



HAL
open science

Extraction et analyse de la matière organique/inorganique terrestre et extraterrestre : du génie des procédés à l'exobiologie

Arnaud Buch

► To cite this version:

Arnaud Buch. Extraction et analyse de la matière organique/inorganique terrestre et extraterrestre : du génie des procédés à l'exobiologie. Chimie. Université Versailles Saint-Quentin, 2019. <tel-04477500>

HAL Id: tel-04477500

<https://hal.science/tel-04477500v1>

Submitted on 26 Feb 2024

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

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



Distributed under a Creative Commons CC BY 4.0 - Attribution - International License

UNIVERSITE DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES

Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM)

EA 4038

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

CHIMIE / CHIMIE ANALYTIQUE

Présentée par :

Arnaud BUCH

**EXTRACTION ET ANALYSE DE LA MATIERE
ORGANIQUE/INORGANIQUE TERRESTRE ET
EXTRATERRESTRE : du Génie des Procédés à
l'Exobiologie**

Soutenue le : 9 Décembre 2019

JURY

Madame Frances, Westall, Professeur, Université d'Orleans (Rapporteur)

Monsieur Grégoire, Danger, Maître de Conférences, HDR, Université d'Aix-Marseille
(Rapporteur)

Monsieur Pascal, Cardinael, Professeur, Université de Rouen (Rapporteur)

Monsieur François, Puel, Professeur, CentraleSupélec (Examinateur)

Monsieur Cyril, Szopa, Professeur, Université Versailles Saint-Quentin (Tuteur)

Table des Matières

Partie I : Curriculum Vitae et Notice

1	SITUATION ACTUELLE	6
2	DIPLOMES ET TITRES UNIVERSITAIRES	6
3	EXPERIENCE PROFESSIONNELLE	7
4	RESPONSABILITES PEDAGOGIQUES	7
5	PUBLICATIONS SIGNIFICATIVES	9
6	ENCADREMENT DOCTORAL ET SCIENTIFIQUE	10
7	PUBLICATIONS	17
7.1	Publiés dans des revus à comité de lecture (rang A)	17
7.2	Livres ou chapitres de livres	24
7.3	Brevets	25
7.4	Actes de congrès	25
7.5	Communications Orales	33
7.6	Conférences Invitées	38
7.7	Posters	39
7.8	Article soumis à des revus à comité de lecture	42
8	Participation à des programmes et projets Scientifiques	43
8.1	Recherche de trace de vie sur Mars (Mission Mars Science Laboratory)	43
8.2	ExoMars et l'instrument MOMA	44
8.3	Simulation de l'atmosphère de Titan : analyse des Tholins	44
8.4	Développement d'un Nano capteur dédié à l'analyse in situ de matière organique	45
8.5	Développement d'un nano-GC	46
8.6	Simulation de l'impact du rayonnement X martien sur la matière organique	46
9	Diffusion de la culture scientifique et rayonnement	47
9.1	Obtention de deux NASA Awards	47

Partie II : Synthèse des Travaux Scientifiques

1	Introduction	49
1.1	De l'extraction de masse à l'extraction de traces	49
1.2	Extraction d'espèces chimiques	49
1.3	Environnements planétaires et composés cibles	50

2	<i>Les techniques d'extraction en génie des procédés</i>	51
2.1	Extraction liquide-liquide et par membranes émulsionnées	51
2.2	Désintoxication médicamenteuse par Membrane Liquide Emulsionnée (MLE)	52
3	<i>Extraction et analyse de molécules organiques appliquées à l'analyse de la matière organique extraterrestre</i>	53
3.1	Les techniques d'extraction et d'analyse de la matière organique	53
3.1.1	La pyrolyse	53
3.1.2	La derivatization	57
3.1.3	La thermochémiolyse	61
4	<i>Développement d'outils analytiques compatibles avec l'analyse de la matière organique issue de matrice solide, liquide ou gazeuse.</i>	63
5	<i>Application à l'exploration extraterrestre</i>	66
5.1	Mars et la recherche de trace de vie	66
5.1.1	L'expérience Sample Analysis at Mars (SAM)	66
5.1.2	Les principaux résultats de l'expérience SAM	71
5.1.3	L'expérience Mars Organic Molecule Analyser (MOMA)	76
5.1.4	Les capsules de dérivatization	77
5.1.5	Premiers tests de couplage « end-to-end » avec MOMA GC-MS ETU	78
6	<i>Conclusion Générale</i>	80
7	<i>Reference</i>	80

Partie III : Participation à des programmes et projets Scientifiques

1	<i>Introduction</i>	87
2	<i>Sample Analysis at Mars (SAM)</i>	87
2.1	A la surface de Mars	88
2.2	En laboratoire	88
3	<i>Mars Organic Molecule Analyser</i>	90
4	<i>Titan et la mission Dragonfly (NASA)</i>	92
4.1	Titan	92
4.2	Dragonfly une mission NASA vers Titan	94
5	<i>Développement et implication sur les futures missions d'exploration planétaires</i>	96
6	<i>Influence des rayons X sur la matière organique à la surface de Mars (MarsOrganiX)</i>	96
7	<i>Nanocapteur pour la détection de la matière organique : BloomingSensor</i>	98
8	<i>Développement d'un GC-MEMS</i>	99
9	<i>Conclusion</i>	100
10	<i>Références</i>	100

Liste des abréviations

CNES : Centre National d'Etudes Spatiales
Cyanex 272 : acide di-2,4,4-triméthylpentyl phosphinique
Cyanex 302 : acide di-(2,4,4-triméthylpentyle) monothiophosphinique
Cyanex 471x : triisobutylphosphine sulfide
D2EHPA : acide di-(2-éthylhexyle) phosphorique
D2EHDTPA : acide di(2-éthylhexyl)dithiophosphorique
DMF : Diméthylformamide
DMF-DMF : Diméthylformamide diméthylacétal
DPE : Dispositif de Préparation d'Echantillons
DPFE : Dispositif de Préparation de de Focalisation d'Echantillons
DTA : Differential Thermal Analysis
EGA : Evolve Gas Analysis
ETU : Engineering Test Unit
GC-MS : Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry
LD-ITMS : Laser Desorption coupled to Ion Trap Mass Spectrometer
MOMA : Mars Organic Molecule Analyzer
MSL : Mars Science Laboratory
NASA : National Aeronautics and Space Administration
MTBSTFA : N-méthyl-N-(tert-butyl-diméthylsilyl) trifluoroacétamide
Pyr : Pyrolyse
SAM : Sample Analysis at Mars
TBP : Tri-Butyle Phosphate
TCD : Thermal Conductivity
TGA : Thermogravimetric Analysis
TLS : Tunable Laser Source
TMAH : tétraméthylammonium hydroxide

Partie I

Curriculum Vitae et Notice

Curriculum Vitae et Notice

BUCH Arnaud

CentraleSupelec

LGPM

8-10 rue Joliot-Curie

91190 Gif-sur-Yvette

Tél Bur. : 01 75 31 61 91

Tél. port. : 06 71 17 20 40

E-mail : arnaud.buch@centralesupelec.fr

1 SITUATION ACTUELLE

Maitre de Conférences à l'Ecole Centrale Paris au Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux.

Mes domaines de compétence s'étendent de la chimie analytique jusqu'à la mise au point de procédé industriel. Plus particulièrement, mes recherches sont axées sur la mise au point de nouvelles techniques d'extraction et de séparation de composés traces (i.e. biomarqueurs) contenus dans des matrices solides, liquide ou gazeuse. Pour cela, j'ai développé un savoir-faire unique dans le domaine de l'extraction (liquide-solide, liquide-liquide) et dans le domaine de la séparation chromatographique qui me permette d'être impliqué dans plusieurs programme de recherches internationaux.

Je suis en effet partie prenante de deux missions spatiales (Mars Science Laboratory et ExoMars) sur lesquelles je développe la partie traitement d'échantillon (pyrolyse, dérivation chimique, pré-concentration, etc..) et la partie séparation chromatographique couplée à la spectrométrie de masse.

Je participe également en collaboration avec le LISA et le LATMOS à des expériences de simulation de laboratoire vouées à l'étude et l'analyse des propriétés des aérosols formés dans l'atmosphère de Titan.

Enfin, je suis impliqué dans différents autres R&T financées par le CNES dont le développement de Nano-capteur, de GC-MEMS et fonctionnalisation de micro colonne GC. Enfin je participe à des études liées au devenir de la matière organique ou minérale dans des environnements autres que la Terre (Etude expérimentale du rôle des impacts dans la formation des phyllosilicates et des composés organiques martiens, irradiation de la matière organique (analogue martien) sous rayonnement X)

2 DIPLOMES ET TITRES UNIVERSITAIRES

2001 - 1997 **Doctorat de Chimie Analytique** (très honorable avec félicitations)
(Université Pierre et Marie Curie Paris VI –Allocataire, moniteur)
Directrice de thèse : Mme Dominique Pareau (Prof. CentraleSupelec)
Qualifié CNU : Sections 31, 32, 39 et 62.

1997 - 1996 **DEA de Chimie Analytique** (Mention B)

(Université Pierre et Marie Curie Paris VI)

1996 - 1995 **Maîtrise de Chimie** (option Chimie-Physique) (Mention AB)
(Université René Descartes Paris V, UFR Biomédicale des Saints-Pères)

1995 -1994 **Licence de Chimie** (Mention AB)
(Université René Descartes Paris V)

3 EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

Depuis 2005 : Maitre de Conférences au LGPM- Ecole Centrale Paris.

Postdoc NASA (Septembre 2003 – Novembre 2004): NASA - Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD 20771, USA.

« Postdoc NASA, en vu de valider le processus d'extraction et d'analyse in situ des acides organiques sur le sol Martien »..

ATER (Septembre 2001 – Septembre 2003): Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA - Université Paris XII)

«Extraction et caractérisation de matière organique issue du sol de mars à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. »

Thèse de doctorat Paris VI (1997-2001): Laboratoire de Chimie et Génie des Procédés de l'Ecole Centrale Paris. Directrice de Thèse : Mme Dominique Pareau.

: «Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du nickel(II) par la 2-éthylhexanal oxime et un mélange de 2-éthylhexanal oxime et d'acide di(2-)éthylhexyl phosphorique»

DEA (Mars - Juin 1997): Laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté de Pharmacie de Paris V (Professeur M. Guyon)

« Mise au point d'une méthode de dosage des acides gras à courte chaîne dans le colon humain. Utilisation de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec injection de l'espace de tête. ».

Maîtrise (Avril - Mai 1996): Laboratoire de Recherche des Musées de France (Musée du Louvre)

« Utilisation d'un accélérateur Van de Graaf de type tandem (AGLAE) et de la spectrométrie X (P.I.X.E.) pour l'analyse d'œuvres d'art.»

4 RESPONSABILITES PEDAGOGIQUES

- a) Responsable pour CentraleSupélec du Master M1 Génie des Procédés de Paris Saclay.
- b) Responsable de l'équipe Chimie et Procédés Séparatifs. Cette équipe comprend 11

membres permanents répartis ainsi : deux professeurs, trois maîtres de conférences, une ingénieure de recherche, une assistante ingénieure, deux techniciens et deux adjointes techniques.

5 PUBLICATIONS SIGNIFICATIVES

- 1) **Buch A.**, Belmahdi, I., Szopa, C., Freissinet, C., et al., Role of the Tenax® adsorbent in the interpretation of the EGA and GC-MS analyses performed with the Sample Analysis at Mars in Gale crater, *Journal of Geophysical Research. Planets*, Accepted
- 2) Goesmann F., Brinckerhoff W. B., Raulin F., Goetz W., Danell R. M., Getty S. A., Siljeström S., Mißbach H., Steininger H., Arevalo R. D., **Buch A.** et al., The Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) Instrument: Characterization of Organic Material in Martian Sediments. *Astrobiology*, 17 (2017), 655-685
- 3) Leshin L.A., Mahaffy P., Webster C., Cabane M., Coll P., Conrad P., Archer D., , Atreya S.K., Brunner A.E., Eigenbrode J., Flesch G., Franz H., Freissinet C., Glavin D.P., McAdam A., **Buch A.** Miller K., Ming D.W., Morris R.V., Navarro-González R., Niles P.B., Owen T., Pepin R.O., Squyres S., Summons R., Sutter B., Steele A., Szopa C., Stern J., Wray J.J., Grotzinger J. (2013) Insights into Martian Fines from Volatile, Isotope and Organic Analysis with the Mars Curiosity Rover. *Science*, 341, 6153.
- 4) Freissinet, C., Glavin, D. P., Mahaffy, P. R., Miller, K. E., Eigenbrode, J. L., Summons, R. E., Brunner, A. E., **Buch, A.**, Szopa, C., Archer, P. D., Franz, H. B., Atreya, S. K., Brinckerhoff, W. B., Cabane, M., Coll, P., Conrad, P. G., Des Marais, D. J., Dworkin, J. P., Fairén, A. G., François, P., Grotzinger, J. P., Kashyap, S., ten Kate, I. L., Leshin, L. A., Malespin, C. A., Martin, M. G., Martin-Torres, F. J., McAdam, A. C., Ming, D. W., Navarro-González, R., Pavlov, A. A., Prats, B. D., Squyres, S. W., Steele, A., Stern, J. C., Sumner, D. Y., Sutter, B., Zorzano, M. P. and the M. S. L. Science Team, Organic molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale Crater, Mars, *Journal of Geophysical Research: Planets* (2015) 120(3), 495-514
- 5) J. Eigenbrode Jennifer L. Eigenbrode¹, Roger E. Summons, Andrew Steele, Caroline Freissinet¹, Maëva Millan⁴, Rafael Navarro-González, Brad Sutter, Amy C. McAdam, Heather B. Franz, Daniel P. Glavin, Paul D. Archer Jr., Paul R. Mahaffy, Joel A. Hurowitz, John P. Grotzinger, Sanjeev Gupta, Doug W. Ming, Dawn Y. Sumner, Cyril Szopa, Charles Malespin, **Arnaud Buch**, Patrice Coll, Organic matter preserved in 3-billion-year-old mudstones at Gale crater, Mars, *360 Science* (2018)

6 ENCADREMENT DOCTORAL ET SCIENTIFIQUE

Thématique Extraction liquide-liquide et par membranes liquide émulsionnées :

1- Jean-François LE Bon (Doctorant LGPM - CentraleSupelec) – *soutenance 2008*

Directeur : Prof. Dominique Pareau, Co-encadrement : Arnaud Buch (30%)

Financement : ministère

Position actuelle :

Publication associée :

J.-F. Le Bon, **A. Buch**, D. Pareau, C. Leroi, J. El Bekri, M. Stambouli. Displayed end-effects for extraction with Emulsion Liquid Membrane. Proceedings of International Solvent Extraction Conference ISEC'08, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Ed., (2008), **2**, 1397-1402.

2- Zeferino Gamino Arroyo (Doctorant LGPM- CentraleSupelec) – *soutenance 2008*

Directeur : Prof. Dominique Pareau, Co-encadrement : Arnaud Buch (50%)

Financement : ministère

Position actuelle : Professor Assitant University of Mexico

Publication associée :

Z. Gamino Arroyo; Z., M. Stambouli, D. Pareau, **A. Buch**, G. Durand, M. Avila Rodriguez, Thiosubstituted Organophosphorus Acids as selective Extractants for Ag(I) from Acidic Thiourea Solutions, Solvent Extraction and Ion Exchange 26 (2008) 128-144.

3- Michele Manon Grosber-Manon (Doctorante LGPM - CentraleSupelec) – *soutenance 2010*

Directeur : Prof. Dominique Pareau, Co-encadrement : Arnaud Buch (20%)

Financement : ministère

Position actuelle :

Publication associée :

M. Grosber-Manon, D. Pareau, M. Seiller, **A. Buch**, J. El Bekri, J.-L. Grossiord, M. Stambouli. Rationalization of emulsification process used for detoxification. Proceedings of International Solvent Extraction Conference ISEC'08, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Ed., (2008), **2**, 1003-1008.

Expérience Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) de la mission ExoMars :

4- *Caroline Freissinet (Doctorante LGPM - CentraleSupélec) – soutenance 2010*

Directeur : Prof. Moncef Stambouli, Co-encadrement : Arnaud Buch (80%) Robert Sternberg (20%)

Financement : ministère

Position actuelle : CR2 – CNRS

Publications associées :

Buch A., Sternberg R., Szopa C., Freissinet C., Garnier C., Rodier C., Navarro-González R., Raulin F., Cabane M., Glavin D.P. and Mahaffy P.R.. Development of a gas chromatography compatible Sample Processing System (SPS) for the in-situ analysis of refractory organic matter in martian soil: preliminary result. *Advances in Space Research*, 43 (2009)143-151

C. Freissinet, **A. Buch**, R. Sternberg, C. rodier and M. Stambouli. On the space analysis of life chiral's remnants: gas chromatography-mass spectrometry analysis of enantiomeric organic molecules as their N,N-dimethyl formamide dimethyle acetal (DMF-DMA) derivatives. *Journal of Chromatography A*. Volume 1217, Issue 5, 29 January 2010, Pages 731-740.

A. Buch, C. Freissinet, R. Sternberg. A review on the clues for the spatial analysis of chirality. *Nova Sciences* (2011) ISBN: 978-1-61761-331-9

5- *Carole Garnier (Doctorante LGPM - CentraleSupélec) – soutenance 2012*

Directeur : Prof. Pierre Ponthiaux, Co-encadrement : Arnaud Buch (95%)

Financement : ministère

Position actuelle : Chercheuse - Imperial College (Londre)

Publications associées :

Buch A., Sternberg R., Szopa C., Freissinet C., Garnier C., Rodier C., Navarro-González R., Raulin F., Cabane M., Glavin D.P. and Mahaffy P.R.. Development of a gas chromatography compatible Sample Processing System (SPS) for the in-situ analysis of refractory organic matter in martian soil: preliminary result. *Advances in Space Research*, 43 (2009)143-151

6- *Amaury Brault (Doctorant LGPM - CentraleSupélec) – soutenance 2015*

Directeur : Prof. Moncef Stambouli, Co-encadrement : Arnaud Buch (95%)

Financement : ministère

Position actuelle : Ingénieur études et développement – Sopra Steria

Publication associée :

Szopa C., Coll P., Cabane M., Coscia D., Teinturier S., Stalport S., **Buch A.**, Noblet A., Mahaffy P., Glavin D., Eigenbrode J., Conrad P., McAdam A., Frantz H., Freissinet H., Brault A., and Webster C. (2011) The Sample Analysis at Mars experiment onboard the MSL 2011 rover: study of the present and past Mars surface environment through in situ

chemical analyses, European Planetary Science Congress, Nantes, France, EPSC2011, [USB] 1460: 2 pages.

7- *Marietta Morrison (Doctorante LGPM - CentraleSupélec) – soutenance 2017*

Directeur : Prof. Pierre Ponthiaux, Co-encadrement : Arnaud Buch (95%)

Financement : ministère

Position actuelle : Ingénieure chimiste en développement analytique – Nantes

Publications associées :

Morisson Marietta, Szopa Cyril, Carrasco Nathalie, **Buch Arnaud**, Gautier Thomas, Titan's organic aerosols: Molecular composition and structure of laboratory analogues inferred from pyrolysis gas chromatography mass spectrometry analysis, *Icarus* (2016) 277, 442-454.

He, Y., **Buch, A.**, Morisson, M., Szopa, C., Freissinet, C., Williams, A., Millan, M., Guzman, M., Navarro-Gonzalez, R., Bonnet, J. Y., Coscia, D., Eigenbrode, J. L., Malespin, C. A., Mahaffy, P., Glavin, D. P., Dworkin, J. P., Lu, P., Johnson, S. S., Application of TMAH thermochemolysis to the detection of nucleobases: Application to the MOMA and SAM space experiment, *Talanta*, 204, 802-811 (2019)

8- *YuanYuan He (Doctorante LGPM - CentraleSupélec) – Soutenance 2020*

Directeur : Arnaud Buch (90%) – Co encadrement : Prof. Cyril Szopa (10%)

Financement : CSC China

Position actuelle : Doctorante (CentraleSupélec)

Publication associée :

He, Y., **Buch, A.**, Morisson, M., Szopa, C., Freissinet, C., Williams, A., Millan, M., Guzman, M., Navarro-Gonzalez, R., Bonnet, J. Y., Coscia, D., Eigenbrode, J. L., Malespin, C. A., Mahaffy, P., Glavin, D. P., Dworkin, J. P., Lu, P., Johnson, S. S., Application of TMAH thermochemolysis to the detection of nucleobases: Application to the MOMA and SAM space experiment, *Talanta*, 204, 802-811 (2019)

9- *Naila Chaouche (Doctorante LISA-UPEC – LGPM-CentraleSupélec) – Soutenance 2021*

Directeur : Prof. Hervé Cotin et Fabien Stalport (50%) – Co encadrement : Arnaud Buch (50%)

Financement : Région Ile de France (DIM-ACAV)

Position actuelle : Doctorante (CentraleSupélec)

Marietta Morisson (Master1 LGPM et Master 2 LATMOS)-2012-2013

Encadrement : Arnaud Buch (100%)

Expérience Sample Analysis at Mars (SAM) de la mission martienne Mars Science Laboratory (MSL) :

10- Pascaline François (Doctorante LISA-UPEC et LGPM) – soutenance 2014

Directeur : Prof. Patrice Coll et Cyril Szopa (50%) – Co encadrement : Arnaud Buch (30%)

Financement : ministère

Position actuelle : Post-Doctorante – NASA-GSFC (Greenbelt, MD, USA)

Publication associée :

D. W. Ming, P. D. Archer Jr., D. P. Glavin, J. L. Eigenbrode, H. B. Franz, B. Sutter, A. E. Brunner, J. C. Stern, C. Freissinet, A. C. McAdam, P. R. Mahaffy, M. Cabane, P. Coll, J. L. Campbell, S. K. Atreya, P. B. Niles, J. F. Bell III, D. L. Bish, W. B. Brinckerhoff, **A. Buch**, P. G. Conrad, D. J. Des Marais, B. L. Ehlmann, A. G. Fairén, K. Farley, G. J. Flesch, P. Francois, R. Gellert, J. A. Grant, J. P. Grotzinger, S. Gupta, K. E. Herkenhoff, J. A. Hurowitz, L. A. Leshin, K. W. Lewis, S. M. McLennan, K. E. Miller, J. Moersch, R. V. Morris, R. Navarro-González, A. A. Pavlov, G. M. Perrett, I. Pradler, S. W. Squyres, R. E. Summons, A. Steele, E. M. Stolper, D. Y. Sumner, C. Szopa, S. Teinturier, M. G. Trainer, A. H. Treiman, D. T. Vaniman, A. R. Vasavada, C. R. Webster, J. J. Wray, R. A. Yingst, and MSL Science Team. Volatile and Organic Compositions of Sedimentary Rocks in Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars, *Science* 24 (2014)

11- Maeva Millan (Doctorante LATMOS-UVSQ) – soutenance 2016

Directeur : Prof. Cyril Szopa (70%) – Co encadrement : Arnaud Buch (30%)

Financement : ministère

Position actuelle : Post-Doctorante – NASA-GSFC (Greenbelt, MD, USA)

Publication associée :

Millan, M., Szopa, C., **Buch A.**, Coll, P., Glavin, D.P., Freissinet, C., Navarro-Gonzalez, R., Francois, P., Coscia, D., Bonnet, J.Y., Teinturier, S., Cabane, M., Mahaffy, P. R. In situ analysis of martian regolith with the SAM experiment during the first mars year of the MSL mission: Identification of organic molecules by gas chromatography from laboratory measurements. *Planetary and Space Science* (2016) 129, 88-102.

12- Imène Belmahdi (Doctorante LGPM) – soutenance 2017

Directeur : Prof. Moncef Stambouli, Co-encadrement : Arnaud Buch (95%)

Financement : ministère

Position actuelle :

Publication associée :

Buch A., Belmahdi, I., Szopa, C., Freissinet, C., et al., Role of the Tenax® adsorbent in the interpretation of the EGA and GC-MS analyses performed with the Sample Analysis at Mars in Gale crater, *Journal of Geophysical Research. Planets*, Accepted

13- *Melissa Guzman (Doctorante LATMOS-UVSQ) – soutenance 2020*

Directeur : Prof. Cyril Szopa (80%) – Co encadrement : Arnaud Buch (20%)

Financement : ministère

Position actuelle : Doctorante

Publication associée :

Freissinet C., Millan M., Glavin D. P., Li X., Grubisic A., Eigenbrode J., Stern J. C., Dworkin J. P., **Buch A.**, Szopa C., Guzman M. et al., Investigating the effects of gamma radiation on selected chemicals for use in biosignature detection instruments on the surface of Jupiter's moon Europa, *Planetary and Space Science*, 175, 1-12 (2019)

Maelyne Mancel (Master 2 LGPM-CentraleSupélec) – 6 mois

Encadrement : Arnaud Buch (100%)

Analyse et caractérisation des aérosols organiques de Titan :

14- *Coralie Brassé (Doctorante LISA-UPEC) – soutenance 2014*

Directeur : Prof. Patrice Coll et François Raulin (50%) – Co encadrement : Arnaud Buch (50%)

Financement : ministère

Position actuelle : Enseignement supérieur

Publications associées :

S. I. Ramírez, P. Coll, **A. Buch**, C. Brassé, O. Poch and F. Raulin The fate of aerosols on the surface of Titan, *Faraday Discuss.*, 147, (2010) 419.

Brassé Coralie, **Buch Arnaud**, Coll Patrice, Raulin François, Low-Temperature Alkaline pH Hydrolysis of Oxygen-Free Titan Tholins: Carbonates' Impact, *Astrobiology* (2017) 17(1), 8-26.

Ramirez, S. I., Coll, P., Brasse, C., **Buch A.** (2010) Titan's Aerosols Interacting with its Surface the Potential Role of Ammonia. *ORIGINS OF LIFE AND EVOLUTION OF BIOSPHERES* Volume: 40 Issue: 6 Special Issue: SI Pages: 564-565

15- He Jing (Doctorante LGPM-Centrale Supélec) – soutenance 2014

Directeur : Prof. Pierre Ponthiaux (5%) – Co-encadrement : Arnaud Buch (80%), Cyril Snopa (10%), Nathalie Carrasco (10%).

Financement : CSC China

Position actuelle : Chercheuse (Beijing University, China)

Publication associée :

He Jing, **Buch Arnaud**, Carrasco Nathalie, Szopa Cyril, Thermal degradation of organics for pyrolysis in space: Titan's atmospheric aerosol case study, *Icarus* (2015) 248, 205-212.

Mise au point d'un nano-capteur pour la détection d'acide aminé chiraux :

16- Pierre Bauer (Doctorant IS2M-CNRS Mulhouse) – soutenance 2018

Directeur : Prof. Karine Mougin (70%) – Co-encadrement : Arnaud Buch (20%)

Financement : CNES / Région GrandEst

Position actuelle : Post-Doctorant IS2M

Publication associée :

P. Bauer, V. Vignal, H. Krawiec, K. Mougin, **A. Buch**, P. Ponthiaux, D. Faye, Electrochemical activity of gold flower-shape crystals, *Annales de chimie*, 40 (1-2) 43 (2016).

17- Marc Keller (Doctorant IS2M-CNRS Mulhouse) – soutenance 2022

Directeur : Prof. Karine Mougin (70%) – Co-encadrement : Arnaud Buch (20%)

Financement : CNES

Position actuelle : Doctorant

Pierre Bauer (PostDoc IS2M-CNRS Mulhouse)

Directeur : Prof. Karine Mougin (70%) – Co-encadrement : Arnaud Buch (10%)

Financement : Région GrandEst

Position actuelle : Doctorant

Marc Keller (Master2 IS2M-CNRS Mulhouse) - 2019

Directeur : Prof. Karine Mougin (70%) – Co-encadrement : Arnaud Buch (20%)

Financement : CNES

Position actuelle : Doctorant

Développement d'un chromatographe complet MEMS :

18- Leila Bouchra (Doctorante LATMOS-UVSQ) – soutenance 2020

Directeur : Prof. Cyril Szopa (80%) – Co encadrement : Arnaud Buch (20%)

Financement : ministère

Position actuelle : Doctorante

Soutien au projet Européen Nanoscale Enhanced Characterisation of SOLar selective coatings (NECSO)

Feng Liao (Post-doctorante LGPM, Co-encadrement,) - 2015

Directeur : Prof. Pierre Ponthiaux (80%) – Co encadrement : Arnaud Buch (20%)

Financement : Européen

Position actuelle : Chercheuse Chine

7 PUBLICATIONS

7.1 Publiés dans des revus à comité de lecture (rang A)

1. **Buch A.**, Pareau D., Stambouli M., Durand G., Solvent extraction of Nickel(II) by 2-ethylhexanal oxime from various aqueous solutions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 19(2), p.277-299, (2001).
2. **Buch A.**, Stambouli M., Pareau D., Durand G., Solvent extraction of Nickel(II) by a mixture of 2-ethylhexanal oxime and bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 20(1),49-66 (2002).
3. **Buch A.**, Pareau D., Stambouli M., Durand G., Kinetic study of Nickel(II) extraction from chloride solution. *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, (2002).
4. **Buch A.**, Marchetti C., Meunier D., Sternberg R., Raulin F., Solvent extraction of organic molecules of exobiological interest for in situ analysis of the Martian soil, *Journal of Chromatography A*. 999 (2003) 165-174.
5. Szopa C, **Buch A**, Cabane M, Coll P, Mahaffy P, The Sample Analysis at Mars (SAM) experiment and the search for organic molecules at the Martian surface, *Proceedings of the III european workshop on exo-astrobiology – Mars : the search for life*, ESA special publications, 545 (2004) 105-108.
6. Navarro-Gonzalez R, Rainey FA, Molina P, Bagaley DR, Hollen BJ, De La Rosa J, Small AM, Quinn RC, Grunthaler FJ, Caceres L, Gomez-Silva B, **Buch A**, Sternberg R, Coll P, Raulin F, Mckay CP. Mars-like, soils in the Yungay area, the driest core of the Atacama desert in northern Chile. *Life in the Universe: From the Miller Experiment to the Search for Life on Other Worlds*, 7 (2004) 211-216
7. **Buch, A**; Glavin, DP; Szopa, C, et al. Amino and carboxylic acids in a Mars soil analogue from the Atacama desert. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 Issue: 11 (2004) A806.
8. Glavin, DP; Cleaves, HJ; Schubert, M, **Buch A.** et al. Detecting pyrolysis products from bacteria in a Mars soil analogue. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 Issue: 11 (2004) A807.
9. **Buch A.**, Pareau D., Stambouli M., Durand G., The extraction kinetics of Nickel(II) by a synergistic mixture of 2-ethylhexanal oxime and bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, (2005, Beijing).
10. **Buch A.**, Glavin D.P., Sternberg R., Rodier C., Szopa C., A new extraction technique for in situ analyses of amino and carboxylic acids on Mars by gas chromatography mass spectrometry, *Planetary and Space Science, Special Astrobiology Issue*, 54, 15, (2006) 1592-1599.

11. Rodier C., Sternberg R., Szopa C., **Buch A.**, Cabane M. and Raulin F., Search for organics in extraterrestrial environments by in situ gas chromatography analysis, *Advances in Space Research*, 36 (2), (2005) 195-200.
12. M.C. Pietrogrande, M.G. Zampolli, F. Dondi, C. Szopa, R. Sternberg, **A. Buch**, F. Raulin In situ analysis of the Martian soil by gas chromatography: Decoding of complex chromatograms of organic molecules of exobiological interest. *Journal of Chromatography A*, 1071, Issues 1-2, 15 (2005) 255-261.
13. D.P. Glavin, H.J. Cleaves, **A. Buch**, M. Schubert, A. Aubrey, J.L. Bada and P.R. Mahaffy, Sublimation extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry: A new technique for future in situ analyses of purines and pyrimidines on Mars, *Planetary and Space Science*, 54 (15), 2006, 1584-1591.
14. R. Sternberg, **A. Buch**, C. Szopa, C. Vidal-Madjar, F. Raulin, Gas chromatography in space exploration, *Encyclopaedia of Separation Science*, Academic Press, London, (Edition: I.D. Wilson, E.R. Adlard, M. Cooke, C.F. Poole) 1-13 (2007).
15. M. Zampolli, R. Sternberg, C. Szopa, M. C. Pietrogrande, **A. Buch**, F. Dondi, F. Mettetal, M-J. Nguyen, F. Raulin. GC-MS analysis of amino acid enantiomers as their N(O,S)-perfluoroacyl perfluoroalkyl esters: application to space exploration.
16. D. Meunier, R. Sternberg, **A. Buch**, C. Szopa, C. Rodier, M. Cabane, F. Raulin, A laboratory pilot for in situ analysis of refractory organic matter in Martian soil by gas chromatography–mass spectrometry. *Advances in Space Research* (2007) 39, 3, 337-344
17. Z. Gamino Arroyo; Z., M. Stambouli, D. Pareau, **A. Buch**, G. Durand, M. Avila Rodriguez, Thiosubstituted Organophosphorus Acids as selective Extractants for Ag(I) from Acidic Thiourea Solutions, *Solvent Extraction and Ion Exchange* 26 (2008) 128-144.
18. M. Touati, M. Benna-Zayani, N. Kbir-Ariguib, M. Trabelsi-Ayadi, A. Buch, J. L. Grossiord, D. Pareau, M. Stambouli. Extraction of Cadmium from Phosphoric Acid Media by Di(2-ethylhexyl) Dithiophosphoric Acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 26 (2008) 420-434.
19. **Buch A.**, Stambouli M., Pareau D., Kinetics of Nickel(II) extraction by 2-ethylhexanal oxime in ammonium nitrate solution, *Separation and Purification Technology* (2008) 60 (2008) 120-127;
20. M. Touati, M. Benna-Zayani, N. Kbir-Ariguib, M. Trabelsi-Ayadi, **A. Buch**, J.L. Grossiord, D. Pareau and M. Stambouli. Extraction of cadmium (II) from phosphoric acid media using the di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid (D₂EHDTPA): Feasibility of a continuous extraction-stripping process. *Hydrometallurgy* 95 (2009) 143-151.

21. C. Geffroy-Rodier, L. Grasset, R. Sternberg, **A. Buch**, A. Amblès Thermochemolysis in search for organics in extraterrestrial environments, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 85, Issues 1-2 (2009) 454-459
22. **Buch A.**, Sternberg R., Szopa C., Freissinet C., Garnier C., Rodier C., Navarro-González R., Raulin F., Cabane M., Glavin D.P. and Mahaffy P.R., Development of a gas chromatography compatible Sample Processing System (SPS) for the in-situ analysis of refractory organic matter in martian soil: preliminary result. *Advances in Space Research*, 43 (2009)143-151
23. N. Carrasco, I. Schmitz-Afonso, J-Y. Bonnet, E. Quirico, R. Thissen, Odile Dutuit, A. Bagag, O. Lapr vate, **A. Buch**, A. Giuliani, Gilles Adand , F. Ouni, E. Hadamcik, C. Szopa and G. Cernogora. Chemical Characterization of Titan's Tholins: Solubility, Morphology and Molecular Structure Revisited. *J. Phys. Chem. A*, 2009, *113* (42) 11195–11203
24. C. Freissinet, **A. Buch**, R. Sternberg, C. rodier and M. Stambouli. On the space analysis of life chiral's remnants: gas chromatography-mass spectrometry analysis of enantiomeric organic molecules as their N,N-dimethyl formamide dimethyle acetal (DMF-DMA) derivatives. *Journal of Chromatography A*. Volume 1217, Issue 5, 29 January 2010, Pages 731-740.
25. E. Sciamma-O'Brien, N. Carrasco, C. Szopa, **A. Buch**, G. Cernogora. Titan's atmosphere: An optimal gas mixture for aerosol production ? *Icarus* 209 (2010) 704-714.
26. S. I. Ramírez, P. Coll, **A. Buch**, C. Brassé, O. Poch and F. Raulin The fate of aerosols on the surface of Titan, *Faraday Discuss.*, 147, (2010) 419.
27. Bonnet J.Y., Quirico E., **Buch A.**, Szopa C., Fray N., Cottin H., Thissen R. Thermal degradation of N-Rich polymeric solids: constraints on the formation of insoluble organic matter, *Meteorit. Planet. Sci.*, 46 (2011) A25-A25.
28. Gautier T., Carrasco N., **Buch A.**, Szopa C., Sciamma-O'brien E., Cernogora G. Nitrile gas chemistry in Titan atmosphere, *Icarus*, 213 (2011) 625-635.
29. F. Stalport, D.P. Glavin, J.L. Eigenbrode, D. Bish, D. Blake, P.Coll, C. Szopa, **A. Buch**, **A. McAdam**, J.P. Dworkin and P.R. Mahaffy. The influence of mineralogy on recovering organic acids from Mars analogue materials using the "one-pot" derivatization experiment on the Sample Analysis at Mars instrument suite. *Planetary and Space Science* 67 (2012) 1-13.
30. C. Geffroy-Rodier, **A. Buch**, R. Sternberg, S. Papot. Gas chromatography-mass spectrometry of hexafluoroacetone derivatives: First time utilization of a gaseous phase derivatizing agent for analysis of extraterrestrial amino acids. *Journal of Chromatography A*. 1245, (2012) 158-166.
31. Gautier T., Peng Z., Giuliani A., Carrasco N., Cernogora G., Mahjoub A., Correia J.-J., Szopa C., Pernot P., **Buch A.** (2012) Photochemistry simulation of planetary atmosphere using synchrotron radiation at Soleil. Application to Titan's atmosphere, *EAS Publications Series* 58 (2012) 199-203.

32. O. Poch, P. Coll, **A. Buch**, S.-I. Ramirez, F. RAULIN F. Production yields of organics of astrobiological interest from H₂O-NH₃ hydrolysis of Titan's Tholins. *Planetary and Space Science*, 61 (2012) 114-123.
33. S.M. Horst, R.V. Yelle, **A. Buch**, N. Carrasco, G. Cernogora, O. Dutuit, E. Quirico, E. Sciamma-O'Brien, M.A. Smith, A. Somogyi, C. Szopa, R. Thissen, V. Vuitton. Formation of Amino Acids and Nucleotide Bases in a Titan Atmosphere Simulation Experiment, *Astrobiology*, 2012, 12(9), 809-817.
34. P.R. Mahaffy P.R. & 40 co-authors (**A. Buch**), The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite, *Space Science Review* 170 (2012) 401-478.
35. P. Coll, R. Navarro-González, C. Szopa, O. Poch, S.I. Ramírez, D. Coscia, F. Raulin, M. Cabane, **A. Buch**, G. Israël. Can laboratory tholins mimic the chemistry producing Titan's aerosols? A review in light of ACP experimental results, *Planetary and Space Science*, 2013, 77, 91-103.
36. Glavin D., Freissinet C., Miller K., Eigenbrode J., Brunner A., **Buch A.**, Sutter B., Archer D., Atreya S., Brinckerhoff W., Cabane M., Coll P., Conrad P., Coscia D., Dworkin J., Franz H., Grotzinger J., Leshin L., Martin M., McKay C., Ming D., Navarro-González R., Pavlov A., Steele A., Summons R., Szopa C., Teinturier S., and Mahaffy P. Evidence for Perchlorates and the Origin of Chlorinated Hydrocarbons Detected by SAM at the Rocknest Aeolian Deposit, *JGR*, 118(10), (2013) 1955-1973.
37. Leshin L.A., Mahaffy P., Webster C., Cabane M., Coll P., Conrad P., Archer D., Atreya S.K., Brunner A.E., Eigenbrode J., Flesch G., Franz H., Freissinet C., Glavin D.P., McAdam A., **Buch A.** Miller K., Ming D.W., Morris R.V., Navarro-González R., Niles P.B., Owen T., Pepin R.O., Squyres S., Summons R., Sutter B., Steele A., Szopa C., Stern J., Wray J.J., Grotzinger J. (2013) Insights into Martian Fines from Volatile, Isotope and Organic Analysis with the Mars Curiosity Rover. *Science*, 341, 6153.
38. Peng Z., Gautier T., Carrasco N., Pernot P., Giuliani A., Mahjoub A., Correia J.J., **Buch A.**, Bénilan Y., Szopa C., Cernogora G. Titan's atmosphere simulation experiment using continuum UV-VUV synchrotron radiation, *J. Geophys. Res. E*, 118(4) (2013) 778-788.
39. Mcadam A., Franz H., Sutter B., Archer P., Freissinet C., Eigenbrode J., Ming D., Atreya S., Bish D., Blake D., Bower H., Brunner A., **Buch A.**, Glavin D., Grotzinger J., Mahaffy P., McLennan P., Morris R., Navarro-Gonzalez R., Rampe R., Squyres S., Steele A., Stern J., Sumner D., Wray J. Sulfur-1 bearing phases detected by evolved gas analysis of the Rocknest aeolian deposit, Gale Crater, Mars. *J. Geophys. Res. E*, 119(2) (2014) 373-393.
40. D. W. Ming, P. D. Archer Jr., D. P. Glavin, J. L. Eigenbrode, H. B. Franz, B. Sutter, A. E. Brunner, J. C. Stern, C. Freissinet, A. C. McAdam, P. R. Mahaffy, M. Cabane, P. Coll, J. L. Campbell, S. K. Atreya, P. B. Niles, J. F. Bell III, D. L. Bish, W. B. Brinckerhoff, **A. Buch**, P. G. Conrad, D. J. Des Marais, B. L. Ehlmann, A. G. Fairén, K. Farley, G. J. Flesch, P. Francois, R. Gellert, J. A. Grant, J. P. Grotzinger, S. Gupta, K. E. Herkenhoff, J. A. Hurowitz, L. A. Leshin, K. W. Lewis, S. M. McLennan, K. E. Miller, J. Moersch, R. V. Morris, R. Navarro-González, A. A. Pavlov, G. M. Perrett, I. Pradler, S. W. Squyres, R. E. Summons, A. Steele, E. M. Stolper, D. Y. Sumner, C.

