l'albédo de diffusion simple ou « *ssa* » (pour single scattering albedo), noté w par Hapke (1981). Le *ssa* des aérosols martiens est proche de 1, avec des valeurs déterminées par les études photométriques des données Viking et TES de 0,92 à 0,97 (Clancy et Lee (1991), Ockert-Bell et al. (1997) et Clancy et al. (2003)). L'absorption, qui a tendance à diminuer la luminance mesurée à travers une atmosphère martienne chargée en poussières, a donc un rôle mineur comparé à la diffusion, qui diminue la luminance le long du trajet direct des photons tel qu'il serait sans atmosphère, et l'augmente artificiellement par diffusion de photons provenant d'autres directions vers la surface observée, et en direction de l'instrument.

La répartition directionnelle de l'énergie diffusée par les aérosols est définie par la fonction de phase, selon ϕ , où $\phi=0^{\circ}$ dans la direction du rayonnement incident (diffusion vers l'avant) et $\phi=180^{\circ}$ dans la direction de rétrodiffusion. La fonction de phase de la diffusion par les aérosols, de type diffusion de Mie, n'a pas une expression simple, mais peut être approchée par plusieurs fonctions ayant une expression littérale. La fonction de Henyey et Greenstein (1941), que l'on notera HG(g, ϕ), en est une bonne approximation. Elle est caractérisée par un unique paramètre d'asymétrie g et s'exprime :

HG(g,
$$\phi$$
) = (1 - g²) / (1 + g² - 2g cos(ϕ)]^{3/2}

On peut prendre g=0,63 pour la poussière martienne dans le proche infrarouge (Ockert-Bell et al., 1997). La fonction de phase des poussières atmosphériques prend alors l'allure de la courbe représentée Figure A2-2 :





A2.2 Modélisation numérique de la diffusion atmosphérique

Pour mieux illustrer la façon dont les aérosols perturbent la réflectance mesurée, nous avons créé un code de transfert radiatif selon une méthode de Monte-Carlo à la manière de Vincendon et al. (2007). On considère un nombre élevé de photons (typiquement 10^5 , pour un temps de calcul rapide) provenant d'une source dans une direction donnée (azimut 0° et incidence donnée) qui vont interagir avec une atmosphère d'opacité τ et d'albédo de diffusion simple *w* donnés. S'il y a diffusion, la nouvelle direction des photons est donnée par la fonction de phase décrite ci-dessus. Des diffusions successives sont possibles. L'interaction avec le sol se fait pour un albédo donné selon une diffusion lambertienne. Les photons émergents peuvent à nouveau interagir avec l'atmosphère, être rediffusés vers le sol, etc. Lorsque tous les photons ont émergé ou ont été absorbés, leur quantité est comparée avec celle attendue pour une surface lambertienne en l'absence d'atmosphère, et la réflectance de lambert calculée, en fonction de l'émergence et de l'azimut d'abord, puis de l'angle de phase.



Figure A2-3 – Réflectance mesurée pour une surface d'albédo 0,5 à travers une atmosphère chargée en poussières avec une opacité τ =0 (en haut), τ =0,2 (au centre) ou τ =1,0 (en bas). A gauche : Réflectance de lambert mesurée (en échelle de couleurs) en fonction de l'angle d'émergence (µ=cos(θ), selon les ordonnées) et de l'azimut (ϕ , selon les abscisses). L'angle de phase Φ correspondant (en °) est indiqué par des contours ; à droite : Réflectance de lambert mesurée en fonction de l'angle de phase Φ .

Prenons par exemple une configuration géométrique où le soleil éclaire avec un angle d'incidence de 60° une surface d'albédo 0,5 à travers une atmosphère plus ou moins chargée en poussières (voir figure). On constate alors que, si pour une atmosphère claire (τ =0) la réflectance mesurée est correcte quelle que soit la géométrie d'observation, elle dépend de l'angle d'émergence et de l'azimut de l'observateur dès que l'opacité est non-nulle. Pour une émergence typique de θ =40° (cos(θ) ~ 0,75), la phase Φ peut varier de 30° à 90° selon l'azimut d'observation. Si l'opacité atmosphérique vaut 1, la réflectance mesurée pourra alors varier entre ~0,35 et ~0,55 ! Pour un albédo de surface de 0,3 on obtient pour les mêmes variations de phase une variation de réflectance 5 à 10% également. Même dans le cas d'une atmosphère claire (opacité de 0,2 par exemple), la réflectance mesurée pourra s'écarter de quelques pourcents de la réflectance réelle.

Ces variations sont susceptibles d'interférer avec les tentatives de quantification des constituants d'un matériau dont on ne dispose que du spectre de réflectance acquis pour un angle de phase faible ou élevé. Néanmoins, pour des conditions d'observation sélectionnées sur des régions mafiques martiennes, il semble que les abondances de minéraux primaires calculées par un modèle de mélange non-linéaire (Poulet et al., 2009) restent fiables à quelques pourcents près malgré la présence d'aérosols modifiant les spectres.
Bibliographie

Abramov, O., and D. A. Kring (2005), Impact-induced hydrothermal activity on early Mars, J. Geophys. Res., 110(E12), E12S09.

Adams, J. B., et al. (2009), Salt tectonics and collapse of Hebes Chasma, Valles Marineris, Mars, Geology, 37(8), 691-694.

Agee, C. B., et al. (2013), Unique Meteorite from Early Amazonian Mars: Water-Rich Basaltic Breccia Northwest Africa 7034, Science, 339(6121), 780-785.

Allen, C. C., et al. (1982), Subglacial Volcanism in North-Central British Columbia and Iceland, The Journal of Geology, 90(6), 699-715.

Altheide, T. S., et al. (2010), Mineralogical characterization of acid weathered phyllosilicates with implications for secondary martian deposits, Geochim. Cosmochim. Acta, 74(21), 6232-6248.

Anderson jr, J. H., and K. A. Wickersheim (1964), Near infrared characterization of water and hydroxyl groups on silica surfaces, Surf. Sci., 2, 252-260.

Andrews-Hanna, J. C., et al. (2007), Meridiani Planum and the global hydrology of Mars, Nature, 446(7132), 163-166.

Andrews-Hanna, J. C., et al. (2008), The Borealis basin and the origin of the martian crustal dichotomy, Nature, 453(7199), 1212-U1227.

Andrews-Hanna, J. C., et al. (2010), Early Mars hydrology: Meridiani playa deposits and the sedimentary record of Arabia Terra, J. Geophys. Res., 115(E6), E06002.

Andrews-Hanna, J. C. (2012), The formation of Valles Marineris: 1. Tectonic architecture and the relative roles of extension and subsidence, J. Geophys. Res., 117(E3), E03006.

Andrews-Hanna, J. C. (2012), The formation of Valles Marineris: 2. Stress focusing along the buried dichotomy boundary, J. Geophys. Res., 117(E4), E04009.

Andrews-Hanna, J. C. (2012), The formation of Valles Marineris: 3. Trough formation through superisostasy, stress, sedimentation, and subsidence, J. Geophys. Res., 117(E6), E06002.

Ansan, V., et al. (2008), Topography of valley networks on Mars from Mars Express High Resolution Stereo Camera digital elevation models, J. Geophys. Res., 113(E7), E07006.

Ansan, V., et al. (2011), Stratigraphy, mineralogy, and origin of layered deposits inside Terby crater, Mars, Icarus, 211(1), 273-304.

Arvidson, R. E., et al. (2005), Spectral Reflectance and Morphologic Correlations in Eastern Terra Meridiani, Mars, Science, 307(5715), 1591-1594.

Arvidson, R. E., et al. (2006), Nature and origin of the hematite-bearing plains of Terra Meridiani based on analyses of orbital and Mars Exploration rover data sets, J. Geophys. Res., 111(E12).

Arvidson, R. E., et al. (2006), Overview of the Spirit Mars Exploration Rover Mission to Gusev Crater: Landing site to Backstay Rock in the Columbia Hills, J. Geophys. Res., 111(E2), E02S01.

Baker, V. R., et al. (1992), Channels and valley networks, in Mars, edited by H. H. Kieffer, B. M. Jakosky, C. W. Snyder, and M. S. Mathews, eds, pp. 493-522, University of Arizona Press, Tucson, AZ.