Szopa, S. Teinturier, M. G. Trainer, A. H. Treiman, D. T. Vaniman, A. R. Vasavada, C. R. Webster, J. J. Wray, R. A. Yingst, and MSL Science Team. Volatile and Organic Compositions of Sedimentary Rocks in Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars, *Science* 24 (2014)

41. Bonnet J.Y., Quirico E., **Buch A.**, Thissen R., Szopa C., Carrasco N., Cernogora G., Fray N., Cottin H., Le Roy L., Montagnac G. Dartois E., Brunetto R., Engrand C., Duprat J. Formation of analogs of cometary nitrogen-rich refractory organics from thermal degradation of tholin and HCN polymer precursor, *Icarus*, (2015) 250, 53-63.
42. Fleury B., Carrasco N., Gautier T., Mahjoub A., He J., Szopa C., Hadamcik E., **Buch A.**, Cernogora G. Influence of CO on Titan atmospheric reactivity. *Icarus* (2014) 238, 221-229.
43. Gautier, T., Carrasco, N., Schmitz-Afonso, I., Touboul, D., Szopa, C., **Buch, A.**, Pernot, P., Nitrogen incorporation in Titan's tholins inferred by high resolution orbitrap mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry, *Earth and Planetary Science Letters* (2014) 404, 33-42.
44. Quirico, E., Bonnet, J. Y., **Buch, A.**, Thissen, R., Szopa, C., Carrasco, N., Cemogora, G., Frays, N., Cottin, H., Le Roy, L., Montagnac, G., Dartois, E., Brunetto, R., Engrand, C., Duprat, J., New analogs of cometary nitrogen-rich refractory organics and comparison with ultracarbonaceous micrometeorites, *Meteoritics & Planetary Science* (2014) 49, A332.
45. Miller, K. E., Kotrc, B., Summons, R. E., Belmahdi, I., **Buch, A.**, Eigenbrode, J. L., Freissinet, C., Glavin, D. P., Szopa, C., Evaluation of the Tenax trap in the Sample Analysis at Mars instrument suite on the Curiosity rover as a potential hydrocarbon source for chlorinated organics detected in Gale Crater, *Journal of Geophysical Research-Planets* (2015) 120(8), 1446-1459.
46. Hofer, L., Wurz, P., **Buch, A.**, Cabane, M., Coll, P., Coscia, D., Gerasimov, M., Lasi, D., Sapgir, A., Szopa, C., Tulej, M, Prototype of the gas chromatograph-mass spectrometer to investigate volatile species in the lunar soil for the Luna-Resurs mission, *Planetary and Space Science* (2015) 111, 126-133.
47. He Jing, **Buch Arnaud**, Carrasco Nathalie, Szopa Cyril, Thermal degradation of organics for pyrolysis in space: Titan's atmospheric aerosol case study, *Icarus* (2015) 248, 205-212.
48. Freissinet, C., Glavin, D. P., Mahaffy, P. R., Miller, K. E., Eigenbrode, J. L., Summons, R. E., Brunner, A. E., **Buch, A.**, Szopa, C., Archer, P. D., Franz, H. B., Atreya, S. K., Brinckerhoff, W. B., Cabane, M., Coll, P., Conrad, P. G., Des Marais, D. J., Dworkin, J. P., Fairén, A. G., François, P., Grotzinger, J. P., Kashyap, S., ten Kate, I. L., Leshin, L. A., Malespin, C. A., Martin, M. G., Martin-Torres, F. J., McAdam, A. C., Ming, D. W., Navarro-González, R., Pavlov, A. A., Prats, B. D., Squyres, S. W., Steele, A., Stern, J. C., Sumner, D. Y., Sutter, B., Zorzano, M. P. and the M. S. L. Science Team, Organic molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale Crater, Mars, *Journal of Geophysical Research: Planets* (2015) 120(3), 495-514.

49. Stern, Jennifer C., Sutter, Brad, Freissinet, Caroline, Navarro-González, Rafael, McKay, Christopher P., Archer, P. Douglas, **Buch, Arnaud**, Brunner, Anna E., Coll, Patrice, Eigenbrode, Jennifer L., Fairen, Alberto G., Franz, Heather B., Glavin, Daniel P., Kashyap, Srishti, McAdam, Amy C., Ming, Douglas W., Steele, Andrew, Szopa, Cyril, Wray, James J., Martín-Torres, F. Javier, Zorzano, Maria-Paz, Conrad, Pamela G., Mahaffy, Paul R. and the MSL Science Team, Evidence for indigenous nitrogen in sedimentary and aeolian deposits from the Curiosity rover investigations at Gale crater, Mars, *Proceedings of the National Academy of Sciences* (2015) 112(14), 4245-4250.
50. Gautier, T., Schmitz-Afonso, I., Touboul, D., Szopa, C., **Buch, A.**, Carrasco, N., Development of HPLC-Orbitrap method for identification of N-bearing molecules in complex organic material relevant to planetary environments, *Icarus* (2016) 275, 259-266
51. P. Bauer, V. Vignal, H. Krawiec, K. Mougín, **A. Buch**, P. Ponthiaux, D. Faye, Electrochemical activity of gold flower-shape crystals, *Annales de chimie*, 40 (1-2) 43 (2016).
52. Morisson Marietta, Szopa Cyril, Carrasco Nathalie, **Buch Arnaud**, Gautier Thomas, Titan's organic aerosols: Molecular composition and structure of laboratory analogues inferred from pyrolysis gas chromatography mass spectrometry analysis, *Icarus* (2016) 277, 442-454.
53. Goetz, W., Brinckerhoff, W. B., Arevalo, R., Freissinet, C., Getty, S., Glavin, D. P., Siljestrom, S., **Buch, A.**, Stalport, F., Grubisic, A., Li, X., Pinnick, V., Danell, R., van Amerom, F. H. W., Goesmann, F., Steininger, H., Grand, N., Raulin, F., Szopa, C., Meierhenrich, U., Brucato, J. R. and Moma Sci Team, MOMA: the challenge to search for organics and biosignatures on Mars. *International Journal of Astrobiology* (2016) 15(3), 239-250.
54. Millan, M., Szopa, C., **Buch A.**, Coll, P., Glavin, D.P., Freissinet, C., Navarro-Gonzalez, R., Francois, P., Coscia, D., Bonnet, J.Y., Teinturier, S., Cabane, M., Mahaffy, P. R. In situ analysis of martian regolith with the SAM experiment during the first mars year of the MSL mission: Identification of organic molecules by gas chromatography from laboratory measurements. *Planetary and Space Science* (2016) 129, 88-102.
55. Francois, P., Szopa, C., **Buch, A.**, Coll, P., McAdam, A. C., Mahaffy, P. R., Freissinet, C., Glavin, D. P., Navarro-Gonzalez, R., Cabane, M., Magnesium sulfate as a key mineral for the detection of organic molecules on Mars using pyrolysis. *Journal of Geophysical Research-Planets* (2016) 121(1), 61-74.
56. Brassé Coralie, **Buch Arnaud**, Coll Patrice, Raulin François, Low-Temperature Alkaline pH Hydrolysis of Oxygen-Free Titan Tholins: Carbonates' Impact, *Astrobiology* (2017) 17(1), 8-26.
57. Raulin F., **Buch A.** and Coll P., Prebiotic-like chemistry on Titan's surface? In the (still hypothetical) cryovolcanic area ? *Planetary and Space Science* (2017).

58. Dequaire, T., Meslin, P. Y., Beck, P., Jaber, M., Cousin, A., Rapin, W., **A. Buch**, Szopa C., Coll, P. et al., Analysis of carbon and nitrogen signatures with laser-induced breakdown spectroscopy; the quest for organics under Mars-like conditions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 131 (2017) 8-17.
59. Goesmann F., Brinckerhoff W. B., Raulin F., Goetz W., Danell R. M., Getty S. A., Siljeström S., Mißbach H., Steininger H., Arevalo R. D., **Buch A.** et al., The Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) Instrument: Characterization of Organic Material in Martian Sediments. *Astrobiology*, 17 (2017), 655-685.
60. Eigenbrode Jennifer L. Eigenbrode¹, Roger E. Summons, Andrew Steele, Caroline Freissinet¹, Maëva Millan, Rafael Navarro-González, Brad Sutter, Amy C. McAdam, Heather B. Franz, Daniel P. Glavin, Paul D. Archer Jr., Paul R. Mahaffy, Joel A. Hurowitz, John P. Grotzinger, Sanjeev Gupta, Doug W. Ming, Dawn Y. Sumner, Cyril Szopa, Charles Malespin, **Arnaud Buch**, Patrice Coll, Organic matter preserved in 3-billion-year-old mudstones at Gale crater, Mars, 360 Science (2018)
61. Amy C. McAdam, Heather B. Franz, Brad Sutter, Paul D. Archer Jr., Caroline Freissinet, Jennifer L. Eigenbrode, Douglas W. Ming, Sushil K. Atreya, David L. Bish, David F. Blake, Hannah E. Bower, Anna Brunner, **Arnaud Buch**, Daniel P. Glavin, John P. Grotzinger, Paul R. Mahaffy, Sulfur-bearing phases detected by evolved gas analysis of the Rocknest aeolian deposit, Gale Crater, Mars, 123, JGR (2018).
62. C.A. Nixon, R.D. Lorenz, R.K. Achterberg, **A. Buch**, P. Coll, R.N. Clark, R. Courtin, A. Hayes et al., Titan's cold case files - Outstanding questions after Cassini-Huygen, *Planetary and Space Science*, 155 (2018) 50-72.
63. Navarro-González R., Navarro K. F., Coll P., Mckay C. P., Stern J. C., Sutter B., Archer Jr P. D., **Buch A.**, Cabane M., Conrad P., Eigenbrode J. L. et al., Abiotic input of fixed nitrogen by bolide impacts to Gale crater during the Hesperian. Insights from the Mars Science Laboratory. *Journal of Geophysical Research. Planets*, 124 (2018) 94-113.
64. Summons R., Miller K., Kotrc B., Belmahadi I., **Buch A.**, Eigenbrode J. L., Freissinet C., Glavin D. P., Szopa C. Evaluation of the Tenax trap in the Sample Analysis at Mars 2 instrument suite on the Curiosity rover as a potential hydrocarbon source for 3 chlorinated organics detected in Gale Crater” by Miller et al. 2015 by F. Kenig, L. Chou, and D. J. W, *Journal of Geophysical Research. Planets*, in press (2019).
65. Amy J. Williams, Jennifer Eigenbrode, Melissa Floyd, Mary Beth Wilhelm, Shane O'Reilly, Sarah Stewart Johnson, Kathleen L. Craft, Christine A. Knudson, Slavka Andrejkovičová, James M.T. Lewis, **Arnaud Buch**, Daniel P. Glavin, Caroline Freissinet, Ross H. Williams, Cyril Szopa, Maëva Millan, Roger E. Summons, Amy McAdam, Kathleen Benison, Rafael Navarro-González, Charles Malespin, and Paul R. Mahaffy., Recovery of Fatty Acids from Mineralogic Mars Analogs by TMAH Thermochemolysis for the Sample Analysis at Mars Wet Chemistry Experiment on the Curiosity Rover, *Astrobiology*, in press for 19 (4) (2019).
66. Freissinet C., Millan M., Glavin D. P., Li X., Grubisic A., Eigenbrode J., Stern J. C., Dworkin J. P., **Buch A.**, Szopa C., Guzman M. et al., Investigating the effects of gamma radiation on selected chemicals for use in biosignature detection instruments on the surface of Jupiter's moon Europa, *Planetary and Space Science*, 175, 1-12 (2019)

67. Millan M., Szopa C., **Buch A.**, Cabane M., Teinturier S., Mahaffy P., Johnson S. S., Performance of the SAM gas chromatographic columns under simulated flight operating conditions for the analysis of chlorohydrocarbons on Mars, *Journal of Chromatography A*, , 1598, 183-195 (2019)
68. He, Y., **Buch, A.**, Morisson, M., Szopa, C., Freissinet, C., Williams, A., Millan, M., Guzman, M., Navarro-Gonzalez, R., Bonnet, J. Y., Coscia, D., Eigenbrode, J. L., Malespin, C. A., Mahaffy, P., Glavin, D. P., Dworkin, J. P., Lu, P., Johnson, S. S., Application of TMAH thermochemolysis to the detection of nucleobases: Application to the MOMA and SAM space experiment, *Talanta*, 204, 802-811 (2019)
69. Remusat, L., Bonnet, J.Y., **Buch, A.**, Quirico, E., Molecular and isotopic behavior of Insoluble Organic Matter of the Orgueil meteorite upon heating, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, in press (2019).
70. **Buch A.**, Belmahdi, I., Szopa, C., Freissinet, C., et al., Role of the Tenax® adsorbent in the interpretation of the EGA and GC-MS analyses performed with the Sample Analysis at Mars in Gale crater, *Journal of Geophysical Research. Planets*, Accepted

7.2 Livres ou chapitres de livres

A. Buch, C. Rodier, C. Szopa. The Search for Organics in Extraterrestrial Environments: Lessons for Mars Exploration. *Planet Mars Research Focus*, Lorenzo A. Costas, Nova Publisher, 2008 1st quarter, ISBN 1-60021-826-1.

A. Buch, M. Rakib, M. Stambouli. Transfert de matière, Cinétique du transfert de matière entre deux phases. Les Techniques de l'Ingénieur J1075 (2008)

1. **A. Buch**, M. Rakib, M. Stambouli. Transfert de matière - Applications des modèles cinétiques aux opérations compartimentées. Les Techniques de l'Ingénieur J1076 (2008)

2. **A. Buch**, M. Rakib, M. Stambouli. Transfert de matière - Opérations à contact permanent. Les Techniques de l'Ingénieur J1077 (2008)

A. Buch, M. Rakib, M. Stambouli. Transfert de matière, Extraction liquide-liquide avec réaction chimique. Les Techniques de l'Ingénieur J1078 (2009)

A. Buch, C. Freissinet, R. Sternberg. A review on the clues for the spatial analysis of chirality. Nova Sciences (2011) ISBN: 978-1-61761-331-9

7.3 Brevets

3. **A. Buch**, R. Sternberg, P. Chazalnoel. Procédé de fonctionnalisation extractive de composés organiques" porte le numéro d'enregistrement. N°INPI : 08/51610

4.

A. Buch, R. Sternberg, P. Chazalnoel. Dispositif de préparation d'échantillons. porte le numéro d'enregistrement. N°INPI : 08/51612.

A. Buch, R. Sternberg, P. Chazalnoel. Dispositif de préparation et de Focalisation d'échantillons. Déposé le 11/09/2009 sous la ref N° 107173/FR

K. Mouglin, **A. Buch**, D. Fay, P. Ponthiau Enveloppe Soleau N°598118 en attente d'un dépôt de brevet

7.4 Actes de congrès

Buch A., Pareau D., Stambouli M., Durand G., *Kinetic study of Nickel(II) extraction from chloride solution*. Proceeding of International Solvent Extraction Conference, (Mars 2002, South Africa).

Buch A., Sternberg, R. , Szopa C., Cabane M., Raulin F., Mahaffy P., *In situ analysis of carboxylic and amino acids on Mars by solvent-extraction and chemical derivatization coupled to gas chromatography*, DPS2003, Monterey (CA), September 2003.

Buch A., Glavin D.P., sternberg, R., Raulin, F. Navarro-Gonzalez R., Mahaffy P, HLPC ,Houston, Texas, USA, March 14, 2004.

Szopa C., **Buch A.**, Cabane M., Coll P., Mahaffy P., Brinckerhoff W., Israël G., Navarro-González R., Niemann H., Person A., Raulin F., Rodier C., Sternberg R., The sample analysis at Mars (SAM) experiment and the search for organic molecules at the Martian surface, *ESA Special Publication*, 545 (2004) 105-109.

Pietrorande M.C., Szopa C., Sternberg R., **Buch A.**, Raulin F., In situ analysis of the martian soil: decoding complex chromatograms of organic molecules of exobiological interest, *ESA Special Publication*, 545 (2004) 261-262.

Pietrogrande MC, Zampolli MG, Dondi F, Szopa C, Sternberg R, **Buch A**, Raulin F, In situ analysis of the Martian soil: Decoding complex chromatograms of organic molecules of exobiological interest, Proceedings of the III european workshop on exo-astrobiology – Mars : the search for life, ESA special publications, 545 (2004) 261-262.

A. Buch, R. Sternberg, F. Mettetal, C. Szopa, C. Rodier, C. Freissinet, R. Navarro-González, F. Raulin, M. Cabane, M., D. P. Glavin and P. R. Mahaffy. Development of a "one-pot/one-step" sample preparation procedure for the *in situ* analysis by GC/MS of the Martian soil: application to the Sample Analysis at Mars experiment (SAM for MSL 2009).

Z. Gamino-Arroyo, M. Stambouli, **A. Buch**, D. Pareau, J. El Bekri, M. Avila-Rodriguez. Recovery of silver and gold from thiourea leach liquors by Di(2-Ethylhexyl) Dithiophosphoric acid. Proceedings of International Solvent Extraction Conference ISEC'08, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Ed., (2008), **1**, 293 - 298.

J.-F. Le Bon, **A. Buch**, D. Pareau, C. Leroi, J. El Bekri, M. Stambouli. Displayed end-effects for extraction with Emulsion Liquid Membrane. Proceedings of International Solvent Extraction Conference ISEC'08, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Ed., (2008), **2**, 1397-1402.

M. Grosber-Manon, D. Pareau, M. Seiller, **A. Buch**, J. El Bekri, J.-L. Grossiord, M. Stambouli. Rationalization of emulsification process used for detoxification. Proceedings of International Solvent Extraction Conference ISEC'08, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Ed., (2008), **2**, 1003-1008.

M. Stambouli, M. Touati, M. Benna-Zayani, N. Kbir-Ariguib, M. Trabelsi-Ayadi, **A. Buch**, J.-L. Grossiord, D. Pareau. Counter-current extraction process for cadmium recovery from phosphoric acid using Di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid extractant. Proceedings of International Solvent Extraction Conference ISEC'08, Tucson, USA, (2008).

A. Buch, R. Sternberg, C. Garnier, C. Freissinet, C. Szopa, J. El Bekri, P. Coll, C. Rodier, F. Raulin, F. Goesmann. Development of a Sample Processing System (SPS) for the In Situ Search of Organic Compounds on Mars: Application to the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) Experiment. Special Issue: Abstracts from the Eighth European Workshop on Astrobiology, Neuchâtel, Switzerland, 1-3 September, 2008. Orig Life Evol Biosph 39 (2009) 29

C. Freissinet, **A. Buch**, R. Sternberg, C. Rodier, C. Garnier, C. Szopa, M. Stambouli, F. Goesmann. Looking for Clues of Extant or Extinct Life on Mars: GC-MS Analysis of Amino Acid Enantiomers using N,N-Dimethylformamide Dimethylacetal (DMF-DMA). Special Issue: Abstracts from the Eighth European Workshop on Astrobiology, Neuchâtel, Switzerland, 1-3 September, 2008. Orig Life Evol Biosph 39 (2009) 29

Ramirez, S. I., Coll, P., Brasse, C., **Buch A.** (2010) Titan's Aerosols Interacting with its Surface the Potential Role of Ammonia. ORIGINS OF LIFE AND EVOLUTION OF BIOSPHERES Volume: 40 Issue: 6 Special Issue: SI Pages: 564-565

Bonnet J.-Y., Quirico E., **Buch A.** et al. (2011) Thermal degradation of N-rich polymeric solids: constraints on the formation of insoluble organic matter, 74th Annual Meeting of the Meteoritical-Society, Meteorit. Planet. Sci., London, UK, Special Issue: SI Supplement: 1, 46: A25-A25.

Bonnet J.-Y., Quirico E., **Buch A.**, Szopa C., Fray N., Cottin H., and Thissen R. (2011) Thermal degradation of N-rich organic laboratory analogues: new insight on the cosmomaterials organic precursor composition, European Planetary Science Congress, Nantes, France, EPSC2011, 1075: 2 pages.

Buch A., Freissinet C., Sternberg R., Szopa C., Coll P., Pinnick V., Siljeström V, Raulin F., Goesmann F., Steiniger V, and Coscia D. (2011) In situ analysis of organic compounds on Mars by Gas Chromatography-Mass Spectrometry onboard ExoMars (MOMA), European Planetary

Science Congress, Nantes, France, EPSC2011, 1722: 2 pages.

Buch A., Freissinet C., Sternberg R., Szopa C., Coll P., Pinnick V., Siljeström V, Raulin F., Goesmann F., Steiniger V, and Coscia D. (2011) In situ analysis of organic compounds on Mars by Gas Chromatography-Mass Spectrometry onboard ExoMars (MOMA), European Planetary Science Congress, Nantes, France, EPSC2011, 1722: 2 pages.

Carrasco N., Gautier T., **Buch A.**, Szopa C., Cernogora G. (2011) Gas phase chemistry in a plasma setup simulating Titan atmospheric reactivity, 18th Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Plasmas as a Planetary Atmospheres Mimics , Vratna, Slovaquie, 2 pages.

Coll P., Poch O., Ramirez S., **Buch A.**, Brassé C., and Raulin F. (2011) Potential chemical evolution of aerosols on Titan's surface: some new results on Titan's tholins, European Planetary Science Congress, Nantes, France, EPSC2011, 1288: 2 pages.

Freissinet F., Glavin D. P., Stalport F., **Buch A.**, Coll P., Szopa C., and Mahaffy P. (2011) Looking for organics on Mars: using MTBSTFA derivatization to detect organic compounds in a SAM-like experiment, European Planetary Science Congress, Nantes, France, EPSC2011, 1593: 2 pages.

Gautier T., Carrasco N., **Buch A.**, Szopa C., Sciamma-O'Brien E., and Cernogora G. (2011) Nitrile growth pattern in Titan's atmosphere, European Planetary Science Congress, Nantes, France, EPSC2011, 438: 2 pages.

Hadamcik E., Renard J.B., Szopa C., **Buch A.**, He J., Lasue J., Levasseur-Regourd A.C., Cottin H., Fray N., Carrasco N., and Cernogora G. (2011) Light scattering by Organic materials in dust clouds when approaching the Sun: Laboratory simulations, European Planetary Science Congress, Nantes, France, EPSC2011, [USB] 1827: 2 pages.

Peng Z., Gautier T., Carrasco N., Giuliani A., Cernogora G., Correia J.-J., Szopa C., Pernot P., **Buch A.**, and Benilan Y. (2011) APSIS: a Titan's atmosphere simulation experiment using a continuous-spectrum UV synchrotron beamline, European Planetary Science Congress, Nantes, France, EPSC2011, [USB] 775: 2 pages.

Steininger H., Goesmann F., Goetz W., **Buch A.** (2011) MOMA: Analytical chemistry on Mars, 242nd National Meeting of the American-Chemical-Society (ACS), Denver, USA, Abstracts of paper of the American Chemical Society, 242: Abstract 39-CASW.

Szopa C., Coll P., Cabane M., Coscia D., Teinturier S., Stalport S., **Buch A.**, Noblet A., Mahaffy P., Glavin D., Eigenbrode J., Conrad P., McAdam A., Frantz H., Freissinet H., Brault A., and Webster C. (2011) The Sample Analysis at Mars experiment onboard the MSL 2011 rover: study of the present and past Mars surface environment through in situ chemical analyses, European Planetary Science Congress, Nantes, France, EPSC2011, [USB] 1460: 2 pages.

Buch A., Freissinet C., Szopa C., Glavin D., Coll P., Cabane M., Eigenbrode J., Navarro-Gonzalez R., Stern J.C., Coscia D., Teinturier S., Dworkin J.P., Mahaffy P., and the MSL Science Team. (2013) Detection of organics at Mars: how wet chemistry helps. 44th Lunar and Planetary Science Conference, LPSC2013, 1512: 2 pages.

Cabane M., Coll P., Szopa C., Coscia D., **Buch A.**, Teinturier S., Navarro-Gonzalez R., Glavin D., Raulin F., François P., Sternberg R., Mahaffy P., and the MSL team. (2013) Initial performances / observations / results of the SAM gas-chromatograph (SAM-GC) at Rocknest site, 44th Lunar and Planetary Science Conference, Houston, USA, LPSC2013, 2334: 2 pages.

Cabane M., Coll P., Szopa C., Coscia D., **Buch A.**, Teinturier S., Navarro-gonzalez R., Gaboriaud A., Mahaffy P. and the Msl science team. (2013) Gas-chromatographic analysis of Mars soil samples at Rocknest site with the SAM instrument onboard Curiosity, European Geoscience Union General Assembly 2013, Vienne, Autriche, EGU2013, vol. 15, 7722.

Freissinet C., Buch A., Glavin D.P., Cabane M., Coll P., Eigenbrode J.L., Steele A., Szopa C., Mahaffy P. R. and the SAM and MSL science teams. (2013) From background to signal: challenge of a solid sample analysis using SAM GC-MS. 44th Lunar and Planetary Science Conference, Houston, USA, LPSC2013, 1249: 2 pages.

Navarro-González R., Stern J., Sutter B., Archer D., McAdam A., Franz H.B., McKay C. P., Coll P., Cabane M., Ming D., Raulin F., Brunner A. E., Glavin D. P., Eigenbrode J. L., Jones J. H., Freissinet C., Leshin L., Wong M., Atreya S., Wray J. J., Steele A., **Buch A.**, Prats B. D., Szopa C., Coscia D., Teinturier S., Conrad P., Mahaffy P., Martín-Torres J., Zorzano-Mier M-P., Grotzinger J and the MSL Science Team. (2013) Possible detection of nitrates on Mars by the sample analysis at Mars (SAM), 44th Lunar and Planetary Science Conference, Houston, USA, LPSC2013, [USB] 2648: 2 pages. (C)

J.L. Eigenbrode, D. Glavin, P. Coll, R. E. Summons, P. Mahaffy, D. Archer, A. E. Brunner, A. Buch, M. Cabane, P. Conrad, C. Freissinet, M. Martin, C. P. McKay, K. Miller, R. Navarro-González, A. Steele, C. Szopa, S. Teinturier, J. A. Hurowitz, J. Evans, M. Anderson, L. Jandura, K. Brown, C. Logan, S. Kuhn, R. Anderson, L. W. Beegle, B. Blakkolb, I. Katz, D. Limonadi, R. Rainen, J. Umland, SAM Team, MSL Science Team. Detection of Organic Constituents Including Chloromethylpropene in the Analyses of the Rocknest Drift by Sample Analysis at Mars (SAM). 44th Lunar and Planetary Science Conference (2013), Abstract #1666

Gautier T., Peng Z., Giuliani A., Carrasco N., Cernogora G., Szopa C., **Buch A.**, Benylan Y. (2013) Photochemistry simulation of planetary atmosphere using synchrotron radiation at soleil, Application to Titan's atmosphere, ECLA: European Conference on Laboratory Astrophysics, Paris, France, EAS Publications Series Volume, 58: 199-203. (C)

Glavin D. P., Archer D., Brunner A. E., **Buch A.**, Cabane M. Coll P., Conrad P., Coscia D., Dworkin J., Eigenbrode J., Freissinet C., Mahaffy P., Martin M., McKay C., Miller K., Ming D., Navarro-González R., Steele A., Summons R., Sutter B., Szopa C., Teinturier S., and the MSL Science Team. (2013) Investigating the origin of chlorohydrocarbons detected by the sample analysis at Mars (SAM) instrument at Rocknest, 44th Lunar and Planetary Science Conference, Houston, USA, LPSC2013, 1080: 2 pages.

Mahaffy P. R., Cabane M., Webster C. R., Archer P. D., Atreya S., Benna M., Brinckerhoff W., Brunner **A.**, **Buch A.**, Coll P., Conrad P., Coscia D., Dobson N., Dworkin J., Eigenbrode J., Farley K., Flesch G., Franz H. B., Freissinet C., Glavin D., Gorevan S., Grotzinger J., Harpold D., Hengemihle J., Jaeger F., Johnson C., Johnson M., Jones J., Lefavor M., Leshin I., Lyness E., Malespin E., Manning H., Martin D., McAdam A., McKay C., Ming D., Morris R., Navarro-González R., Niles P., Nolan T., Owen T., Pavolov A., Prats B., Raen E., Raulin F., Steele A.,

Stern J., Squyres S., Sutter B., Summons R., Szopa C., Tan F., Teinturier S., Trainer M., Wong M. and the MSL Science Team. (2013) Curiosity's sample at MARS (SAM) investigation: overview of results from the first 120 sols on Mars, 44th Lunar and Planetary Science Conference, Houston, USA, LPSC2013, 1395: 2 pages. (C)

Stern J. C., McAdam A. C., Archer P. D., Bower H., **Buch A.**, Eigenbrode J., Freissinet C., Franz H. B., Glavin D., Jones J. H., Mahaffy P. R., Ming D. W., Niles P. B., Steele A., Sutter B. and the MSL Science Team. (2013) Carbon isotopic composition of CO₂ evolved during perchlorate-induced reaction in Mars analog materials: interpreting SAM/MSL Rocknest data, 44th Lunar and Planetary Science Conference, Houston, USA, LPSC2013, 2654: 2 pages.

Buch, A; Szopa, C; Freissinet, C; Glavin, DP; Coll, P; Cabane, M; Eigenbrode, J; Mahaffy, P; ,Impact of the Sample Preparation on the Organic Compounds Detected on Mars at JK and CB, Lunar and Planetary Science Conference,45,,2886,2014.

A. Buch, V. Pinnick, C. Szopa, P. Mahaffy. MOMA GC-MS Coupling. 45th Lunar and Planetary Science Conference (2014), Abstract #2907

Hadamcik, E; Renard, J; **Buch, A;** Carrasco, N; Johnson, N; Nuth, J; Linear polarization of light scattered by cometary analogs: new samples, "Asteroids, Comets, Meteors 2014",2014,

Freissinet, C; Glavin, DP; Miller, K; **Buch, A;** Brunner, A; Cabane, M; Eigenbrode, JL; Fairen, AG; Kashyap, S; Martin, M; ,From SAM Instrument Background to Martian Signal: Challenges of Solid Sample Analyses on Mars, Lunar and Planetary Science Conference,45,,2796,2014,

R. Navarro-González, J. Stern, C. Freissinet, H. B. Franz, J. L. Eigenbrode, C. P. McKay, P. Coll, B. Sutter, D. Archer, A. McAdam, M. Cabane, D. W. Ming, D. Glavin, L. Leshin, M. Wong, S. Atreya, J. J. Wray, A. Steele, A. Buch, B. D. Prats, C. Szopa, D. Coscia, S. Teinturier, P. Conrad, T. C. Owen, P. Mahaffy, J. P. Grotzinger, MSL Science Team. Detection of Nitric Oxide by the Sample Analysis at Mars (SAM) Instrument. Implications for the Presence of Nitrates. 45th Lunar and Planetary Science Conference (2014), Abstract #2909

D. P. Glavin, C. Freissinet, J. Eigenbrode, K. Miller, M. Martin, R. Summons, A. Steele, H. Franz, D. Archer, W. Brinckerhoff, A. Brunner, A. Buch, M. Cabane, P. Coll, P. Conrad, D. Coscia, J. Dworkin, J. Grotzinger, S. Kashyap, P. Mahaffy, C. McKay, D. Ming, R. Navarro-Gonzalez, B. Sutter, C. Szopa, S. Teinturier, MSL Science Team. Origin of Chlorobenzene Detected by the Curiosity Rover in Yellowknife Bay: Evidence for Martian Organics in the Sheepbed Mudstone? 45th Lunar and Planetary Science Conference (2014), Abstract #1157.

Stern, Jennifer C; Navarro-Gonzales, R; Freissinet, Caroline; McKay, Christopher P; Archer Jr, P Douglas; **Buch, Arnaud;** Brunner, AE; Coll, P; Eigenbrode, JL; Franz, HB; ,Detection and quantification of nitrogen compounds in the first drilled martian solid samples by the Sample Analysis at Mars (SAM) instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL), Lunar and Planetary Science Conference,45,2743, 2014

Gautier, Thomas; Carrasco, Nathalie; Schmitz-Afonso, Isabelle; Touboul, David; **Buch, Arnaud;** Pernot, Pascal; Nitrogen incorporation in Titan's tholins inferred from high resolution orbitrap mass spectrometry,AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts,46,2014.

Millan, M; Szopa, C; Coll, P; **Buch, A**; Cabane, M; Coscia, D; Glavin, DP; Freissinet, C; ,In situ Analysis of Organic Matter in Martian Soil: Laboratory Measurements Under Martian Operating Conditions Supporting Treatment and Interpretation of SAM GC-MS Data, LPI Contributions,1791,1117,2014.

Buch, Arnaud; Pinnick, Veronica; Szopa, Cyril; Danell, Ryan; Grand, Noel; Van Amerom, Friso; Glavin, Daniel; Freissinet, Caroline; Humeau, Olivier; Coll, Patrice; Results of the First Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) GC-MS Coupling,AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts,46,2014.

Francois, P; Coll, P; Szopa, C; Georgelin, T; **Buch, A**; Freissinet, C; Belmahdi, I; McAdam, A; Eigenbrode, J; Glavin, D; , "Possible Origin of Chlorobenzene Detected by SAM Instrument at Gale Crater, Mars: Synergy of Iron Oxides and Perchlorate and Consequences for Organic Matter Analysis",LPI Contributions,1791,,1201,2014.

E. Quirico, J.-Y. Bonnet, **A. Buch**, R. Thissen, C. Szopa, N. Carrasco, G. Cernogora, N. Fray, H. Cottin, L. Le Roy, G. Montagnac, E. Dartois, R. Brunetto, C. Engrand, J. Duprat. New Analogs of Cometary Nitrogen-Rich Refractory Organics and Comparison with UltraCarbonaceous MicroMeteorites. 77th Annual Meeting of the Meteoritical Society (2014), Abstract #5122.

Buch, A; Pinnick, V; Szopa, C; Danell, R; Grand, N; van Amerom, FHW; Glavin, D; Freissinet, C; Coll, P; Stalport, F; ,First Results of the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) Gas Chromatography-Mass Spectrometry Coupling, LPI Contributions,1791,,1241,2014.

Buch, A; Pinnick, V; Szopa, C; Grand, N; Humeau, O; Amerom, FHW; Danell, RM; Arevalo, R; Coll, P; Brinckerhoff, WB; MOMA Gas Chromatograph-Mass Spectrometer Onboard the 2018 ExoMars Mission: Prototype Results and Performances, Lunar and Planetary Science Conference,46,2680,2015.

C. Freissinet, D. P. Glavin, **A. Buch**, C. Szopa, S. Kashyap, H. B. Franz, J. L. Eigenbrode, W. B. Brinckerhoff, R. Navarro-Gonzalez, S. Teinturier, C. A. Malespin, B. D. Prats, P. R. Mahaffy, MSL. Science Team. First In Situ Wet Chemistry Experiment on Mars Using the SAM Instrument: MTBSTFA Derivatization on a Martian Mudstone. 46th Lunar and Planetary Science Conference (2015), Abstract #2934

A. Buch, I. Belmahdi, C. Szopa, C. Freissinet, D. P. Glavin, K. Miller, R. Summons, J. Eigenbrode, D. Coscia, R. Navarro-Gonzalez, P. Francois, S. Teinturier, A. McAdam, J. Stern, J. Y. Bonnet, T. Dequaire, J. Martin-Torres, M-P. Zorzano, P. Coll, M. Cabane, P. Mahaffy. Determination of the Possible Sources of Chlorinated Hydrocarbons Detected During Viking and MSL Missions. 46th Lunar and Planetary Science Conference (2015), Abstract #2066.

D. Glavin, C. Freissinet, P. Mahaffy, K. Miller, J. Eigenbrode, R. Summons, M. Martin, H. Franz, A. Steele, D. Archer, S. Atreya, W. Brinckerhoff, A. Brunner, **A. Buch**, M. Cabane, P. Coll, P. Conrad, D. Des Marais, J. Dworkin, A. Fairen, P. Francois, J. Grotzinger, S. Kashyap, C. Malespin, A. McAdam, D. Ming, R. Navarro-Gonzalez, A. Pavlov, S. Squyres, J. Stern, D. Sumner, B. Sutter, C. Szopa. Martian Chlorobenzene Identified by Curiosity in Yellowknife Bay: Evidence for the Preservation of Organics in a Mudstone on Mars. 46th Lunar and Planetary Science Conference (2015), Abstract #1178.

Freissinet, Caroline; Glavin, DP; **Buch, A**; Szopa, Cyril; Millan, Maeva; Kashyap, S; Franz, HB; Eigenbrode, JL; Brinckerhoff, WB; Navarro-Gonzalez, R; First in situ wet chemistry experiment on Mars using the SAM instrument: MTBSTFA derivatization on a martian mudstone,"Astrobiology Science Conference 2015 (AbSciCon 2015): Habitability, Habitable Worlds, and Life",7504. 2015.

C. Brassé, **A. Buch**, F. Raulin, P. Coll.Low Temperature Alkaline pH Hydrolysis of Oxygen-Free Titan Tholins: Carbonates Impact. Astrobiology Science Conference 2015 (2015), Abstract #7045

Buch, Arnaud; Belmahdi, Imène; Szopa, Cyril; Freissinet, Caroline; Glavin, Daniel P; Coll, Patrice; Cabane, Michel; Millan, Maeva; Eigenbrode, Jennifer; Navarro-González, Rafael; Potential Sources of Artifacts and Backgrounds Generated by the Sample Preparation of SAM,47th Lunar and Planetary Science Conference,2016,

Morisson, M; **Buch, A**; Szopa, Cyril; Glavin, D; Freissinet, C; Pinnick, V; Goetz, W; Stambouli, M; Belmahdi, Imène; Coll, Patrice; ,Search for Organic Material on Mars with the Thermochemolysis Derivatization Technique Onboard the MOMA Experiment,47th Lunar and Planetary Science Conference, 2159, 2016,

Millan, Maeva; Szopa, Cyril; **Buch, Arnaud**; Belmahdi, Imène; Coll, Patrice; Glavin, Daniel P; Freissinet, Caroline; Archer Jr, PD; Sutter, Brad; Summons, Roger E; ,Effect of the presence of chlorates and perchlorates on the pyrolysis of organic compounds: implications for measurements done with the SAM experiment onboard the Curiosity rover,47th Lunar and Planetary Science Conference,1418, 2016.

C. Freissinet, D. P. Glavin, **A. Buch**, C. Szopa, R. E. Summons, J. L. Eigenbrode, P. D. Archer Jr., W. B. Brinckerhoff, A. E. Brunner, M. Cabane, H. B. Franz, S. Kashyap, C. A. Malespin, M. Martin, M. Millan, K. Miller, R. Navarro-Gonzalez, B. D. Prats, A. Steele, S. Teinturier, P. R. Mahaffy. First Detection of Non-Chlorinated Organic Molecules Indigenous to a Martian Sample. 47th Lunar and Planetary Science Conference (2016), Abstract #2568

W. Goetz, R. Arevalo Jr., V. Pinnick, R. Danell, S. Getty, M. Oehlke, H. John, X. Li, A. Grubisic, W. Brinckerhoff, H. Steininger, F. Goesmann, S. Siljeström, F. Raulin, C. Szopa, **A. Buch**, MOMA Science Team. Characterization of Mineral Targets by Laser Desorption and Ionization in Preparation of the MOMA Investigation Onboard the ExoMars-2018 Rover. 47th Lunar and Planetary Science Conference (2016), Abstract #2614

Fausch, Rico; Aseev, Sergei; Zaitsev, Maxim; **Buch, Arnaud**; Coscia, David; Szopa, Cyril; Gerasimov, Mikhail; Wurz, Peter; Hofer, Lukas; Coll, Patrice;. In Situ Analysis of the Volatiles in the Lunar Regolith with the Gas Analytical Package Experiment: Calibration of a GCMS Prototype,AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts, 48, 2016,

Szopa, Cyril; Millan, Maeva; **Buch, Arnaud**; Belmahdi, Imene; Coll, Patrice; Glavin, Daniel P; Freissinet, Caroline; Eigenbrode, Jennifer; Summons, Roger; Navarro-Gonzalez, Rafael; ,Thermal Reactivity of Organic Molecules in the Presence of Chlorates and Perchlorates and the Quest for Organics on Mars with the SAM Experiment Onboard the Curiosity Rover,AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts,48,2016,

Freissinet, Caroline; Glavin, Daniel P; **Buch, Arnaud**; Szopa, Cyril; Summons, Roger E; Eigenbrode, Jennifer L; Archer Jr, PD; Brinckerhoff, William B; Brunner, Anna E; Cabane, Michel; ,First Detection of Non-Chlorinated Organic Molecules Indigenous to a Martian Sample,47th Lunar and Planetary Science Conference, 2016.

R. E. Summons, J. Herrera, A. Sistiaga, K. E. Miller, S. S. O'Reilly, J. L. Eigenbrode, D. P. Glavin, C. Freissinet, P. Coll, C. Szopa, M. Millan, **A. Buch**, R. Navarro-González, SAM and MSL Science Teams. Analogue Experiments Identify Meteoritic Precursors for all Organic Compounds Detected by SAM in Gale Crater. Astrobiology Science Conference 2017 (2017), Abstract #3100

V. T. Pinnick, X. Li, F. H. W. van Amerom, R. M. Danell, A. Grubisic, R. D. Arevalo, W. B. Brinckerhoff, S. Getty, W. Goetz, C. Freissinet, C. Szopa, **A. Buch**, F. Stalport, S. Siljestrom, F. Goesmann. Accessing Refractory Martian Organics Using the Mars Organic Molecule Analyzer's Laser Desorption Mass Spectrometry Experiment. Astrobiology Science Conference 2017 (2017), Abstract #3577

Y. Kebukawa, M. Ito, J. Aoki, T. Okada, Y. Kawai, J. Matsumoto, R. Nakamura, H. Yano, K. Terada, M. Toyoda, H. Yabuta, N. Grand, H. Cottin, **A. Buch**, C. Briois, L. Thirkell, O. Mori, J. Kawaguchi. In-Situ Analysis of Surface and Subsurface Samples from a Jupiter Trojan Asteroid Using a High Resolution Mass Spectrometer in the Solar Power Sail Mission. 48th Lunar and Planetary Science Conference (2017), Abstract #2221

C. A. Malespin, C. Freissinet, P. R. Mahaffy, S. Teinturier, D. P. Glavin, A. McAdam, R. Williams, **A. Buch**, C. Szopa, D. Coscia, E. Raaen, C. Johnson, W. Brinckerhoff, B. Prats, R. Gonzales. The Sample Analysis at Mars (SAM) Wet Chemistry Experiment. 48th Lunar and Planetary Science Conference (2017), Abstract #2369

A. Buch, M. Morisson, C. Szopa, Y. He, M. Millan, C. Freissinet, D. Glavin, A. J. Williams, J. Y. Bonnet, D. Coscia, F. Stalport, M. Stambouli, S. Teinturier, R. Navarro-González, C. Malespin, F. Raulin, P. Mahaffy. Optimization of the TMAH Thermochemolysis Technique for the Detection of Trace Organic Matter on Mars by the SAM and MOMA-Pyr-GC-MS Experiment. 49th Lunar and Planetary Science Conference (2018), Abstract #1422

The First Complete SAM Wet Chemistry Experiment on Mars. C. A. Malespin, C. Freissinet, D. P. Glavin, P. R. Mahaffy, M. Millan, **A. Buch**, C. Szopa, S. Teinturier, A. McAdam, R. Williams, J. Eigenbrode, E. Raaen, J. P. Dworkin, R. Navarro-González. 49th Lunar and Planetary Science Conference (2018), Abstract #2351

W. B. Brinckerhoff, V. T. Pinnick, A. Grubisic, D. Kaplan, R. M. Danell, F. H. W. van Amerom, S. A. Getty, X. Li, R. D. Arevalo Jr., C. Freissinet, Z. Chu, M. Castillo, C. Johnson, C. Szopa, F. Stalport, **A. Buch**, T. Allain, N. Grand, F. Raulin, W. Goetz, H. Steininger, F. Goesmann. Flight Integration and Test of the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA). 49th Lunar and Planetary Science Conference (2018), Abstract #2914

R. Navarro-González, P. Coll, B. Sutter, J. C. Stern, C. P. McKay, F. J. Martín-Torres, M.-P. Zorzano-Mier, P. D. Archer, **A. Buch**, M. Cabane, D. Coscia, D. Glavin, H. B. Franz, C. Freissinet, A. C. McAdam, D. W. Ming, B. D. Prats, F. Raulin, C. Szopa, S. Teinturier, P. Mahaffy, C. A. Malespin, A. R. Vasavada. Detection of Nitrites by the Sample Analysis at Mars

(SAM) Instrument. Implications for the Oxidation State of the Atmosphere. 49th Lunar and Planetary Science Conference (2018), Abstract #1754

W. Goetz, F. Goesmann, W. B. Brinckerhoff, F. Raulin, C. Szopa, C. Freissinet, **A. Buch**, S. Siljeström, J. R. Brucato, R. M. Danell, S. A. Getty, H. Missbach, H. Steininger, A. Grubisic, V. T. Pinnick, F. Stalport, M. D. Schulte, D. P. Glavin, X. Li, F. H. W. van Amerom, J. L. Vago. The Challenge to Search for Organics and Biosignatures on Mars by the Exomars-2020 Rover. 49th Lunar and Planetary Science Conference (2018), Abstract #2615

A. J. Williams, J. L. Eigenbrode, S. S. Johnson, K. L. Craft, M. B. Wilhelm, S. S. O'Reilly, J. M. T. Lewis, R. Williams, A. McAdam, C. A. Knudson, M. Millan, **A. Buch**, C. Freissinet, D. Glavin, R. E. Summons, K. C. Benison, R. Navarro-González, P. R. Mahaffy. Fatty Acid Preservation in Mars-Analogous Rock Samples and Detection with the TMAH Wet Chemistry Experiment on the Sample Analysis at Mars (SAM) Instrument. 49th Lunar and Planetary Science Conference (2018), Abstract #1112

M. Millan, C. A. Malespin, C. Freissinet, D. P. Glavin, P. R. Mahaffy, **A. Buch**, C. Szopa, A. Srivastava, S. Teinturier, R. Williams, A. Williams, A. McAdam, D. Coscia, J. Eigenbrode, E. Raaen, J. Dworkin, R. Navarro-Gonzalez and S. S. Johnson. Lesson learned from the first full cup wet chemistry experiment performed on Mars with the SAM instrument. 50th Lunar and Planetary Science Conference (2019), Abstract #2873

A. J. Williams, J. L. Eigenbrode, S. S. Johnson, K. L. Craft, M. B. Wilhelm, S. S. O'Reilly, J. M. T. Lewis, R. Williams, A. McAdam, C. A. Knudson, M. Millan, **A. Buch**, C. Freissinet, D. Glavin, R. E. Summons, K. C. Benison, C. Szopa, R. Navarro-Gonzalez, V. Fox, C. Malespin, P. Mahaffy. Preparation for the SAM TMAH Wet Chemistry Experiment Onboard Curiosity: Detection in Mars-Analog Rocks and Candidate Locations for the *In Situ* Experiment on Mars. 50th Lunar and Planetary Science Conference (2019), Abstract #1258

7.5 Communications Orales

Buch A, Marchetti C., Meunier D., Sternberg R., Raulin F., *Extraction of amino acids and carboxylic acids from Martian soil*, ExTech 2002 (3-5 July 2002), France (Paris)

Buch, A.; sternberg, R., Raulin, F., *In situ analysis of the martian soil*, EGS - AGU - EUG Joint Assembly, Nice, France, April 2003

Cabane M., Coll P., Mahaffy P., **Buch A.**, Szopa C., Brinckerhoff W., Israël G., Navarro-González R., Niemann H., Person A, Raulin F., Rodier C., Sternberg R., *Sample Analysis at Mars : the SAM experiment*, 3rd European Workshop on Exo/Astrobiology, Madrid, Espagne, 2003.

Buch A., Glavin D.P., sternberg, R., Raulin, F., Mahaffy P., *New technique for in situ analysis of organic compounds on Mars*, EGS - AGU - EUG Joint Assembly, Nice, France, April 2004.

Pietrogrande M.C., Zampolli M.G., Dondi F., Szopa C., Sternberg R., **Buch A.**, Raulin F., *In situ analysis of the Martian soil : study of chromatograms of organic molecules of eobiological interest*, E.G.U. 1st General Assembly, Nice, France, 2004.

Buch A., Glavin D.P., sternberg, R., Raulin, F. *Navarro-Gonzalez R.*, Mahaffy P, *Amino and carboxylic acids in a Mars soil analogue from the Atacama desert*, Goldschmith Geochemistry, Copenhague, Jun 5-11, 2004.

Buch A., D.P. Glavin., sternberg, R., Raulin, F., Mahaffy P., *Solvent extraction and chemical derivatization of organic molecules of exobiological interest for in situ analysis of the Martian soil*, COSPAR 2004, Paris, France, July 2004

Rodier C., Sternberg R., Szopa C., **Buch A.**, Cabane M., Raulin F., *Search for organics in interstellar environments by in situ gas chromatography analysis*, 35th COSPAR Scientific Assembly, Paris, France, 2004.

Buch A., Sternberg R., Mettetal F., Szopa C., Coscia D., Rodier C., Coll P., Cabane M., Raulin F., Sam Team, *Development of a "one-pot" sample preparation procedure for the in situ analysis by GC/MS of extraterrestrial environments : application to the Sample Analysis at Mars experiment (SAM for MSL 2009)*, 36th COSPAR Scientific Assembly, Beijing, Chine, 2006.

Freissinet C., **Buch A.**, Sternberg R., Stambouli M., Szopa C., *Analysis of chirality in space: GC-MS analysis of amino acids enantiomers assisted by DMF-DMA chemical derivatization*, 37th COSPAR Scientific Assembly, Montréal, Canada, 2008

5.

C. Freissinet, **A. Buch**, R. Sternberg. *How to exploit chirality as a biomarker: GC-MS analysis of amino-acids enantiomers assisted by DMF-DMA chiral derivatization*. Europlanet, Münster, Allemagne, 2008.

A. Buch, R. Sternberg, C. Freissinet, et al. *Development of a Sample Processing System (SPS) for the in situ search of organic compounds on Mars: application to the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) experiment*. Europlanet, Münster, Germany, 2008.

C. Freissinet, **A. Buch**, R. Sternberg. *Search for extinct or extant life on Mars: GC-MS analysis of amino-acids enantiomers assisted by DMF-DMA chiral derivatization*. 8th European Workshop on Exo-Astrobiology (EANA), Neuchatel, Suisse, 2008.

A. Buch, R. Sternberg, C. Freissinet, et al. *The in situ search of organic compounds on Mars: application to the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) experiment*. 8th European Workshop on Exo-Astrobiology (EANA), Neuchatel, Suisse, 2008.

S. I. Ramírez, P. Coll, C. Brassé, **A. Buch**, F. Raulin. *Titan's aerosols interacting with its surface: the potential role of ammonia*. 9th European Workshop on Exo-Astrobiology (EANA), Brussels, Belgium, 2009

A. Buch, R. Sternberg, C. Freissinet, C. Szopa, P. Coll, C. Rodier, F. Raulin and F. Goesmann. *Development of a Sample Processing System (SPS) for the in situ analysis of organic compounds on Mars by Gas Chromatography : application to the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) experiment*. Europlanet, Postdam, Germany, 2009.

A. Buch, R. Sternberg, C. Freissinet, C. Szopa, P. Coll, C. Phillipon, C. Rodier, F. Raulin, F. Goesmann and Moma GC-team. *In situ analysis of organic compounds on Mars by Gas Chromatography : application to the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) experiment*. DPS2009, Puerto Rico (USA), September 2009.

C. Freissinet, D. P. Glavin, F. Stalport, **A. Buch**, P. Coll, C. Szopa and P. R. Mahaffy. Looking for organics on Mars: using MTBSTFA derivatization to detect organic compounds in a SAM-like experiment. DPS2011, Nantes (France), 2011.

Buch A., Freissinet C., Szopa C., Glavin D., Coll P., Cabane M., Eigenbrode J., Navarro-Gonzalez R., Stern J., Coscia D., Teinturier S., Dworkin J., Mahaffy P. and The MSL Science Team. (2013) Wet chemistry on SAM: how it helps to detect organics on Mars, European Geoscience Union General Assembly 2013, Vienne, Autriche, EGU2013, vol. 15, 11396.

Buch A., Szopa C., Freissinet C., Coll P., Glavin D., Miller K., Eigenbrode J., Brunner A., Teinturier S., Coscia D., Navarro Gonzalez R., McAdam A., Mahaffy P., Cabane M. and the MSL Science Team. (2013) What can we learn from Wet Chemistry onboard the Mars Science Laboratory SAM Suite?, European Planetary Science Congress, London, England, EPSC2013, 687.

Brassé C., Raulin F., Coll P., and **Buch A.** (2013) Synthesis of oxygen-free Titan tholins: implications in organic molecules product from hydrolysis, European Planetary Science Congress, London, England, EPSC2013, 638.

Brassé C., Raulin F., Coll P., and **Buch A.** (2013) Low temperature alkaline pH hydrolysis of oxygen-free Titan tholins, European Planetary Science Congress, London, England, EPSC2013, 635.

Coll P., Mahaffy P.R., Cabane M., Webster C., Archer D., Atreya S., Benna M., Brinckerhoff W., Brunner A., **Buch A.**, Conrad P., Coscia D., Dobson N., Dworkin J., Eigenbrode J., Farley K., Flesch G., Franz H., Freissinet C., Galvin D. Szopa C. and the the SAM development Team and the MSL Science Team (2013) Overview of SAM results obtained at Gale Crater during the 180 first sols, European Planetary Science Congress, London, England, EPSC2013, 873.

Szopa C., Cabane M., Coll P., Coscia D., **Buch A.**, Teinturier S., Navarro-Gonzalez R., Goutail J.-P., Montaron C., Gaboriaud A., Mahaffy P.R. and the The SAM-GC development team and the MSL science Team. (2013) Gas-Chromatographic analysis of Mars soil samples with the SAM instrument onboard Curiosity - the 180 first sols, European Planetary Science Congress, London, England, EPSC2013, 870.

Teinturier S., Raaen E., Nolan T., Coscia D., Montaron C., Goutail J.-P., Szopa C., **Buch A.**, Coll P., Cabane M., Navarro-Gonzalez R., Mahaffy P. and MSL Science Team. (2013) Automatic techniques for Sample Analysis at Mars (SAM - MSL) onboard pyrolysis data production, European Planetary Science Congress, London, England, EPSC2013, 693.

Freissinet E., McAdam A., Archer D., **Buch A.**, Eigenbrode J., Franz H., Glavin D., Ming D., Navarro-Gonzalez R., Steele A., Stern J., Mahaffy P., and The SAM and MSL science teams. (2013) Detection of reduced sulfur and other S-bearing species evolved from Rocknest sample in the Sample Analysis at Mars (SAM) experiment, European Geoscience Union General Assembly 2013, Vienne, Autriche, EGU2013, vol. 15, 10363

Buch, Arnaud; Szopa, Cyril; Coll, Patrice; Freissinet, Caroline; Glavin, Daniel; Belmahdi, Imene; François, Pascaline; Millan, Maeva; Eigenbrode, Jennifer; Stern, Jennifer; „SAM Sample preparation and its impact on the detection of organic compounds on Mars, EGU General Assembly Conference Abstracts, 16, 6809, 2014,

Brassé, Coralie; **Buch, Arnaud**; Raulin, François; Coll, Patrice; Poch, Olivier; Ramirez, Sandra; ,Low temperature alkaline pH hydrolysis of oxygen-free Titan tholins,EGU General Assembly Conference Abstracts,16,,10976,2014,

Coll, Patrice; Navarro-Gonzalez, Rafael; Raulin, François; Coscia, David; Ramirez, Sandra I; **Buch, Arnaud**; Szopa, Cyril; Poch, Olivier; Cabane, Michel; Brassé, Coralie; Putative cryomagma interaction with aerosols deposit at Titan's surface,40th COSPAR Scientific Assembly,40,2014,

Morisson, Marietta; Szopa, Cyril; **Buch, Arnaud**; Carrasco, Nathalie; Gautier, Thomas; ,Titan's Organic Aerosols: Molecular Composition And Structure Inferred From Systematic Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry Analysis of Analogues,EGU General Assembly 2015,EGU2015-4181,2015.

C. Freissinet, A. Buch, C. Szopa, V. Pinnick, M. Morisson, N. Grand, F. Raulin, W. B. Brinckerhoff. Enantiomeric Derivatization on the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) Experiment Onboard ExoMars 2018: How to Unravel the Martian Chirality. Astrobiology Science Conference 2015 (2015), Abstract #7668

C. Freissinet, D. P. Glavin, A. Buch, C. Szopa, M. Millan, S. Kashyap, H. B. Franz, J. L. Eigenbrode, W. B. Brinckerhoff, R. Navarro-Gonzalez, S. Teinturier, C. A. Malespin, B. D. Prats, P. R. Mahaffy. First In Situ Wet Chemistry Experiment on Mars Using the SAM Instrument: MTBSTFA Derivatization on a Martian Mudstone Astrobiology Science Conference 2015 (2015), Abstract #7504

Belmahdi, Imene; **Buch, Arnaud**; Szopa, Cyril; Freissinet, Caroline; Glavin, Daniel; Francois, Pascaline; Coll, P; Eigenbrode, J; Navarro-Gonzalez, AR; Dequaire, T; ,Constraining the source of chlorinated hydrocarbons detected on Mars with the SAM experiment onboard Curiosity,"European Planetary Science Congress 2015, held 27 September-2 October, 2015 in Nantes, France, Online at <http://meetingorganizer.copernicus.org/EPSC2015>, id. EPSC2015-352",10,,352,2015,

Buch, Arnaud; Pinnick, Veronica; Szopa, Cyril; Grand, Noël; Freissinet, Caroline; Danell, Ryan; van Ameron, Friso; Arevalo, Ricardo; Brinckerhoff, William; Raulin, François; ,Performance of the MOMA Gas Chromatograph-Mass Spectrometer onboard the 2018 ExoMars Mission,EGU General Assembly Conference Abstracts,17,,4218,2015,

Freissinet, Caroline; **Buch, Arnaud**; Szopa, Cyril; Morisson, M; Grand, N; Raulin, F; Brinckerhoff, W; ,Enantiomeric derivatization on the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) experiment aboard ExoMars 2018: how to unravel martian chirality,"European Planetary Science Congress 2015, held 27 September-2 October, 2015 in Nantes, France, Online at <http://meetingorganizer.copernicus.org/EPSC2015>, id. EPSC2015-405",10,,405,2015,

Buch, Arnaud; Brault, Amaury; Szopa, Cyril; Freissinet, Caroline; ,Extraterrestrial material analysis: loss of amino acids during liquid-phase acid hydrolysis,EGU General Assembly Conference Abstracts,17,,4201,2015,

Millan, Maeva; Szopa, Cyril; **Buch, A**; Glavin, D; Freissinet, C; Coll, Patrice; Cabane, Michel; Mahaffy, P; In situ analysis of Mars soil and rocks samples with the SAM experiment: laboratory measurements supporting treatment and interpretation of the detection of organics, European Planetary Science Congress 2015, 10,, EPSC2015-305, 2015,

Gautier, Thomas; Schmitz-Afonso, Isabelle; Carrasco, Nathalie; Touboul, D; Szopa, Cyril; **Buch, Arnaud**; Pernot, Pascal; ,HPLC-Orbitrap analysis for identification of organic molecules in complex material, European Planetary Science Congress 2015, 10,, EPSC2015-801, 2015,

M. Morisson, **A. Buch**, C. Szopa, C. Freissinet, F. Raulin, V. Pinick, D. P. Glavin, W. Goetz, N. Grand, F. Stalport, M. Stambouli, H. Steininger, W. Brinckerhoff, F. Goesmann. How TMAH Thermochemolysis can Improve the Detection of Trace Organic Matter on Mars Using the MOMA-Pyr-GC-MS Experiment Aboard the ExoMars-2020 Astrobiology Science Conference 2017 (2017), Abstract #3277

M. Millan, C. Szopa, **A. Buch**, I. Belmahdi, D. P. Glavin, C. Freissinet, J. L. Eigenbrode, P. D. Archer Jr., B. Sutter, R. E. Summons, R. Navarro-Gonzalez, P. Coll, M. Cabane, P. Mahaffy. Influence of Oxychlorine Phases During the Pyrolysis of Organic Compounds and the Quest of Organics on Mars with the SAM Instrument. Astrobiology Science Conference 2017 (2017), Abstract #3423

C. Freissinet, V. T. Pinnick, **A. Buch**, F. Raulin, C. Szopa, R. D. Arevalo, F. Stalport, R. M. Danell, S. Siljeström, W. B. Brinckerhoff, W. Goetz, F. Goesmann. The ExoMars 2020 Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) Instrument's Role in the Search for Martian Biosignatures. Astrobiology Science Conference 2017 (2017), Abstract #3397

M. Morisson, **A. Buch**, C. Szopa, F. Raulin, M. Stambouli. TMAH Thermochemolysis of a Martian Regolith Simulant: Optimization of an Analytical Method for the Detection of Trace Organic Matter by the MOMA-Pyr-GC-MS Experiment Onboard the ExoMars-2020 Rover. 48th Lunar and Planetary Science Conference (2017), Abstract #1079

M. Millan, C. Szopa, **A. Buch**, I. Belmahdi, D. P. Glavin, C. Freissinet, J. L. Eigenbrode, P. D. Archer Jr., B. Sutter, R. E. Summons, R. Navarro-Gonzalez, P. Coll, M. Cabane, P. Mahaffy. Influence of Oxychlorine Phases During the Pyrolysis of Organic Molecules: Implications for the Quest of Organics on Mars with the SAM Experiment Onboard the Curiosity Rover. 48th Lunar and Planetary Science Conference (2017), Abstract #2124

C. Freissinet, D. P. Glavin, **A. Buch**, C. Szopa, S. Kashyap, H. B. Franz, J. L. Eigenbrode, W. B. Brinckerhoff, R. Navarro-Gonzalez, S. Teinturier, C. A. Malespin, B. D. Prats, P. R. Mahaffy, Sam Team. In Situ Wet Chemistry Experiment on Mars Using the Samples Analysis at Mars (SAM) Instrument: "Opportunistic Derivatization" to Investigate Organics in a Martian Mudstone. 48th Lunar and Planetary Science Conference (2017), Abstract #2687

W. B. Brinckerhoff, V. T. Pinnick, R. M. Danell, F. H. W. van Amerom, R. D. Arevalo Jr., A. Grubisic, X. Li, C. Freissinet, Z. Chu, M. Castillo, C. Johnson, C. Szopa, F. Stalport, **A. Buch**, T. Allain, N. Grand, F. Raulin, W. Goetz, H. Steininger, F. Goesmann, MOMA Science Team. Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) Flight Model Qualification. 48th Lunar and Planetary Science Conference (2017), Abstract #2385

M. Millan, A. J. Williams, **A. Buch**, A. Bai, C. Freissinet, C. Szopa, J. L. Eigenbrode, D. P. Glavin, R. Navarro-González, P. Mahaffy, S. S. Johnson. Preservation of Organic Molecules in Mars-Analog Samples Using Pyrolysis and Derivatization GCMS Experiments from the SAM Instrument. 49th Lunar and Planetary Science Conference (2018), Abstract #1558

Cyril Szopa, Maëva Millan, **Arnaud Buch**, Caroline Freissinet, Melissa Guzman, Daniel Patrick Glavin, Paul R Mahaffy, Rafael Navarro-Gonzalez. Thermal Reactivity Of Organic Molecules With Perchlorates And The Detection Of Organics In Mars Samples With SAM Onboard Curiosity Rover. AGU Fall Meeting, P53D-2665, 2017

Maëva Millan, James M. T. Lewis, Jennifer L. Eigenbrode, Caroline Freissinet, Cyril Szopa, **Arnaud Buch**, Amy McAdam, Daniel Patrick Glavin, Rafael Navarro-Gonzalez, Sarah Stewart Johnson, Paul R Mahaffy. Influence of Oxychlorine Phases on the Pyrolysis of Organics Trapped in Jarosite and the Quest of Organics on Mars with the SAM Instrument Onboard Curiosity. AGU Fall Meeting, P31A-2798, 2017.

Amy McAdam, Paul R Mahaffy, Slavka C Andrejkovicova, Paul Douglas Archer, Sushil K Atreya, **Arnaud Buch**, Patrice J Coll, Pamela Gales Conrad, Jennifer L Eigenbrode, Kenneth A Farley, Gregory Flesch, Heather B. Franz, Caroline Freissinet, Daniel Patrick Glavin, Joanna Victoria Hogancamp, Christopher H House, Christine A Knudson, James M. Lewis, Charles Malespin, Peter M. Martin, Maëva Millan, Douglas W Ming, Richard V Morris, Rafael Navarro-Gonzalez, Andrew Steele, Jennifer C Stern, Roger E Summons, Brad Sutter, Cyril Szopa, Samuel Teinturier, Melissa G Trainer, Christopher R Webster, Greg M Wong. Five Years of Analyses of Volatiles, Isotopes and Organics in Gale Crater Materials. AGU Fall Meeting, P33F-05, 2017.

Olivier Poch, Romain Cerubini, Antoine Pommerol, Nicolas Thomas, Hans Martin Schmid, Sandra Potin, Pierre Beck, Bernard Schmitt, Olivier Brissaud, Nathalie Carrasco, Cyril Szopa, **Arnaud Buch**. Spectro-Polarimetry of Fine-Grained Ice and Dust Surfaces Measured in the Laboratory to Study Solar System Objects and Beyond. AGU Fall Meeting, P11D-2535, 2017.

7.6 Conférences Invitées

Szopa C., Noblet A., Stalport F., Coll P., Cottin H., **Buch A.** (2010) Studies of the stability of complex organics in a Martian environment - current knowledge and future questions, 38th COSPAR meeting (Oral solicited), Bremen, Germany.

Freissinet, Caroline; Glavin, Daniel P; **Buch, Arnaud**; Szopa, Cyril; Archer Jr, PD; Brinckerhoff, William B; Brunner, Anna E; Eigenbrode, Jennifer L; Franz, Heather B; Kashyap, S; ,Preservation of organics at Mars' near-surface, Biosignature Preservation and Detection in Mars Analog Environments conference, 2016, (Oral solicited).

M. Morisson, **A. Buch**, C. Szopa, C. Freissinet, F. Raulin, V. Pinick, D. Glavin, W. Goetz, N. Grand, F. Stalport, M. Stambouli, H. Steininger; W. B. Brinckerhoff and F. Goesmann, How TMAH thermochemolysis can improve the detection of trace organic matter on Mars using the MOMA-pyr-GC-MS experiment aboard the ExoMars-2020 Rover. Absscicon, 2017 (Oral Solicited).

Arnaud Buch , Cyril Szopa, Caroline Freissinet, Fabien Stalport, David Coscia, Alexander Pavlov, Jean-Yves Bonnet, Vincent Guerrini, Rafael Navarro-Gonzalez. The MarsOrganiX experiment: Understanding the influence of the secondary X-Rays on the organic matter at Mars' near-surface. AGU Fall Meeting, P44A-06, 2017.

Arnaud Buch, Cyril Szopa, David Coscia, Chromatographie et exploration spatiale, Congrès des techniques chromatographiques du val de Seine, Deauville, 2019.

7.7 Posters

Buch A. Extraction liquide-solide d'acides organiques contenus dans des échantillons de terre : application à l'analyse de molécules organiques d'intérêt exobiologique du sol de Mars, SEP03, Lyon, France, Mai 2003.

Buch A., Sternberg, R. , Szopa C., Cabane M., Raulin F., Mahaffy P., *In situ* analysis of carboxylic and amino acids on Mars by solvent-extraction and chemical derivatization coupled to gas chromatography, DPS2003, Monterey (CA), September 2003.

Buch A., Sternberg R., , Szopa C., Cabane M., F. Raulin, P. Mahaffy, *In situ* analysis of carboxylic and amino acids on Mars by solvent-extraction and chemical derivatization coupled to gas chromatography, Centro de Astrobiologia, Madrid, 18-20 November 2003.

Buch A., Glavin D.P., and Mahaffy P.R, *Detecting organic compounds in Martian soil analogues using gas chromatography mass spectrometry*, Vancouver November 2004.

Buch A., Glavin D.P., and Mahaffy P.R, *In situ analysis of the Martian regolith using solvent extraction and chemical derivatization*, AGU, San Francisco, December 2004.

Coll P., Cabane M., Mahaffy P., Brinckerhoff W., Atreya S.K., Cornish T.J., Harpold D.N., Raulin F., Israel G., Niemann H., Owen T., Sternberg R., Szopa C., **Buch A.**, Sample Analysis at Mars, 35th COSPAR Scientific Assembly, Paris, France, 2004.

Buch A., D.P. Glavin., Mahaffy P, *Extraction and Chemical Derivatization of Organic Compounds of Exobiological Interest for In situ Analysis of the Martian Regolith*, Workshop on Mars Astrobiology science and Technology, Washington DC, USA, sept 2004.

A. Buch, C. Freissinet^{1,2}, R. Sternberg², V. Pinnick³, C. Garnier¹, C. Szopa⁴, P. Coll², C. Rodiers⁵, F. Raulin² , F. Goesmann, Seeking organic compounds on Mars : in situ analysis of organic compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry on MOMA experiment, AGU, San Francisco, December 2004.

Grand, Noël; **Buch, Arnaud**; Pinnick, Veronica; Szopa, Cyril; Humeau, Olivier; Danell, Ryan; Van Amerom, Friso HW; Freissinet, Caroline; Glavin, Daniel; Belmahdi, Imene; ,Performances of the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) GC-MS suite aboard ExoMars Mission, AGU Fall Meeting 2014,, P11A-3748, 2014,

Morisson, Marietta; Szopa, Cyril; Carrasco, Nathalie; **Buch, Arnaud**; Gautier, Thomas; ,Characterization of the Chemical Composition of TITAN'S Aerosols Analogues with a Systematic Pyrolysis-GCMS Analysis Approach, AGU Fall Meeting 2014,,P31C-3998,2014,

Szopa, Cyril; Coll, PJ; Cabane, Michel; **Buch, Arnaud**; Coscia, David; Millan, Maeva; Francois, Pascaline; Belmahadi, Imene; Teinturier, Samuel; Navarro-Gonzalez, Rafael; ,In Situ Analysis of Mars Soil and Rocks Sample with the Sam Gcms Instrumentation Onboard Curiosity: Interpretation and Comparison of Measurements Done during the First Martian Year of Curiosity on Mars,AGU Fall Meeting Abstracts,1,,4008,2014,

Szopa, C; Morisson, M; Carrasco, N; **Buch, A**; Gautier, T; ,Characterization of the Chemical Composition of TITAN'S Aerosols Analogues with a Systematic Pyrolysis-GCMS Analysis Approach, AGU Fall Meeting Abstracts,1,,3998,2014,

Buch, A; Grand, N; Pinnick, VT; Szopa, C; Humeau, O; Danell, R; van Amerom, FHW; Freissinet, C; Glavin, DP; Belmahdi, I; ,Performances of the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) GC-MS suite aboard ExoMars Mission,AGU Fall Meeting Abstracts,1,,3748,2014,

Buch, Arnaud; Belmahdi, Imene; Szopa, Cyril; Freissinet, Caroline; Glavin, DP; Francois, Pascaline; Coll, PJ; Miller, Kristen; Eigenbrode, JL; Stern, JC; ,Determination of the Possible Source of Chlorinated Hydrocarbons Detected By SAM during MSL Mission,AGU Fall Meeting Abstracts,1,,4009,2014,

Miller, Kristen; Summons, Roger; Glavin, Daniel; Martin, Mildred; Eigenbrode, Jennifer; Szopa, Cyril; **Buch, Arnaud**; Belmahadi, Imene; ,An Evaluation of the Hydrocarbon Trap as a Potential Source of Organic Compounds Detected by the SAM Instrument on the Curiosity Rover,AGU Fall Meeting 2014,,P31D-4016,2014,

Summons, RE; Miller, K; Glavin, DP; Martin, M; Eigenbrode, JL; Szopa, C; **Buch, A**; Belmahadi, I; ,An Evaluation of the Hydrocarbon Trap as a Potential Source of Organic Compounds Detected by the SAM Instrument on the Curiosity Rover,AGU Fall Meeting Abstracts,1,,4016,2014,

Pinnick, VT; **Buch, Arnaud**; Szopa, Cyril; Grand, Noël; Danell, Ryan; Grubisic, Andrej; Van Amerom, Friso HW; Glavin, DP; Freissinet, Caroline; Coll, PJ; ,End-To-END Performance of the Future MOMA Instrument Aboard the ExoMars Mission,AGU Fall Meeting Abstracts,,2015,

Bonnet, Jean-Yves; Szopa, Cyril; Millan, Maeva; Coscia, David; Cabane, Michel; Belmahdi, I; **Buch, A**; Dequaire, T; Coll, Patrice; Teinturier, S; ,Aging and analytical performances evolution of a gas chromatographic system at Mars,European Planetary Science Congress 2015,10,,EPSC2015-202,2015,

Szopa, Cyril; Gerasimov, M; Wurz, P; Hofer, L; Cabane, Michel; Coll, Patrice; **Buch, A**; Sapgir, AG; Aseev, SA; Zaitsev, MA; ,In situ pyro-gc-ms chemical analysis of lunar soils: a ground truth to interpret analyses of the samples returned from the Moon,"European Planetary Science Congress 2015, held 27 September-2 October, 2015 in Nantes, France, Online at <http://meetingorganizer.copernicus.org/EPSC2015>, id. EPSC2015-325",10,,325,2015,

Belmahdi, I; **Buch, A**; Brault, A; Szopa, Cyril; Freissinet, C; Pinnick, V; El Bekri, J; Coll, Patrice; Cabane, Michel; „Extraterrestrial material analysis: influence of the acid hydrolysis on the mtbstfa derivatization,European Planetary Science Congress 2015,10,,EPSC2015-347,2015,

Buch, Arnaud; Belmahdi, Imène; Szopa, Cyril; Freissinet, Caroline; Glavin, Danny P; Miller, Kirsten; Summons, Roger; Francois, Pascaline; Coll, Patrice; Eigenbrode, Jennifer; „Determination of the Sources of Chlorinated Hydrocarbons Detected During MSL Missions,EGU General Assembly Conference Abstracts,17,,6832,2015,

Buch, A; Pinnick, VT; Szopa, Cyril; Grand, N; Humeau, Olivier; van Amerom, FH; Danell, R; Freissinet, C; Brinckerhoff, W; Gonnsen, Z; „MOMA Gas Chromatograph-Mass Spectrometer onboard the 2018 ExoMars Mission: results and performance,"European Planetary Science Congress 2015, held 27 September-2 October, 2015 in Nantes, France, Online at <http://meetingorganizer.copernicus.org/EPSC2015>, id. EPSC2015-332",10,,332,2015,

Pinnick, VT; **Buch, Arnaud**; Szopa, Cyril; Grand, Noël; Danell, Ryan; Grubisic, Andrej; Van Amerom, Friso HW; Glavin, DP; Freissinet, Caroline; Coll, PJ; „End-To-END Performance of the Future MOMA Instrument Aboard the ExoMars Mission,AGU Fall Meeting Abstracts,,,,2015,

Belmahdi, I; **Buch, A**; François, P; Szopa, Cyril; Eigenbrode, J; Coll, Patrice; Dequaire, T; Millan, Maeva; Tenturier, S; Bonnet, Jean-Yves; „Influence of the sample mineralogy on the nature of the organic compounds detected by the SAM experiment analysis condition at Gale Crater.,"European Planetary Science Congress 2015, held 27 September-2 October, 2015 in Nantes, France, Online at <http://meetingorganizer.copernicus.org/EPSC2015>, id. EPSC2015-360",10,,360,2015,

Szopa, Cyril; Freissinet, Caroline; Glavin, Daniel P; **Buch, Arnaud**; Coll, PJ; Cabane, Michel; Millan, Maeva; Belmahadi, Imene; Navarro-Gonzalez, Rafael; Steele, Andrew; „Mars Organic Matter Revealed by the Detection of Organo-chlorinated Molecules from Pyro-GCMS Analyses of Yellowknife Bay Mudstone,AGU Fall Meeting Abstracts,,,,2015,

Szopa, Cyril; Coscia, David; **Buch, Arnaud**; Pineau, Jean-Pierre; Coll, Patrice; „Micro gas chromatography based on mems technology for the analysisof volatile species in planetary environmentsONMENTS,EGU General Assembly Conference Abstracts,18,,18044,2016,

Grand, Noel; **Buch, Arnaud**; Veronica, Pinnick; Szopa, Cyril; Danell, Ryan; Van Amerom, Friso HW; Glavin, Daniel P; Freissinet, Caroline; Arevalo, Ricardo; Stalport, Fabien; „Performance of the future MOMA GC-ITMS instrument,AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts,48,,2016,

Buch, Arnaud; Belmahdi, Imene; Szopa, Cyril; Freissinet, Caroline; Glavin, Daniel P; Eigenbrode, Jennifer; Summons, Roger; Miller, Kristen; Coll, Patrice; Navarro-Gonzalez, Rafael; „Potential sources of artifacts and backgrounds generated by the sample preparation of the SAM experiment aboard the Curiosity Rover on Mars,AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts,48,,2016,

Buch, Arnaud; Pinnick, Veronica T; Szopa, Cyril; Grand, Noël; Danell, Ryan; Van Amerom, Friso HW; Freissinet, Caroline; Glavin, Daniel Patrick; Stalport, Fabien; Arevalo, Ricardo D;

,End-To-END Performance of the future MOMA instrument aboard the EXOMARS MISSION,AGU Fall Meeting 2016,,P21C-2143,2016,

Belmahdi, Imene; **Buch, Arnaud**; Szopa, Cyril; Freissinet, Caroline; Glavin, Daniel; Coll, Patrice; Cabane, Michel; Millan, Maeva; Eigenbrode, Jennifer; Navarro-Gonzalez, Rafael; ,Background and Artifacts Generated by the by the Sample Preparation Experiment on SAM,EGU General Assembly Conference Abstracts,18,,17462,2016,

Morisson, Marietta; **Buch, Arnaud**; Szopa, Cyril; Glavin, Daniel; Freissinet, Carolinette; Pinnick, Veronica; Goetz, Walter; Stambouli, Moncef; Belmahdi, Imene; Coll, Patrice; ,Thermochemolysis and the Search for Organic Material on Mars Onboard the MOMA Experiment,EGU General Assembly Conference Abstracts,18,,17533,2016,

Morisson, Marietta; **Buch, Arnaud**; Szopa, Cyril; Glavin, Daniel; Freissinet, Carolinette; Pinnick, Veronica; Goetz, Walter; Stambouli, Moncef; Belmahdi, Imene; Coll, Patrice; ,Thermochemolysis and the Search for Organic Material on Mars Onboard the MOMA Experiment,EGU General Assembly Conference Abstracts,18,,17533,2016,

Szopa, Cyril; Millan, Maeva; Buch, Arnaud; Belmahdi, Imene; Coll, Patrice; Glavin, Daniel P; Freissinet, Caroline; Eigenbrode, Jennifer; Summons, Roger; Navarro-Gonzalez, Rafael; ,Thermal Reactivity of Organic Molecules in the Presence of Chlorates and Perchlorates and the Quest for Organics on Mars with the SAM Experiment Onboard the Curiosity Rover,AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts,48,2016,

7.8 Article soumis à des revus à comité de lecture

Buch A, Sternberg R., Raulin F., Ultrasonic-assisted solvent extraction of organic molecules of exobiological interest for *in situ* analysis of the Martian soil, Journal of Chromatography A, Submitted.

8 Participation à des programmes et projets Scientifiques

8.1 Recherche de trace de vie sur Mars (Mission Mars Science Laboratory)

Nom du projet : *Expérience Sample Analysis at Mars*

Collaborateurs : *NASA-GSFC, CNES, LATMOS-UVSQ, LISA-UPEC, LGPM-CentraleSupélec*

Financeur : *CNES / CentraleSupélec*



Le 26 novembre 2011 la mission Mars Science Laboratory (MSL) était lancée avec succès depuis le site de Cap Canaveral (Floride) avec à son bord Curiosity, le plus gros rover martien jamais lancé. Le 6 août 2012 Curiosity atterrissait sur Mars avec pour objectif la recherche de trace de vie. Parmi les 80 kg de charge utile et les dix instruments, Curiosity, embarque l'expérience Franco-Américaine SAM (Sample Analysis at Mars). Cet instrument d'un poids total de 40 kg est composé d'un Laser accordable (TLS), d'un laboratoire de

chimie humide, d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à conductivité thermique (TCD) et à la spectrométrie de masse (GC-QMS).