Bandfield, J. L., et al. (2000), A global view of Martian surface compositions from MGS-TES, Science, 287(5458), 1626-1630.

Bandfield, J. L. (2006), Extended surface exposures of granitoid compositions in Syrtis Major, Mars, Geophys. Res. Lett., 33(6), L06203.

Banerdt, W. B., and M. P. Golombek (2000), Tectonics of the Tharsis region of Mars: insights from MGS topography and gravity, abs. 2038, paper presented at 31st Lunar and Planetary Science Conference, Lunar and Planetary Institute, Houston, TX.

Baptista, A. R., et al. (2008), A swarm of small shield volcanoes on Syria Planum, Mars, J. Geophys. Res., 113(E9), E09010.

Baratoux, D., et al. (2011), Thermal history of Mars inferred from orbital geochemistry of volcanic provinces, Nature, 472(7343), 338-341.

Barnhart, C. J., et al. (2010), Martian post-impact hydrothermal systems incorporating freezing, Icarus, 208(1), 101-117.

Baron, D., and C. D. Palmer (1996), Solubility of jarosite at 4-35 °C, Geochim. Cosmochim. Acta, 60(2), 185-195.

Bibring, J. P., et al. (1989), Results from the Ism Experiment, Nature, 341(6243), 591-593.

Bibring, J.-P., et al. (2004), OMEGA: Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité, in Mars Express - The Scientific Payload, European Space Agency Special Publication, SP-1240, edited, pp. 37-49, ESA.

Bibring, J. P., et al. (2005), Mars surface diversity as revealed by the OMEGA/Mars Express observations, Science, 307(5715), 1576-1581.

Bibring, J. P., et al. (2006), Global mineralogical and aqueous mars history derived from OMEGA/Mars express data, Science, 312(5772), 400-404.

Bibring, J. P., et al. (2007), Coupled ferric oxides and sulfates on the Martian surface, Science, 317(5842), 1206-1210.

Bishop, J. L., et al. (2008), Phyllosilicate Diversity and Past Aqueous Activity Revealed at Mawrth Vallis, Mars, Science, 321(5890), 830-833.

Bishop, J. L., et al. (2008), Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas, Clay Miner., 43(1), 35-54.

Bishop, J. L., et al. (2009), Spectral Properties of Copiapites with Variable Cation Compositions and Implications for Characterization of Copiapite on Mars, #2073, paper presented at 40th Lunar and Planetary Science Conference.

Bishop, J. L., et al. (2009), Mineralogy of Juventae Chasma: Sulfates in the light-toned mounds, mafic minerals in the bedrock, and hydrated silica and hydroxylated ferric sulfate on the plateau, J. Geophys. Res., 114.

Bogard, D. D., and P. Johnson (1983), Martian Gases in an Antarctic Meteorite?, Science, 221(4611), 651-654.

Bouley, S., et al. (2009), Fluvial morphology of Naktong Vallis, Mars: A late activity with multiple processes, Planet. Space Sci., 57(8-9), 982-999.

Bouley, S., et al. (2010), Characterization of fluvial activity in Parana Valles using different agedating techniques, Icarus, 207(2), 686-698. Bouvier, A., et al. (2009), Martian meteorite chronology and the evolution of the interior of Mars, Earth Planet. Sc. Lett., 280(1-4), 285-295.

Boynton, W. V., 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., et al. (2007), Concentration of H, Si, Cl, K, Fe, and Th in the low- and mid-latitude regions of Mars, J. Geophys. Res., 112(E12), E12S99.

Boynton, W. V., et al. (2009), Evidence for Calcium Carbonate at the Mars Phoenix Landing Site, Science, 325(5936), 61-64.

Brakenridge, G. R., et al. (1985), Ancient hot springs on Mars: Origins and paleoenvironmental significance of small Martian valleys, Geology, 13(12), 859-862.

Brown, J. B. (1971), Jarosite-geoethite stabilities at 25 °C, 1 ATM, Miner. Deposita, 6(3), 245-252.

Browning, L., et al. (2003), Minimum Times to Form Clay in Martian Surface and Near-Surface Environments, abs. 1708, paper presented at 34th Lunar and Planetary Science Conference, Lunar and Planetary Institute.

Buczkowski, D. L., et al. (2010), Investigation of an Argyre basin ring structure using Mars Reconnaissance Orbiter/Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars, J. Geophys. Res., 115(E12), E12011.

Burns, R. G. (1987), Ferric Sulfates on Mars, J. Geophys. Res., 92(B4), E570-E574.

Burns, R. G. (1993), Rates and mechanisms of chemical weathering of ferromagnesian silicate minerals on Mars, Geochim. Cosmochim. Acta, 57(19), 4555-4574.

Byrne, S., and A. P. Ingersoll (2003), A sublimation model for martian south polar ice features, Science, 299(5609), 1051-1053.

Byrne, S., et al. (2009), Distribution of Mid-Latitude Ground Ice on Mars from New Impact Craters, Science, 325(5948), 1674-1676.

Cariati, F., et al. (1981), Water molecules and hydroxyl groups in montmorillonites as studied by near infrared spectroscopy, Clay. Clay Miner., 29(2), 157-159.

Carr, M. H. (1979), Formation of Martian Flood Features by Release of Water From Confined Aquifers, J. Geophys. Res., 84(B6), 2995-3007.

Carr, M. H., and J. W. Head III (2010), Geologic history of Mars, Earth Planet. Sc. Lett., 294(3-4), 185-203.

Carter, L. M., et al. (2009), Shallow radar (SHARAD) sounding observations of the Medusae Fossae Formation, Mars, Icarus, 199(2), 295-302.

Carter, J., et al. (2010), Detection of Hydrated Silicates in Crustal Outcrops in the Northern Plains of Mars, Science, 328(5986), 1682-1686.

Chapman, M. G. (1994), Evidence, Age, and Thickness of a Frozen Paleolake in Utopia Planitia, Mars, Icarus, 109(2), 393-406.

Chapman, M. G., and K. L. Tanaka (2001), Interior trough deposits on Mars: Subice volcanoes?, J. Geophys. Res., 106(E5), 10087-10100.

Chevrier, V., et al. (2004), Weathering of iron-rich phases in simulated Martian atmospheres, Geology, 32(12), 1033-1036.

Chevrier, V., and P. E. Mathe (2007), Mineralogy and evolution of the surface of Mars: A review, Planet. Space Sci., 55(3), 289-314.

Chevrier, V. F., et al. (2009), Stability of perchlorate hydrates and their liquid solutions at the Phoenix landing site, Mars, Geophys. Res. Lett., 36(10), 1-6.

Christensen, P. R., et al. (2000), Detection of crystalline hematite mineralization on Mars by the Thermal Emission Spectrometer: Evidence for near-surface water, J. Geophys. Res., 105(E4), 9623-9642.

Christensen, P. R., et al. (2001), Global mapping of Martian hematite mineral deposits: Remnants of water-driven processes on early Mars, Journal of Geophysical Research: Planets, 106(E10), 23873-23885.

Christensen, P. R., et al. (2003), Morphology and composition of the surface of Mars: Mars Odyssey THEMIS results, Science, 300(5628), 2056-2061.

Christensen, P. R., et al. (2004), Mineralogy at Meridiani Planum from the Mini-TES Experiment on the Opportunity Rover, Science, 306(5702), 1733-1739.

Clancy, R. T., and S. W. Lee (1991), A New Look at Dust and Clouds in the Mars Atmosphere - Analysis of Emission-Phase-Function Sequences from Global Viking Irtm Observations, Icarus, 93(1), 135-158.

Clancy, R. T., et al. (2000), An intercomparison of ground-based millimeter, MGS TES, and Viking atmospheric temperature measurements: Seasonal and interannual variability of temperatures and dust loading in the global Mars atmosphere, J. Geophys. Res., 105(E4), 9553-9571.

Clancy, R. T., et al. (2003), Mars aerosol studies with the MGS TES emission phase function observations: Optical depths, particle sizes, and ice cloud types versus latitude and solar longitude, J. Geophys. Res., 108(E9), -.

Clark, R. N. (1981), Water frost and ice: The near-infrared spectral reflectance 0.65–2.5 µm, Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 86(B4), 3087-3096.