Depuis 2004 le LGPM est impliqué, sous ma responsabilité, dans le développement du chromatographe en phase gazeuse SAM et plus particulièrement dans le laboratoire de chimie humide. Le projet est financé par le CNES avec deux principaux investigateurs (LATMOS, Gyancourt et LISA de l'université Paris 12). Les grands enjeux du développement du laboratoire chimique et du chromatographe embarqué étaient d'obtenir un protocole complet d'analyse *in situ* qui permet d'extraire et d'analyser, si elles sont présentes, les molécules organiques contenues à l'état de trace dans le sol martien. Pour cela, le LGPM en collaboration avec le LISA et le LATMOS a mis au point différentes voies d'analyse permettant d'extraire et de volatiliser ces composés organiques réfractaires. En effet, compte tenu des conditions physico-chimiques de l'atmosphère et du sol martien, si des composés organiques sont présents à la surface de cette planète il est fort probable qu'ils soient non volatils. Différents protocoles de dérivatisation ont ainsi été développés et adaptés à l'analyse spatiale. Ce travail a donné lieu à plusieurs publications scientifiques (Buch et al. 2009, Geffroy-Rodier et al. 2012, Freissinet et al. 2010, 2013), au dépôt de trois brevets et à la soutenance de deux thèses de doctorat (C. Freissinet 2011, C. Garnier 2013). L'excellence scientifique du travail de C. Freissinet lui a permis d'obtenir un Post-Doc à la NASA (GSFC, Greenbelt, MD, USA) en relation direct avec la mission MSL puisque C. Freissinet travaille actuellement sur la conduite et l'interprétation des expériences menées sur Mars.

Après l'atterrissage réussi de Curiosity le LGPM, a participé durant trois mois (août, septembre et octobre 2013), avec l'ensemble des équipes scientifiques de MSL, au suivi des 100 premiers sols du rover au Jet Propulsion Laboratory (Caltech, NASA). Durant ces premiers sols à la surface de Mars (Rocknest) l'expérience SAM a réalisé avec succès huit analyses atmosphériques (TLS et QMS) et trois analyses du sol martien (GC-MS). Les résultats ont montré l'absence de méthane atmosphérique ainsi que la présence de perchlorate dans le sol martien source de réactions d'oxydo-réduction complexes à forte température et en présence d'autres composés minéraux ou organiques. Tous ces résultats ont donné lieu à plusieurs publications scientifiques dont une dans le journal Science (L. Leshin et al. 2013).

La présence de composés chlorocarbonés a été détectée (Fig.). Parmi ces composés, certains sont de source endogène alors que d'autres proviendraient de la réaction entre des perchlorates martiens et du MTBSTFA (N-tert-Butyldimethylsilyl-N-methyltrifluoroacetamide), réactif de fonctionnalisation à bord de l'expérience SAM (L. Leshin et al., 2013, D. Glavin et al., 2013). Avant d'atteindre sa principale cible, Gale Crater, Curiosity a fait un stop à "John Klein" afin

d'effectuer une analyse approfondie du sol et de l'atmosphère. Les résultats obtenus viennent d'être acceptés pour une nouvelle publication dans Science (Ming et al., 2013)¹.

Le Rover Curiosity continue son parcours et ses échantillonnages en direction de sa cible. Les opérations de contrôle du rover et d'analyse des résultats se font maintenant à Toulouse au centre d'opération du CNES : le FIMOC (French Instrument Mars Operation Centre). Le LGPM continue d'y être fortement représenté à travers ma forte implication en participant à la fois aux rôles tactiques (Payload Downlink Lead PDL), aux traitements des résultats *in situ* et aux expériences de laboratoire. Celles-ci sont réalisées en partie sur une copie du modèle de vol de SAM (TestBed localisé au GSFC, NASA) mais également au sein du LGPM sur nos propres infrastructures afin de mieux comprendre et interpréter les résultats obtenus par l'expérience SAM.

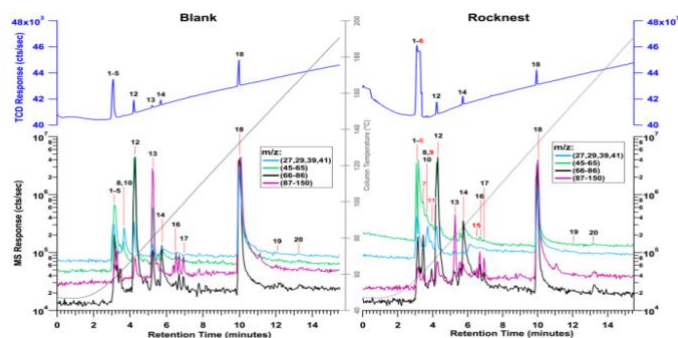


Fig. Séparation et identification par le module SAM-GC-TCD-QMS des composés volatils issus de l'échantillonnage du sol martien à Rocknest (figure de droite) et d'un blanc (figure de gauche). Les composés suivants ont été identifiés dans l'échantillon martien : 2, dioxyde de carbone; 3, dioxyde de soufre; 4, cyanure d'hydrogène; 5, sulfure d'hydrogène; 6, chlorométhane; 7, dichlorométhane; 9, trichlorométhane; 11, chlorométhylpropène; 15, chlorobenzène. Les autres composés identifiés proviennent du blanc (L. Leshin et al., Science, 2013).

8.2 ExoMars et l'instrument MOMA

Nom du projet : Mars Organic Molecule Analyzer

Collaborateurs : ESA, NASA-GSFC, CNES, LATMOS-UVSQ, LISA-UPEC, LGPM-CentraleSupelec

Financier : CNES

A l'instar de MSL, ExoMars est une mission spatiale à destination de Mars dont le lancement est prévu pour 2020. Cette mission européenne embarquera comme principale charge utile l'expérience Mars organic Molecule Analyzer (MOMA). Cette expérience sur laquelle je suis fortement impliqué aura pour objectif la détection, s'ils existent, de composés organiques à l'état de trace mais également la détection de l'homochiralité de molécules chirales telles que les acides aminés. Cette propriété est un indice fort de présence de vie présente ou passée puisque la vie telle qu'on la connaît sur terre n'est basée que sur un seul énantiomère des acides aminés (L) et des sucres (D). Comme pour SAM, MOMA est constitué d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (trappe d'ions) et comprend un laboratoire de chimie humide plus complet que SAM. En effet un réactif de dérivatisation supplémentaire permettant d'obtenir une séparation chromatographique chirale y a été implanté. Toute la mise au point de cette chimie humide est et sera réalisée sous ma direction au LGPM en collaboration avec le LISA et le LATMOS.

8.3 Simulation de l'atmosphère de Titan : analyse des Tholins

Nom du projet : Etude des aérosols de Titan produits en laboratoire (Tholins)

Collaborateurs : NASA-GSFC, CNES, LATMOS-UVSQ, LISA-UPEC, LGPM-CentraleSupelec

Financier : CNES / CentraleSupelec

¹ Ming D. et al. (2013) à paraître dans Science.

Depuis l'obtention des premiers résultats de la mission Cassini Huygens (2004-2017), les aérosols de l'atmosphère de Titan, plus grand satellite de Saturne, sont aujourd'hui reconnus comme des éléments importants dans le cycle climatique du satellite, essentiellement parce qu'ils contrôlent le transfert radiatif dans l'atmosphère, et parce qu'ils se retrouvent en grande quantité à la surface. De plus, ces aérosols sont essentiellement composés de particules organiques solides issues de la chimie atmosphérique générée à partir des 2 constituants principaux de l'atmosphère, N_2 et CH_4 . Ce processus chimique naturel, qui consiste à convertir des composés gazeux en composés organiques solides complexes, est rare dans le système solaire. De plus, il pourrait avoir pris place sur la Terre primitive, générant des molécules qui auraient été impliquées dans la production des premières biomolécules. Aussi, il est aujourd'hui primordial de connaître les propriétés physico-chimiques des aérosols de Titan, et leur mode de production, pour mieux contraindre le climat du satellite, et pour comprendre l'importance qu'ils peuvent avoir pour la chimie prébiotique et l'exobiologie.

Les résultats de la mission Cassini Huygens ont déclenché un gros effort international de modélisation, pour tenter d'interpréter les observations. Or, pour cela, une donnée importante est la comparaison avec des échantillons modèles de la croissance moléculaire.

En collaboration avec le LATMOS et le LISA je participe activement, au travers notamment des travaux de thèse de Melle Jing He doctorante au LGPM et Coralie brassé (doctorante au LISA) à la caractérisation des propriétés chimiques et physiques des tholins (analogues d'aérosols de Titan) produits au LATMOS et au LISA. Du point de vue de la chimie, l'objectif est de caractériser la structure moléculaire, toujours mal connue, des tholins par l'utilisation de techniques analytiques complémentaires (spectroscopie IR, CPG-SM, RMN, SMHR...) dont certaines sont localisées au Laboratoire de Planétologie de Grenoble (IPAG) comme que la spectrométrie de masse haute résolution (Orbitrap XL) utilisée pour produire, sélectionner et caractériser les ions à partir de la partie soluble des aérosols. Un intérêt plus particulier a également été porté aux techniques séparatives couplées à la spectrométrie de masse développées au LGPM (2 brevets). Cette caractérisation porte notamment sur différents types de tholins produits dans différentes conditions opératoires, avec un intérêt plus poussé pour la température et la composition du mélange de gaz initial. Une implication dans la caractérisation des propriétés optiques des tholins, importantes pour l'interprétation des observations spectrales, sera également possible.

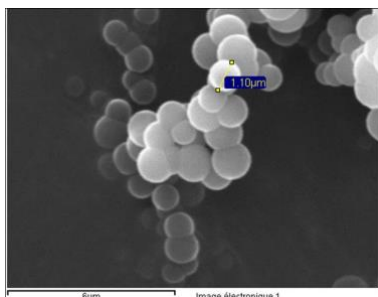


Figure 3 : Tholins produit par l'expérience pampre (plasma) et analysé au MEB ($\times 10^4$) au LGPM.

8.4 Développement d'un Nano capteur dédié à l'analyse in situ de matière organique

Nom du projet : BloomingSensor

Collaborateurs : LGPM-CentraleSupélec, IS2M (Mulhouse), Université Dijon, LAAS, CNES

Financier : CNRS (PNP), Pres UniverSud, Paris, CNES

En collaboration avec l'Institut de Science des matériaux de Mulhouse, l'Institut Carnot de Bourgogne, Fialab (anciennement NOVAMEMS) et le CNES je suis responsable du développement d'un nouveau dispositif de détection et de mesure de concentration de molécules spécifiques et de leur chiralité présentes dans l'environnement sous forme de traces (ppt ou inférieure). Ce nano-capteur, qui s'appuie sur les potentialités des micro- et nano-technologies, constitue une rupture technologique qui pourra répondre à un besoin croissant pour les analyses *in-situ* en fournissant un capteur miniaturisé et intégrable dans des solutions de type *lab-on-chip*. Ce projet est financé par une R&T CNES.

8.5 Développement d'un nano-GC

Nom du projet : GC-MEMS

Collaborateurs : LATMOS, LGPM-CentraleSupélec, SMS (Rouens)

Financier : CNES / TOTAL

En collaboration avec le CNES (financement CNES) et l'ESIEE Paris, je participe à la miniaturisation d'un chromatographe en phase gazeuse. L'objectif est l'analyse *in situ* de composés traces avec des limites de détection de plus en plus faible (ppt). La chromatographie au sens large est un puissant outil qui permet, à l'aide de systèmes robustes, l'analyse des constituants d'un mélange. La réduction d'échelle permettra de gagner en masse et en taille du système global ainsi qu'en énergie, tout en conservant les performances d'un moyen plus macroscopique. A titre d'exemple, cela permettra de réduire la taille de la colonne chromatographique GC de 30 m à environ 5 m, celle-ci étant gravée sur un substrat de quelques centimètres carrés. Les premiers modules de colonne ont été testés avec succès et promettent des efficacités (HEPT) proches des colonnes commerciales.

8.6 Simulation de l'impact du rayonnement X martien sur la matière organique

Nom du projet : Mars OrganiX

Collaborateurs : LATMOS, LGPM-CentraleSupélec, LISA-UPEC

Financier : DIM ACAV

L'expérience SAM à bord du rover Curiosity a conduit à la première détection *in situ* de composés organiques à la surface de Mars et en particulier de chlorobenzène (CBZ). On pense que cette molécule est le produit de la réaction de perchlorates martien et du carbone organique provenant de sources exogènes (comètes, météorites, etc.) ou indigènes à Mars (igné, hydrothermal ou biologique). Sous l'effet des conditions radiatives martienne, le chlore et le carbone pourraient réagir en surface et former des composés chlorés. À ce jour, aucune simulation n'a été effectuée avec des rayons X mous afin de mieux comprendre le rôle de ce type de rayonnements X sur la dégradation et la transformation de la matière organique à la surface de Mars. Les expériences réalisées à l'aide de la ligne Psyché du synchrotron SOLEIL (Gif sur Yvette) expérience doivent nous permettre d'atteindre une meilleure interprétation des résultats de l'expérience SAM, mais également une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux de préservation de la matière organique martienne.

9 Diffusion de la culture scientifique et rayonnement

Je participe lors de certaines occasions à la diffusion de la culture scientifique (participation annuelle depuis 2009 à la Fête de la Science). Je participe régulièrement au « Café Sciences », organisé par le Centre de Recherche de l'Ecole Centrale pour la diffusion auprès des doctorants et des chercheurs de l'Ecole : A la recherche de trace de vie sur Mars.

La chromatographie expliquée aux enfants. Animation d'un atelier « petits débrouillards » pour les 8-12 ans. Association Fêtes comme chez vous, thème « A la recherche de la vie au-delà du système solaire » – Mars 2009

«L'exobiologie : Pourquoi et comment rechercher la vie dans l'Univers?» Collège Debussy - Juin 2008

Création et animation d'un stand "à la recherche de vie extraterrestre". La chromatographie pour tous. Dans le cadre de la fête de la Science 2007 (Ferme du Moulon, plateau d'Orsay, France), 2008, 2009, 2010 2011, 2012, 2013 (SUPELEC, France).

Café Science, "A la recherche de traces de vie extraterrestre", Ecole Centrale Paris, Février 2010.

Palais de la Découverte : un chercheur, une manip : « SAM sur Mars ». Intervention sur deux mois tous les weekend et mercredi (novembre/décembre 2016).

Ma participation active au Projet Curiosity (Exploration de la planète Mars) a donné lieu à différentes interventions auprès des médias, soit sous forme d'articles de presse ou d'interventions à la Radio ou à la Télévision :

- -Article dans la revue du Palais de la découverte (N°384) (Freissinet et al.)
- -Presse : Ouest France, VSD, Ciel et Espace, Science et Vie, Ciel et Espace)
- -Télévision : Journal du TF1, Intervention sur TLT (Toulouse), TV Yvelines
- -Radio : France inter, France culture...

9.1 Obtention de deux NASA Awards

1. « for exceptional achievement, dedication and technical expertise in the successful completion and delivery of the Sample Analysis at mars instrument suite »
2. « for exceptional achievement, defining SAM's scientific goal and requirements, developing the instrument suite and investigation, and operating SAM successfully on Mars »
3. «For exceptional technical innovation and execution of rover surface operation leading to numerous, profound new discoveries about the ancient climate and habitability of Mars»

Partie II

Synthèse des Travaux Scientifiques

Synthèse des Travaux Scientifiques

1 Introduction

Qu'il s'agisse de dépollution ou simplement d'analyse et caractérisation des sols, des eaux ou de l'air, l'extraction de composés organiques ou non organiques est une thématique de recherche majeure de la chimie analytique et de son pendant : le génie des procédés.

La recherche de composés organiques traces dans des échantillons dits d'intérêt exobiologique est l'un des principaux objectifs de différentes missions spatiales passées (Viking, Cassini-Huygens, Rosetta), présente (MSL), et futures (Exomars, Dragonfly). Cette problématique constitue un enjeu majeur des missions martiennes présentes et futures puisque la recherche de traces de vie sur cette planète implique que l'on s'intéresse en particulier à toutes les molécules organiques issues du vivant. Or, s'ils sont présents à la surface de Mars, ces composés sont au mieux à l'état de traces, c'est à dire à des concentrations bien inférieures à la partie par million en rapport de mélange. De même sur Terre la recherche de composés organiques traces dans des échantillons tels que des météorites, des analogues d'aérosols organiques (Tholins), ou d'autres échantillons précieux, nécessite que l'on utilise des techniques d'extraction et d'analyse qui permettent d'atteindre des limites de détection souvent très inférieures à la partie par milliard. Une des techniques d'analyse couramment utilisée pour l'analyse de ce type d'échantillon est la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Elle permet en laboratoire et dans le domaine spatial d'atteindre des limites de détection compatibles avec les faibles concentrations attendues en molécules organiques. Cependant les techniques d'extraction compatibles avec l'analyse *in situ* extraterrestre sont très rudimentaires et ne permettent pas une extraction quantitative de la matière organique présente dans les échantillons analysés.

C'est pourquoi, depuis 2004, en collaboration avec deux autres laboratoires franciliens (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques et Laboratoire des Atmosphères Modélisations et Observations Spatiales), j'ai cherché à développer des outils et des techniques permettant, d'extraire et de pré-concentrer les composés organiques volatils et/ou réfractaires dans des faibles quantités de matière (quelques milligrammes) d'échantillons pauvres en matières organiques. Depuis cette date quatre réacteurs ont vu le jour et trois brevets ont été déposés.

1.1 De l'extraction de masse à l'extraction de traces

Il existe de nombreuses thématiques scientifiques qui nécessitent d'extraire des composés organiques ou inorganiques contenus dans des matrices gazeuses, liquides ou solides : i) santé, ii) énergétique (biomasse), iii) écologique, iv) recherche de trace de vie. En fonction des types de matrices, de la concentration en matière organique et du type de matière organique, les techniques mises en œuvre sont totalement différentes. On comprend parfaitement que le mode d'extraction d'un sol pour une dépollution d'un hectare de terre ne sera pas le même que celui d'un composé trace d'échantillons de la surface de Mars. Il en va de même entre l'extraction d'une molécule d'intérêt pour la santé, par exemple extraite d'une plante, et l'extraction de cette même molécule extraite d'une météorite. La faible concentration de cette dernière impliquera que l'on adapte le protocole d'extraction afin d'opérer l'extraction la plus efficace possible.

Ainsi avant toute mise en œuvre d'un protocole d'extraction il est tout aussi important d'identifier les objectifs de cette extraction que d'identifier les molécules cibles recherchées et la matrice de laquelle il faut les extraire.

1.2 Extraction d'espèces chimiques

Les motivations à l'extraction de composés chimiques d'une matrice, qu'elle soit gazeuse, liquide ou solide, sont multiples. Elles peuvent être d'ordre économique comme par exemple

dans le cas de l'extraction de l'or ou de l'argent après cyanuration des boues extraites du sol [Gamino Arroyo, 2008; Gamino-Arroyo et al., 2008a; Gamino-Arroyo et al., 2008b] ; d'ordre écologique comme dans le cas de l'extraction du nickel issu de relargage industriel polluant [Buch et al., 2001; Buch et al., 2002; Huang et al., 2019] ; d'ordre énergétique comme dans le cas de l'extraction de l'uranium utilisé comme combustible dans nos centrales nucléaires ; d'ordre sanitaire comme dans le cas de la mise en œuvre de procédés de désintoxication médicamenteuse [Grosber-Manon, 2008] ou enfin d'ordre purement scientifique au travers par exemple de la recherche de biomarqueurs sur d'autres planètes que la terre afin de répondre notamment à la question très globale de la présence ou non de vie dans notre système solaire (Terre exceptée)[Fox and Strasdeit, 2017].

Au cours des 15 dernières années au sein du LGPM de l'école CentralesSupélec j'ai tout d'abord exploré des extractions de métaux à des fins de dépollution, de valorisation mais également avec des visées thérapeutiques. Puis j'ai appliqué mon savoir-faire à des problématiques d'extraction de composés traces dans des sols terrestres dît analogues extraterrestres pour ensuite participer à des missions d'exploration extraterrestres au cours desquelles l'extraction de la matière organique est réalisée *in situ*.

Quelles que soient les raisons pour lesquelles on réalise une extraction « le comment » va surtout dépendre d'un facteur d'échelle puis viendra ensuite le type de cible qu'il faudra extraire. En fonction de ces deux paramètres on choisira le procédé qui nous permettra d'atteindre les objectifs fixés. Le génie des procédés et sa dominante extractive permettent de répondre à toutes les problématiques d'ordre industriel pour lesquelles il s'agit d'extraire une ou plusieurs molécules sur des quantités d'effluents importantes. C'est donc au travers d'opérations unitaires optimisées que l'on réussira à atteindre les objectifs en termes de rendement thermodynamique et de cinétique d'extraction. Si le génie des procédés est si efficace pour répondre à des problématiques d'ordre industriel c'est qu'il est multidisciplinaire et se nourrit de nombreuses disciplines scientifiques de la physique à la chimie. Il couvre ainsi un vaste domaine qui s'étend de l'échelle nano jusqu'au grands systèmes. Il intègre de fait l'analyse fine et la compréhension de phénomènes complexes (analyse locale) grâce à une approche fondamentale pour ensuite les intégrer à l'échelle industrielle (approche systémique). C'est pourquoi, lorsqu'on traite des quantités bien plus faibles (de l'ordre du millilitre) le génie des procédés est encore un outil très adapté dans la recherche de solution spécifiques.

1.3 Environnements planétaires et composés cibles

L'étude des environnements planétaires de notre système solaire a plusieurs ambitions. La première d'entre elles est une volonté et une curiosité qui nous poussent chaque jour à repousser les frontières de la connaissance scientifique et technique. L'exploration spatiale est donc un champ d'investigation qui en plus des challenges scientifiques revêt un fort intérêt philosophique et métaphysique au travers notamment de questionnements relatifs à la place de l'homme dans l'univers et plus généralement à l'origine de la vie. C'est bien cette curiosité naturelle de l'homme qui a toujours été le moteur et le catalyseur des grandes découvertes scientifiques et philosophiques.

De nos jours, même si la plupart des questionnements de nos ancêtres ont trouvé des réponses grâce au travail acharné de femmes et d'hommes empreints d'une soif de connaissance sans équivalent il reste encore des questions sans réponses mais surtout de nouvelles interrogations font surface. Ainsi, l'origine de la vie sur terre reste toujours une question sans réponse. Or cette simple interrogation est par exemple un des moteurs de l'exploration spatiale et en particulier celui relatif à la planète Mars. Cette dernière a en effet eu dans son jeune âge la même évolution que la terre.

2 Les techniques d'extraction en génie des procédés

Parmi les techniques d'extraction les plus utilisées industriellement on trouve en très bonne place l'extraction liquide-liquide. Cette technique qui relève du génie des procédés permet d'extraire sélectivement d'une phase liquide de la matière organique mais également des cations métalliques. C'est en particulier le cas du procédé d'extraction de l'or et de l'argent et de leur séparation d'avec d'autres métaux qui utilise encore aujourd'hui des processus polluants. C'est le cas de la cyanuration ou de l'amalgamation qui induisent de forts rejets de mercure et de cyanure dans l'environnement [Betancur-Corredor et al., 2018; Güiza and Aristizábal, 2013; Veiga et al., 2006] ou de la récupération de l'or et l'argent par gravimétrie responsable d'une forte consommation d'eau et de l'érosion des sols. C'est pourquoi plusieurs auteurs ont proposé d'utiliser un procédé utilisant une lixiviation à la thiourée [Li and Miller, 2006]. Toutefois la forte consommation de thiourée liée à son oxydation rapide limite son utilisation. C'est pourquoi nous avons alors proposé une nouvelle voie de séparation et de récupération de l'or notamment grâce à l'utilisation de l'extraction liquide-liquide avec un agent d'extraction très prometteur dont la synthèse a été réalisée au laboratoire à partir du Pentasulfure de diphosphore : l'acide di(2-éthylhexyl)dithiophosphorique (D2EHDTPA) [Levin et al., 1973]. Afin d'appliquer ce type de procédé d'extraction (extraction liquide-liquide) à des problématiques de santé et en particulier à la désintoxication médicamenteuse nous avons utilisé l'extraction par membrane liquide émulsionnée et nous avons tenté de modéliser les transferts de matière dans ce type de procédé afin d'en optimiser les échanges de matière au sein des émulsions formées.

2.1 Extraction liquide-liquide et par membranes émulsionnées

Doctorant : Zeferino Gamino (soutenue en 2008)

Comme nous venons de le voir l'extraction de l'or est particulièrement problématique du fait de son fort impact environnemental. Or il existe relativement peu de recherches sur son extraction à partir de solutions acides de thiourée. Nous avons donc tout d'abord effectué une importante étude afin de choisir quel était l'extractant le plus à même d'extraire l'or issu de solution de lixiviation de thiourée (TU) en présence de Fe(III) : tri-butyle phosphate (TBP), acide di-(2-éthylhexyle) phosphorique (D2EHPA), trioctylamine (TOA), Cyanex 272, acide di-(2,4,4-triméthylpentyle) monothiophosphinique (Cyanex 302), sulfide de triisobutyl phosphine (Cyanex 471x), acide di(2-éthylhexyl)dithiophosphorique (D2EHDTPA). Nous avons étudié à la fois la thermodynamique et la cinétique d'extraction de l'argent [Gamino Arroyo, 2008] et de l'or par chacun de ces extractants [Gamino Arroyo, 2008]. Il s'est avéré que le D2EHDTPA était l'extractant le plus intéressant pour la séparation et l'extraction de l'or issu de solution de thiourée en présence d'ion ferrique. Les meilleures conditions pour la récupération de l'or de la solution de lixiviation par extraction ont alors pu être déterminées et nous avons ainsi pu proposer une alternative compétitive au procédé traditionnel de cyanuration, visant à obtenir la meilleure récupération possible de l'or. A cet effet nous avons établi un schéma de procédés comprenant trois étapes : extraction, lavage et dés-extraction.

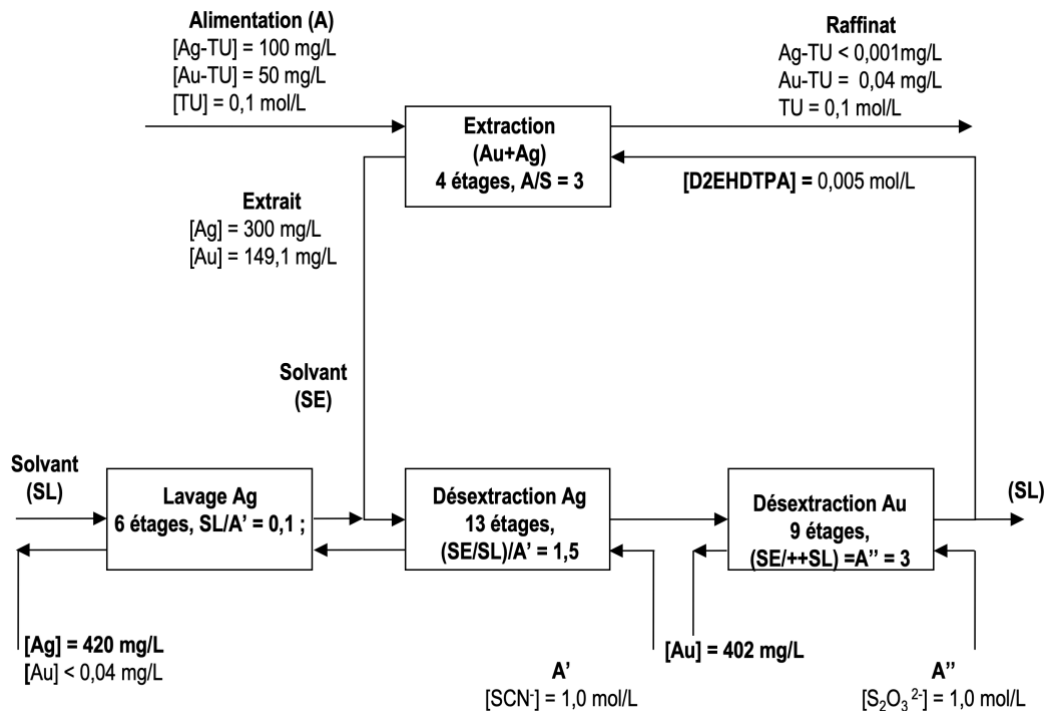


Figure 1: Schéma de procédé pour la récupération de l'or et l'argent dans une solution avec la thiourée [Gamino Arroyo, 2008].

2.2 Désintoxication médicamenteuse par Membrane Liquide Emulsionnée (MLE)

Doctorante : Michele Grosber-Manon (soutenue en 2010)

Afin d'améliorer les performances de l'extraction liquide-liquide et de l'adapter à des problématiques de santé nous avons utilisé la technique séparative des Membranes Liquides Emulsionnées (MLE). Cette technique relativement récente dérive de l'extraction liquide-liquide et présente d'énormes avantages par rapport aux procédés actuellement utilisés. En effet, les MLE permettent de traiter des solutions très diluées, présentent des cinétiques de transfert très rapides, permettent d'obtenir des facteurs de concentration très importants et nécessitent, comparées à l'extraction liquide-liquide, une quantité moindre d'extractant. Ce procédé présente ainsi un grand nombre d'avantages pour le traitement d'effluents aqueux. Toutefois il est important de maîtriser les paramètres de l'émulsification qui permettent d'obtenir une émulsion stable dans le temps et donc des mesures reproductibles. Nous avons ensuite effectué une modélisation du transfert de matière sur un système modèle constitué de zinc(II) extrait par du D2EHPA. Nous avons posé et validé l'hypothèse que l'étape limitante lors de l'extraction du zinc(II) était la désorption du complexe extrait. Nous avons étudié le transfert de masse afin de comprendre et optimiser la cinétique de transfert de matière en MLE. Les modèles théoriques établis ont alors été validés pour d'autres systèmes (Zn/TriOctyl Amine et Zn/TriButhylPhosphate). Les résultats obtenus montrent une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux [Bon et al., 2008; Le Bon, 2006].

Suite à cette étude nous avons appliqué la technique de l'extraction par MLE à des problématiques relevant de la santé. En effet, les traitements d'urgence en cas d'intoxication médicamenteuse (lavage d'estomac, charbon actif...) sont très limités et peu efficaces. Une solution alternative basée sur l'utilisation d'émulsions eau/huile détoxifiantes a donc été mise

en œuvre. La phase organique comprend un extractant capable de former un complexe lipophile avec le composé toxique qui se diffuse ensuite dans la phase aqueuse interne où un agent capture le composé toxique et libère l'extractant qui est recyclé. Cette étude a été menée avec la chloroquine (CQ). Cette dernière est un médicament à base de 4-aminoquinoléine utilisé dans le traitement ou la prévention du paludisme. L'intoxication par ce médicament peut entraîner la mort par arrêt cardiaque et le simple fait de doubler la dose normale de chloroquine peut être fatal. Dans cette étude, nous avons étudié la thermodynamique de l'extraction par solvant de la chloroquine par le D2EHPA mais également par le D2EHDTPA, l'acide monothiophosphorique (D2EHMTPA), Cyanex 272, l'acide dithiophosphinique (Cyanex 301) et Cyanex 302. Nous avons montré que le D2EHPA permettait l'extraction *in vitro* de la chloroquine via une émulsion détoxifiante avec un rendement de 85% en 5 minutes et que la dés extraction était totale en présence d'acide chlorhydrique [Grosber-Manon *et al.*, 2008]. Tous les systèmes d'extractants ont néanmoins été étudié et particulièrement le nombre moyen d'agrégation de chacun des extractants. Ce paramètre est particulièrement important lorsque l'on souhaite élucider le mécanisme thermodynamique de l'extraction [Buch *et al.*, 2001; Buch *et al.*, 2008a; Buch *et al.*, 2002]. En effet, nous avons pu prouver qu'en fonction du nombre moyen d'agrégations de l'extractant dans le dodécane (phase organique) le complexe extrait était différent. Ainsi en présence d'extractants formant des dimères (D2EHPA et Cyanex 302) en phase organique, la chloroquine (CQ) était extraite par sept monomères (AH) (Eq. 1) alors qu'avec des extractants ne formant que des monomères (D2EHDTPA et Cyanex 301) en phase organique la chloroquine n'était extraite qu'avec trois monomères [Grosber-Manon, 2008].



Des essais de modélisation moléculaire *ab initio* ont confirmé la double protonation de la chloroquine lors de l'extraction par le D2EHPA et ont permis de mieux comprendre les phénomènes d'agrégation qui peuvent se produire en phase organique pour les différents extractants considérés.

Ce travail a permis d'apporter un éclairage important pour l'élimination de molécules pharmaceutiques cationiques mais peut tout aussi bien s'appliquer au niveau industriel au traitement d'effluents contenant des toxiques cationiques (métaux lourds).

3 Extraction et analyse de molécules organiques appliquées à l'analyse de la matière organique extraterrestre

3.1 Les techniques d'extraction et d'analyse de la matière organique

3.1.1 La pyrolyse

Doctorant : Jing He, Maéva Millan

La pyrolyse est définie comme une dégradation moléculaire due à la rupture des liaisons chimiques uniquement induite par de l'énergie thermique [Moldoveanu, 1998b]. La fragmentation au cours de la pyrolyse est analogue à celle des spectromètres de masse et se base sur un apport d'énergie (thermique dans ce cas) entraînant la rupture des molécules en fragments stables. Pour une énergie thermique donnée la fragmentation est caractéristique du composé considéré. L'étude du comportement thermique des molécules (ex : température de

dégradation) et/ou de la nature des produits de pyrolyse, les pyrolysats, fournit donc des informations sur la structure et la nature des molécules mères (molécule originellement présente dans l'échantillon dont sont issus les pyrolysats) [Wampler, 2006]. La pyrolyse est souvent couplée à la chromatographie en phase gazeuse (GC) elle-même couplée à la spectrométrie de masse (MS). L'un des avantages de la pyrolyse réside dans la décomposition de composés non volatiles (ex : macromolécules) en espèces volatiles, et dans l'extraction de molécules liées chimiquement à un substrat minéral. Cela permet d'étendre le domaine d'application des techniques d'analyses des échantillons en phase gazeuse qui ne permettent pas l'analyse directe de ce type de molécules.

De par la possibilité de couplage avec la GC-MS, la pyrolyse a été et est toujours employée dans le domaine de l'exploration spatiale. Dans le cadre de la recherche de molécules organiques à la surface de Mars, celle-ci a été sélectionnée pour les missions Viking [Biemann et al., 1977], Cassini-Huygens [Israel et al., 2005], Roseta [Rosenbauer et al., 1999], MSL [Mahaffy et al., 2012] et la prochaine mission ExoMars 2020[Goesmann et al., 2017]. Dans tous les cas, celle-ci est couplée à la GC-MS et/ou directement à la spectrométrie de masse [Goetz et al., 2016; Mahaffy et al., 2012]. Elle est néanmoins souvent utilisée en laboratoire et en particulier par nos équipes en soutien aux expériences spatiales telles que MSL ou Cassini-Huygens.

Par exemple, afin de caractériser nos échantillons d'analogues martiens ou de Titan (Tholins) produits au LATMOS ou LISA, nous effectuons dans un premier temps une analyse élémentaire qui nous permet d'accéder au pourcentage de carbone, hydrogène, azote, soufre et oxygène [J He et al., 2015], puis dans un second temps une analyse thermogravimétrique couplée à de la spectrométrie de masse (DTA-MS ou TG-MS) est réalisée, suivie par de la pyrolyse couplée à de la GC-MS (Pyr-GC-MS) [J He et al., 2015; Morisson et al., 2016].

Grace à ce couplage de techniques nous avons ainsi pu effectuer plusieurs études consistant à étudier l'impact de la pyrolyse sur des échantillons analogues martiens [Francois et al., 2016; Maeva Millan, 2016; M. Millan et al., 2016] mais également mener une étude complète de la composition chimique des aérosols de Titan (tholins) synthétisés au LATMOS grâce à l'expérience PAMPRE [Cyril Szopa et al., 2006] (Figure 2 et Figure 3). En effet, les résultats de l'expérience Aerosol Collector and Pyrolyzer (ACP) de la mission Cassini-Huygens ont notamment montré, lors de la pyrolyse des aérosols de Titan, la présence de cyanure d'hydrogène, d'hydrocarbure en C2 et d'ammoniaque. Or, puisque la composition chimique de ces aérosols demeure encore inconnue, les différentes techniques d'analyse par pyrolyse (analyse élémentaire, thermogravimétrie et Pyr-GC-MS) peuvent être mises à profit pour, d'une part améliorer notre connaissance de la composition des aérosols de Titan, et d'autre part préparer les futures missions d'exploration de ce satellite. Nous avons ainsi étudié et optimisé les conditions de pyrolyse des tholins et pu montrer que la température de 600°C utilisée par ACP correspondait à la température de pyrolyse optimale pour la détection des produits composant les aérosols de Titan. Toutefois à cette température, les aromatiques et N-aromatiques sont surestimés. Cette étude a également permis de mettre en lumière que les composés issus de la pyrolyse des tholins étaient particulièrement sensibles à l'évolution chimique de ces derniers (Figure 3).

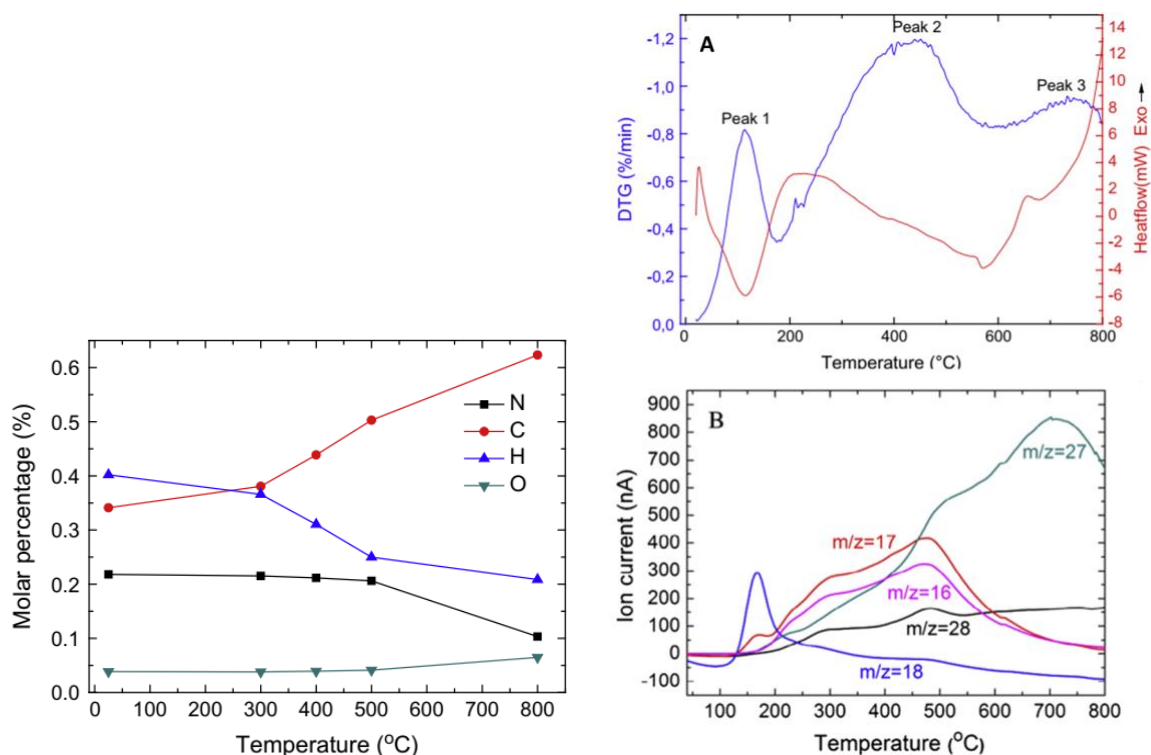


Figure 2 : A gauche analyse élémentaire de tholins (5%-CH₄) en fonction de la température de pyrolyse à laquelle elles ont été soumises. A droite : Courbe DTG (Derivative thermo-gravimetric) (10°C.min⁻¹ sous argon) corrélée au flux de chaleur (DSC) (A) comparée aux ions principaux (m/z = 16, 17, 18, 27 et 28) détectée par DTA-MS en fonction de la température de pyrolyse des tholins (B) En dessous de 150°C, le principal produit rejeté est l'eau (m/z = 18). Ce pic peut donc être attribué à une simple désorption de l'eau de la surface des tholins. Elle est corrélée à la première transition thermique, détectée par analyse DTG à 110°C [J He et al., 2015].