Clark, R. N., et al. (1990), High Spectral Resolution Reflectance Spectroscopy of Minerals, J. Geophys. Res., 95(B8), 12653-12680.

Clark, R. N., et al. (2007), USGS digital spectral library splib06a: U.S. Geological Survey, Digital Data Series 231, http://speclab.cr.usgs.gov/spectral.lib06, edited.

Clifford, S. M. (1993), A Model for the Hydrologic and Climatic Behavior of Water on Mars, J. Geophys. Res., 98(E6), 10973-11016.

Cloutis, E. A., et al. (2006), Detection and discrimination of sulfate minerals using reflectance spectroscopy, Icarus, 184(1), 121-157.

Combe, J. P., et al. (2008), Analysis of OMEGA/Mars Express data hyperspectral data using a Multiple-Endmember Linear Spectral Unmixing Model (MELSUM): Methodology and first results, Planet. Space Sci., 56(7), 951-975.

Costard, F., et al. (2002), Formation of recent Martian debris flows by melting of near-surface ground ice at high obliquity, Science, 295(5552), 110-113.

Craddock, R. A., and T. A. Maxwell (1990), Resurfacing of the Martian Highlands in the Amenthes and Tyrrhena Region, J. Geophys. Res., 95(B9), 14265-14278.

Craddock, R. A., and T. A. Maxwell (1993), Geomorphic Evolution of the Martian Highlands Through Ancient Fluvial Processes, J. Geophys. Res., 98(E2), 3453-3468.

Craddock, R. A., and A. D. Howard (2002), The case for rainfall on a warm, wet early Mars, J. Geophys. Res., 107(E11), 5111.

Crown, D. A., and R. Greeley (1993), Volcanic Geology of Hadriaca Patera and the Eastern Hellas Region of Mars, J. Geophys. Res., 98(E2), 3431-3451.

Crumpler, L. S., and J. C. Aubele (1978), Structural evolution of Arsia Mons, Pavonis Mons, and Ascreus Mons: Tharsis region of Mars, Icarus, 34(3), 496-511.

Cuadros, J., et al. (1999), Experimental alteration of volcanic tuff; smectite formation and effect on 18 O isotope composition, Clay. Clay Miner., 47(6), 769-776.

De Grenier, M., and P. C. Pinet (1995), Near-opposition Martian limb-darkening: quantification and implication for visible-near-infrared bidirectional reflectance studies, *Icarus*, *115*(2), 354-368.

Decarreau, A., et al. (2008), Hydrothermal Synthesis, between 75 and 150°C, of High-Charge, Ferric Nontronites, Clay. Clay Miner., 56(3), 322-337.

Dehouck, E., et al. (2010), Ismenius Cavus, Mars: A deep paleolake with phyllosilicate deposits, Planet. Space Sci., 58(6), 941-946.

Dehouck, E., et al. (2011), Role of Sulfide-Weathering in the Formation of Sulfates or Carbonates on Mars, paper presented at 42nd Lunar and Planetary Science Conference, Lunar and Planetary Institute.

Dehouck, E., et al. (2012), Evaluating the role of sulfide-weathering in the formation of sulfates or carbonates on Mars, Geochim. Cosmochim. Acta, 90(0), 47-63.

Desborough, G. A., et al. (2010), Mineralogical and chemical characteristics of some natural jarosites, Geochim. Cosmochim. Acta, 74(3), 1041-1056.

Dill, H. G. (2001), The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review, Earth-Science Reviews, 53(1-2), 35-93.

Driscoll, R. L., et al. (2005), Methods for synthesis of some jarosites [electronic resource] / by Rhonda L. Driscoll and Reinhard W. Leinz, U.S. Dept. of the Interior, U.S. Geological Survey, Reston, Va. :.

Drouet, C., and A. Navrotsky (2003), Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H3O jarosites, Geochim. Cosmochim. Acta, 67(11), 2063-2076.

Dyar, M. D., et al. (2005), MIL03346, the most oxidized Martian meteorite: A first look at spectroscopy, petrography, and mineral chemistry, J. Geophys. Res., 110(E9), E09005.

Eberl, D. D., et al. (1984), Clay Mineral Formation and Transformation in Rocks and Soils [and Discussion], Philos. Tr. R. Soc. S-A, 311(1517), 241-257.

Ece, O. I., et al. (2008), Acid-sulphate hydrothermal alteration of andesitic tuffs and genesis of halloysite and alunite deposits in the Biga Peninsula, Turkey, Clay Miner., 43(2), 281-315.

Eggleton, R. A., et al. (1987), Weathering of basalt; changes in rock chemistry and mineralogy, Clay. Clay Miner., 35(3), 161-169.

Ehlmann, B. L., et al. (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.

Ehlmann, B. L., et al. (2010), Geologic setting of serpentine deposits on Mars, Geophys. Res. Lett., 37(6), L06201.

Ehlmann, B. L., et al. (2011), Subsurface water and clay mineral formation during the early history of Mars, Nature, 479(7371), 53-60.

Fagents, S. A., et al. (2001), Dynamics of the Ljotipollur Phreatomagmatic Eruption, S. Central Iceland, AGU Fall Meeting Abstracts, A1044.

Fagents, S. A., et al. (2002), Rootless cones on Mars: a consequence of lava-ground ice interaction, Geological Society, London, Special Publications, 202(1), 295-317.

Fairén, A. G., et al. (2004), Inhibition of carbonate synthesis in acidic oceans on early Mars, Nature, 431(7007), 423-426.

Farrand, W. H., et al. (2009), Discovery of jarosite within the Mawrth Vallis region of Mars: Implications for the geologic history of the region, Icarus, 204(2), 478-488.

Fassett, C. I., and J. W. Head (2008), Valley network-fed, open-basin lakes on Mars: Distribution and implications for Noachian surface and subsurface hydrology, Icarus, 198(1), 37-56.

Fastook, J. L., et al. (2008), Tropical mountain glaciers on Mars: Altitude-dependence of ice accumulation, accumulation conditions, formation times, glacier dynamics, and implications for planetary spin-axis/orbital history, Icarus, 198(2), 305-317.

Feldman, W. C., et al. (2004), Global distribution of near-surface hydrogen on Mars, J. Geophys. Res., 109(E9), -.

Fernández-Remolar, D. C., et al. (2003), Geological record of an acidic environment driven by iron hydrochemistry: The Tinto River system, J. Geophys. Res., 108(E7), 5080.

Fernández-Remolar, D. C., et al. (2005), The Río Tinto Basin, Spain: Mineralogy, sedimentary geobiology, and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars, Earth Planet. Sc. Lett., 240(1), 149-167.

Fernández-Remolar, D. C., et al. (2011), Río Tinto sedimentary mineral assemblages: A terrestrial perspective that suggests some formation pathways of phyllosilicates on Mars, Icarus, 211(1), 114-138.

Forget, F., et al. (2006), Formation of Glaciers on Mars by Atmospheric Precipitation at High Obliquity, Science, 311(5759), 368-371.

Freundt, A., and H. U. Schmincke (1995), Eruption and emplacement of a basaltic welded ignimbrite during caldera formation on Gran Canaria, Bulletin of Volcanology, 56(8), 640-659.

Fritz, J., and A. Greshake (2009), High-pressure phases in an ultramafic rock from Mars, Earth Planet. Sc. Lett., 288(3-4), 619-623.

Furnes, H. (1975), Experimental palagonitization of basaltic glasses of varied composition, Contrib. Mineral. Petr., 50(2), 105-113.

Gaidos, E., and G. Marion (2003), Geological and geochemical legacy of a cold early Mars, J. Geophys. Res., 108(E6), 5055.

Gaillard, F., and B. Scaillet (2009), The sulfur content of volcanic gases on Mars, Earth Planet. Sc. Lett., 279(1-2), 34-43.

Gansecki, C. A., et al. (1998), New ages for the climactic eruptions at Yellowstone: Single-crystal 40Ar/39Ar dating identifies contamination, Geology, 26(4), 343-346.

Garrels, R. M., and C. L. Christ (1965), Solutions, minerals, and equilibria, 450 pp., Harper & Row (New York).

Gates, W. P., et al. (2002), Site Occupancies by Iron in Nontronites, Clay. Clay Miner., 50(2), 223-239.

Gaudin, A., et al. (2011), Evidence for weathering on early Mars from a comparison with terrestrial weathering profiles, Icarus, 216(1), 257-268.

Gendrin, A., et al. (2005), Suffates in martian layered terrains: the OMEGA/Mars Express view, Science, 307(5715), 1587-1591.

Gislason, S. R., and E. H. Oelkers (2003), Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature, Geochim. Cosmochim. Acta, 67(20), 3817-3832.

Glotch, T. D., et al. (2010), Distribution and formation of chlorides and phyllosilicates in Terra Sirenum, Mars, Geophys. Res. Lett., 37(16), L16202.

Greeley, R., and J. E. Guest (1987), Geologic map of the eastern equatorial region of Mars, IMAP 1802-B, USGS.

Greeley, R., and D. A. Crown (1990), Volcanic Geology of Tyrrhena Patera, Mars, J. Geophys. Res., 95(B5), 7133-7149.

Gregg, T. K. P., and S. N. Williams (1996), Explosive Mafic Volcanoes on Mars and Earth: Deep Magma Sources and Rapid Rise Rate, Icarus, 122(2), 397-405.

Griffes, J. L., et al. (2007), Geologic and spectral mapping of etched terrain deposits in northern Meridiani Planum, J. Geophys. Res., 112(E8), E08S09.

Grindrod, P. M., et al. (2012), Formation of an Hesperian-Aged Sedimentary Basin Containing Phyllosilicates in Coprates Catena, Mars, Icarus, 218, 178-195.

Grotzinger, J. P., et al. (2005), Stratigraphy and sedimentology of a dry to wet eolian depositional system, Burns formation, Meridiani Planum, Mars, Earth Planet. Sc. Lett., 240(1), 11-72.

Gulick, V. C. (1998), Magmatic intrusions and a hydrothermal origin for fluvial valleys on Mars, Journal of Geophysical Research: Planets, 103(E8), 19365-19387.

Gupta, S., et al. (2007), Catastrophic flooding origin of shelf valley systems in the English Channel, Nature, 448(7151), 342-345.

Hahn, B. C., et al. (2007), Mars Odyssey Gamma Ray Spectrometer elemental abundances and apparent relative surface age: Implications for Martian crustal evolution, J. Geophys. Res., 112(E3), E03S11.

Hanel, R., et al. (1972), Investigation of Martian Environment by Infrared Spectroscopy on Mariner-9, Icarus, 17(2), 423-&.

Harder, H. (1976), Nontronite synthesis at low temperatures, Chem. Geol., 18(3), 169-180.

Harrison, K. P., and R. E. Grimm (2002), Controls on Martian hydrothermal systems: Application to valley network and magnetic anomaly formation, Journal of Geophysical Research: Planets, 107(E5), 1-1-1-10.

Hartmann, W. K., and G. Neukum (2001), Cratering Chronology and the Evolution of Mars, Space Science Reviews, 96(1), 165-194.

Hauber, E., et al. (2011), Very recent and wide-spread basaltic volcanism on Mars, Geophys. Res. Lett., 38(10), L10201.

Hawthorne, F. C., et al. (2000), The Crystal Chemistry of Sulfate Minerals, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 40(1), 1-112.

Hay, R. L., and A. Iijima (1968), Petrology of palagonite tuffs of Koko Craters, Oahu, Hawaii, Contrib. Mineral. Petr., 17(2), 141-154.

Hay, R. L., and B. F. Jones (1972), Weathering of Basaltic Tephra on the Island of Hawaii, Geol. Soc. Am. Bull., 83(2), 317-332.

Head, J. W., III, and S. Pratt (2001), Extensive Hesperian-aged south polar ice sheet on Mars: Evidence for massive melting and retreat, and lateral flow and ponding of meltwater, J. Geophys. Res., 106(E6), 12275-12299.

Head, J. W., and M. A. Kreslavsky (2002), Northern lowlands of Mars: Evidence for widespread volcanic flooding and tectonic deformation in the Hesperian Period, J. Geophys. Res., 107(E1).

Head, J. W., et al. (2004), Glacial deposits on the rim of a Hesperian-Amazonian outflow channel source trough: Mangala Valles, Mars, Geophys. Res. Lett., 31(10).

Head, J. W., et al. (2006), Extensive valley glacier deposits in the northern mid-latitudes of Mars: Evidence for Late Amazonian obliquity-driven climate change, Earth Planet. Sc. Lett., 241(3-4), 663-671.

Hecht, M. H., et al. (2009), Detection of Perchlorate and the Soluble Chemistry of Martian Soil at the Phoenix Lander Site, Science, 325(5936), 64-67.

Herschel, W. (1784), On the Remarkable Appearances at the Polar Regions of the Planet Mars, the Inclination of Its Axis, the Position of Its Poles, and Its Spheroidical Figure; With a Few Hints Relating to Its Real Diameter and Atmosphere., Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 74, 233-273.

Hess, H. H. (1962), History of Ocean Basins, in Petrologic studies: a volume to honor A. F. Buddington, edited by A. E. J. Engel, et al., pp. 599-620, Geological Society of America, Boulder, CO.

Hess, S. L., et al. (1979), Seasonal-Variation of Atmospheric-Pressure on Mars as Affected by the South Polar-Cap, J. Geophys. Res., 84(Nb6), 2923-2927.

Hess, S. L., et al. (1980), The Annual Cycle of Pressure on Mars Measured by Viking-Lander-1 and Viking-Lander-2, Geophys. Res. Lett., 7(3), 197-200.

Hiesinger, H., and J. W. Head, III (2004), The Syrtis Major volcanic province, Mars: Synthesis from Mars Global Surveyor data, J. Geophys. Res., 109(E1), E01004.

Howard, A. D., et al. (2005), An intense terminal epoch of widespread fluvial activity on early Mars: 1. Valley network incision and associated deposits, J. Geophys. Res., 110(E12), -.

Howard, A. D., and J. M. Moore (2011), Late Hesperian to early Amazonian midlatitude Martian valleys: Evidence from Newton and Gorgonum basins, J. Geophys. Res., 116(E5), E05003.

Hurowitz, J. A., et al. (2005), Experimental epithermal alteration of synthetic Los Angeles meteorite: Implications for the origin of Martian soils and identification of hydrothermal sites on Mars, J. Geophys. Res., 110(E7), E07002.

Hurowitz, J. A., et al. (2006), In situ and experimental evidence for acidic weathering of rocks and soils on Mars, J. Geophys. Res., 111(E2), E02S19.

Hynek, B. M., et al. (2003), Explosive volcanism in the Tharsis region: Global evidence in the Martian geologic record, Journal of Geophysical Research: Planets, 108(E9), 5111.

Hynek, B. M., and R. J. Phillips (2008), The stratigraphy of Meridiani Planum, Mars, and implications for the layered deposits' origin, Earth Planet. Sc. Lett., 274(1-2), 214-220.

Irwin, R. P., et al. (2004), Geomorphology of Ma'adim Vallis, Mars, and associated paleolake basins, J. Geophys. Res., 109(E12), 33.

Ivanov, B. A. (2001), Mars/Moon Cratering Rate Ratio Estimates, Space Science Reviews, 96(1), 87-104.

Joussein, E., et al. (2005), Halloysite clay minerals -- a review, Clay Miner., 40(4), 383-426.

Karunatillake, S., et al. (2006), Composition of northern low-albedo regions of Mars: Insights from the Mars Odyssey Gamma Ray Spectrometer, J. Geophys. Res., 111(E3), E03S05.

Keeling, J. L., et al. (2000), Geology and Characterization of two Hydrothermal Nontronites from Weathered Metamorphic Rocks at the Uley Graphite Mine, South Australia, Clay. Clay Miner., 48(5), 537-548.

Keller, W. D., and R. F. Hanson (1968), Hydrothermal Alteration of a Rhyolite Flow Breccia near San Luis Potosi Mexico to Refractory Kaolin, Clay. Clay Miner., 16(3), 223-&.

Keller, W. D., and R. F. Hanson (1969), Hydrothermal Argillation of Volcanic Pipes in Limestone in Mexico, Clay. Clay Miner., 17(1), 9-&.

Kerber, L., et al. (2008), The Distribution of Ash from Ancient Explosive Volcanoes on Mars, paper presented at Microsymposium 48, Vernadsky Institute and Brown University, Vernadsky Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, October 20-22, 2008.