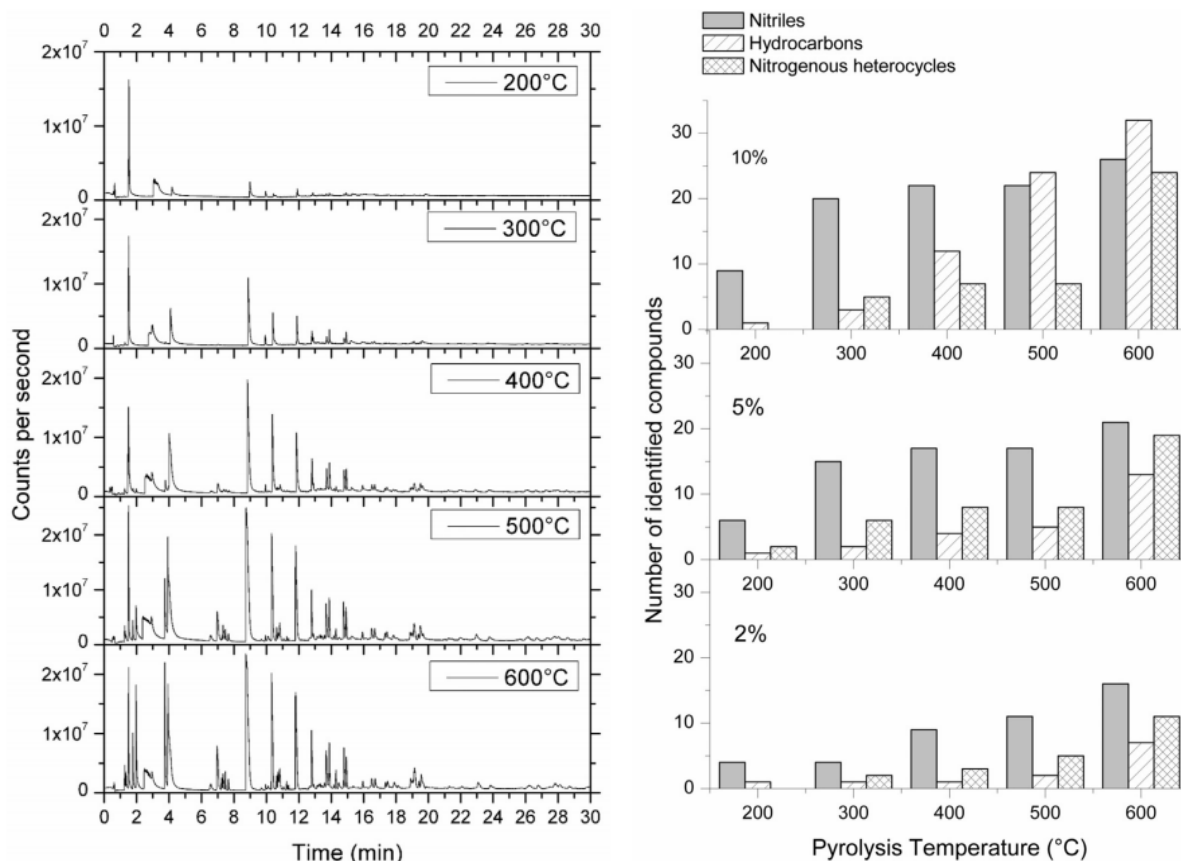


Figure 3 : A gauche : Evolution des chromatogrammes (pyrogrammes) GC-MS effectués sur des tholins (10% CH₄) en fonction de la température. A droite : Évolution du nombre de types de molécules regroupées par familles chimiques : nitriles (aliphatiques + aromatiques), hydrocarbures (aliphatiques + aromatiques + composés cycliques) et N-hétérocycles en fonction de la température de pyrolyse pour les trois échantillons de tholins : 10%-CH₄ (en haut), 5%-CH₄ (au milieu), 2%-CH₄ (en bas) [Morisson *et al.*, 2016].

Toutefois, l'identification des molécules mères et des minéraux contenus dans un échantillon s'effectue donc à partir de deux informations : la nature des pyrolysats et leur température de formation. Cette identification est toutefois parfois difficile dans la mesure où [Moldoveanu, 1998a; Navarro-González *et al.*, 2006; Wampler, 2006] :

- la dégradation de la molécule mère peut générer de nombreux fragments qu'il est difficile de lui attribuer dans un mélange complexe.
- les produits primaires de décomposition peuvent évoluer au cours de la pyrolyse en étant eux même dégradés et/ou par réactions entre eux pour former des composés secondaires. Cette dégradation est notamment fonction de la rampe de pyrolyse et du débit de gaz vecteur dans le pyrolyseur. A titre d'exemple nous avons mis en évidence des différences de composition chimique des pyrolysats entre une pyrolyse effectuée à 35°C.min⁻¹ (comme sur SAM) et une flash pyrolyse effectuée en laboratoire [Maeva Millan, 2016].
- la granulométrie des échantillons influence les températures de formation des pyrolysats.
- la nature, l'abondance et les températures de formation des pyrolysats peuvent varier avec les conditions analytiques de la pyrolyse.
- des interactions entre les molécules organiques et les composants inorganiques d'un échantillon peuvent influencer la nature, l'abondance et les températures de formation des

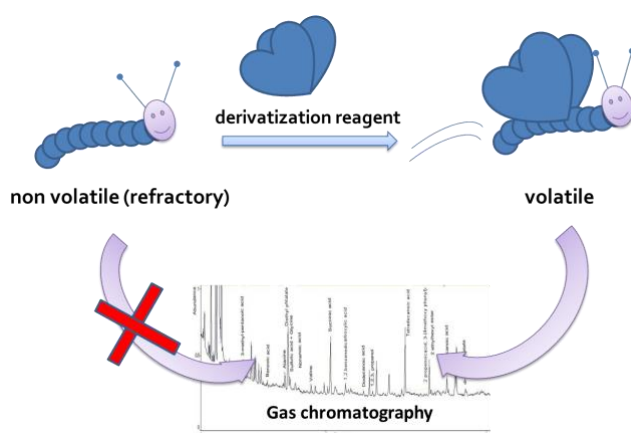
pyrolysats, comme il cela a été mise en évidence pour les organiques en présence de perchlorate dans le cadre des missions Viking et Phoenix. Nous avons également mis en évidence des perchlorates sur Mars au niveau du site d'atterrissage de Curiosity à Gale crater [Glavin et al., 2013].

C'est pour cette raison que nous avons étudié et adapté un large panel de techniques de préparation et d'analyse d'échantillons basé sur la fonctionnalisation (ou dérivatization) et la thermochémiolyse.

3.1.2 La derivatization

Doctorant : Caroline Freissinet, Amaury Brault

Certaines molécules d'intérêt, telles que les acides aminés et carboxyliques ne sont pas facilement analysables car i) lors de la pyrolyse elles ne s'évaporent pas sans être dégradées en composés pouvant avoir des origines diverses, tels que le CO₂, CO, H₂O, etc, et ii) elles sont fortement polaires et peuvent ainsi rester piégées dans la phase stationnaire des colonnes chromatographiques lors d'analyses par GC. Afin de pouvoir détecter ce type de molécules, nous utilisons un traitement chimique, la fonctionnalisation, permettant de les rendre volatiles tout en conservant leur structure fondamentale [Meunier et al., 2007].



MTBSTFA (N-methyl-N-tertbutyldimethylsilyltrifluoroacetamide)

La silylation est la méthode de fonctionnalisation la plus utilisée. Presque tous les groupes fonctionnels polaires (hydroxyle, acide carboxylique, amine, thiol, phosphate) peuvent être fonctionnalisés par les réactifs de silylation. Dans le cas de la silylation, le remplacement d'un hydrogène actif par un groupement silyl réduit la polarité du composé et donc l'intensité des liaisons hydrogène. Le dérivé silylé est alors moins polaire, plus volatil, et plus stable thermiquement. En général, l'avantage des réactions de silylation par rapport à d'autres méthodes de fonctionnalisation est qu'elles s'effectuent en une seule étape qui ne requiert pas la séparation des dérivés avant l'analyse par GC [Knapp, 1979].

Plusieurs groupements silylés sont utilisés, dont le groupement trimethylsilyle (TMS), Si(CH₃), qui est le plus populaire et versatile ; ou le groupement *tert*-butyldimethylsilyle (tBDMS). Le réactif utilisé pour l'ajout des groupements tBDMS est le *N*-methyl-*N*-*tert*butyldimethylsilyltrifluoroacetamide (MTBSTFA) (Figure 4). Les rendements typiques obtenus avec ce réactif sont supérieurs à 96% [Mawhinney and Madson, 1982].

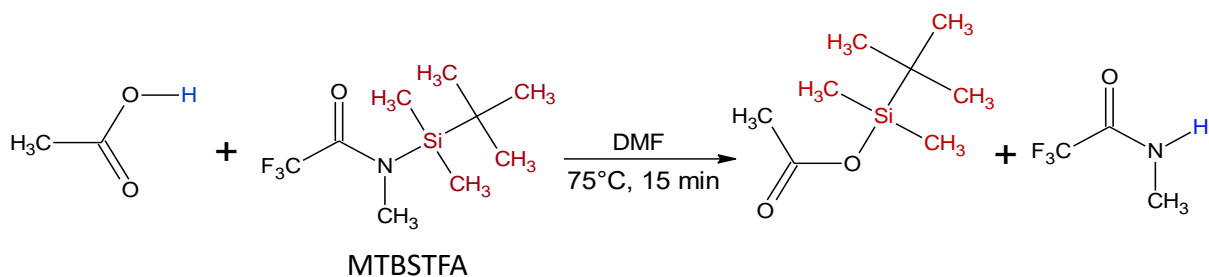


Figure 4 : Schéma de la fonctionnalisation d'un acide carboxylique au MTBSTFA

Le MTBSTFA est moins sensible à l'hydrolyse que d'autres réactifs utilisés pour la silylation. Toutefois nous avons montré au travers d'une large étude que la présence d'eau inhibe la réaction de fonctionnalisation. Ainsi des sols, tels que le sol de Rio Tinto (Espagne) contiennent suffisamment d'eau dans leur structure minérale pour inhiber totalement la réaction de fonctionnalisation au MTBSTFA [Stalport *et al.*, 2012]. Afin de palier à ce problème nous avons montré qu'une étape de chauffe ou de thermodesorption (jusqu'à 500°C quelques secondes) permettait de retrouver une efficacité de fonctionnalisation suffisante pour pouvoir détecter les composés organiques contenus dans ces sols [Brault, 2015].

Nous avons depuis 2001 étudié et optimisé les réactions de fonctionnalisation et en particulier la réaction au MTBSTFA avec comme ambition son implantation dans l'expérience Sample Analysis at Mars (SAM) de la mission Mars Science Laboratory (MSL). L'optimisation de la procédure de fonctionnalisation a été réalisée sur différents types de matrices [Buch *et al.*, 2006] et de composés tels que les acides aminés, acides carboxyliques, alcools mais également sur des bases nucléiques qui sont des éléments clés de la vie telle que nous la connaissons sur terre [Buch *et al.*, 2003; Glavin *et al.*, 2006]. Nous avons ensuite développé, pour l'analyse *in situ* de molécules organiques complexes dans le sol martien, un nouveau système de préparation des échantillons compatible avec la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-MS) [Buch *et al.*, 2009]. Avant l'analyse par CG-SM, tous les composés réfractaires ciblés piégés dans l'échantillon de sol doivent être extraits et transformés chimiquement. Classiquement l'extraction s'effectue en deux étapes nécessitant la séparation et l'évaporation de l'extraction afin de concentrer les composés organiques d'intérêt. Afin d'améliorer la compatibilité de la technique avec l'analyse *in situ*, une procédure en une seule étape basée sur un unique traitement thermique a été mise au point. Elle est suivie d'une étape de fonctionnalisation au MTBSTFA [Buch *et al.*, 2009].

Les méthodes de préparation des échantillons ont été testées sur des sols dopés en composés organiques mais également sur des sols dits analogues tels que des sols du désert d'Atacama provenant de la partie la plus aride de la région de ce dernier. Nous avons pu mettre en évidence la présence d'acides aminés et d'acides carboxyliques dans un échantillon de sol d'Atacama (Figure 5) [Buch *et al.*, 2009]. Ce qui démontre la parfaite compatibilité de notre approche analytique avec l'analyse *in situ* de matière organique extraterrestre.

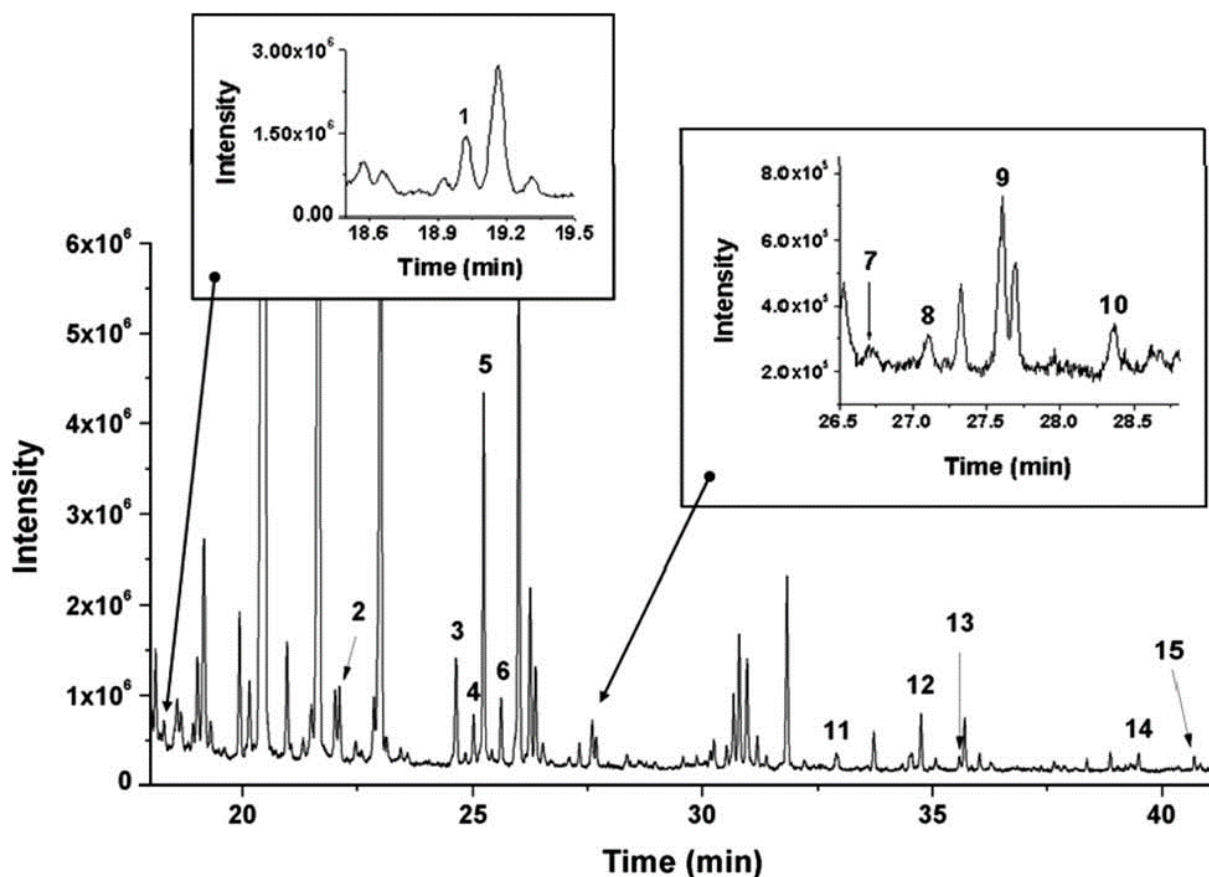


Figure 5 : Analyse CG-SM après thermodesorption (500°C – 5min) et derivatization au MTBSTFA du sol d'Atacama enrichi avec un mélange d'acides aminés (10.3mol.L⁻¹ chacun). 1: 4-methyl pentanoic acid, 2: heptanoic acid, 3: benzoic acid, 4: octanoic acid, 5: hydroxyethanoic acid, 6: 2-hydroxypropanoic acid, 7: alanine, 8: glycine, 9: nonanoic acid, 10: valine, 11: dodecanoic acid, 12: phosphoric acid, 13: 1,2 benzendicarboxylic acid, 14: pentadecanoic acid, 15: 1,2-benzendicarboxylic acid bis(2-methylpropyl)ester. [Buch *et al.*, 2009].

À la suite de cet important travail le MTBSTFA est maintenant utilisé sur l'expérience SAM (première fonctionnalisation dans un environnement extraterrestre) [Mahaffy *et al.*, 2012] et sera utilisé par MOMA [Goesmann *et al.*, 2017].

DMF-DMA (*N,N*-diméthyleformamide-diméthyleacetal)

La méthylation est la seule alkylation généralement employée pour la fonctionnalisation et le seul agent de méthylation utilisé pour l'analyse *in situ* des composés organiques extraterrestres [Meierhenrich *et al.*, 2001]. Le *N,N*-diméthyleformamide-diméthyleacetal (DMF-DMA) appartient à une classe d'agents de méthylation qui permet la fonctionnalisation d'amines primaires, secondaires, d'acides carboxyliques et autres groupes fonctionnels. Le DMF-DMA réagit donc avec les groupements fonctionnels des acides aminés, aboutissant à un produit dérivé stable. Il réagit à des températures inférieures à 200°C et forme un dérivé estérifié et un produit de dégradation volatil, le méthanol [Thenot and Horning, 1972]. La fonctionnalisation est simple, c'est une réaction en une seule étape, le temps de réaction est court, et la procédure de fonctionnalisation nécessite peu d'apport énergétique. La réaction au DMF-DMA a de plus l'intéressante particularité de conserver l'énantiométrie des molécules chirales telles que les acides aminés. Cela permet alors d'opérer, à l'aide de colonnes chirales, une séparation énantiomérique. La fonctionnalisation au DMF-DMA a notamment été développée pour la séparation d'acides carboxyliques chiraux. Meierhenrich [Meierhenrich *et al.*, 2001] l'a étudiée dans le cadre de la préparation de la mission Rosetta, pour les acides

carboxyliques. Thiemann *et al.* [Thiemann and Meierhenrich, 2001] ont également utilisé les diméthyleformamide dialcyle-acétal pour la fonctionnalisation d'acides aminés (Figure 6).

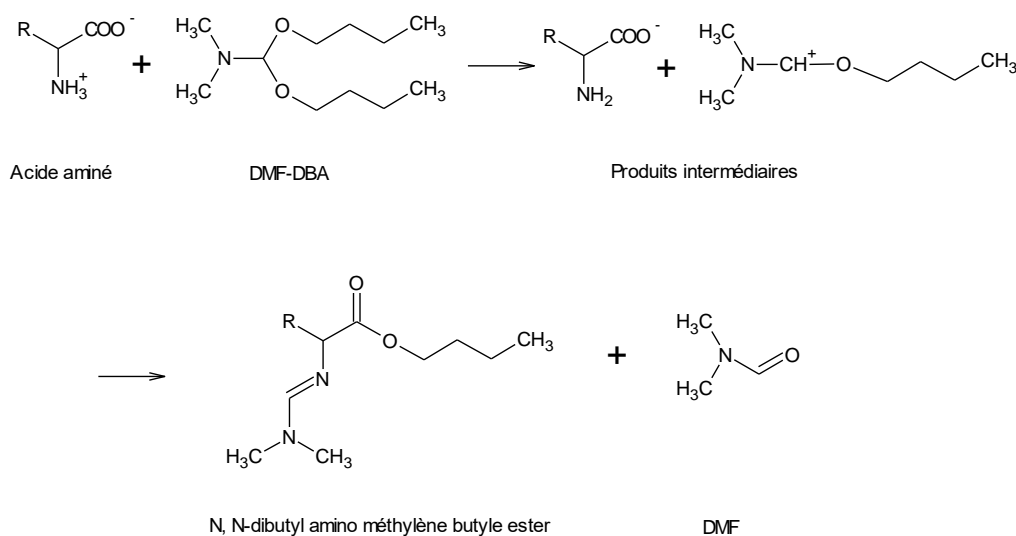


Figure 6 : fonctionnalisation d'un acide aminé au diméthylformamide dibutylacétal (DMF-DBA) d'après [C. Freissinet *et al.*, 2010]

La réaction de fonctionnalisation opère en phase gazeuse, ce qui est particulièrement intéressant pour une instrumentation spatiale, puisque la manipulation de phases liquides reste difficile. De plus, cet agent ne nécessite pas de conditions particulières de stockage.

Compte tenu de ces propriétés le DMF-DMA nous a semblé être un composé intéressant pour la détection, l'identification et l'énantiosélection d'acides carboxyliques et d'acides aminés. C'est pour cette raison mais également car peu d'études ont été faites sur ce réactif, que nous avons mené une étude plus approfondie de ses propriétés, afin de déterminer précisément ses avantages et ses inconvénients, avec pour objectif de l'utiliser pour l'analyse spatiale *in situ* de molécules organiques.

Nous avons donc mené à la fois des tests d'optimisation des conditions réactionnelles (température, temps de réaction) d'analyse en laboratoire mais également dans les conditions de l'analyse *in situ* spatiale. Pour ce faire nous avons pris en compte à la fois les paramètres de rendement réactionnel mais également la possible racémisation des molécules.

Les température et durée de la réaction, ainsi que les paramètres de séparation chromatographique ont été optimisés afin de respecter les contraintes instrumentales imposées par les conditions d'une analyse en milieu spatial. Ce travail a montré que, en plus de ses qualités intrinsèques telles que la production de produits dérivés de faible masse moléculaire et une grande résistance à des conditions opératoires drastiques, le DMF-DMA permet une réaction simple et rapide sur les composés organiques (trois minutes à 140°C en une seule étape) [C. Freissinet *et al.*, 2013]. Cela est en parfaite adéquation avec les besoins d'une analyse *in situ*. Avec cette technique, nous avons réussi à identifier 19 des 20 acides aminés protéiniques, et à séparer les énantiomères de onze d'entre eux. De plus, nous avons minimisé le pourcentage de composés racémisés en optimisant les conditions de la réaction de fonctionnalisation elle-même.

Le protocole a ensuite été étendu aux autres molécules organiques d'intérêt : les acides carboxyliques et nucléiques ainsi que les alcools [Caroline Freissinet, 2010]. Les résultats ont montré qu'en plus de ses qualités citées au-dessus, le DMF-DMA est également un agent de fonctionnalisation universel, capable par un même protocole de fonctionnaliser une gamme étendue de composés d'intérêt. Les études quantitatives de linéarité et la détermination des limites de détection montrent que l'expérience proposée est compatible avec l'analyse quantitative des formes énantiomériques de la majorité des composés recherchés, puisque les

limites de détection obtenues sont inférieures au ppb. Une estimation grossière de la quantité de matière organique qui pourrait être détectée sur Mars a été effectuée et indique que la limite de détection de l'expérience est pertinente pour les quantités de matière organique supposée dans les sols à analyser.

3.1.3 La thermochemiolyse

Doctorant : Marietta Morisson, YuanYuan He

La thermochemiolyse est une technique de transformation chimique intermédiaire entre la fonctionnalisation (dérivatisation) et la pyrolyse. Sa mise en œuvre est totalement compatible avec les moyens d'essais des Dispositif de Préparation et de Focalisation d'Echantillons (DPFE), développés et validés dans le cadre de plusieurs R&T CNES mais également avec les instruments développés pour l'exploration martienne (SAM, MOMA).

TMAH (hydroxyde de tétraméthylammonium)

Afin d'élargir la gamme des molécules organiques susceptibles d'être analysées [Geffroy-Rodier *et al.*, 2009], notamment les macromolécules telles que les protéines, les polysaccharides, les substances humiques, les kérogènes, il est souhaitable de proposer un traitement chimique compatible avec la chromatographie en phase gazeuse. La thermochemiolyse assistée par un agent de fonctionnalisation présente l'intérêt de combiner la dégradation chimique et la dégradation pyrolytique. Ainsi les deux opérations d'extraction et de fonctionnalisation sont réalisées en une seule étape sans les inconvénients de la pyrolyse (importante dégradation). Cette technique, appelée parfois hydrolyse -méthylation assistée thermiquement (THM)- prend son essor à partir de 1989 grâce aux travaux de Challinor [Challinor, 1989; 2001]. La thermochemiolyse s'avère alors être une technique *in situ* adaptée à l'analyse d'un large éventail de matériaux [Gauthier *et al.*, 2003; L. Grasset and Amblès, 1998; L. Grasset *et al.*, 2002].

La température nécessaire (300-600°C) est principalement utilisée pour initier une réaction entre les analytes organiques et le réactif alkylant. La présence des agents alkylants permet d'éviter la décarboxylation des acides et la déshydratation des alcools que l'on observe lors de la pyrolyse [Laurent Grasset *et al.*, 2009]. Les fonctions acides sont dérivées en esters et les fonctions alcools en éthers. Les produits formés, différents de ceux obtenus en pyrolyse, sont généralement plus volatils, donc plus facilement analysables par couplage CPG/SM. Simultanément, la haute température facilite le clivage de liaisons chimiques et rend possible l'analyse des géopolymères (protéines, substances humiques, polysaccharides) et des molécules fortement liées à la matrice. Si l'agent alkylant est une base forte, le clivage est amplifié et s'apparente à une extraction.

Plusieurs agents alkylants ont été testés, les plus employés sont l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH), les hydroxydes de tétrabutylammonium et les hydroxydes de phényltriméthylammonium, tous trois en solution dans le méthanol ou dans l'eau. De fait, ces agents ne sont pas sensibles à l'eau ce qui facilite l'analyse de matrice humide (Figure 7).

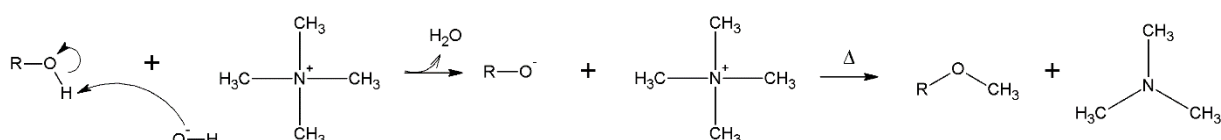


Figure 7 : Mécanisme réactionnel de méthylation lors d'une thermochemiolyse en présence de TMAH, adapté de [Kossa *et al.*, 1979].

Pour obtenir quantitativement, de façon reproductible, des composés volatils facilement élués sur des colonnes chromatographiques qualifiées pour les vols spatiaux et détectés par

spectrométrie de masse, nous avons testé trois ammonium quaternaire i) l'acétate de tétraéthylammonium (TEAAC) ii) l'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAH) et iii) l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH). Il s'avère que les sels d'ammonium TEAAC et TPAH ont une efficacité moindre que le TMAH. L'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) a donc été testé et choisi pour les futures analyses *in situ* [Rodier *et al.*, 2005] car le nombre et l'efficacité de fonctionnalisation était plus importantes comparée aux autres agents de thermochémolyse.

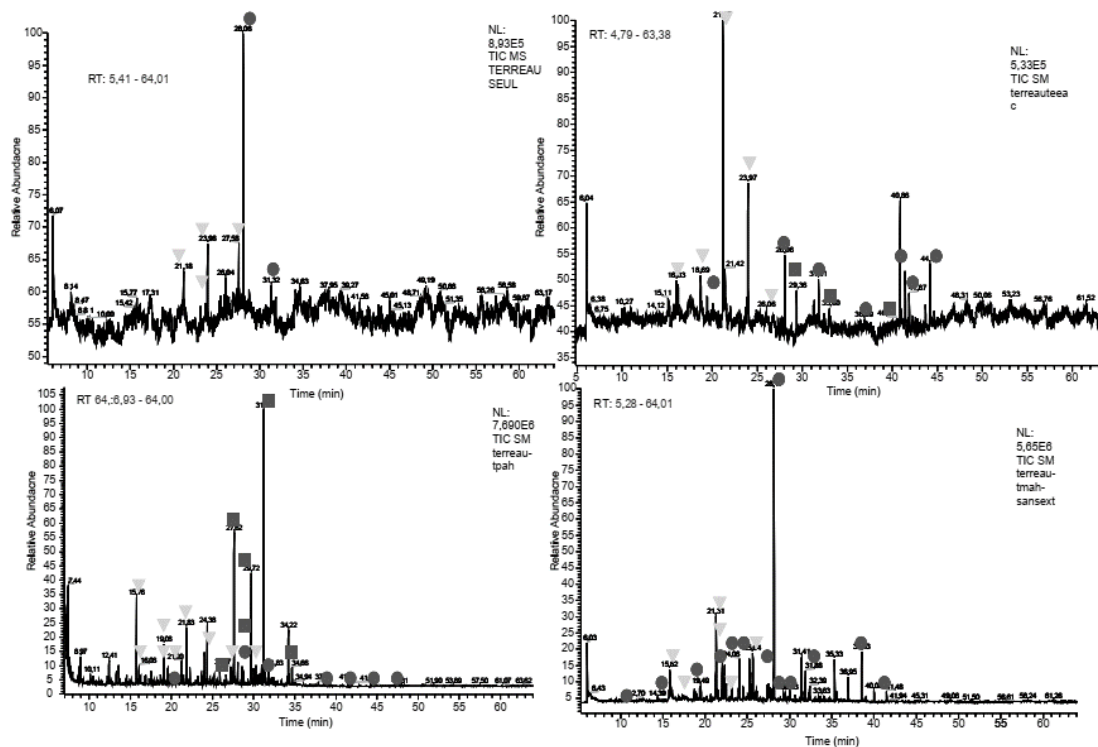


Figure 8 : Chromatogramme après pyrolyse de sol avec et sans agent d'alkylation. TEAAC tétraethyl ammonium acetate, TPAH tétrapropyl ammonium hydroxide, TMAH tétramethyl hydroxide d'ammonium: Carboxylic (■) et phenolic (▼) les acides étaient les principaux constituants du sol étudié, des esters méthyliques et des esters méthyliques des acides alcanoniques ont également été détectés (●) [Rodier *et al.*, 2005].

Une étude nous a permis de définir les conditions opératoires optimales pour la thermochémolyse *in situ* de lipides et de sucres ainsi que pour le transfert des molécules résultantes. Cependant, il est apparu que l'effet matrice était important dans ce type de traitement de l'échantillon. Les différences trouvées entre les protocoles reposent sur la diversité des matrices analysées (sols, sédiments, substances humiques, polymères, ...) et la grande gamme de molécules cibles souhaitées (acides aminés, acides gras, sucres, ...). Dans le but de cibler un panel de molécules organiques le plus large possible, en plus des acides aminés, des sucres, des lipides et des acides carboxylique et phénolique nous avons réalisé une étude consistant à optimiser les conditions d'analyse des bases nucléiques (quantité de TMAH, température, temps de réaction). Nous avons également déterminé les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) (Table 1) [Y He *et al.*, 2019]. Même si pour la majorité des bases nucléiques les limites de détection ne sont pas compatibles avec les quantités que l'on pourrait espérer trouver sur Mars, l'adénine, la thymine et l'uracile ont des limites de détection compatible avec les quantités détectées sur Murchison [Stoks and Schwartz, 1981].

Table 1 : Valeur de LOD et LOQ pour chaque base nucléique étudiée [Y He *et al.*, 2019].

Nucleobases	LOD(nmol)	LOQ(nmol)
Adenine	0.075	0.15
Thymine	0.075	0.15
Uracil	0.075	0.30
Cytosine	0.55	0.65
Guanine	0.40	0.675
Xanthine	0.15	0.275
Hypoxanthine	0.75	0.95

La thermo-chémolyse en présence de TMAH se réalise sur des échantillons solides de taille variée (0,1 mg -10 g) en présence de méthanol ou d'eau à des températures allant de 300°C à 650°C (Figure 7). L'analyse d'analogues martiens s'est avérée possible par cette technique [Remusat *et al.*, 2005] en particulier sur les analogues martien issus du désert d'Atacama sur lesquels nous avons pu tester cette thermo-chémolyse [Geffroy-Rodier *et al.*, 2009].

4 Développement d'outils analytiques compatibles avec l'analyse de la matière organique issue de matrice solide, liquide ou gazeuse.

L'objectif de cette recherche instrumentale était de développer et de réaliser un système complet de transformation d'échantillon solide *in situ* permettant l'extraction, la volatilisation, la focalisation et le transfert de molécules d'intérêt exobiologique dans un système d'analyse utilisant la Chromatographie en Phase Gazeuse (GC). En effet, la GC couplée à un détecteur MS ou TCD (détecteur à thermo-conduction) par exemple est une technique d'analyse chimique très performante compatible avec les contraintes d'une mission spatiale telles que la miniaturisation, l'automatisation et la relativement faible consommation en énergie. Elle présente, de plus, l'avantage de pouvoir être aisément couplée d'une part (en amont) à un système de préparation de l'échantillon (par exemple : pyrolyseur) et d'autre part à un système de détection approprié comme la Spectrométrie de Masse (SM). C'est la raison pour laquelle cette technique a été largement utilisée avec succès dans le passé (missions Viking, Venera, Rosetta) et est actuellement présente sur l'expérience Sample Analysis at Mars (SAM), et sera également mise en œuvre dans la future expérience martienne Mars Organic Molecules Analyzer (MOMA) de la mission Exomars 2020.

Dans une première phase, avec le soutien financier du CNES, nous avons développé et adapté aux "conditions spatiales" plusieurs méthodes d'extraction [Buch *et al.*, 2006; Buch *et al.*, 2003; Buch *et al.*, 2009] et de fonctionnalisation chimique [Buch *et al.*, 2008b; Caroline Freissinet, 2010; Rodier *et al.*, 2001] compatibles avec la chromatographie en phase gazeuse, permettant pour certaines de préserver la chiralité des molécules traitées (séparation énantiomérique, homochiralité) [Caroline Freissinet, 2010; C. Freissinet *et al.*, 2010; Meunier *et al.*, 2007; M Zampolli *et al.*, 2006; M G Zampolli *et al.*, 2007]. Ces travaux ont conduit à la réalisation d'un premier réacteur prototype [Sternberg *et al.*, 2008] qui a permis une première "qualification" des différentes techniques d'extraction et de fonctionnalisation développées avec les contraintes d'une expérimentation spatiale.

Dans une deuxième phase, toujours avec le soutien financier du CNES, nous avons conçu et fait réaliser par la société Mécano ID (Toulouse), un Dispositif de Préparation d'Échantillon (DPE) sur lequel deux brevets ont été déposés [Buch *et al.*, 2008b; Sternberg *et al.*, 2008]. Ce dispositif est constitué d'un réacteur en titane (4 ml) et d'un système de plaques thermostatées qui permettent de réguler la température entre 20 et 500°C. Le DPE est également muni d'un capteur de pression, qui permet de suivre la formation de la phase gazeuse générée dans le réacteur entre 0 et 4 bars, et d'un sonicateur afin d'accélérer les cinétiques d'extraction et de fonctionnalisation.

Ce réacteur nous a permis de mettre au point et de valider le processus analytique avec le DPE. Il a ainsi été possible de proposer "une protocole analytique" de détection de la matière organique extraterrestre pour l'expérience MOMA et de la tester sur un prototype de four de dérivatisation MOMA [Buch et al., 2008b]. Le processus d'analyse peut être décomposé en trois grandes étapes : i) l'extraction, ii) la volatilisation ou fonctionnalisation, iii) l'injection.

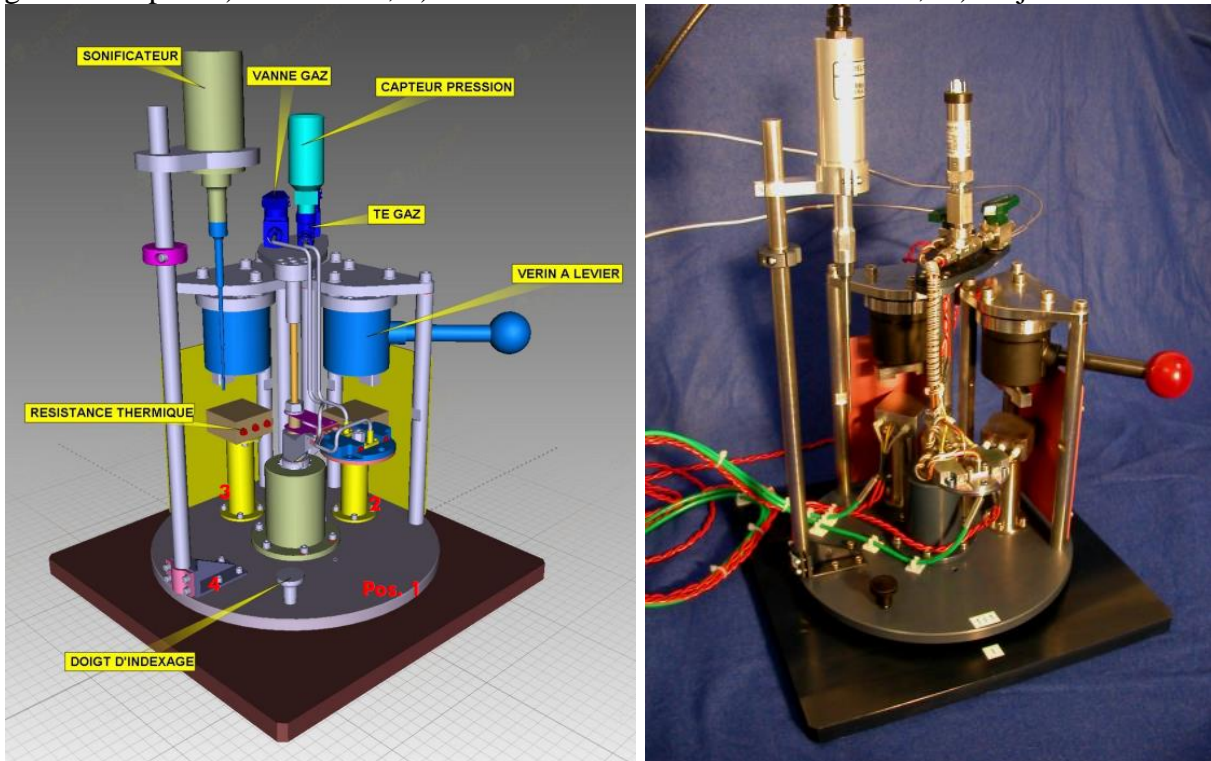


Figure 9 : Dispositif de Préparation d'Echantillons (DPE) permettant la chauffe et le refroidissement rapide de l'échantillon [Buch et al., 2008b].

Dans une troisième phase, en collaboration avec le LATMOS (Guyancourt) nous avons adapté le DPE à l'analyse de faible quantité d'échantillon (quelques mg), cela afin d'une part de commencer le développement d'un réacteur spatialisable capable de montées (>800°C) et de descentes (<100°C) rapides (de l'ordre de 10 sec) en température et d'autre part d'avoir un outil qui nous permette de simuler les opérations qui seront effectuées à bord de MOMA. Ce réacteur reprend les fonctionnalités du DPE mais avec de nouvelles innovations pour la chauffe et le refroidissement. En effet, deux mors chaud et froid actionnés par des « sauterelles » permettent des montées et des descentes en température rapides (<10sec pour la montée jusqu'à 600°C et pour la descente à 100°C). Ce réacteur peut être aisément couplé à un GC classique ou au GC MOMA ce qui nous a notamment permis de réaliser en Septembre/Octobre 2018 une campagne de tests sur les modèles Engineering Test Unit (ETU) MOMA.

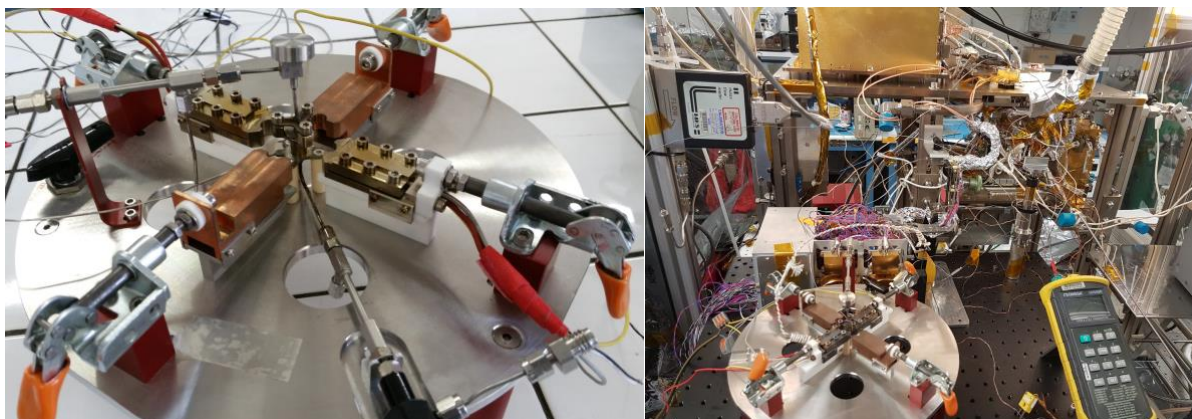


Figure 10 : réacteur miniaturisé « MOMA like », basé sur l'utilisation de plaques chaude et froide. Sur la photo de droite, le réacteur est couplé à l'ETU (GC-MS) MOMA.

Enfin, en parallèle, nous avons réalisé un réacteur couplé à un focaliseur adapté à l'environnement du laboratoire. En effet, suite aux différents tests effectués au laboratoire sur des échantillons de type analogue martien (Atacama, Rio Tinto) ou sol de jardin nous avons avec l'entreprise 6Tec (Grenoble) réalisé un Dispositif de Préparation et de Focalisation d'Echantillons (DPFE) spécialement dédié à être couplé à nos GC-MS de laboratoire et permettre ainsi le support aux expériences en préparation MOMA et en cours SAM [Buch *et al.*, 2019]. La partie réacteur permet d'extraire et de fonctionnaliser les molécules organiques alors que la partie focalisation permet grâce à un refroidissement actif de préconcentrer les molécules avant leur injection en chromatographie en phase gazeuse.

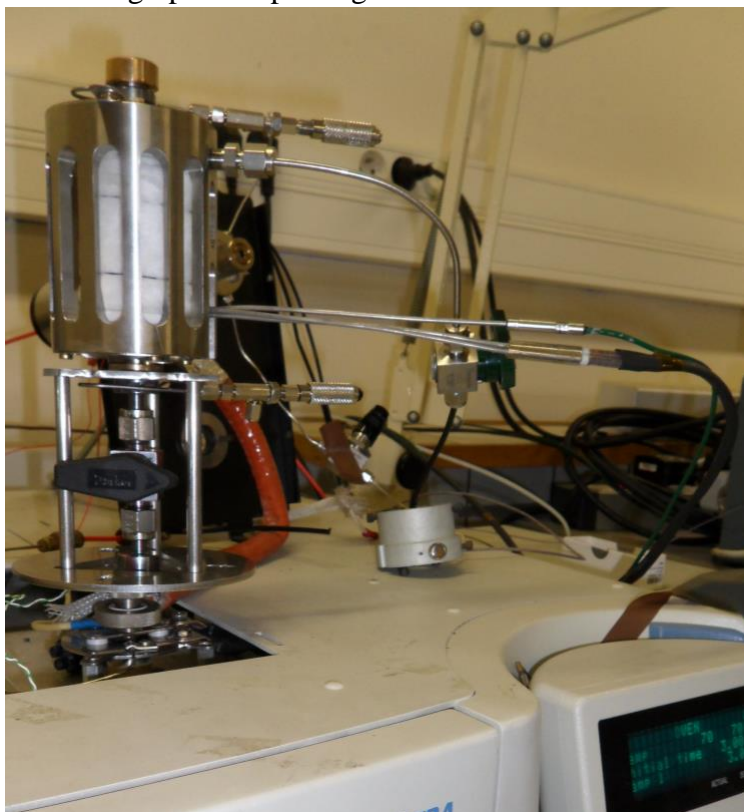
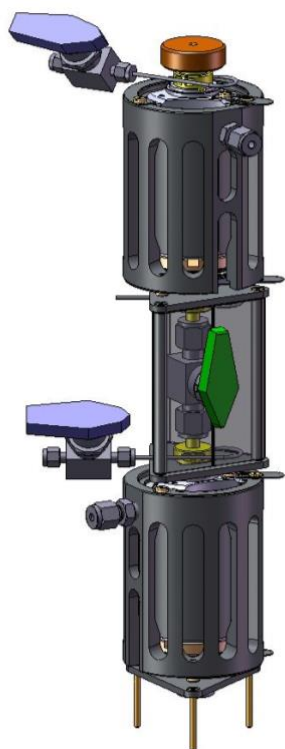


Figure 11 : Dispositif de Préparation et de Focalisation d'Echantillons (a gauche) et son couplage à droite avec un GC-MS de laboratoire.

5 Application à l'exploration extraterrestre

Tous les développements de laboratoire n'ont qu'un objectif préparer les missions d'exploration de la matière organique sur d'autres environnements que la terre. C'est pour cela que je me suis également fortement impliqué au début des années 2000 dans ce qui allait être une grande aventure martienne : Mars Science Laboratory avec l'expérience Sample Analysis at Mars et ExoMars avec l'expérience Mars Molecule Analyser.

5.1 Mars et la recherche de trace de vie

5.1.1 L'expérience Sample Analysis at Mars (SAM)

Doctorante : Pascaline François (soutenance 2014)

Maeva Millan (soutenance 2016)

Imene Belmahdi (Soutenance 2017)

Melissa Guzman (Soutenance fin 2020)

Le 26 novembre 2011 la mission Mars Science Laboratory (MSL) était lancée avec succès depuis le site de Cap Canaveral (Floride) avec à son bord Curiosity, le plus gros (900kg) rover martien jamais lancé. Le 6 août 2012 Curiosity atterrissait sur Mars, dans la région Aeolis Mensae (5°S, 138°E), région de Gale crater datée entre -3,5 et -3,8 Ga, soit l'équivalent de la fin du Noachien et du début de l'Hespérien [Cabrol et al., 1999]. En son centre se trouve le Mont Sharp, une montagne de presque 5 km de haut formée par le dépôt successif de couches de roches sédimentaires. Les objectifs principaux de cette mission sont au nombre de quatre :

- 1) détecter des molécules organiques simples et/ou complexes qui ont pu être préservées dans les roches et les sols, et essayer d'en déterminer l'origine.
- 2) reconstruire l'histoire géologique du cratère Gale.
- 3) retracer l'évolution de l'atmosphère au cours de l'histoire de Mars en déterminant sa composition (concentration, isotopie).
- 4) préciser la nature et l'intensité des rayonnements arrivant à la surface martienne avec pour objectif de préparer les futures missions habitées.

Parmi les 75 kg de charge utile et les dix instruments, Curiosity embarque l'expérience Americano-française SAM (Sample Analysis at Mars). Cet instrument d'un poids total de 40 kg est composé d'un système de manipulation d'échantillons (SMS) composé de 75 coupelles pouvant être chauffées jusqu'à des températures de 850°C, d'un laser accordable (TLS), d'un laboratoire de chimie humide, d'un chromatographe en phase gazeuse comprenant six colonnes (Figure 12 et Table 2) couplées à un détecteur à conductivité thermique (TCD) et à la spectrométrie de masse (GC-QMS).

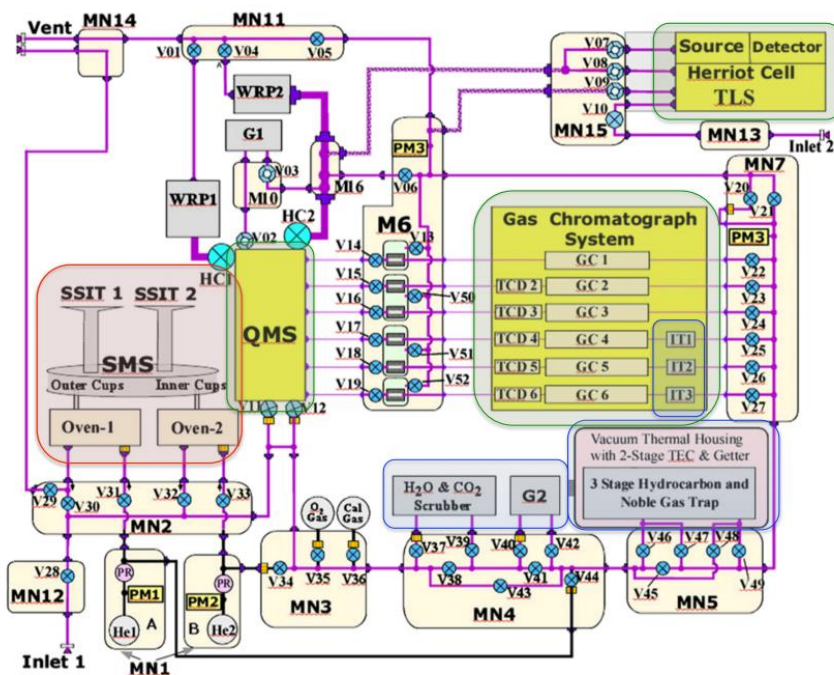


Figure 12 : Synoptique simplifié de la suite instrumentale SAM [Mahaffy et al., 2012].

Table 2 : liste et caractéristiques des colonnes SAM [Mahaffy et al., 2012].

Column	Stationary phase	Species targeted
GC1-MXT 20 WCOT	Polydimethylsiloxane with 20 % of phenyl	Medium molecular weight organics (C5–C15 organics)
GC2-MTX 5 (WCOT)	Polydimethylsiloxane with 5 % of phenyl	High molecular weight VOCs including >C15 chemical derivatives
GC3-Carbobond (PLOT)	Carbon molecular sieve	Permanent gases and C1–C2 HCs
GC4-Chirasil-β Dex CB	β cyclodextrin	Enantiomers of VOCs
GC5-MXT CLP (WCOT)	Polydimethylsiloxane with phenyl and cyanopropyle	Medium molecular weight organics (C5–C15 organics)
GC6-MXT Q (PLOT)	Divinylbenzene or substituted divinylbenzene	C1–C4 VOCs NH ₃ , S containing compounds

PLOT = porous layer open tubes; WCOT = wall coated open tubular; VOC = volatile organic compounds

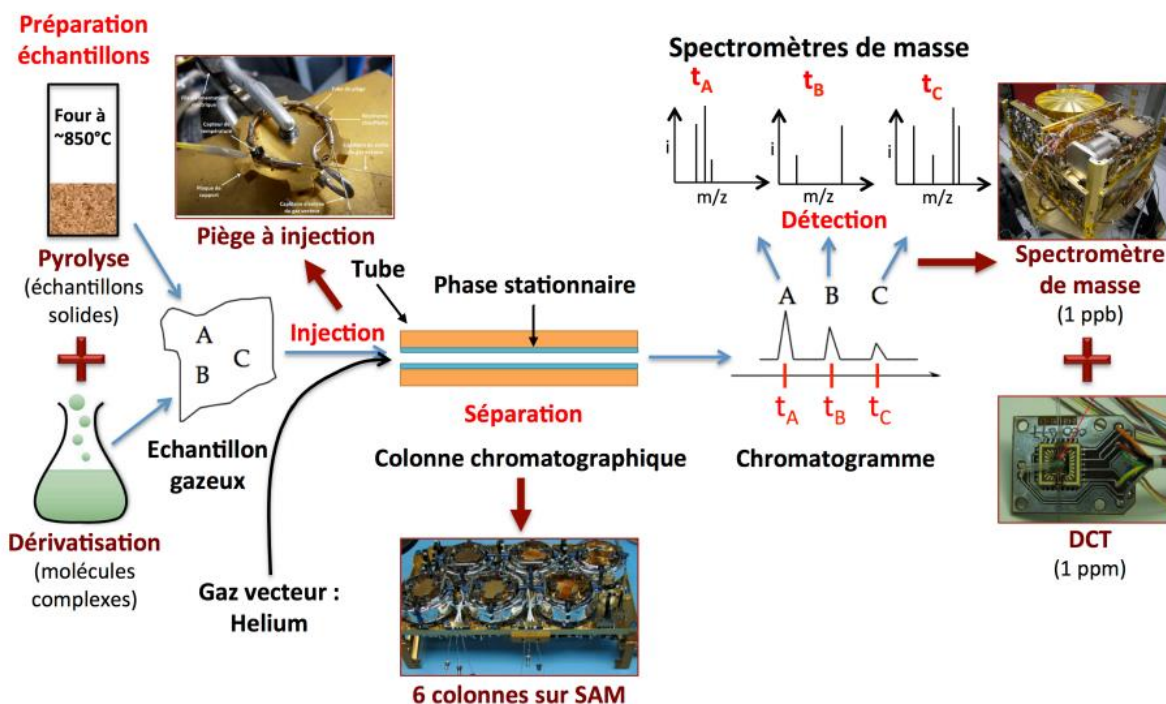


Figure 13 : Schéma de fonctionnement du GC-MS de l'expérience SAM [Maeva Millan, 2016].

Après leur passage dans un des fours SAM, les molécules volatiles issues de la pyrolyse ou/et du traitement chimique, soit sont envoyées directement vers le spectromètre de masse (Evolve Gas Analysis - EGA), soit sont piégées préalablement, afin de les préconcentrer, avant leur injection dans le GC-MS. SAM dispose pour cela de quatre types de pièges (Figure 12). Les deux premiers servent à sélectionner les gaz contenus dans l'échantillon que l'on souhaite analyser, et les deux autres à piéger puis injecter le mélange gazeux. Ces deux derniers pièges sont appelés Hydrocarbon trap (HC) et Injection Trap (IT). L'hydrocarbon Trap composé de billes de verre (0,49 g et 0,38 mm), de Tenax® TA (0,079 g – 60/80 mesh) et de Carbosieve G (0,11 g – 60/80 mesh) est localisé en amont du CPG, il piège en continu les composés organiques et inorganiques extraits des échantillons solides pendant toute la durée de la pyrolyse. Les gaz piégés sont ensuite transférés vers le GC pour analyse. Les IT, composés soit de Tenax® GR (16 mg en amont de GC4 et GC5) soit de Carbosieve SIII (16 mg en amont de GC6), sont des pièges à injection pour la chromatographie (Figure 12, Figure 14 et Table 2). Ils sont capables de piéger une large gamme de molécules organiques et inorganiques et de les injecter très rapidement par chauffage (300°C en 1 sec) dans les colonnes chromatographiques.

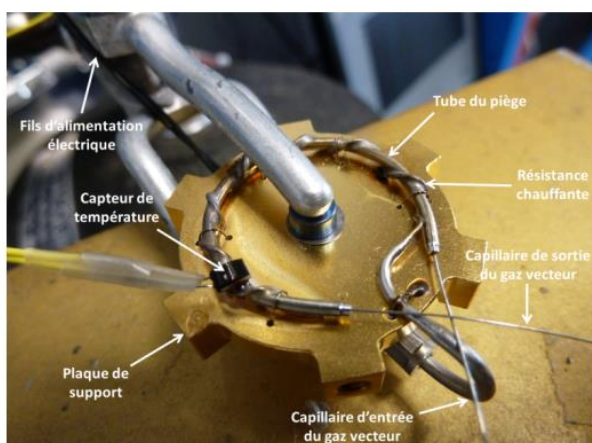


Figure 14 : Photo d'un piège à injection (IT) constitué de Tenax® GR, de diamètre environ 3 cm.

Ces différents pièges sont particulièrement étudiés car ils sont susceptibles d'être la source de pollution pour l'expérience SAM. En effet, le Tenax® TA est constitué d'un polymère poreux, une résine à base d'oxyde de poly(2,6-diphényl-p-phénylene) (PPPO). Le Tenax® GR quant à lui est composé également de PPPO auquel 30% de graphite a été ajouté.

Or comme nous l'avons vu, l'un des objectifs de SAM est la recherche de composés organiques indigènes dans le sous-sol martien (jusqu'à 6 cm maximum) [Mahaffy *et al.*, 2012]. Comme nous le verrons par la suite des molécules organiques indigènes à un échantillon martien (Cumberland) ont été identifiées au début de la mission. Il s'agit notamment du chlorobenzène [Freissinet *et al.*, 2015] et du dichlorobenzène [Szopa *et al.*, 2015]. Nous avons alors étudié la nature de ces précurseurs et les possibilités qui ont été proposées comprenant par exemple les composés aliphatiques, les molécules d'aryle et les composés de poids moléculaire élevé (p. ex. kérogène)[C. Freissinet *et al.*, 2015; Kristen E. Miller *et al.*, 2016].

Or lors de la chauffe, et pour de multiples raisons dont l'utilisation régulière des pièges, le polymère composant le Tenax® peut se dégrader i) sous effet thermique, ii) sous l'effet des agents de fonctionnalisation, iii) sous l'effet des perchlorates martien et iv) sous l'effet cumulé de ces trois facteurs. C'est pour cette raison et afin d'identifier toutes les sources de pollution pouvant impacter les résultats des expériences SAM que nous avons mené plusieurs études consistant à comprendre l'impact de ces différents facteurs et à lister tous les composés pouvant participer au bruit de fond de SAM. La première de ces études a consisté à étudier la dégradation du Tenax® en présence de MTBSTFA/DMF et de perchlorate lors de sa montée en température (jusqu'à 600°C). Nous avons alors montré qu'en fonction de la température et du pourcentage en perchlorate, il était possible de générer plus de 80 sous-produits de dégradation du Tenax® TA (Figure 15) [Buch *et al.*, 2019].

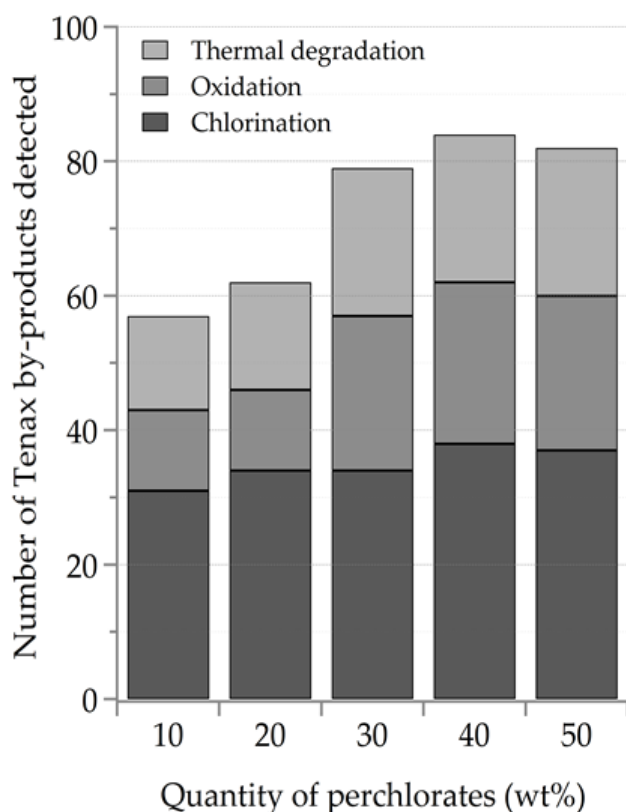


Figure 15 : nombre de molécules, détectées par analyse GC-MS, issues de la dégradation du Tenax® TA après avoir été mises en contact avec différents pourcentages de perchlorate à 400 °C. Les produits de décomposition ont été classés en fonction du type de dégradation : thermique, oxydation ou chloration [Buch *et al.*, 2019].

De la même façon nous avons étudié l'impact du réactif de fonctionnalisation MTBSTFA et de son solvant le DMF en fonction de la température de chauffe du Tenax® GR. Nous avons alors montré que le nombre de composés détectés pouvait être supérieur à 30 aux températures les

plus élevées [Buch et al., 2019]. Une liste complète de tous les composés détectés a ainsi pu être établie [Buch et al., 2019].

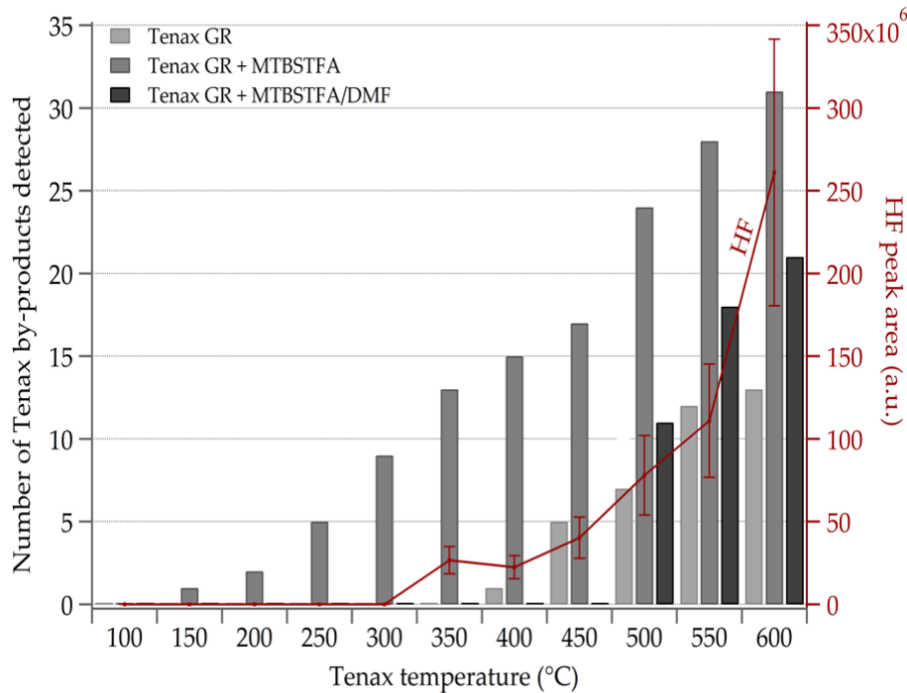


Figure 16 : nombre de molécules, détectées par analyse GC-MS, issues de la dégradation du Tenax® GR à différentes températures (100-600°C) après avoir été mises en contact avec 0,5 µL de MTBSTFA et 0,5µL d'un mélange MTBSTFA/DMF (4 :1). Nous avons également tracé la quantité de HF détectée en fonction de la température [Buch et al., 2019].

Il est toutefois important de remarquer ici que pour réaliser cette étude nous nous sommes placés dans les conditions les plus extrêmes. A savoir des concentrations et des températures de chauffe qui vont bien au-delà des valeurs observées à la surface de Mars avec SAM. C'est pour cela que nous avons mené une seconde étude qui a consisté à créer un échantillon d'analogue du sol martien (olivine) en y ajoutant du perchlorate de calcium, du perchlorate de magnésium ou de fer. Nous avons alors analysé les substances volatiles générées, par GC-MS, lors de la pyrolyse de cet échantillon en présence et en absence de piège Tenax®. Différents composés dont de l'acide benzoïque, de l'anhydride phtalique, des composés aromatiques de poids moléculaire élevé et du chlorobenzène ont pu être généré par le piège Tenax® lors de la pyrolyse de l'échantillon (Figure 17)[K. E. Miller et al., 2015].

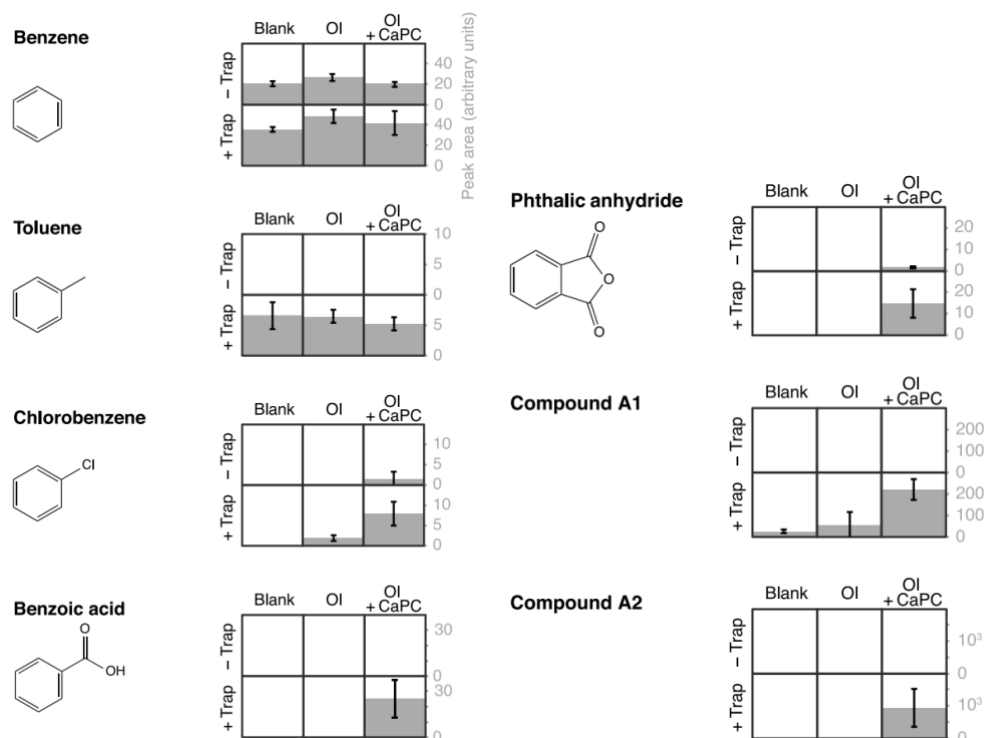


Figure 17 : Expériences menées sur l'échantillon d'olivine dopé ou non avec du perchlorate en présence (+Trap) et en absence (-trap) de Tenax®. Pour chaque composé détecté, on a représenté les abondances lors des expériences réalisées avec de la laine de quartz ("Blank"), avec du sable d'olivine non dopée sur de la laine de quartz ("OI"), et avec de l'olivine dopée avec 50 µg perchlorate de calcium ("OI + CaPC").

Les résultats obtenus en laboratoire ont prouvé que des changements dans la composition ou la concentration des phases oxychlorées d'un échantillon à l'autre produisaient des variations de la quantité de sous-produit du Tenax®. Ainsi une augmentation du pourcentage de perchlorate induit une augmentation de la quantité HCL et par suite une augmentation de la concentration de l'acide benzoïque, de l'anhydride phtalique et du chlorobenzène. Or dans les échantillons de Rockness et de Cumberland, l'augmentation du chlorobenzène n'est pas corrélée à une augmentation de la quantité de HCl. Sur la base de nos expériences, le Tenax® est donc une source possible des traces de chlorobenzène observées à Rocknest, John Klein et Confidence Hill mais pas à Cumberland.

5.1.2 Les principaux résultats de l'expérience SAM

Depuis 2004, le LGPM est impliqué, sous ma responsabilité, dans le développement du chromatographe en phase gazeuse SAM et plus particulièrement du laboratoire de chimie humide. Le projet est financé par le CNES avec deux principaux investigateurs que sont le LATMOS (Guyancourt) et le LISA (l'université paris7 et Paris 12). Les grands enjeux du développement du laboratoire chimique et du chromatographe embarqués étaient d'obtenir un protocole complet d'analyse *in situ* qui permette d'extraire et d'analyser, si elles sont présentes, les molécules organiques contenues à l'état de trace dans le sol martien. Pour cela, nous avons mis au point différentes voies d'analyse permettant d'extraire et de volatiliser ces composés organiques réfractaires. En effet, compte tenu des conditions physico-chimiques de l'atmosphère et du sol martien, si des composés organiques sont présents à la surface de cette planète il est fort probable qu'ils soient non volatils. Différents protocoles de fonctionnalisation ont ainsi été développés et adaptés à l'analyse spatiale [Buch *et al.*, 2009; C. Freissinet *et al.*,

2010; C. Freissinet *et al.*, 2013; Geffroy-Rodier *et al.*, 2012] : la pyrolyse, la dérivatization et la thermochémiolyse [Williams *et al.*, 2019].

Après l'atterrissage réussi de Curiosity, nous avons participé durant trois mois (août, septembre et octobre 2013), avec l'ensemble des équipes scientifiques de MSL, au suivi des 100 premiers sols du rover au Jet Propulsion Laboratory (JPL, Caltech, NASA). Durant cette période nous avons testé et validé que l'instrument SAM était fonctionnel et opérationnel pour le reste des opérations martiennes. Puis, durant les premières années du rover à la surface de Mars nous avons, avec l'expérience SAM, réalisé avec succès des analyses atmosphériques (TLS et QMS) et plusieurs analyses du sol martien (GC-MS).

Parmi ces analyses nous avons étudié un échantillon de sable basaltique sur le site de Rocknest (RN) et six mudstones (ou argilites) nommées John Klein (JK) et CumBerland (CB) sur le site de Yellowknife Bay, WindJana (WJ) sur le site de Kimberley, Confidence Hills (CH) et MoJave (MJ) sur le site de Pahrump Hills, BucksKin (BK) sur le site de Marias Pass et GreenHorn (GH) sur le Plateau Naukluft. Suite à une fuite de l'un des fours scellés de SAM, la fonctionnalisation chimique au MTBSTFA a également été utilisée de manière indirecte sur Mars pour la première fois sur un échantillon de Cumberland prélevé sur le site lors du passage de Curiosity et stocké dans le SMS pour une exposition à l'agent chimique qui a duré 360 sols soit plus d'une année terrestre. Cette analyse a été baptisée « opportunistic Derivatization » (OD). Les résultats de ces analyses ont tout d'abord montré la présence de perchlorate dans le sol martien [Glavin *et al.*, 2013] source de réactions d'oxydo-réduction complexes à haute température (>300°C) ainsi que la présence de nombreux composés chlorés. Parmi ces composés chlorés, certains sont de source endogène alors que d'autres proviendraient de la réaction entre des perchlorates martiens et du MTBSTFA (N-tert-Butyldimethylsilyl-N-methyltrifluoroacetamide) [Glavin *et al.*, 2013; Leshin *et al.*, 2013]. Les résultats ont notamment été publiés dans Science [Leshin *et al.*, 2013; Ming *et al.*, 2014].

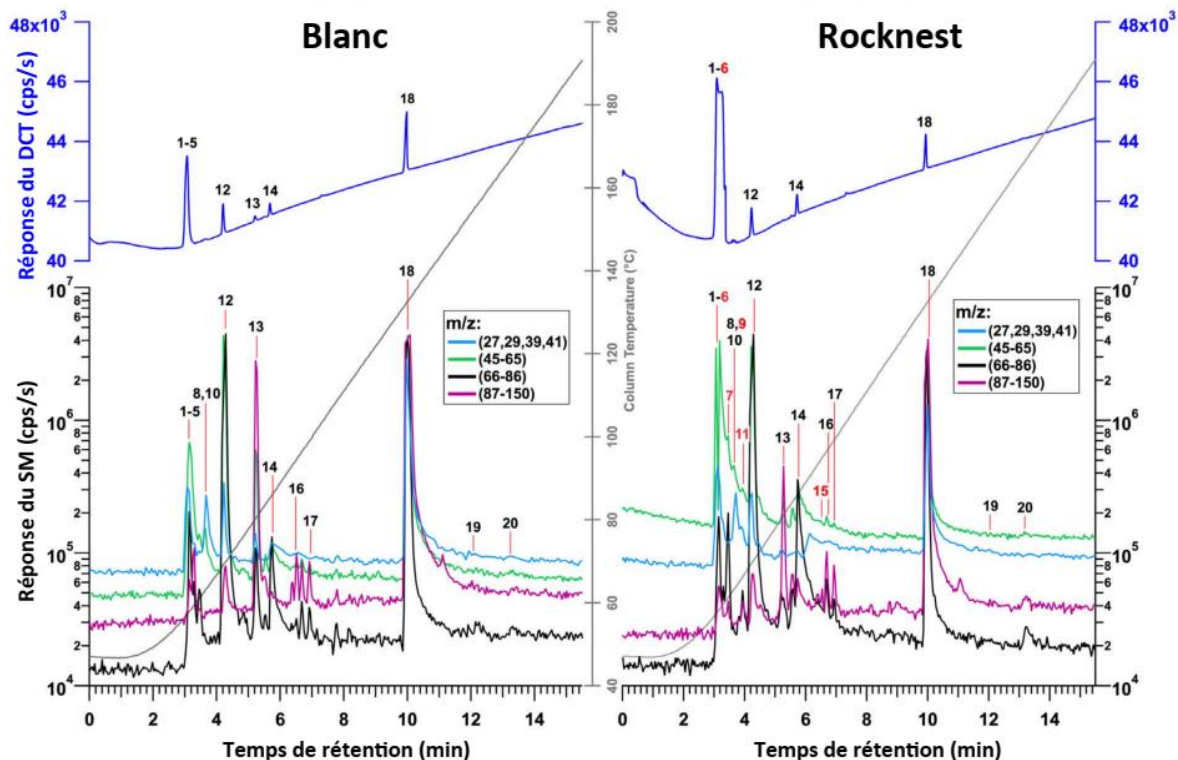


Figure 18 : Analyse en mode GC-MS d'une coupelle vide (à gauche) comparée à l'analyse de l'échantillon Rocknest (à droite). Pour les deux analyses, les réponses des deux détecteurs (le DCT et le MS) ont été tracées. Les pics chromatographiques signalés en rouge sont les détections au-dessus du bruit de fond : 2 : dioxyde de carbone (CO_2), 3 : dioxyde de soufre (SO_2), 4 : cyanure d'hydrogène (HCN), 5 : sulfure d'hydrogène (H_2S), 6 : chlorométhane (CH_3Cl), 7 : dichlorométhane (CH_2Cl_2), 9 : trichlorométhane (CHCl_3), 11 : chlorométhylpropène ($\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$), 15 : chlorobenzène. D'autres composés, présents dans le blanc, proviennent du bruit de fond : 1 : monoxyde de carbone (CO), 8 : acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 10 : acétonitrile ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$), 12 : benzène (C_6H_6), 13 : toluène (C_7H_8), 14 : tert-butyldiméthylsilanol ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{OSi}$), 16 : phényléthyne (C_8H_6), styrène (C_8H_8), 18 : 1,3-bis(1,1-diméthyléthyl)-1,1,3,3-tetraméthylidisiloxane ($\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{OSi}_2$), 19 : triméthylsilylborate ($\text{C}_9\text{H}_{27}\text{BO}_3\text{Si}_3$), 20 : biphényle ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$) [Leshin *et al.*, 2013].

Puis, pour la première fois sur le site de Cumberland, en 2015 nous avons fait la découverte de composés chlorés (Chlorobenzène, dichlorobutane, dichloroethane, ect.) résultant de la réaction d'une molécule endogène à Mars (molécule(s) encore inconnue(s) à ce jour) avec les perchlorates (Figure 19). Les résultats de cette recherche ont été publiés par caroline Freissinet, ancienne doctorante au LGPM [C. Freissinet *et al.*, 2015].

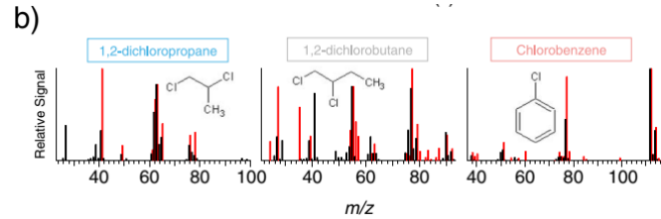
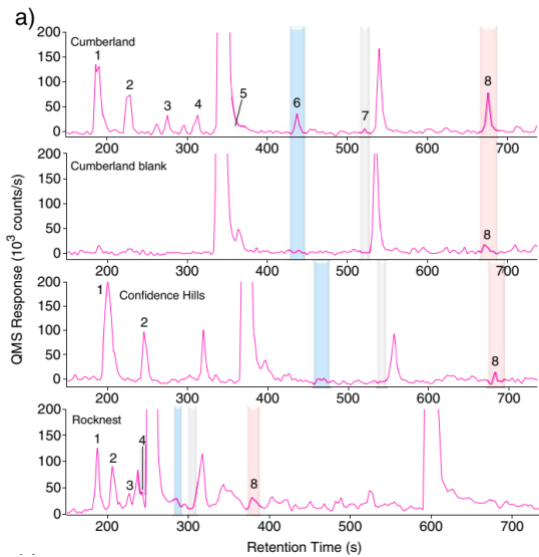


Figure 19 : Identification des composés chlorés observés dans les échantillons de Cumberland CB-3, blanc de Cumberland CB-Blank-1, de Confidence Hills CH-1, et de Rocknest RN-1 par le GC-MS SAM. Chromatogrammes ioniques reconstitués avec la méthode facteurs de multiplication suivants : m/z 52 \times 2 + m/z 84 + m/z 83 \times 8 + m/z 117 \times 35 + m/z 63 \times 8 + m/z 90 \times 10 + m/z 112 \times 7. 1 : chlorométhane, 2 : dichlorométhane, 3 : trichlorométhane, 4 : tétrachlore de carbone, 5 : 1,2-dichloroéthane, 6 : 1,2-dichloropropane, 7 : 1,2-dichlorobutane, et 8 : chlorobenzène [Freissinet et al. 2015].

A la suite des analyses chromatographiques du mudstone de Cumberland via la dérivatisation opportuniste (OD) et afin de limiter l'oxydation et la chloration du MTBSTFA (issues de la fuite d'un four) nous avons adapté la procédure de pyrolyse en limitant l'absorption du MTBSTFA sur l'échantillon. Pour ce faire le système d'échantillonnage et le four ont été pompés et balayés par de l'hélium pour en éliminer le MTBSTFA. Le four a ensuite été préchauffé jusqu'à 200 ou 250°C puis les échantillons de Cumberland (CB-5, CB-6, CB-6-residue, CB-7 et CB-Blank2) ont ensuite été transférés dans le four. Ces derniers ont également été chauffés jusqu'à 250°C (boiloff) afin d'en éliminer le MTBSTFA résiduel. A la suite de ce protocole expérimental, chacun des échantillons a été analysé en EGA et en GC-MS. Nous avons alors mis en évidence la présence de deux à trois isomères du dichlorobenzène dont les concentrations sont comprises entre 0,5 et 17 ppbw par rapport à la masse de l'échantillon. Du trichlorométhylpropane a également été mis en évidence [Cyril Szopa et al., 2015; C. Szopa et al., 2019].

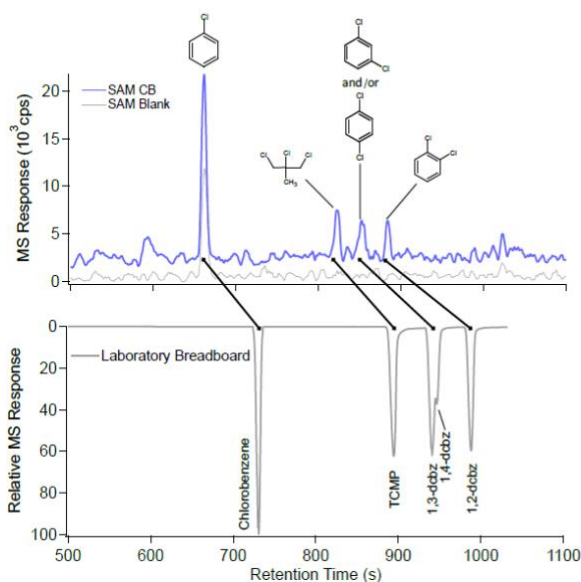


Figure 20 : Comparaison des chromatogrammes obtenus après analyses des échantillons de Cumberland (CB-5 et CB-6-res (blanc)) avec un chromatogramme obtenu lors de l'analyse d'un mélange d'étalons chimiques avec le breadboard SAM-GC dans des conditions de fonctionnement similaires à celles de l'instruments de vol [M. Millan et al., 2016].

Nous avons mené des expériences de laboratoire complémentaires qui ont permis d'exclure une potentielle participation du bruit de fond de SAM (fuite de MTBSTFA, dégradation du Tenax®, etc.) au signal observé, confirmant ainsi que le carbone organique et le chlore des chlorohydrocarbures nouvellement détectés sont bien indigènes à l'échantillon de mudstone.

Nous avons également démontré que les chlorohydrocarbures étaient principalement issus de réactions chimiques se produisant dans les fours SAM entre les molécules organiques et les oxychlorures contenus dans l'échantillon. Les résultats obtenus montrent que les composés organiques météoritiques et les espèces chimiques testées (un hydrocarbure polyaromatique (HAP), un acide aminé et un acide carboxylique) étaient de possibles précurseurs organiques des molécules aromatiques chlorées détectées avec SAM, ce qui pourrait suggérer qu'elles pourraient être parmi les molécules organiques présentes dans le mudstone.

Plus récemment nous avons pu apporter la preuve de la détection de molécules organiques soufrées dans un échantillon martien provenant de la couche de base du mont Sharp, le piton central du cratère Gale que Curiosity est en train de gravir [Eigenbrode *et al.*, 2018]. L'échantillon « Mojave » a été prélevé dans une mudstone nommée Murray. Cette formation, et donc les roches qui y sont présentes, proviennent d'un environnement lacustre présent lors de la formation du cratère Gale il y a de cela 3,5 à 3,8 milliards d'années. Mojave est constitué d'argiles, mais également de sulfates tels que la jarosite. Cette zone est le résultat d'un passé géochimique complexe de la planète, alliant à la fois des minéraux se formant sous des conditions acides et oxydantes, autant que des minéraux se formant dans des conditions alcalines et réductrices. Lors de l'analyse dans l'instrument SAM, quelques dizaines de milligrammes de l'échantillon Mojave ont été pyrolysés (chauffés) jusqu'à > 850 °C dans les fours de l'instrument. Les molécules qui s'en dégagent sont analysées par un chromatographe en phase gazeuse (GC) couplé à un spectromètre de masse (MS). Lors de l'analyse de l'échantillon Mojave, la détection simultanée de produits de décomposition des sulfates et de matière organique soufrée comme le thiophène et le diméthylsulfide, laisse envisager que les molécules relâchées étaient piégées et protégées à l'intérieur de ces minéraux. Une seconde hypothèse sur l'origine des molécules organiques soufrées serait qu'elles proviennent de matière organique réfractaire et extrêmement complexe qui commencerait à se dégrader à haute température. Quelle que soit son origine, cette matière organique signifie qu'il y a un peu plus de 3,5 milliards d'années, le cratère Gale réunissait simultanément toutes les conditions permettant à la vie de se développer : de l'eau liquide pérenne, de l'énergie et de la matière organique. A l'époque où la vie apparaissait sur Terre, le cratère Gale sur Mars était donc habitable.