Kerber, L., and J. W. Head (2010), The age of the Medusae Fossae Formation: Evidence of Hesperian emplacement from crater morphology, stratigraphy, and ancient lava contacts, Icarus, 206(2), 669-684.

Kerber, L., et al. (2012), The dispersal of pyroclasts from ancient explosive volcanoes on Mars: Implications for the friable layered deposits, Icarus, 219(1), 358-381.

Keszthelyi, L., et al. (2004), Icelandic analogs to Martian flood lavas, Geochem. Geophys. Geosyst., 5(11), Q11014.

King, P. L., and H. Y. McSween, Jr. (2005), Effects of H2O, pH, and oxidation state on the stability of Fe minerals on Mars, J. Geophys. Res., 110(E12), E12S10.

Klingelhöfer, G., et al. (2004), Jarosite and Hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer Spectrometer, Science, 306(5702), 1740-1745.

Kounaves, S. P., et al. (2010), Soluble sulfate in the martian soil at the Phoenix landing site, Geophys. Res. Lett., 37(9), L09201.

Lacelle, D., and R. Léveillé (2010), Acid drainage generation and associated Ca-Fe-SO4 minerals in a periglacial environment, Eagle Plains, Northern Yukon, Canada: A potential analogue for low-temperature sulfate formation on Mars, Planet. Space Sci., 58(4), 509-521.

Langevin, Y., et al. (2005), Sulfates in the north polar region of Mars detected by OMEGA/Mars express, Science, 307(5715), 1584-1586.

Langlais, B., et al. (2010), Crustal Magnetic Fields of Terrestrial Planets, Space Science Reviews, 152(1), 223-249.

Lapen, T. J., et al. (2010), A Younger Age for ALH84001 and Its Geochemical Link to Shergottite Sources in Mars, Science, 328(5976), 347-351.

Laskar, J., et al. (2004), Long term evolution and chaotic diffusion of the insolation quantities of Mars, Icarus, 170(2), 343-364.

Le Deit, L., et al. (2010), Morphology, stratigraphy, and mineralogical composition of a layered formation covering the plateaus around Valles Marineris, Mars: Implications for its geological history, Icarus, 208(2), 684-703.

Le Deit, L., et al. (2012), Extensive surface pedogenic alteration of the Martian Noachian crust suggested by plateau phyllosilicates around Valles Marineris, Journal of Geophysical Research: Planets, 117(E3), E00J05.

Le Mouélic, S., et al. (2009), An iterative least squares approach to decorrelate minerals and ices contributions in hyperspectral images: Application to Cuprite (earth) and Mars, paper presented at Hyperspectral Image and Signal Processing: Evolution in Remote Sensing, 2009. WHISPERS '09. First Workshop on, 26-28 Aug. 2009.

Leverington, D. W. (2004), Volcanic rilles, streamlined islands, and the origin of outflow channels on Mars, J. Geophys. Res., 109(E10).

Levrard, B., et al. (2004), Recent ice-rich deposits formed at high latitudes on Mars by sublimation of unstable equatorial ice during low obliquity, Nature, 431(7012), 1072-1075.

Lichtenberg, K. A., et al. (2010), Stratigraphy of hydrated sulfates in the sedimentary deposits of Aram Chaos, Mars, J. Geophys. Res., 115, E00D17.

Ling, Z. C., and A. Wang (2010), A systematic spectroscopic study of eight hydrous ferric sulfates relevant to Mars, Icarus, 209(2), 422-433.

Loizeau, D., et al. (2007), Phyllosilicates in the Mawrth Vallis region of Mars, J. Geophys. Res., 112(E8), E08S08.

Loizeau, D., et al. (2010), Stratigraphy in the Mawrth Vallis region through OMEGA, HRSC color imagery and DTM, Icarus, 205(2), 396-418.

Loizeau, D., et al. (2012), Characterization of hydrated silicate-bearing outcrops in Tyrrhena Terra, Mars: Implications to the alteration history of Mars, Icarus, 219(1), 476-497.

Lucchitta, B. K. (1981), Mars and Earth: Comparison of cold-climate features, Icarus, 45(2), 264-303.

Lucchitta, B. K., et al. (1992), The canyon system on Mars, in Mars, edited by H. H. Kieffer, B. M. Jakosky, C. W. Snyder, and M. S. Mathews, eds, pp. 453-492, University of Arizona Press, Tucson, AZ.

Lucchitta, B. K., et al. (1994), Topography of Valles-Marineris - Implications for Erosional and Structural History, J. Geophys. Res., 99(E2), 3783-3798.

Lucchitta, B. K. (2001), Antarctic ice streams and outflow channels on mars, Geophys. Res. Lett., 28(3), 403-406.

Luhr, J. F. (2008), Primary igneous anhydrite: Progress since its recognition in the 1982 El Chichón trachyandesite, Journal of Volcanology and Geothermal Research, 175(4), 394-407.

Madejová, J., et al. (2009), Near-infrared spectroscopy: A powerful tool in studies of acid-treated clay minerals, Vib. Spectrosc., 49(2), 211-218.

Madeleine, J. B., et al. (2009), Amazonian northern mid-latitude glaciation on Mars: A proposed climate scenario, Icarus, 203(2), 390-405.

Majzlan, J., et al. (2006), Thermodynamic properties and crystal structure refinement of ferricopiapite, coquimbite, rhomboclase, and Fe2(SO4)3(H2O)5, Eur. J. Mineral., 18(2), 175-186.

Malin, M. C., and K. S. Edgett (2000), Sedimentary rocks of early Mars, Science, 290(5498), 1927-1937.

Malin, M. C., and K. S. Edgett (2000), Evidence for Recent Groundwater Seepage and Surface Runoff on Mars, Science, 288(5475), 2330-2335.

Malin, M., and K. Edgett (2001), Mars Global Surveyor Mars Orbiter Camera: Interplanetary cruise through primary mission, J. Geophys. Res., 106(E10), 23429-23570.

Malin, M. C., and K. S. Edgett (2003), Evidence for Persistent Flow and Aqueous Sedimentation on Early Mars, Science, 302(5652), 1931-1934.

Malin, M. C., et al. (2007), Context Camera Investigation on board the Mars Reconnaissance Orbiter, J. Geophys. Res., 112(E5), E05S04.

Mangold, N., et al. (2007), Mineralogy of the Nili Fossae region with OMEGA/Mars Express data: 2. Aqueous alteration of the crust, J. Geophys. Res., 112(E8).

Mangold, N., et al. (2008), Identification of a new outflow channel on Mars in Syrtis Major Planum using HRSC/MEx data, Planet. Space Sci., 56(7), 1030-1042.

Mangold, N., et al. (2008), Geomorphic study of fluvial landforms on the northern Valles Marineris plateau, Mars, J. Geophys. Res., 113(E8), -.

Mangold, N., et al. (2008), Spectral and geological study of the sulfate-rich region of West Candor Chasma, Mars, Icarus, 194(2), 519-543.

Mangold, N., et al. (2010), Mineralogy of recent volcanic plains in the Tharsis region, Mars, and implications for platy-ridged flow composition, Earth Planet. Sc. Lett., 294(3-4), 440-450.

Mangold, N., et al. (2010), A Late Amazonian alteration layer related to local volcanism on Mars, Icarus, 207(1), 265-276.

Mangold, N., et al. (2012), A chronology of early Mars climatic evolution from impact crater degradation, J. Geophys. Res., 117(E4), E04003.

Masse, M., et al. (2008), Mineralogical composition, structure, morphology, and geological history of Aram Chaos crater fill on Mars derived from OMEGA Mars Express data, J. Geophys. Res., 113(E12), -.

Massé, M., et al. (2010), Martian polar and circum-polar sulfate-bearing deposits: Sublimation tills derived from the North Polar Cap, Icarus, 209(2), 434-451.

Masson, P. (1977), Structure Pattern-Analysis of Noctis Labyrinthus-Valles Marineris Regions of Mars, Icarus, 30(1), 49-62.

Masson, P. (1980), Contribution to the structural interpretation of the Valles Marineris-Noctis Labyrinthus-Claritas Fossae regions of Mars, Earth, Moon, and Planets, 22(2), 211-219.

McAdam, A. C., et al. (2008), Preferential low-pH dissolution of pyroxene in plagioclase-pyroxene mixtures: Implications for martian surface materials, Icarus, 196(1), 90-96.

Mccauley, J. F., et al. (1972), Preliminary Mariner 9 Report on Geology of Mars, Icarus, 17(2), 289-&.

McEwen, A. S., et al. (2007), Mars Reconnaissance Orbiter's High Resolution Imaging Science Experiment (HiRISE), J. Geophys. Res., 112(E5).

McEwen, A. S., et al. (2007), A closer look at water-related geologic activity on Mars, Science, 317(5845), 1706-1709.

McEwen, A. S., et al. (2011), Seasonal Flows on Warm Martian Slopes, Science, 333(6043), 740-743.

McGuire, P. C., et al. (2009), An improvement to the volcano-scan algorithm for atmospheric correction of CRISM and OMEGA spectral data, Planet. Space Sci., 57(7), 809-815.

McKeown, N. K., et al. (2011), Interpretation of reflectance spectra of clay mineral-silica mixtures: Implications for Martian clay mineralogy at Mawrth Vallis, Clay. Clay Miner., 59(4), 400-415.

McSween, H. Y., Jr., and A. H. Treiman (1999), Martian Meteorites, in Planetary Materials, edited by J. J. Papike, Mineralogical Society of America.

McSween, H. Y., et al. (2003), Constraints on the composition and petrogenesis of the Martian crust, Journal of Geophysical Research: Planets, 108(E12), 5135.

McSween, H. Y., et al. (2006), Characterization and petrologic interpretation of olivine-rich basalts at Gusev Crater, Mars, J. Geophys. Res., 111(E2), E02S10.

McSween, H. Y., et al. (2009), Elemental Composition of the Martian Crust, Science, 324(5928), 736-739.

Mège, D., et al. (2003), Volcanic rifting at Martian grabens, J. Geophys. Res., 108(E5), 5044.

Mège, D., and O. Bourgeois (2010), Destabilization of Valles Marineris Wallslopes by Retreat of Ancient Glaciers, paper presented at 41st Lunar and Planetary Science Conference, Lunar and Planetary Institute.

Metz, J. M., et al. (2009), Sublacustrine depositional fans in southwest Melas Chasma, J. Geophys. Res., 114.

Michael, G. G., and G. Neukum (2010), Planetary surface dating from crater size-frequency distribution measurements: Partial resurfacing events and statistical age uncertainty, Earth Planet. Sc. Lett., 294(3-4), 223-229.

Michalski, J., and P. B. Niles (2012), Atmospheric origin of Martian interior layered deposits: Links to climate change and the global sulfur cycle, Geology.

Milliken, R. E., et al. (2008), Opaline silica in young deposits on Mars, Geology, 36(11), 847-850.

Milliken, R. E., et al. (2010), Paleoclimate of Mars as captured by the stratigraphic record in Gale Crater, Geophys. Res. Lett., 37(4), L04201.

Ming, D. W., et al. (2006), Geochemical and mineralogical indicators for aqueous processes in the Columbia Hills of Gusev crater, Mars, Journal of Geophysical Research: Planets, 111(E2), E02S12.

Montgomery, D. R., et al. (2009), Continental-scale salt tectonics on Mars and the origin of Valles Marineris and associated outflow channels, Geol. Soc. Am. Bull., 121(1-2), 117-133.

Moore, J. (1970), Water Content of Basalt Erupted on the ocean floor, Contrib. Mineral. Petr., 28(4), 272-279.

Morris, R. V., et al. (2008), Iron mineralogy and aqueous alteration from Husband Hill through Home Plate at Gusev Crater, Mars: Results from the Mössbauer instrument on the Spirit Mars Exploration Rover, J. Geophys. Res., 113(E12), E12S42.

Morris, R. V., et al. (2009), Visible and near-IR reflectance spectra for smectite, sulfate and perchlorate under dry conditions for interpretation of martian surface mineralogy, abs. 2317, paper presented at 40th Lunar and Planetary Science Conference, Lunar and Planetary Institute.

Morris, R. V., et al. (2010), Identification of Carbonate-Rich Outcrops on Mars by the Spirit Rover, Science, 329(5990), 421-424.

Mouginis-Mark, P. J. (2002), Prodigious ash deposits near the summit of Arsia Mons volcano, Mars, Geophys. Res. Lett., 29(16), 15-11-15-14.

Mumma, M. J., et al. (2009), Strong Release of Methane on Mars in Northern Summer 2003, *Science*, *323*(5917), 1041-1045.

Murase, T., and A. R. McBirney (1973), Properties of Some Common Igneous Rocks and Their Melts at High Temperatures, Geol. Soc. Am. Bull., 84(11), 3563-3592.

Murchie, S., et al. (2007), Compact reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) on Mars Reconnaissance Orbiter (MRO), J. Geophys. Res., 112(E5).

Murchie, S., et al. (2009), Evidence for the origin of layered deposits in Candor Chasma, Mars, from mineral composition and hydrologic modeling, J. Geophys. Res., 114.

Murchie, S. L., et al. (2009), A synthesis of Martian aqueous mineralogy after 1 Mars year of observations from the Mars Reconnaissance Orbiter, J. Geophys. Res., 114.

Murchie, S. L., et al. (2009), Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars investigation and data set from the Mars Reconnaissance Orbiter's primary science phase, J. Geophys. Res., 114, E00D07.

Murray, B. C., et al. (1972), Geological Framework of South Polar Region of Mars, Icarus, 17(2), 328-&.

Mustard, J. F., et al. (1997), In situ compositions of Martian volcanics: Implications for the mantle, J. Geophys. Res., 102(E11), 25605-25615.

Mustard, J. F., et al. (2001), Evidence for recent climate change on Mars from the identification of youthful near-surface ground ice, Nature, 412(6845), 411-414.

Mustard, J. F., et al. (2005), Olivine and pyroxene, diversity in the crust of Mars, Science, 307(5715), 1594-1597.

Mustard, J. F., et al. (2008), Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument, Nature, 454(7202), 305-309.

Navarro-González, R., et al. (2010), Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars, J. Geophys. Res., 115(E12), E12010.

Neukum, G., et al. (2004), HRSC: The high resolution stereo camera of Mars Express, in Mars Express - The Scientific Payload, European Space Agency Special Publication, SP-1240, edited, pp. 17-36, ESA.

Neukum, G., et al. (2009), HRSC: High Resolution Stereo Camera, European Space Agency Special Publication, Mars Express - The Scientific Investigations(SP-1291), 15-74.

Newsom, H. E. (1980), Hydrothermal alteration of impact melt sheets with implications for Mars, Icarus, 44(1), 207-216.

Niles, P. B., and J. Michalski (2009), Meridiani Planum sediments on Mars formed through weathering in massive ice deposits, Nature Geoscience, 2(3), 215-220.

Noe Dobrea, E. Z., et al. (2010), Mineralogy and stratigraphy of phyllosilicate-bearing and dark mantling units in the greater Mawrth Vallis/west Arabia Terra area: Constraints on geological origin, Journal of Geophysical Research: Planets, 115(E7), E00D19.

Ockert-Bell, M. E., et al. (1997), Absorption and scattering properties of the Martian dust in the solar wavelengths, J. Geophys. Res., 102(E4), 9039-9050.

Oelkers, E. H., and S. R. Gislason (2001), The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH = 3 and 11, Geochim. Cosmochim. Acta, 65(21), 3671-3681.

Osterloo, M. M., et al. (2008), Chloride-bearing materials in the southern highlands of Mars, Science, 319(5870), 1651-1654.

Pelkey, S. M., et al. (2007), CRISM multispectral summary products: Parameterizing mineral diversity on Mars from reflectance, J. Geophys. Res., 112(E8).

Perkins, M. E., and B. P. Nash (2002), Explosive silicic volcanism of the Yellowstone hotspot: The ash fall tuff record, Geol. Soc. Am. Bull., 114(3), 367-381.

Perruchot, A., et al. (1997), L'halloysite karstique; comparaison des gisements types de Wallonie (Belgique) et du Perigord (France), Clay Miner., 32(2), 271-287.

Phillips, R. J., et al. (2008), Mars north polar deposits: Stratigraphy, age, and geodynamical response, Science, 320(5880), 1182-1185.