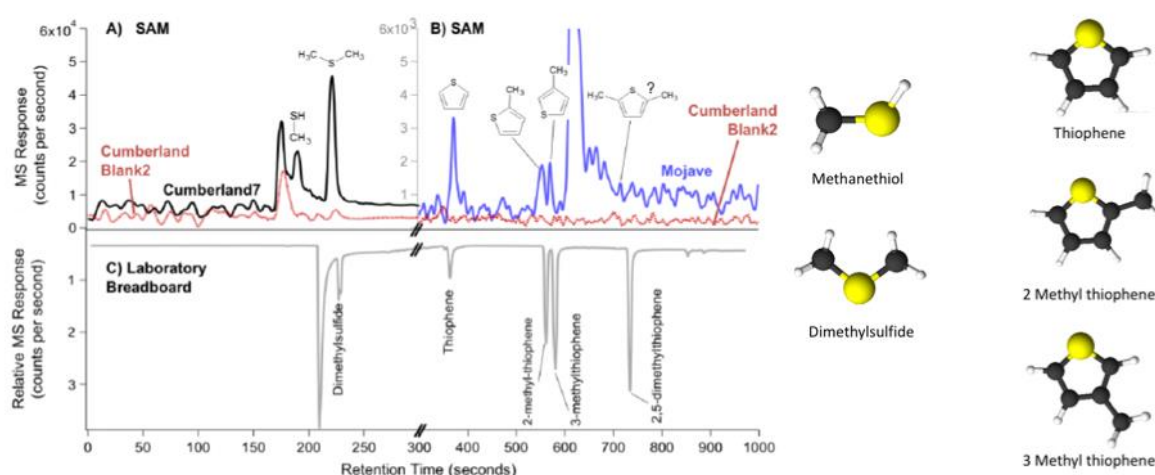


Figure 21 : Chromatogrammes des échantillons Cumberland et Mojave ayant mis en évidence les molécules organiques soufrées (à droite) issues de l'analyse par GCMS de ces échantillons [Eigenbrode *et al.*, 2018].

Le Rover Curiosity continue son parcours et ses échantillonnages en direction de sa cible. Les opérations de contrôle du rover et d'analyse des résultats se font maintenant à Toulouse au centre d'opération du CNES : le FIMOC (French Instrument Mars Operation Centre). Le LGPM continue d'y être fortement représenté à travers ma forte implication et ma participation à la fois aux rôles tactiques (Payload Downlink Lead PDL), aux traitements des résultats *in situ* et aux expériences de laboratoire. Celles-ci sont réalisées en partie sur une copie du modèle de vol de SAM (TestBed localisé au GSFC, NASA) mais également au sein du LGPM sur nos propres infrastructures ce qui permet de mieux comprendre et interpréter les résultats obtenus par l'expérience SAM.

5.1.3 L'expérience Mars Organic Molecule Analyser (MOMA)

Doctorante : Caroline Freissinet (soutenance 2010)

Carole Garnier (soutenance 2012)

Marietta Morisson (Soutenance 2017)

YuanYuan He (soutenance pour fin 2020)

Naila Chaouche (soutenance 2021)

A l'instar de MSL, ExoMars est une mission spatiale à destination de Mars dont le lancement est prévu pour juillet 2020. Cette mission européenne embarquera neuf expériences scientifiques dont l'instrument Mars Organic Molecule Analyser (MOMA). L'objectif principale de cette mission est la recherche de traces d'activités prébiotiques, passées ou présentes, à la surface et sous-surface de Mars, ainsi qu'à préparer les futures missions martiennes habitées. Pour ce faire, MOMA, expérience sur laquelle je suis fortement impliqué, sera capable de détecter des composés organiques à l'état de trace mais également de séparer et détecter la présence de molécules chirales tels que les acides aminés. Cette propriété, qu'on certaine molécule, est un indice fort de présence de vie présente ou passée puisque la vie telle qu'on la connaît sur terre n'est basée que sur un seul énantiomère des acides aminés (L) et des sucres (D).

Comme pour SAM, MOMA est constitué d'un chromatographe en phase gazeuse, comprenant quatre colonnes (Table 3) plus deux pièges d'injection (Tenax® TA), couplé à un spectromètre de masse (trappe d'ions) (GC-ITMS) (Figure 22). MOMA comprend également de la Désorption Laser couplée à la Spectrométrie de Masse (LD-ITMS) (Figure 22)

MOMA comprend un laboratoire de chimie humide. En effet un réactif de fonctionnalisation supplémentaire permettant d'obtenir une séparation chromatographique chirale y a été implanté, le DMF-DMA. Toute la mise au point de cette chimie humide a en partie été réalisée sous ma direction au LGPM en collaboration avec le LATMOS et le LISA. Actuellement l'instrument MOMA est intégré sur le rover Rosalind Franklin pour être lancé en 2020.

Table 3 : liste des colonnes MOMA-GC

Name	Stationary Phase	Compounds targeted
MXT Q-Bond (Restek)	Divinylbenzene	Inorganic volatiles C1-C5 organics
MXT CLP (Restek)	Not available from supplier	C4-C25 organics
MXT 5 (Restek)	95% dimethylsiloxane 5% diphenylsiloxane	C4-C25 organics
Chirasil Dex CB (Agilent)	enantioselective, b-cyclodextrin bonded to dimethylpolysiloxane	Organic enantiomers

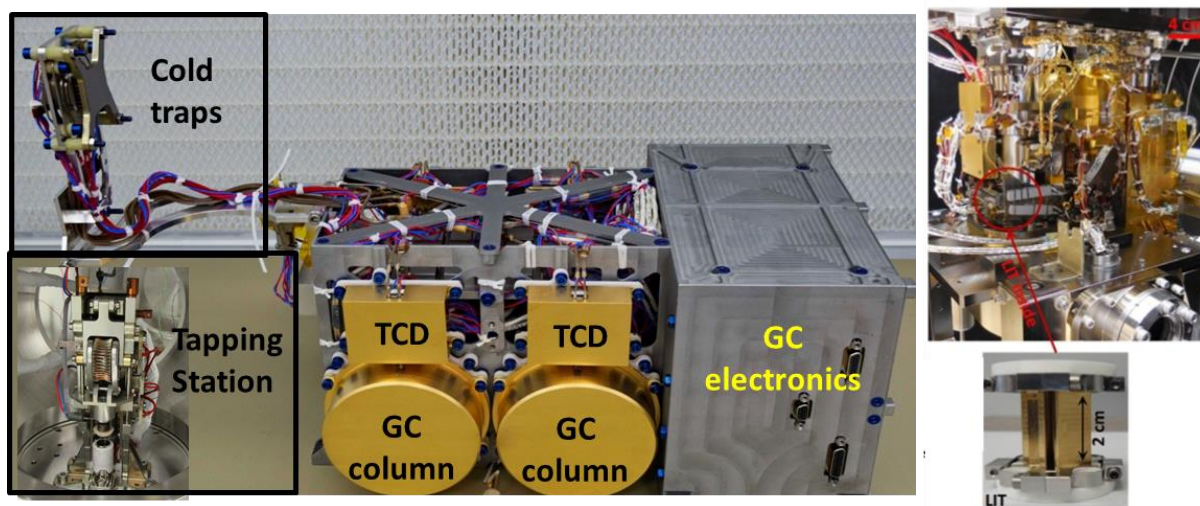


Figure 22 : Four MOMA (Tapping Station), MOMA-GC (comprends quatre colonnes et deux pièges composé de Tenax® TA) et la LD-MS [Goesmann *et al.*, 2017].

MOMA fonctionne avec des ressources limitées ce qui influencent directement les performances de l'instrument. Les restrictions sur la masse, la puissance et le volume des données limitent la plage de masse du spectromètre de masse et la résolution du GC-MS par rapport à un instrument de laboratoire, mais elles ont aussi un impact direct sur la façon dont est opéré le traitement des échantillons. C'est pourquoi nous avons développé des capsules de dérivatisation dédiées à l'extraction chimique (MTBSTFA, DMF-DMA, TMAH) des composés organiques polaires.

5.1.4 Les capsules de dérivatisation

Les capsules ont été conçues pour le stockage de différents liquides corrosifs destinés aux procédés de dérivatisation (DMF-DMA, MTBSTFA) et de thermochimolyse (TMAH). Chaque liquide est libéré à une température correspondant à la température de fusion de l'eutectique (bas de la capsule (Figure 23)) choisie afin d'optimiser la réaction chimique de fonctionnalisation. Le DMF-DMA est libéré à 145°C, le MTBSTFA à 200°C et le TMAH à 309°C.

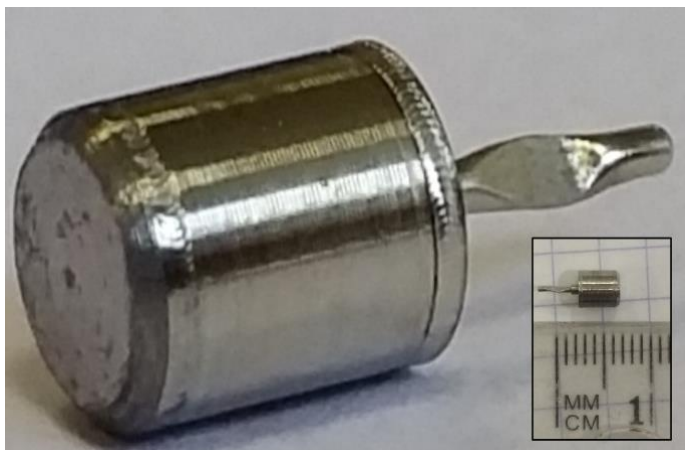


Figure 23 : Capsule de fonctionnalisation MOMA

Les capsules sont de petits cylindres en acier inoxydable dont les dimensions approximatives sont 3,6 x 3,2 mm. Le corps de la capsule est scellé par des embouts soudés au laser (Figure 23). La partie haute de la capsule contient un tube utilisé pour le remplissage, qui est ensuite pincé pour fermer hermétiquement le conteneur. L'autre partie de la capsule (bas) est composée d'un eutectique recouvrant un cercle dont le diamètre est d'environ 3mm et par lequel le réactif est libéré une fois la température de fusion est atteinte.

Chaque capsule est remplie de 15 μ L de réactif. Cela représente environ 2/3 du volume total de la capsule. Le volume vide est rempli d'argon pour éviter la présence d'oxygène qui pourrait oxyder l'agent de fonctionnalisation. Avant que l'eutectique ne fonde, l'augmentation de la température à l'intérieur de la capsule crée une contre-pression. Lorsque la température d'ouverture est atteinte, la pression à l'intérieur de la capsule est alors suffisamment élevée pour éjecter le réactif dans le four.

5.1.5 Premiers tests de couplage « end-to-end » avec MOMA GC-MS ETU

Le dispositif de test du couplage GC-MS MOMA a été réalisé à l'aide des modules ETU (Engineering Test Unit) GC et MS. Ces tests ont été réalisés au GSFC-NASA de Greenbelt (MD, USA). Plusieurs campagnes de tests ont été nécessaires afin de valider l'ensemble du couplage. Pour réaliser ces campagnes de tests nous avons utilisé le réacteur décrit plus avant.



Figure 24 : Couplage Pyrolyse-GC-ITMS (Engineering Test Unit) au NASA-GSFC et gros plan du four de pyrolyse

5.1.5.1 Analyses GC-MS (ETU) de standards

Les expériences réalisées durant ces campagnes de tests ont notamment permis de valider les fonctions de pyrolyse, de derivatization au DMF-DMA et au TMAH. Nous avons ainsi pu montrer qu'avec de la L,D-sérine (acide aminé chirale (0.01 mol.L⁻¹)) nous obtenions une séparation chirale (Figure 25) en utilisant la colonne Chirasil-DEX (25m x 0.25mm x 0.25µm). De même nous avons pu observer la fonctionnalisation de deux acides carboxyliques plus lourds : l'acide décanoïque et palmitique (0.01 mol.L⁻¹).

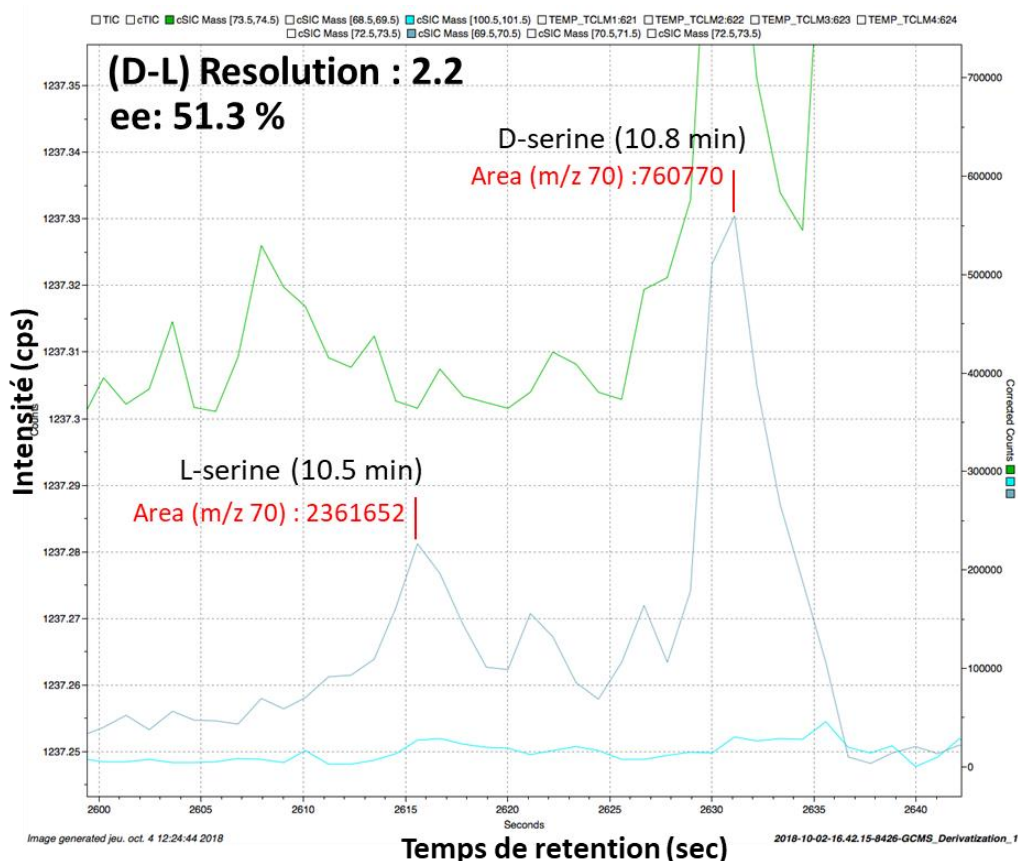


Figure 25 : Chromatogramme de la séparation chirale de la L, D-sérine obtenue sur le model Pyr-GC-ITMS (ETU) MOMA. Colonne Chirasil-Dex.

5.1.5.2 Analyse d'un analogue martien et d'une météorite

Pour valider la chaîne d'analyse Pyr-GC-ITMS MOMA nous avons effectué des analyses d'environ 49 mg de la météorite de Murchison via une extraction/dérivatization au DMF-DMA (capsule de 15µL). Nous avons également effectué des pyrolyses (Figure 26) (jusqu'à 520°C) et des thermochemiolyse (520°C) au TMAH (capsule de 15µL) sur des échantillons de l'analogue martien JSC-Mars-1 (environ 10mg). Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus avec ceux obtenu en laboratoire. Nous avons alors montré que grâce à ces analyses nous retrouvons environs 50% des composés de l'échantillon de JSC-Mars-1. Il est probable qu'une partie des molécules les plus lourdes aient été piégées dans les lignes de transfert qui ne sont chauffées qu'à une température de 135 alors que ces mêmes lignes sont portées à 250°C-300°C sur un instrument de laboratoire.

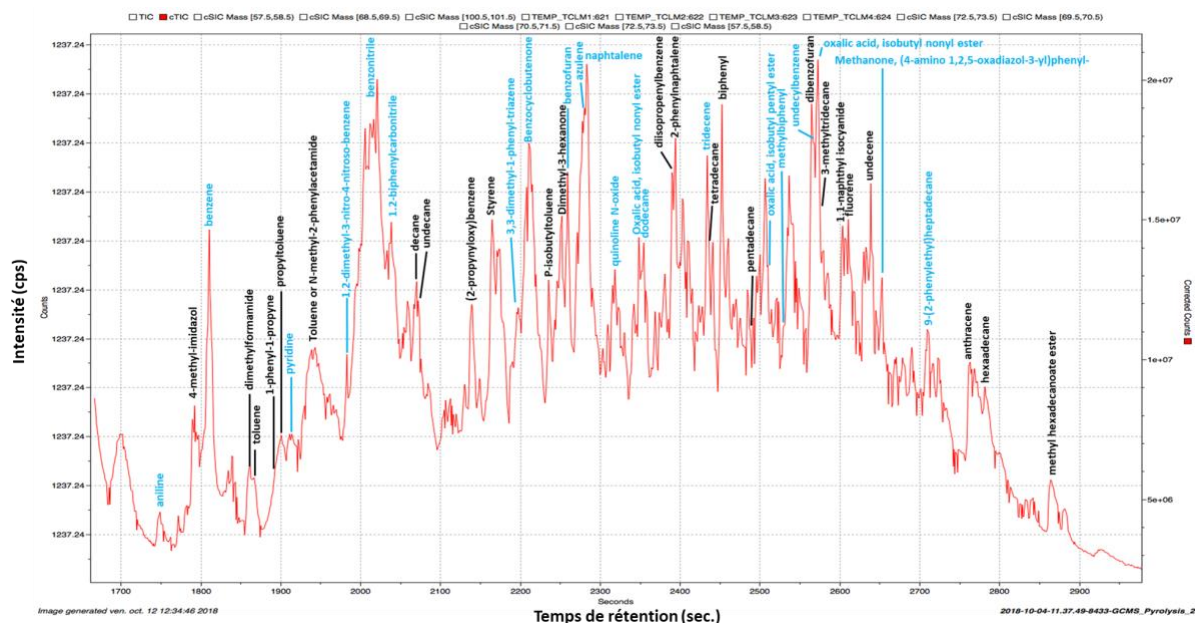


Figure 26 : Pyrogramme obtenu après analyse Pyr-GC-MS (ETU MOMA). Colonne CLP (GC4) (25m x 0.25mm x 0.25µm). Programmation de température : 20°C jusqu'à 190°C à 10 °C.min-1.

6 Conclusion Générale

Les travaux présentés ici représentent un travail de longue haleine qui a consisté tout au long de ma carrière de scientifique à développer des techniques et des outils d'analyses et de caractérisation de la matière organique/inorganique terrestre et extraterrestre. Ces outils qu'ils soient instrumentaux (réacteur, four de pyrolyse, ect.) ou chimique (technique d'extraction/derivatization) ont été mis au point et continue de l'être depuis plus de dix années et pour certains d'entre eux sont ou seront utilisés pour l'exploration d'autres planète que la Terre (par exemple Mars). Grâce à ces outils et ces techniques nous avons déjà obtenu de nombreux de résultats impressionnants. Ainsi les résultats de nos travaux sur l'instrument SAM, ont permis, notamment grâce à la détection d'aromatiques chlorés (<300 ppbw) indigènes à Mars, de montrer que la matière organique pouvait être préservée dans des conditions de surface difficiles et cela même à faible profondeur. La détection de nouveaux chlorohydrocarbures avec SAM confirme que les molécules organiques auraient pu être disponibles dans un environnement favorable aux formes de vie, renforçant l'aspect habitabilité du cratère de Gale dans son jeune âge.

7 Reference

- Betancur-Corredor, B., J. C. Loaiza-Usuga, M. Denich, and C. Borgemeister (2018), Gold mining as a potential driver of development in Colombia: Challenges and opportunities, *Journal of Cleaner Production*, 199, 538-553, doi:10.1016/j.jclepro.2018.07.142.
- Biemann, K., P. Oro, A. O. Nier, D. M. Anderson, P. G. Simmonds, D. Flory, D. R. Rushneck, J. E. Biller, and A. L. Lafleur (1977), The Search for Organic Substances and Inorganic Volatile Compounds in the Surface of Mars, *Journal of Geophysical Research*, 82(28), 4641-4658, doi:10.1029/JS082i028p04641.
- Bon, J.-F. L., A. Buch, D. Pareau, J. E. Bekri, and M. Stambouli (2008), Displayed « end effects » for extraction with emulsionned liquid membranes. Mass-transfer model of extraction

of zinc with D2EHPA in single drop apparatus, paper presented at The 18th International Solvent Extraction Conference (ISEC), Tucson, USA.

Brault, A. (2015), Study of the efficiency of amino acid derivatization with MTBSTFA after acid hydrolysis and in analogues of various martian mineral matrices : application to the Sample Analysis at Mars (SAM) and Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) experiments, Ecole Centrale Paris.

Buch, A., I. Belmahdi, C. Freissinet, C. Szopa, and P. Mahaffy (2019), Role of the Tenax® adsorbent in the interpretation of the EGA and GC-MS analyses performed with the Sample Analysis at Mars in Gale crater, *Journal of Geophysical Research: Planets*.

Buch, A., D. P. Glavin, R. Sternberg, C. Szopa, C. Rodier, R. Navarro-González, F. Raulin, M. Cabane, and P. R. Mahaffy (2006), A new extraction technique for in situ analyses of amino and carboxylic acids on Mars by gas chromatography mass spectrometry, *Planetary and Space Science*, 54(15), 1592-1599, doi:10.1016/j.pss.2006.05.041.

Buch, A., D. Pareau, M. Stambouli, and G. Durand (2001), Solvent extraction of nickel(II) by 2-ethylhexanal oxime from various aqueous solutions, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 19(2), 277-299, doi:10.1081/sei-100102696.

Buch, A., M. Stambouli, and D. Pareau (2008a), Kinetics of nickel(II) extraction by 2-ethylhexanal oxime in ammonium nitrate solutions, *Separation and Purification Technology*, 60(2), 120-127, doi:10.1016/j.seppur.2008.01.023.

Buch, A., M. Stambouli, D. Pareau, and G. Durand (2002), Solvent extraction of nickel(II) by mixture of 2-ethylhexanal oxime and bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 20(1), 49-66, doi:10.1081/sei-100108824.

Buch, A., R. Sternberg, J.-J. Correia, and P. Chazalnoel (2008b), Procède de fonctionnalisation extractive de composés organiques, edited by CNES, France.

Buch, A., R. Sternberg, D. Meunier, C. Rodier, C. Laurent, F. Raulin, and C. Vidal-Madjar (2003), Solvent extraction of organic molecules of exobiological interest for in situ analysis of the Martian soil, *Journal of Chromatography A*, 999(1-2), 165-174, doi:10.1016/S0021-9673(03)00494-1.

Buch, A., et al. (2009), Development of a gas chromatography compatible Sample Processing System (SPS) for the in-situ analysis of refractory organic matter in martian soil: preliminary results, *Advances in Space Research*, 43(1), 143-151, doi:10.1016/j.asr.2008.05.001.

Cabrol, N. A., E. A. Grin, H. E. Newsom, R. Landheim, and C. P. McKay (1999), Hydrogeologic Evolution of Gale Crater and Its Relevance to the Exobiological Exploration of Mars, *Icarus*, 139(2), 235-245, doi:10.1006/icar.1999.6099.

Challinor, J. M. (1989), A Pyrolysis-Derivatization-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 16, 323-333.

Challinor, J. M. (2001), Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 61(1-2), 3-34, doi:10.1016/s0165-2370(01)00146-2.

Eigenbrode, J. L., et al. (2018), Organic matter preserved in 3-billion-year-old mudstones at Gale crater, Mars, *Science*, 360(6393), 1096-1101, doi:10.1126/science.aas9185.

Fox, S., and H. Strasdeit (2017), Inhabited or Uninhabited? Pitfalls in the Interpretation of Possible Chemical Signatures of Extraterrestrial Life, *Frontiers in Microbiology*, 8, 7, doi:10.3389/fmicb.2017.01622.

Francois, P., C. Szopa, A. Buch, P. Coll, A. C. McAdam, P. R. Mahaffy, C. Freissinet, D. P. Glavin, R. Navarro-Gonzalez, and M. Cabane (2016), Magnesium sulfate as a key mineral for the detection of organic molecules on Mars using pyrolysis, *Journal of Geophysical Research-Planets*, 121(1), 61-74, doi:10.1002/2015je004884.

Freissinet, C. (2010), Elaboration of an experimental device for the in situ enantiomeric separation of chiral organic molecules of exobiological interest, Ecole Centrale Paris.

Freissinet, C., A. Buch, R. Sternberg, C. Szopa, C. Geffroy-Rodier, C. Jelinek, and M. Stambouli (2010), Search for evidence of life in space: Analysis of enantiomeric organic molecules by N,N-dimethylformamide dimethylacetal derivative dependant Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1217(5), 731-740, doi:10.1016/j.chroma.2009.11.009.

Freissinet, C., A. Buch, C. Szopa, and R. Sternberg (2013), Enantiomeric separation of volatile organics by gas chromatography for the in situ analysis of extraterrestrial materials: Kinetics and thermodynamics investigation of various chiral stationary phases, *Journal of Chromatography A*, 1306(0), 59-71, doi:10.1016/j.chroma.2013.07.058.

Freissinet, C., et al. (2015), Organic molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale Crater, Mars, *Journal of Geophysical Research: Planets*, 120(3), 495-514, doi:10.1002/2014JE004737.

Gamino-Arroyo, Z., M. Stambouli, A. Buch, D. Pareau, J. El Bekri, and M. Avila-Rodriguez (2008a), Recovery of silver and gold from thiourea leach liquors by Di(2-Ethylhexyl) Dithiophosphoric acid, paper presented at Proceedings of International Solvent Extraction Conference ISEC'08, Tucson, United States, 2008-09-15.

Gamino-Arroyo, Z., M. Stambouli, D. Pareau, A. Buch, G. Durand, and M. Avila-Rodriguez (2008b), Thiosubstituted Organophosphorus Acids as Selective Extractants for Ag(I) from Acidic Thiourea Solutions, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 26(2), 128-144, doi:10.1080/07366290801904855.

Gamino Arroyo, Z. (2008), Séparation argent-or à partir d'un jus de lixiviation à la thiourée par extraction liquide-liquide, 1 vol. (XVI-188 p.) pp.

Gauthier, A., S. Derenne, C. Largeau, L. Dupont, E. Guillon, J. Dumonceau, and M. Aplincourt (2003), Comparative study of ligno-cellulosic material from wheat straw and of pure and mixed standard compounds via solid state ¹³C NMR spectroscopy, conventional pyrolysis and TMAH thermochemolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67(2), 277-293, doi:10.1016/S0165-2370(02)00067-0.

Geffroy-Rodier, C., A. Buch, R. Sternberg, and S. Papot (2012), Gas chromatography–mass spectrometry of hexafluoroacetone derivatives: First time utilization of a gaseous phase derivatizing agent for analysis of extraterrestrial amino acids, *Journal of Chromatography A*, 1245, 158-166, doi:10.1016/j.chroma.2012.04.062.

Geffroy-Rodier, C., L. Grasset, R. Sternberg, A. Buch, and A. Amblès (2009), Thermochemolysis in search for organics in extraterrestrial environments, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2), 454-459, doi:10.1016/j.jaap.2008.10.005.

Glavin, D. P., H. J. Cleaves, A. Buch, M. Schubert, A. Aubrey, J. L. Bada, and P. R. Mahaffy (2006), Sublimation extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry: A new technique for future in situ analyses of purines and pyrimidines on Mars, *Planetary and Space Science*, 54(15), 1584-1591, doi:10.1016/j.pss.2005.12.023.

Glavin, D. P., et al. (2013), Evidence for perchlorates and the origin of chlorinated hydrocarbons detected by SAM at the Rocknest aeolian deposit in Gale Crater, *Journal of Geophysical Research-Planets*, 118(10), 1955-1973, doi:10.1002/jgre.20144.

Goesmann, F., et al. (2017), The Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) Instrument: Characterization of Organic Material in Martian Sediments, *Astrobiology*, 17(6-7), 655-685, doi:10.1089/ast.2016.1551.

Goetz, W., et al. (2016), MOMA: the challenge to search for organics and biosignatures on Mars, *International Journal of Astrobiology*, 15(3), 239-250, doi:10.1017/s1473550416000227.

Grasset, L., and A. Amblès (1998), Structural study of soil humic acids and humin using a new preparative thermochemolysis technique, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47(1), 1-12, doi: 10.1016/S0165-2370(98)00084-9.

Grasset, L., C. Guignard, and A. Amblès (2002), *Org Geochem*, 33(null), 181.

Grasset, L., P. Rovira, and A. Amblès (2009), TMAH-preparative thermochemolysis for the characterization of organic matter in densimetric fractions of a Mediterranean forest soil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2), 435-441, doi:10.1016/j.jaap.2008.09.004.

Grosber-Manon, M. (2008), Chimie et génie d'un procédé de désintoxication médicamenteuse par émulsion : application au cas de la Nivaquin®, 1 vol. (222 p.) pp.

Grosber-Manon, M., D. Pareau, M. Seiller, A. Buch, J. E. Bekri, J.-L. Grossiord, and M. Stambouli (2008), Rationalization of the emulsification process of emulsion used for detoxification of chloroquine, paper presented at The 18th International Solvent Extraction Conference (ISEC), Tucson, USA.

Güiza, L., and J. D. Aristizábal (2013), Mercury and gold mining in colombia: A failed state, *Universitas Scientiarum*, 18(1), 33-49, doi:10.11144/javeriana.SC18-1mgmc.

He, J., A. Buch, N. Carrasco, and C. Szopa (2015), Thermal degradation of organics for pyrolysis in space: Titan's atmospheric aerosol case study, *Icarus*, 248(0), 205-212, doi:10.1016/j.icarus.2014.10.010.

He, Y., et al. (2019), Application of TMAH thermochemolysis to the detection of nucleobases: Application to the MOMA and SAM space experiment, *Talanta*, 204, 802-811, doi:10.1016/j.talanta.2019.06.076.

Huang, Y., L. Y. Wang, W. J. Wang, T. Q. Li, Z. L. He, and X. E. Yang (2019), Current status of agricultural soil pollution by heavy metals in China: A meta-analysis, *Science of the Total Environment*, 651, 3034-3042, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.10.185.

Israel, G., et al. (2005), Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis, *Nature*, 438(7069), 796-799, doi:10.1038/nature04349.

Knapp, D. R. (1979), *Handbook of analytical derivatization reactions*, 768 pp., New York : Wiley, 1979.

Kossa, W. C., J. MacGee, S. Ramachandran, and A. J. Webber (1979), Pyrolytic Methylation/Gas Chromatography: A Short Review, *Journal of Chromatographic Science*, 17(4), 177-187, doi:10.1093/chromsci/17.4.177.

Le Bon, J.-F. (2006), Etude cinétique et modélisation du transfert de matière dans un procédé d'extraction par systèmes émulsionnés : Conception d'un contacteur, 1 vol. (255 p.) pp.

Leshin, L. A., et al. (2013), Volatile, Isotope, and Organic Analysis of Martian Fines with the Mars Curiosity Rover, *Science*, 341(6153), doi:10.1126/science.1238937.

Levin, I., V. Sergeeva, V. Tarasova, V. VI, T. Rodina, I. Vorsina, N. Kozlova, and B. Kogan (1973), Extraction of metals by alkyldithiophosphoric acids, *ZHURNAL NEORGANICHESKOI KHIMII*, 18(6), 1643-1649.

Li, J., and J. D. Miller (2006), A REVIEW OF GOLD LEACHING IN ACID THIOUREA SOLUTIONS, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 27(3), 177-214, doi:10.1080/08827500500339315.

Mahaffy, P., et al. (2012), The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite, *Space Science Reviews*, 170(1-4), 401-478, doi:10.1007/s11214-012-9879-z.

Mawhinney, T. P., and M. A. Madson (1982), N-Methyl-N-(tert-butyl)dimethylsilyl)trifluoroacetamide and related N-tert-butyl)dimethylsilyl amides as protective silyl donors, *The Journal of Organic Chemistry*, 47(17), 3336-3339, doi:10.1021/jo00138a032.

Meierhenrich, U., W. H. P. Thiemann, and H. Rosenbauer (2001), Pyrolytic methylation assisted enantioseparation of chiral hydroxycarboxylic acids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60(1), 13-26, doi:10.1016/s0165-2370(00)00103-0.

Meunier, D., R. Sternberg, F. Mettetal, A. Buch, D. Coscia, C. Szopa, C. Rodier, P. Coll, M. Cabanec, and F. Raulin (2007), A laboratory pilot for in situ analysis of refractory organic matter in Martian soil by gas chromatography-mass spectrometry, *Advances in Space Research*, 39(3), 337-344, doi:10.1016/j.asr.2005.05.008.

Millan, M. (2016), Etude de la composition de la surface de Mars : recherche de molécules organiques par analyse physico-chimique in situ avec l'instrument SAM de la mission Mars Science Laboratory.

Millan, M., et al. (2016), In situ analysis of martian regolith with the SAM experiment during the first mars year of the MSL mission: Identification of organic molecules by gas chromatography from laboratory measurements, *Planetary and Space Science*, 129, 88-102, doi:10.1016/j.pss.2016.06.007.

Miller, K. E., B. Kotrc, R. E. Summons, I. Belmahdi, A. Buch, J. L. Eigenbrode, C. Freissinet, D. P. Glavin, and C. Szopa (2015), Evaluation of the Tenax trap in the Sample Analysis at Mars instrument suite on the Curiosity rover as a potential hydrocarbon source for chlorinated organics detected in Gale Crater, *Journal of Geophysical Research-Planets*, 120(8), 1446-1459, doi:10.1002/2015je004825.

Miller, K. E., E. J. L., F. Caroline, G. D. P., K. Benjamin, F. Pascaline, and S. R. E. (2016), Potential precursor compounds for chlorohydrocarbons detected in Gale Crater, Mars, by the SAM instrument suite on the Curiosity Rover, *Journal of Geophysical Research: Planets*, 121(3), 296-308, doi:doi:10.1002/2015JE004939.

Ming, D. W., et al. (2014), Volatile and Organic Compositions of Sedimentary Rocks in Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars, *Science*, 343(6169), 9, doi:10.1126/science.1245267.

Moldoveanu, S. C. (1998a), Chapter 3. Physico-Chemical aspects of the pyrolytic process, in *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, edited by C. M. Serban, pp. 33-69, Elsevier, doi:10.1016/S0167-9244(98)80024-3.

Moldoveanu, S. C. (1998b), Chapter 15. Analytical pyrolysis of other natural organic polymers, in *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, edited by S. C. Moldoveanu, pp. 435-437, Elsevier, doi:https:10.1016/S0167-9244(98)80036-X.

Morisson, M., C. Szopa, N. Carrasco, A. Buch, and T. Gautier (2016), Titan's organic aerosols: Molecular composition and structure of laboratory analogues inferred from pyrolysis gas chromatography mass spectrometry analysis, *Icarus*, 277, 442-454, doi:10.1016/j.icarus.2016.05.038.

Navarro-González, R., et al. (2006), The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization–gas chromatography–MS and their implications for the Viking results, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(44), 16089-16094, doi:10.1073/pnas.0604210103.

Remusat, L., S. Derenne, F. o. Robert, and H. Knicker (2005), New pyrolytic and spectroscopic data on Orgueil and Murchison insoluble organic matter: A different origin than soluble?, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(15), 3919-3932, doi:10.1016/j.gca.2005.02.032.

Rodier, C., R. Sternberg, F. Raulin, and C. Vidal-Madjar (2001), Chemical derivatization of amino acids for in situ analysis of Martian samples by gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 915(1-2), 199-207, doi:10.1016/s0021-9673(01)00625-2.

Rodier, C., R. Sternberg, C. Szopa, A. Buch, M. Cabane, and F. Raulin (2005), Search for organics in extraterrestrial environments by in situ gas chromatography analysis, *Advances in Space Research*, 36(2), 195-200, doi:10.1016/j.asr.2004.12.072.

Rosenbauer, H., et al. (1999), The COSAC experiment on the Lander of the ROSETTA mission, in *Life Sciences: Exobiology*, edited by F. Raulin, K. Kobayashi and A. Brack, pp. 333-340, Pergamon Press Ltd, Oxford, doi:10.1016/s0273-1177(99)00054-x.

Stalport, F., et al. (2012), The influence of mineralogy on recovering organic acids from Mars analogue materials using the “one-pot” derivatization experiment on the Sample Analysis at

Mars (SAM) instrument suite, *Planetary and Space Science*, 67(1), 1-13, doi:10.1016/j.pss.2012.02.010.

Sternberg, R., A. Buch, J.-J. Correia, and P. Chazalnoel (2008), Dispositif de preparation d'echantillon, edited by CNES, France.

Stoks, P. G., and A. W. Schwartz (1981), Nitrogen-heterocyclic compounds in meteorites: significance and mechanisms of formation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(4), 563-569, doi:10.1016/0016-7037(81)90189-7.

Szopa, C., G. Cernogora, L. Boufendi, J. J. Correia, and P. Coll (2006), PAMPRE: A dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study, *Planetary and Space Science*, 54(4), 394-404, doi:10.1016/j.pss.2005.12.012.

Szopa, C., et al. (2015), Mars Organic Matter Revealed by the Detection of Organo-chlorinated Molecules from Pyro-GCMS Analyses of Yellowknife Bay Mudstone, in *AGU Fall Meeting 2015*, edited, pp. P33A-2125, San Francisco, United States.

Szopa, C., et al. (2019), First detections of dichlorobenzene isomers and trichloromethylpropane from organic matter indigenous to Mars mudstone in Gale Crater, Mars: Results from the Sample Analysis at Mars instrument onboard the Curiosity Rover., *Astrobiology*, *Accepted*.

Thenot, J. P., and E. C. Horning (1972), Amino Acid N-Dimethylaminomethylene Alkyl Esters. New Derivatives for GC and GC-MS Studies, *Analytical Letters*, 5(8), 519-529, doi:10.1080/00032717208062117.

Thiemann, W. H. P., and U. Meierhenrich (2001), ESA mission ROSETTA will probe for chirality of cometary amino acids, *Orig. Life Evol. Biosph.*, 31(1-2), 199-210.

Veiga, M. M., P. A. Maxson, and L. D. Hylander (2006), Origin and consumption of mercury in small-scale gold mining, *Journal of Cleaner Production*, 14(3), 436-447, doi:10.1016/j.jclepro.2004.08.010.

Wampler, T. P. (2006), *Applied Pyrolysis Handbook*, CRC Press.

Williams, A. J., et al. (2019), Recovery of Fatty Acids from Mineralogic Mars Analogs by TMAH Thermochemolysis for the Sample Analysis at Mars Wet Chemistry Experiment on the Curiosity Rover, *Astrobiology*, 19(4), 522-546, doi:10.1089/ast.2018.1819.

Zampolli, M., D. Meunier, R. Sternberg, F. Raulin, C. Szopa, M. C. Pietrogrande, and F. Dondi (2006), GC-MS analysis of amino acid enantiomers, as their N(O,S)-perfluoroacyl perfluoroalkyl esters: Application to space analysis, *Chirality*, 18(4), 279-295, doi:10.1002/chir.20241.

Zampolli, M. G., G. Basaglia, F. Dondi, R. Sternberg, C. Szopa, and M. C. Pietrogrande (2007), Gas chromatography-mass spectrometry analysis of amino acid enantiomers as methyl chloroformate derivatives: Application to space analysis, *Journal of Chromatography A*, 1150(1-2), 162-172, doi:10.1016/j.chroma.2006.12.033.