Phillips, R. J., et al. (2011), Massive CO2 Ice Deposits Sequestered in the South Polar Layered Deposits of Mars, Science, 332(6031), 838-841.

Picardi, G., et al. (2005), Radar soundings of the subsurface of Mars, Science, 310(5756), 1925-1928.

Pinet, P., and S. Chevrel (1990), Spectral identification of geological units on the surface of Mars related to the presence of silicates from Earth-based near-infrared telescopic charge-coupled device imaging, *J. Geophys. Res.*, 95(B9), 14435-14414,14446.

Plaut, J. J., et al. (2007), Radar Sounding of Subsurface Layers in the South Polar Plains of Mars: Correlation with the Dorsa Argentea Formation, abs. 2144, paper presented at 38th Lunar and Planetary Science Conference, Lunar and Planetary Institute, League City, TX.

Plaut, J. J., et al. (2007), Subsurface radar sounding of the south polar layered deposits of Mars, Science, 316(5821), 92-95.

Plescia, J. B. (2004), Morphometric properties of Martian volcanoes, J. Geophys. Res., 109(E3), E03003.

Pope, K. O., et al. (2006), Impact melt sheet formation on Mars and its implication for hydrothermal systems and exobiology, Icarus, 183(1), 1-9.

Poulet, F., et al. (2002), Comparison between the Shkuratov and Hapke scattering theories for solid planetary surfaces: Application to the surface composition of two centaurs, Icarus, 160(2), 313-324.

Poulet, F., and S. Erard (2004), Nonlinear spectral mixing: Quantitative analysis of laboratory mineral mixtures, J. Geophys. Res., 109(E2), E02009.

Poulet, F., et al. (2005), Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate, Nature, 438(7068), 623-627.

Poulet, F., et al. (2009), Quantitative compositional analysis of martian mafic regions using the MEx/OMEGA reflectance data, Icarus, 201(1), 69-83.

Poulet, F., et al. (2009), Quantitative compositional analysis of martian mafic regions using the MEx/OMEGA reflectance data 2. Petrological implications, Icarus, 201(1), 84-101.

Putzig, N. E., et al. (2009), Subsurface structure of Planum Boreum from Mars Reconnaissance Orbiter Shallow Radar soundings, Icarus, 204(2), 443-457.

Quantin, C., et al. (2004), Morphology and geometry of Valles Marineris landslides, Planet. Space Sci., 52(11), 1011-1022.

Renno, N. O., et al. (2009), Possible physical and thermodynamical evidence for liquid water at the Phoenix landing site, J. Geophys. Res., 114.

Rieder, R., et al. (2004), Chemistry of Rocks and Soils at Meridiani Planum from the Alpha Particle X-ray Spectrometer, Science, 306(5702), 1746-1749.

Roach, L. H., et al. (2009), Testing evidence of recent hydration state change in sulfates on Mars, J. Geophys. Res., 114, -.

Roach, L. H., et al. (2010), Hydrated mineral stratigraphy of Ius Chasma, Valles Marineris, Icarus, 206(1), 253-268.

Robbins, S. J., and B. M. Hynek (2012), A new global database of Mars impact craters >=1 km: 2. Global crater properties and regional variations of the simple-to-complex transition diameter, J. Geophys. Res., 117(E6), E06001.

Robinson, M. S., et al. (1993), Chronology, Eruption Duration, and Atmospheric Contribution of the Martian Volcano Apollinaris Patera, Icarus, 104(2), 301-323.

Rye, R. O. (2005), A review of the stable-isotope geochemistry of sulfate minerals in selected igneous environments and related hydrothermal systems, Chem. Geol., 215(1-4), 5-36.

Sagan, C., et al. (1972), Variable Features on Mars - Preliminary Mariner 9 Television Results, Icarus, 17(2), 346-&.

Schiffman, P., et al. (2000), Controls on palagonitization versus pedogenic weathering of basaltic tephra: Evidence from the consolidation and geochemistry of the Keanakako'i Ash Member, Kilauea Volcano, Geochem. Geophys. Geosyst., 1(8).

Scott, D. H., and M. H. Carr (1978), Geologic map of Mars, IMAP 1083, USGS.

Scott, D. H., and K. L. Tanaka (1986), Geologic map of the western equatorial region of Mars, IMAP 1802-A, USGS.

Siever, R. (1962), Silica Solubility, 0° -200° C., and the Diagenesis of Siliceous Sediments, J. Geol., 70(2), 127-150.

Silber, A., et al. (1994), Mineralogical and chemical composition of three tuffs from northern Israel, Geoderma, 63(2), 123-144.

Skok, J. R., et al. (2010), Silica deposits in the Nili Patera caldera on the Syrtis Major volcanic complex on Mars, Nature Geosci, 3(12), 838-841.

Smith, D. E., et al. (2001), Mars Orbiter Laser Altimeter: Experiment summary after the first year of global mapping of Mars, Journal of Geophysical Research: Planets, 106(E10), 23689-23722.

Smith, M. D. (2009), THEMIS observations of Mars aerosol optical depth from 2002-2008, Icarus, 202(2), 444-452.

Smith, P. H., et al. (2009), H2O at the Phoenix Landing Site, Science, 325(5936), 58-61.

Squyres, S. W. (1978), Martian fretted terrain: Flow of erosional debris, Icarus, 34(3), 600-613.

Squyres, S. W. (1979), The distribution of lobate debris aprons and similar flows on Mars, Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 84(B14), 8087-8096.

Squyres, S. W., et al. (1987), Large-scale volcano-ground ice interactions on Mars, Icarus, 70(3), 385-408.

Squyres, S. W., and J. F. Kasting (1994), Early Mars: How Warm and How Wet?, Science, 265(5173), 744-749.

Squyres, S. W., et al. (2004), The Opportunity Rover's Athena Science Investigation at Meridiani Planum, Mars, Science, 306(5702), 1698-1703.

Squyres, S. W., et al. (2006), Two years at Meridiani Planum: Results from the Opportunity Rover, Science, 313(5792), 1403-1407.

Squyres, S. W., et al. (2007), Pyroclastic Activity at Home Plate in Gusev Crater, Mars, Science, 316(5825), 738-742.

Squyres, S. W., et al. (2008), Detection of Silica-Rich Deposits on Mars, Science, 320(5879), 1063-1067.

Squyres, S. W., et al. (2009), Exploration of Victoria Crater by the Mars Rover Opportunity, Science, 324(5930), 1058-1061.

Stoffregen, R. E., et al. (2000), Alunite-Jarosite Crystallography, Thermodynamics, and Geochronology, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 40(1), 453-479.

Story, S., et al. (2010), Authigenic phyllosilicates in modern acid saline lake sediments and implications for Mars, J. Geophys. Res., 115(E12), E12012.

Swayze, G. A., et al. (2007), Spectral Evidence for Hydrated Volcanic and/or Impact Glass on Mars with MRO CRISM, paper presented at Seventh International Conference on Mars, Pasadena, CA, USA.

Tanaka, K. L. (1986), The Stratigraphy of Mars, J. Geophys. Res., 91(B13), E139-E158.

Tanaka, K. L., and P. A. Davis (1988), Tectonic History of the Syria Planum Province of Mars, J. Geophys. Res., 93(B12), 14893-14917.

Tanaka, K. L., et al. (1992), Global Stratigraphy, in Mars, edited by H. H. Kieffer, B. M. Jakosky, C. W. Snyder, and M. S. Mathews, eds, pp. 345-382, University of Arizona Press, Tucson, AZ.

Testa, G., and S. Lugli (2000), Gypsum-anhydrite transformations in Messinian evaporites of central Tuscany (Italy), Sedimentary Geology, 130(3-4), 249-268.

Thollot, P., et al. (2010), Recent Hydrated Minerals in Noctis Labyrinthus Chasmata, Mars, paper presented at 41st Lunar and Planetary Science Conference, Lunar and Planetary Institute, The Woodlands, TX, USA.

Thollot, P., et al. (2012), Most Mars minerals in a nutshell: Various alteration phases formed in a single environment in Noctis Labyrinthus, J. Geophys. Res., 117, E00J06.

Tolan, T. L., et al. (1989), Revisions to the estimates of the areal extent and volume of the Columbia River Basalt Group, Geological Society of America Special Papers, 239, 1-20.

Tosca, N. J., et al. (2004), Acid-sulfate weathering of synthetic Martian basalt: The acid fog model revisited, J. Geophys. Res., 109(E5), E05003.

Tosca, N. J., et al. (2008), Water activity and the challenge for life on early Mars, Science, 320(5880), 1204-1207.

Utada, M. (2001), Zeolites in Hydrothermally Altered Rocks, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45(1), 305-322.

Vaucher, J., et al. (2009), The morphologies of volcanic landforms at Central Elysium Planitia: Evidence for recent and fluid lavas on Mars, Icarus, 200(1), 39-51.

Vincendon, M., et al. (2007), Recovery of surface reflectance spectra and evaluation of the optical depth of aerosols in the near-IR using a Monte Carlo approach: Application to the OMEGA observations of high-latitude regions of Mars, J. Geophys. Res., 112(E8), -.

Wang, A., et al. (2006), Evidence of phyllosilicates in Wooly Patch, an altered rock encountered at West Spur, Columbia Hills, by the Spirit rover in Gusev crater, Mars, J. Geophys. Res., 111(E2), E02S16.

Wang, A., et al. (2009), Phase transition pathways of the hydrates of magnesium sulfate in the temperature range 50 degrees C to 5 degrees C: Implication for sulfates on Mars, J. Geophys. Res., 114, -.

Wang, A., and Z. C. Ling (2011), Ferric sulfates on Mars: A combined mission data analysis of salty soils at Gusev crater and laboratory experimental investigations, J. Geophys. Res., 116, E00F17.

Watters, T. R., et al. (2007), Radar Sounding of the Medusae Fossae Formation Mars: Equatorial Ice or Dry, Low-Density Deposits?, Science, 318(5853), 1125-1128.

Weitz, C. M., et al. (2008), Gray hematite distribution and formation in Ophir and Candor chasmata, J. Geophys. Res., 113(E2), E02016.

Weitz, C. M., et al. (2010), Mineralogy and Morphology of Light-toned Deposits in Noctis Labyrinthus, paper presented at 41st Lunar and Planetary Science Conference, Lunar and Planetary Institute.

Weitz, C. M., et al. (2011), Diverse mineralogies in two troughs of Noctis Labyrinthus, Mars, Geology, 39(10), 899-902.

Wendt, L., et al. (2011), Sulfates and iron oxides in Ophir Chasma, Mars, based on OMEGA and CRISM observations, Icarus, 213(1), 86-103.

Werner, S. C. (2009), The global martian volcanic evolutionary history, Icarus, 201(1), 44-68.

Williams, J.-P., et al. (2008), The formation of Tharsis on Mars: What the line-of-sight gravity is telling us, Journal of Geophysical Research: Planets, 113(E10), E10011.

Wilson, L., and J. W. Head (1994), Mars: Review and analysis of volcanic eruption theory and relationships to observed landforms, Reviews of Geophysics, 32(3), 221-263.

Wilson, L., and J. W. Head (2004), Evidence for a massive phreatomagmatic eruption in the initial stages of formation of the Mangala Valles outflow channel, Mars, Geophys. Res. Lett., 31(15).

Wohletz, K. H., and M. F. Sheridan (1983), Hydrovolcanic explosions; II, Evolution of basaltic tuff rings and tuff cones, American Journal of Science, 283(5), 385-413.

Wray, J. J., et al. (2008), Compositional stratigraphy of clay-bearing layered deposits at Mawrth Vallis, Mars, Geophys. Res. Lett., 35(12), L12202.

Wray, J. J., et al. (2009), Diverse aqueous environments on ancient Mars revealed in the southern highlands, Geology, 37(11), 1043-1046.

Wray, J. J., et al. (2010), Identification of the Ca-sulfate bassanite in Mawrth Vallis, Mars, Icarus, 209(2), 416-421.

Wray, J. J., et al. (2011), Columbus crater and other possible groundwater-fed paleolakes of Terra Sirenum, Mars, J. Geophys. Res., 116(E1), E01001.

Wyatt, M. B., and H. Y. McSween (2002), Spectral evidence for weathered basalt as an alternative to andesite in the northern lowlands of Mars, Nature, 417(6886), 263-266.

Yoder, C. F., et al. (2003), Fluid Core Size of Mars from Detection of the Solar Tide, Science, 300(5617), 299-303.

Ziegler, K., et al. (2003), Halloysite as a kinetically controlled end product of arid-zone basalt weathering, Chem. Geol., 202(3-4), 461-478.

Zimbelman, D. R., et al. (2005), Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic stratovolcanoes, Chem. Geol., 215(1-4), 37-60.

Zuber, M. T., et al. (2000), Internal Structure and Early Thermal Evolution of Mars from Mars Global Surveyor Topography and Gravity, Science, 287(5459), 1788-1793.

ETUDE DE L'ALTERATION DE LA SURFACE DE MARS PAR IMAGERIE HYPERSPECTRALE : MINERALOGIE DES REGIONS DE NOCTIS LABYRINTHUS ET VALLES MARINERIS.

Des minéraux d'altération préservés sur Mars dans les terrains anciens semblent indiquer des environnements où l'eau liquide était relativement pérenne il y a 3,5 à 4 milliards d'années. Cependant, la nature exacte de ces environnements fait encore débat, notamment pour les plus primitifs. L'eau liquide était-elle stable en surface partout ou s'agissait-il souvent d'environnements hydrothermaux profonds ? En raison de modifications ultérieures des terrains altérés, la reconnaissance des contextes géologiques pose problème. Des minéraux d'altération ont récemment été détectés dans les terrains relativement récents de la province magmatique de Tharsis, dans la région de Noctis Labyrinthus, qui montrent une morphologie relativement préservée. L'analyse croisée de la morphologie, de la minéralogie et du contexte géologique de ces affleurements à l'échelle locale nous conduit à proposer un scénario d'altération hydrothermale, également applicable à l'échelle régionale, et nous permet de dégager des associations minéralogiques potentiellement caractéristiques, sur Mars, de ce type d'environnement. D'origine également incertaine, les sulfates des dépôts stratifiés de Valles Marineris font l'objet d'une autre contribution de cette thèse. Nous avons d'une part réalisé une cartographie mise à jour de ces sulfates grâce aux données OMEGA et d'autre part estimé leur abondance. via une approche empirique se basant sur l'acquisition au laboratoire de spectres de mélanges intimes de matériaux purs en proportions contrôlées. Le bilan de masse que nous en tirons se montre compatible avec une altération hydrothermale, et la méthode ouvre des perspectives pour des études ultérieures.

Mots clés : Mars, altération, sulfates, argiles, imagerie hyperspectrale, Noctis Labyrinthus, Valles Marineris, hydrothermal

STUDY OF THE ALTERATION OF THE SURFACE OF MARS FROM HYPERSPECTRAL IMAGING : MINERALOGY OF NOCTIS LABYRINTHUS AND VALLES MARINERIS REGIONS.

Alteration minerals preserved on Mars in ancient terrains seem to indicate environments where liquid water was relatively perennial 3.5 to 4 billion years ago. However the exact nature of these environments is still debated, notably for the most primitive. Was liquid water stable globally at the surface or were deeper hydrothermal settings often involved ? Because of subsequent modifications of altered terrains, the recognition of exact geological settings is impeded. Alteration minerals were recently detected in the relatively recent terrains of Tharsis magmatic province, in the region of Noctis Labyrinthus, terrains which show fairly well preserved morphological features. The parallel analysis of the morphology, mineralogy and geological context of these outcrops at the local scale lead us to propose a scenario based on hydrothermal alteration, which is also relevant at the regional scale, and allows us to recognize mineralogical associations that may be distinctive, on Mars, of such environments. Also equivocal, the origin of sulfates found in the layered deposits of Valles Marineris was also considered in this thesis. On one hand we built an updated map of these sulfates using OMEGA data and on another hand we estimated their abundance using an empirical approach: we took laboratory spectra of intimate mixtures of pure materials in various, controlled, relative amounts. While the resulting estimate of sulfur mass balance in itself is consistent with hydrothermal alteration, this approach also opens interesting possibilities for future studies.

Keywords: Mars, alteration, sulfates, clays, hyperspectral imgaging, Noctis Labyrinthus, Valles Marineris, hydrothermal