Partie III

Participation à des programmes et projets Scientifiques

Projet de recherche

1 Introduction

Comprendre comment la vie est apparue sur Terre est l'un des grands enjeux et l'une des principales problématiques de l'astrochimie. Pour répondre à ce questionnement nous avons choisi d'une part, la voie de l'analyse *in situ* d'environnements potentiellement propices au développement d'une chimie prébiotique (Mars) ou à l'existence d'une chimie prébiotique (Titan, Europe, Encelade) et d'autre part, la voie de l'analyse en laboratoire d'échantillons d'intérêt astrochimique. Ces échantillons peuvent être issus de retours de missions spatiales comme Apollo (Lune), Stardust (comète), Hayabusa (astéroïde), de prélèvements terrestres (météorites ou analogues) ou encore de simulations de laboratoire (l'expérience PAMPRE simule l'atmosphère de Titan au laboratoire LATMOS tout comme le plasma froid du LISA). C'est en combinant ces deux axes de recherche que nous allons pouvoir acquérir une meilleure connaissance des phénomènes qui ont conduit à l'émergence de la vie sur Terre. Ainsi et afin de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques qui ont mené à l'apparition de la vie sur Terre, nous recherchons sur Mars de potentielles traces de chimie prébiotique qui ont disparues de la surface de la Terre notamment du fait de la tectonique des plaques. La mission américaine Mars Science Laboratory (MSL) et la future mission européenne/russe ExoMars ont par exemple parmi leurs objectifs de rechercher de la matière organique dans le sol martien et d'établir le lien entre cette matière et une potentielle forme de vie. Pour ce faire, des instruments ont été spécialement développés pour rechercher de la matière organique. C'est le cas de l'instrument Sample Analysis at Mars (SAM, mission MSL) embarqué sur le rover Curiosity mais également de l'instrument Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA, mission ExoMars) qui sera embarqué sur le Rover Rosalind Franklin. Tous deux sont équipés de fours de pyrolyse dont le contenu peut être analysé à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (Pyr-GC-MS) ou directement en spectrométrie de masse (Evolve Gas Analysis). La Pyr-GC-MS permet de caractériser facilement avec une grande sensibilité (pmol) la matière organique des composés les plus volatils aux composés les plus réfractaires (macromolécules). Cette même technique est évidemment également couramment employée en laboratoire afin de déterminer la composition organique d'échantillons tels que des météoritiques, des analogues de sol extraterrestres, ou des aérosols issus de la simulation en laboratoire de l'atmosphère de Titan par exemple (Tholins). Parce que les charges utiles sont de plus en plus petites, que les objets d'intérêts sont de plus en plus loin du soleil et donc avec de moins en moins d'énergie disponible pour les instruments d'analyse qu'il y a un fort besoin d'optimisation des instruments d'analyse *in situ*. La miniaturisation permet alors de gagner en masse, volume et énergie tout en optimisant les performances instrumentales. C'est justement parce que la technique chromatographique est particulièrement efficace que nous souhaitons la miniaturiser et la développer au travers de diverses actions concernant la GC-MEMS. Nous investiguons également d'autres techniques telles que le développement de nanocapteurs.

2 Sample Analysis at Mars (SAM)

Depuis août 2012 le rover Curiosity, avec à son bord l'expérience SAM, explore le sol martien et a déjà parcouru plus de 20km. Nous avons foré plus de 17 fois le sous-sol de cette

planète et effectué plusieurs dizaines d'analyses atmosphériques. Objectif : analyser et caractériser les composés volatils présents dans l'atmosphère (CH₄, CO₂ et isotopes) ainsi que la composition minéralogique et chimique (organique et inorganique) du sol. Parmi les résultats les plus importants de cette épopée martienne on peut retenir la détection de méthane [Webster *et al.*, 2018] et ses variations saisonnières ainsi que la détection, pour la première fois dans l'histoire de l'exploration martienne, de composés organiques chlorés et soufrés [Eigenbrode *et al.*, 2018; C. Freissinet *et al.*, 2015]. Toutefois, et même si quelques hypothèses commencent à émerger, l'origine de ces composés reste inconnue. Pour tenter de répondre à ce questionnement, nous développons différents types de stratégies *in situ* sur Mars et en laboratoire.

2.1 A la surface de Mars

La NASA a obtenu une extension de mission de deux ans pour opérer le rover Curiosity et continuer d'explorer le cratère de Gale. Durant ces deux prochaines années il s'agira d'effectuer des choix stratégiques qui devront nous permettre de pratiquer des échantillonnages dans des sols propices à la conservation de matière organique. A savoir des sols riches en argiles et en sulfates.

L'utilisation de la chimie humide (dérivatization et thermochémiolyse) et en particulier de l'hydroxyde de tetraméthylammonium, contenu dans deux fours SAM, devrait nous permettre de cibler des molécules plus lourdes sans la dégradation thermique qu'induirait la pyrolyse. D'autre part nous continuerons d'utiliser la fonctionnalisation au N-méthyl-N-tert-butyl-diméthylsilyl-trifluoroacétamide (MTBSTFA) afin de cibler les espèces les plus polaires du sol martien. Toutefois il est nécessaire et indispensable d'optimiser, au préalable, ces procédures d'analyses. En effet, l'utilisation du MTBSTFA a par exemple montré qu'il était délivré en trop grande quantité ce qui rendait difficile l'interprétation des chromatogrammes (Figure 27).

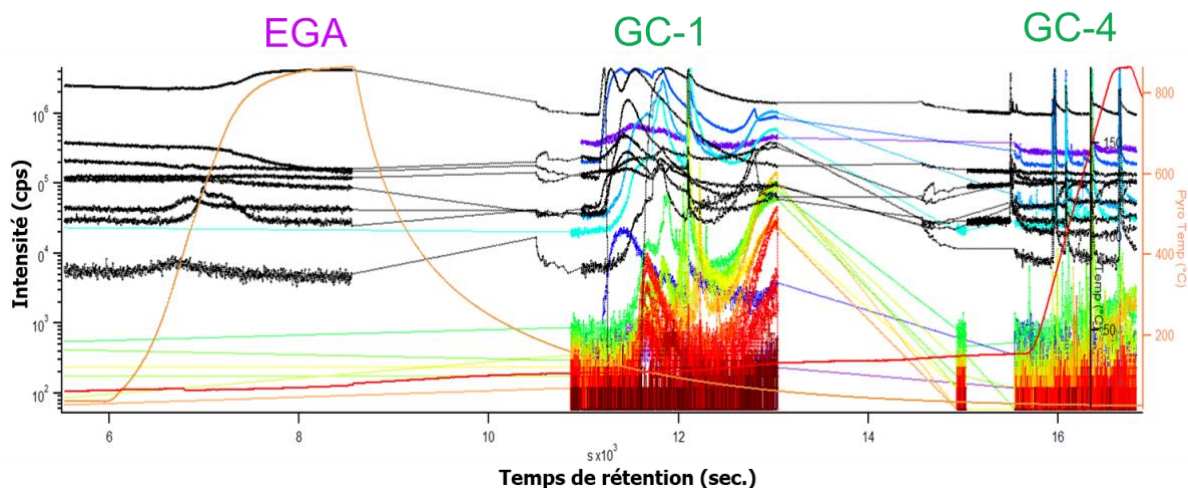


Figure 27 : Analyse EGA (Evolve gas Analysis) et GC-MS (voie GC4 et GC1) de l'échantillon de sol prélevé à Cumberland.

2.2 En laboratoire

C'est pour cela que nous développons en soutien aux opérations martiennes, des expériences sur Terre à la fois sur des instruments de laboratoire mais également sur les TestBeds (TB) SAM et SAM-GC localisés respectivement au Goddard Space Flight Center (GSFC-NASA, Greenbelt) et au LATMOS (Guyancourt) (Figure 28). Tous deux sont positionnés dans une enceinte simulant les conditions martiennes de température et de pression

(CO₂). Le TestBed SAM (NASA) est la copie exacte de SAM (suite instrumentale complète) alors que le TestBed SAM-GC (LATMOS) est la copie du chromatographe seul.

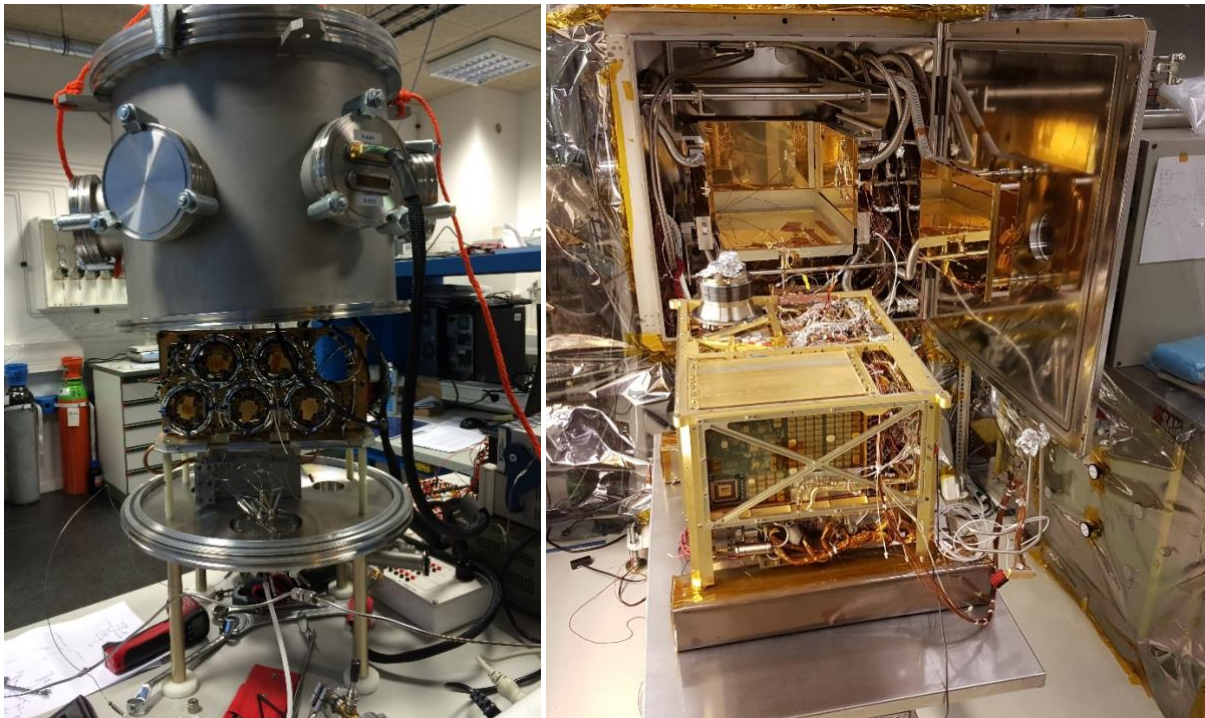


Figure 28 : A gauche : TestBed SAM-GC (LATMOS, Guyancourt, France). A droite : TestBed SAM (GSFC-NASA, Greenbelt, MD, USA).

Les objectifs prioritaires que nos équipes se sont fixés sont au nombre de cinq :

1) Etalonnage de SAM GC ; comparaison et interprétation des données de vol SAM
 Afin de confirmer l'identification des composés détectés par SAM il est indispensable d'effectuer des analyses en laboratoire sur des standards afin de vérifier que dans des conditions chromatographiques identiques à SAM la réponse est également la même.

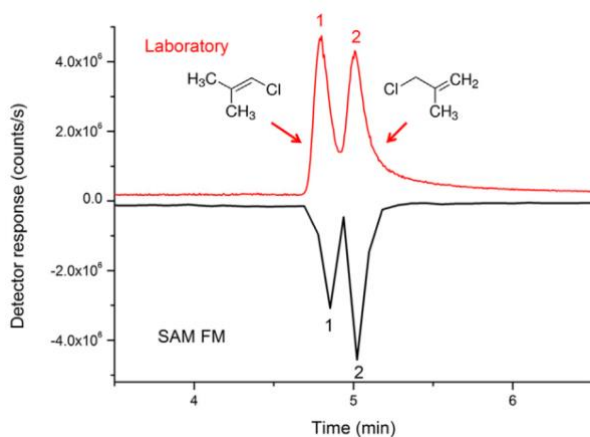


Figure 29 : Exemple de séparation de deux isomères : 1 : le 1-chloro-2-méthyl-1-propène et 2 : le 3-chloro-2-méthyl-1-propène détectés par SAM dans l'échantillon de Cumberland et confirmés par une analyse chromatographique sur le TestBed SAM-GC (LATMOS).

- 2) Etude de la réactivité de la matière organique avec des oxychlorures et lien avec les analyses SAM
- 3) Etude de l'interaction de la matière organique avec des phases minérales présentes dans le cratère Gale
- 4) Etude d'analogues terrestres d'échantillons martiens et comparaison avec les mesures effectuées par l'expérience SAM

Ces trois derniers points sont fortement liés et concerne l'étude du comportement physico-chimique de molécules organiques lorsqu'elles sont mises en contact avec des perchlorates/oxychlorates mais également en présence des différentes minéralogies que l'on a pu observer sur le site du cratère de Gale. Les résultats en laboratoire prouve qu'une grande quantité de sous-produits sont obtenus à partir d'une unique molécule comme l'acide phtalique lorsqu'elle est mise en contact avec par exemple de la Kiesérite (Figure 30). On observe alors de la decarboxylation mais également de la cyclisation. C'est notamment pour essayer de mieux contraindre les effets de la minéralogie martienne que nous avons obtenu un analogue de Cumberland réalisé au GSFC-NASA et des échantillons naturels auprès de collègues américain. Sur ces échantillons nous reproduisons les analyses effectuées à bord de SAM mais nous optimisons également les futures procédures de traitement d'échantillons qui seront utilisées sur Mars.

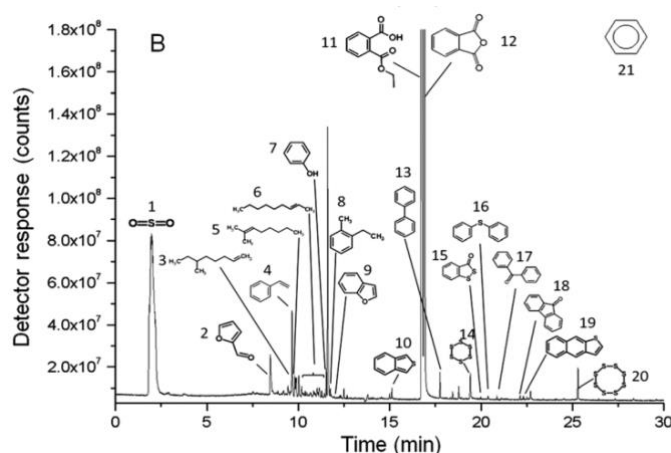


Figure 30 : Chromatogrammes obtenu après pyrolyse de l'acide phtalique mis en contact avec de la kiesérite. 1 : SO₂, 2 : 2-furfuraldéhyde ou isomère, 3 : 6-méthyl-2-octène, 4 : styrène, 5 : 2-méthyl-2-octène, 2-nonène et isomères, 7 : phénol, 8 : 1-éthyl-2-méthylbenzène ou isomères, 9 : benzofuranne, 10 : 2-benzothiophène, 11 : monoéthylester d'acide phtalique, 12 : anhydride phtalique, 13 : biphényle, 14 : hexathiane, 15 : 3H-1,2-benzodithiol-3-one, 16 : sulfure de diphényle, 17 : benzophénone, 18 : 9H-fluorene-9-one, 19 : naphto[2,3-b]thiophène, 20 = octathiocane et 21 : benzène [Francois et al., 2016].

5) Etude de l'interaction entre les « rayonnements » à la surface de Mars et la matière organique

Les composés organiques présents en surface et en sous-surface de la planète Mars sont soumis, du fait de l'atmosphère ténue, à de fortes radiations (UV, cosmique, galactique, ect.) qui toutes peuvent potentiellement induire des dégradations. Dans notre cas nous nous intéressons plus particulièrement à l'évolution de la matière organique sous les rayons X durs et mous simulants par la même l'irradiation de Mars par ce type de rayonnement. Nous avons pour ambition d'intégrer ces données dans un modèle d'évolution de la matière organique à la surface de Mars.

3 Mars Organic Molecule Analyser

ExoMars avec à son bord l'expérience MOMA devrait décoller vers Mars en Juillet 2020 depuis la base Russe de baïkonour pour arriver à la surface de la planète en mars 2021. Que ce soit au niveau des problématiques scientifiques qu'au niveau des opérations de contrôle du rover, MOMA ressemblera beaucoup à SAM en termes d'objectifs de travail. Les attendus scientifiques sont quasiment les mêmes à ceci près que MOMA embarquera un agent de fonctionnalisation supplémentaire le N,N-diméthylformamide-diméthylacétale (DMF-DMA) et que le mode d'échantillonnage diffèrera à la fois dans la façon dont seront délivrés les agents de fonctionnalisation mais également dans les capacités des fours MOMA de monter en

températures. En effet, MOMA sera capable d'atteindre des rampes de l'ordre de 200°C/min alors que les rampes de pyrolyse de SAM ne sont que de 35°C/min.

Comparativement à SAM, les objectifs supplémentaires seront donc

- 1) Optimisation de l'analyse des composés organiques chiraux avec le DMF-DMA dans les conditions de MOMA.

La fonctionnalisation au DMF-DMA est déjà bien connue de nos équipes et a été optimisée au niveau du laboratoire [C. Freissinet *et al.*, 2010]. Toutefois les problématiques d'efficacité de fonctionnalisation et surtout de racémisation devront être étudiées en tenant compte de tous les paramètres de l'analyse MOMA (capsule de derivatization, température d'ouverture, rampe de température).

- 2) Préparer, optimiser et étudier l'impact des procédures de pyrolyse et de fonctionnalisation (via capsule) en fonction des rampes du four MOMA et des conditions chromatographiques

Avant d'utiliser les instruments de laboratoire en condition MOMA pour l'identification des potentiels composés organiques martiens, il est nécessaire de valider la méthode de comparaison entre les temps de rétention mesurés en laboratoire et ceux extraits des analyses de vol. Cette validation devra être effectuée comme dans le cas de SAM sur plusieurs espèces chimiques aux propriétés physico-chimiques différentes. Pour se faire il faudra prendre en compte que MOMA délivrera les agents de fonctionnalisation par l'intermédiaire de capsules qui s'ouvriront à des températures bien définies (145°C pour le DMF-DMA, 200°C pour le MTBSTFA et 309°C pour le TMAH). De plus, la contenance de ces capsules est d'environ 15µL de réactif comparativement aux 500µL de SAM. Il est donc important d'adapter et d'optimiser cette fonctionnalisation.

Concernant la pyrolyse on sait qu'il existe d'importantes différences, notamment en ce qui concerne le nombre de sous-produits générés, en fonction que l'on utilise une pyrolyse dite flash ou lente [Maeva Millan, 2016]. Or MOMA sera capable d'atteindre des rampes de températures qui s'approche de la flash pyrolyse (200°C.min⁻¹). Compte tenu qu'en flash pyrolyse et en présence de perchlorate on produit beaucoup plus de sous-produits de dégradation thermique (Figure 31), il sera important d'étudier l'intérêt d'atteindre de telles valeurs de rampes.

Famille chimique	Nature de l'échantillon	MO + Ca-PCL FLASH				MO + Ca-PCL RAMPE			
	Nature des pyrolysats Molécule organique	T	AR-ALI	Ox	Cl (Ox)	T	AR-ALI	Ox	Cl (Ox)
Acides aminés	Alanine	53	47-6	1	3	38	20-18	15	4 (2)
	L-acide glutamique	106	96-10	20	1	15	6-9	1	5
HAPs	Naphtalène	70	69-1	24	8 (2)	18	8-10	3	9
	Phénanthrène	55	53-2	14	10 (2)	35	21-14	4	14 (1)
Acides carboxyliques	Acide benzoïque	92	91-1	26	3	31	26-5	10	7
	Acide dodécanoïque	92	87-5	12	2	100	61-39	33	8 (2)

Figure 31 : Bilan statistique du nombre de composés formés au cours de la pyrolyse des molécules organiques en présence des Ca-PCL et Fe-PCL : comparaison entre le nombre de composés obtenus après une flash-pyrolyse à 900°C et l'utilisation d'une rampe de température à 35°C.min-1. Le nombre de pyrolysats est classé en quatre catégories : le total (T), comprenant le nombre de composés aromatiques et aliphatiques (AR-ALI), le nombre de composés oxydés (Ox) et le nombre de composés chlorés (Cl) dont (Ox) [Maeva Millan, 2016].

4 Titan et la mission Dragonfly (NASA)

4.1 Titan

Doctorante : Coralie Brassé (soutenance en 2014)

Depuis l'obtention des premiers résultats de la mission Cassini Huygens (2004-2017), les aérosols de l'atmosphère de Titan, plus grand satellite de Saturne, sont aujourd'hui reconnus comme des éléments importants dans le cycle climatique du satellite, essentiellement parce qu'ils contrôlent le transfert radiatif dans l'atmosphère, et parce qu'ils se retrouvent en grande quantité à la surface. De plus, ces aérosols sont essentiellement composés de particules organiques solides issues de la chimie atmosphérique générée à partir des 2 constituants principaux de l'atmosphère, N₂ et CH₄. Ce processus chimique naturel, qui consiste à convertir des composés gazeux en composés organiques solides complexes, est rare dans le système solaire. De plus, il pourrait avoir pris place sur la Terre primitive, générant des molécules qui auraient été impliquées dans la production des premières biomolécules. Aussi, il est aujourd'hui primordial de connaître les propriétés physico-chimiques des aérosols de Titan, ainsi que leur mode de production, pour mieux connaître le climat du satellite mais aussi et surtout pour comprendre l'importance qu'ils peuvent avoir pour la chimie prébiotique et l'exobiologie.

Les résultats de la mission Cassini Huygens ont déclenché un gros effort international de modélisation, pour tenter d'interpréter les observations récoltées par les différents instruments

de la sonde. Or, pour se faire, une donnée importante est la comparaison avec des échantillons modèles de la croissance moléculaire.

En collaboration avec le LATMOS et le LISA je participe activement, au travers notamment des travaux de thèse de Melle Jing He doctorante au LGPM, Coralie Brassé (doctorante au LISA) et Marietta Morisson (doctorante LGPM) à la caractérisation des propriétés chimiques et physiques des tholins (analogues d'aérosols de Titan) produits au LATMOS et au LISA. Du point de vue de la chimie, l'objectif est de caractériser la structure moléculaire, toujours mal connue, des tholins par l'utilisation de techniques analytiques complémentaires (spectroscopie IR, CPG-SM, RMN, SMHR...) Un couplage UHPLC-spectrométrie de masse haute résolution (Orbitrap) a notamment pu être réalisé dans mon équipe grâce à un financement que j'ai obtenu pour l'achat d'un Orbitrap. Un intérêt plus particulier a également été porté sur les techniques séparatives couplées à la spectrométrie de masse développées au LGPM. Cette caractérisation porte notamment sur différents types de tholins produits dans différentes conditions opératoires, avec un intérêt plus poussé pour la température et la composition du mélange de gaz initial. Une implication dans la caractérisation des propriétés optiques des tholins, importantes pour l'interprétation des observations spectrales, sera également possible.

D'autre part, ces aérosols jouent très certainement un rôle important dans la composition de surface. En effet, ils sédimentent vers la surface et accompagnent aussi les pluies régulières qui alimentent cette dernière en matériaux atmosphériques. Ils s'accumulent ainsi à la surface et sont donc susceptibles de réagir chimiquement avec les structures géologiques qui y sont présentes. Afin d'étudier leur comportement à la surface de Titan, il est nécessaire, dans un premier temps, (i) d'identifier les différents types de structures géologiques pouvant s'y trouver (ii) puis de déterminer si parmi celles-ci, certaines sont susceptibles d'initier une chimie d'intérêt prébiotique.

La surface de Titan est géologiquement complexe et diversifiée. Parmi ces structures géologiques, certaines semblent correspondre à des cryovolcans qui seraient alimentés par du cryovolcanisme. C'est à dire à l'éruption de composés de faible densité et de faible température de fusion qui constituent la croûte et/ou la sous-surface de Titan (telle que la présence d'un possible océan interne) [Lopes et al., 2007]. La composition chimique du cryomagma reste inconnue à ce jour, la morphologie des structures cryovolcaniques ne fournissant pas de fortes contraintes sur celle-ci. Néanmoins, la composition chimique souvent proposée est celle d'un mélange eau-ammoniaque [O Grasset et al., 2000; Tobie et al., 2005] incluant éventuellement du méthanol [Lopes et al., 2007]. Nous avons donc déterminé une composition chimique possible du cryomagma (Table 4) et étudié ensuite la résultante de l'hydrolyse basique des tholins produites au LISA [Brassé et al., 2017].

Table 4 : Récapitulatif des teneurs maximales pour un pH de 11,83 pour chacune des espèces potentiellement présentes dans l'océan interne et donc dans le cryomagma.

Espèces	NH ₃	NH ₄ ⁺	H ⁺	HO ⁻	CO ₂ (aq)	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ S	HS ⁻	S ²⁻	Na ⁺
C (mol/L)	2,88	6,8.10 ⁻³	1,5.10 ⁻¹²	6,8.10 ⁻³	3,6.10 ⁻⁶	2,7.10 ⁻³	0,092	3,5.10 ⁻⁶	0,236	0,020	0,463

Plusieurs mélanges de compositions différentes (avec ou sans carbonate, avec ou sans sulfure d'hydrogène) ont été testés pour l'hydrolyse des tholins. Nous avons ainsi pu produire un grand nombre de produits d'hydrolyse dont des acides aminés et acides carboxyliques. Pour chacun des produits identifiés nous avons tenté d'élucider le mécanisme réactionnel

d'hydrolyse et avons proposé des possibles précurseurs aux composés détectés après dérivatization au MTBSTFA et analyse par GC-MS [Brassé et al., 2017].

Table 5 : Résumé des potentiels précurseurs menant à la formation des différents produits d'hydrolyses en milieu basique.

Produits d'hydrolyses		Précurseurs potentiels	
Nom	Formule semi-développée	Nom	Formule semi-développée
Alanine	$\text{NH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$	2-Aminopropionitrile	$\text{NH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CN}$
Glycine	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Aminoacétonitrile	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$
Urée	$\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$	Carbodiimide	NH=C=NH
Acide Méthylsuccinique	$\text{HOOC-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-COOH}$	2-Methylbutanedinitrile	$\text{NC-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CN}$
Acide α -Aminobutyrique	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$	2-Aminobutanenitrile	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CN}$
Acide Palmitique	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$	Hexadecanenitrile	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-CN ?}$
β -Alanine	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	3-Aminopropanenitrile	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$
Acide Oxalique	HOOC-COOH	Oxalonitrile	NC-CN
Acide Succinique	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Butanedinitrile	$\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$
Acide γ -aminobutyrique	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	4-Aminobutanenitrile	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$
Acide Stéarique	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$	Octadecanenitrile	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-CN ?}$
N-AcétylGlycine	$\text{CH}_3\text{-CO-NH-CH}_2\text{-COOH}$	-	?
Acide Aspartique	$\text{HOOC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-COOH}$	2-Aminobutanedinitrile	$\text{NC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-CN}$
Glycérol	$\text{HOCH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{OH}$	-	?
Homosérine	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$	2-Aminobut-3-ènenitrile	$\text{CH}_2\text{=CH-CH}(\text{NH}_2)\text{-CN}$
Acide Crotonique	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH}$	But-2-ènenitrile	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CN}$

Cette base de données pourrait être utilisée par la future mission de la NASA Dragonfly comme indice des nouvelles molécules cibles à détecter soit au sein des aérosols de Titan (précurseurs potentiels) soit à la surface notamment dans les zones où se trouvent d'éventuels cryovolcans actifs (produits d'hydrolyses).

4.2 Dragonfly une mission NASA vers Titan

Le jeudi 27 juin 2019 La NASA a annoncé que la prochaine mission d'intérêt astrobiologique, du programme New Frontier, aurait pour destination Titan. Les objectifs de cette mission sont les suivants [Turtle et al., 2019] :

- 1) analyser les composants chimiques disponibles et les processus chimiques permettant de produire des composés d'intérêt biologique.
- 2) faire des mesures atmosphériques, identifier les réservoirs de méthane ainsi que les cinétiques de son cycle de transport
- 3) caractériser la géologie de Titan et les processus de transport, l'activité sismique ainsi que la structure souterraine.
- 4) comprendre les processus de mélanges de la matière organique dans les eaux liquides de surface ou dans les probables océans de sous-surface.
- 5) rechercher des biosignatures chimiques à base d'eau ou d'hydrocarbures

L'objectif est de faire progresser notre quête des éléments chimiques constitutifs de la vie. Au cours de cette mission, Dragonfly, un drone de 350kg, parcourra plusieurs centaines de kilomètres afin d'échantillonner et d'examiner différents sites autour de Titan.

Dragonfly sera lancé en 2026 et arrivera en 2034 autours de Titan. Ce drone possède huit rotors et profitera de la densité de l'atmosphère de Titan (quatre fois plus dense que celle de la Terre) ainsi que de sa faible gravité (7 fois moins que sur Terre) pour devenir le premier véhicule extra-terrestre à transporter toute sa charge utile scientifique d'un endroit à un autre via les airs. Ainsi, au cours de sa mission, prévue pour une durée nominale de 2,7 ans, Dragonfly explorera divers environnements de la surface de Titan : des dunes contenant des composés organiques mais également le fond de cratères d'impacts où l'eau liquide et des matériaux organiques complexes essentiels à la vie ont pu coexister ensemble durant des dizaines de milliers d'années. Pour réaliser sa mission Dragonfly embarquera l'expérience DraMS composée d'un instrument de désorption laser couplée à la spectrométrie de masse (LDMS) ainsi que d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS), le tout basé sur l'héritage des expériences SAM et MOMA. DraMs sera également capable d'analyser les échantillons via de la pyrolyse mais également de la fonctionnalisation au DMF-DMA [Trainer et al., 2018].

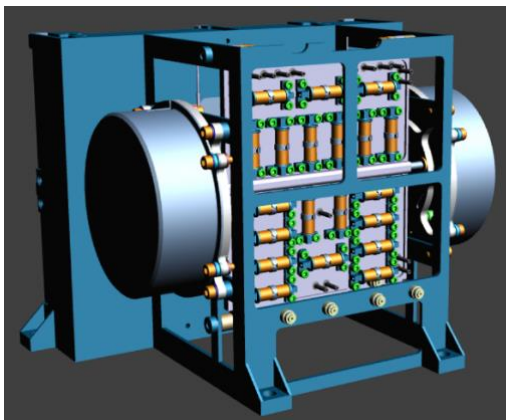


Figure 32 : Schéma du GC qui sera embarqué sur Dragonfly (expérience DraMs)

Au travers de l'implication forte du Dr Caroline Freissinet sur cet instrument la France et nos trois laboratoires francilien (LATMOS, LGPM et LISA) seront impliqués dans la réalisation du chromatographe en phase gazeuse mais également dans la préparation d'échantillons. Cette dernière comprendra de la pyrolyse et de la fonctionnalisation. L'important défis que nous aurons à relever tient dans la présence d'un échantillon liquide dont les composantes principales, l'eau et l'ammoniaque, représentent un handicap majeur à la fois pour l'analyse en chromatographie mais également pour l'étape de fonctionnalisation chimique. En effet la majorité des agents de fonctionnalisation sont sensibles aux composés polaires tels que l'eau et l'ammoniaque. Le savoir-faire, propre à nos équipes et au LGPM permettra d'élaborer une recette d'analyse d'échantillons liquides basée sur l'élimination de l'eau.

5 Développement et implication sur les futures missions d'exploration planétaires

Suite au succès de la mission Mars Science Laboratory (Rover Curiosity), et au lancement de la mission ExoMars prévue en Juillet 2020, pour lesquelles j'ai participé au développement de deux chromatographes en phase gazeuse (SAM et MOMA) nous avons été contactés par la NASA et la JAXA (agence spatiale Japonaise) afin de participer à quatre nouvelles missions planétaires qui ont toutes pour objectif la recherche de matière carbonée et/ou de trace du vivant :

1. Europa lander (NASA) : EMILI (instrument ayant pour objectif l'étude des glaces d'Europe, satellite glacé de Jupiter). Expérience Préselectionnée.
3. OKEANOS (JAXA, japon) : mission d'étude d'un astéroïde Troyen sur l'orbite de Jupiter avec potentiellement un retour d'échantillons.
4. Programme Discovery (NASA) : CLAEQ. Il s'agit d'une suite instrumentale pour l'étude de la surface de Ceres, la plus petite planète naine de notre système solaire qui contiendrait une grande quantité de carbone ainsi qu'un océan interne.

Les instruments proposés participeront aux appels d'offre NASA et JAXA et s'ils sont sélectionnés en phase finale je prendrai part au développement de ces instruments et en particulier au développement du chromatographe en phase gazeuse. Toutefois, un des instruments proposés a été pré-selectionné (EMILI) et je suis depuis début 2019 déjà fortement impliqué dans le développement de la partie traitement d'échantillons en tant que responsable scientifique.

6 Influence des rayons X sur la matière organique à la surface de Mars (MarsOrganiX)

Le projet MarsOrganix consiste à étudier la résistance aux radiations des molécules organiques dans les conditions martiennes. Ce projet a notamment été soutenu par un financement DIM ACAV de 40 k€ en 2017/2018.

Comme cela s'est passé sur Terre, Mars a pu abriter une chimie prébiotique qui aurait pu mener à l'émergence de la vie. Des traces de cette chimie, vieille de quatre milliards d'années pourraient avoir été conservées dans le régolithe ou les roches martiennes. Cependant, la surface de Mars est un environnement hostile où les rayons cosmiques galactiques et solaires (GCR et SCR) sont considérés comme la menace dominante pour la matière organique. Les GCR sont des particules ionisées (H à Fe) avec des énergies pouvant s'étendre de 100 MeV à 1 TeV par nucléon. Ce rayonnement peut alors induire directement de la dégradation ou de la transformation de la matière organique présente en surface. Mais ce rayonnement peut également produire un rayonnement X dit secondaire (après interaction avec les éléments chimiques tel que le Fer contenu dans le sol) pouvant lui aussi être à l'origine de la dégradation des molécules organiques de surface.

L'expérience franco-américaine Sample Analysis at Mars (SAM) de la mission Mars Science Laboratory (MSL) a conduit à la première détection *in situ* de molécules organiques, en particulier du chlorobenzène à hauteur de 300 parties par milliard en poids (ppbw) et cela malgré des dizaines de millions d'années d'exposition aux radiations. Toutefois, on pense que le chlorobenzène provient d'une réaction entre du chlore et de la matière organique. Cette réaction pourrait se faire soit dans les fours de l'expérience SAM lors de la pyrolyse de l'échantillon, soit directement à la surface de Mars irradiée par les GCRs et SCR. En conséquence, le ou les précurseurs du chlorobenzène détectés par SAM demeurent inconnus et nous ne pouvons que spéculer sur leur(s) structure(s). De plus, la concentration détectée (300 ppb) correspond à une abondance moindre que celle à laquelle on pouvait s'attendre à la surface de Mars, calculée à partir du flux météoritique. Nous considérons donc qu'une fraction importante des matières organiques a déjà été altérée par le rayonnement ou les processus connexes. À l'aide d'une ligne de faisceau produisant un rayonnement X, nous proposons d'étudier la dégradation et la transformation de plusieurs molécules organiques d'intérêt, dont l'acide benzoïque et la L-alanine, en l'absence et en présence de perchlorate, sous irradiation simulée de l'environnement martien. Les molécules seront judicieusement choisies. Par exemple l'acide benzoïque est un précurseur potentiel du chlorobenzène détecté avec SAM et la L-alanine, est l'acide aminé chiral le plus simple sous sa forme gauche. Les acides aminés sont les monomères des protéines et sont donc des molécules d'intérêt dans la recherche des restes de vie. Deuxièmement, des acides aminés abiotiques ont été trouvés dans des météorites et devraient avoir enrichi la surface martienne. Enfin, l'alanine est une molécule chirale. Or la conservation d'un excès d'énantiomères sous rayonnement serait un indice significatif pour la recherche de biosignatures dans l'espace.

L'expérience consiste à irradier séparément, avec des rayons X durs et mous, des molécules organiques telles que l'alanine et l'acide benzoïque ainsi que d'autres molécules d'intérêts. Afin de démontrer la faisabilité de la méthode et d'obtenir des données de référence fiables, cette série d'expériences porte sur l'action directe des rayons X sur les molécules organiques seules et en présence de perchlorates. L'effet potentiel (protection/destruction) des matrices minérales martiennes est également étudié. L'étude a d'abord été réalisée sur trois types d'échantillons différents : des molécules organiques pures, utilisées comme échantillons de référence ; des molécules organiques dopées à quelques pourcents en masse sur des billes de silice fondue pure (SiO_2) ; des molécules organiques dopées sur SiO_2 en présence de 3% de perchlorate de calcium ($\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$) qui ont été identifiées sur Mars. La comparaison entre ces échantillons nous permet d'estimer l'influence de l'irradiation martienne simulée sur les molécules organiques et l'influence du perchlorate sur l'évolution des composés organiques. Pour étudier l'impact de la pénétration du rayonnement dans le sol sur la matière organique étudiée, on ajoutera des fenêtres de quartz entre la matrice et la source de rayonnement. Cela permettra de simuler des profondeurs de pénétration jusqu'à 10 cm.

À partir de ces recherches, nous prévoyons donc d'obtenir une estimation quantitative du taux de dégradation des molécules organiques dans la sous-surface proche de Mars et de l'influence des perchlorates sur celle-ci. D'un point de vue qualitatif, nous nous intéressons à la détermination des produits résultant de l'irradiation de plusieurs types d'échantillons. Un intérêt particulier est porté aux molécules organochlorées qui pourraient être produites en présence de perchlorate. Ces données serviront à estimer le potentiel de préservation de ces composés dans les conditions difficiles de la surface martienne et à améliorer l'interprétation des résultats de l'expérience SAM et plus particulièrement ceux qui traitent du chlorobenzène. Enfin, l'étude de l'alanine permettra de mieux comprendre le potentiel de préservation des molécules étudiées

ainsi que leur propension à racémiser au cours des temps géologiques à la proche surface de Mars.

Les expériences d'irradiation sont en partie réalisées au LGPM auprès de notre source de rayons-X mais également au **synchrotron SOLEIL** (Gif sur Yvette). En effet nous avons obtenu en 2017/2018 une semaine de « shift » sur la ligne **PSICHE** permettant de produire des X dur. Actuellement nous sommes en attente d'une proposition d'expérience sur la ligne **LUCIA** qui nous permettra d'irradier nos échantillons avec des X-mou.

7 Nanocapteur pour la détection de la matière organique : BloomingSensor

Doctorant : Pierre Bauer (soutenance 2018)

En collaboration avec l'Institut de Science des matériaux de Mulhouse, l'Institut Carnot de Bourgogne, Fialab (anciennement NOVAMEMS) et le CNES je suis responsable du développement d'un nouveau dispositif de détection et de mesure de concentration de molécules spécifiques et de leur chiralité présentes dans l'environnement sous forme de traces (ppt ou inférieure). Ce nano-capteur, qui s'appuie sur les potentialités des micro- et nanotechnologies, constitue une rupture technologique qui pourra répondre à un besoin croissant pour les analyses *in-situ* en fournissant un capteur miniaturisé et intégrable dans des solutions de type *lab-on-chip*.

Ce travail est rendu possible grâce aux progrès des composants électroniques et des systèmes de métrologie de petite échelle qui ont permis le développement de nano et micro-cellules électrochimiques ainsi que la détection de courants faradiques dans la gamme des femto-ampères [Kimmel *et al.*, 2012]. Ces micro-cellules électrochimiques [Krawiec *et al.*, 2009] permettent la sélection et l'interrogation de nano-sites et sont donc de plus en plus intéressants pour l'étude du comportement électrochimique des hétérogénéités organiques à la nano et méso-échelle. Dans ce contexte, l'utilisation de nanomatériaux pour la construction de dispositifs de détection, constitue l'une des approches les plus intéressante [Yin *et al.*, 2011]. Dans ce domaine, les micro & nano-structures métalliques ont fait l'objet, ces dernières années, d'une attention soutenue de la communauté scientifique. En particulier, les particules en forme de fleurs (nano-fleurs, Figure 33) sont parmi les structures les plus intéressantes en raison de leur géométrie [Bauer *et al.*, 2016]. Leurs comportements optiques et électrocatalytiques sont fortement influencés par leur anisotropie de forme, notamment dû à la présence de pointes à l'extrémité des structures « multibranchées » qui conduisent à une grande amélioration locale du champ et une sensibilité élevée. Par conséquent, ils représentent les meilleurs candidats pour immobiliser les molécules organiques et ainsi être utilisés par nos capteurs électrochimiques dans un environnement spatial.

Ce projet (Figure 33) a donc pour ambition de répondre à cinq grands enjeux innovants :

- 1) Miniaturiser la plateforme active et sensible en contrôlant finement l'assemblage des nano-capteurs en forme de fleur d'or et leur fonctionnalisation pour cibler les molécules chirales présentes dans l'environnement.

- 2) Contrôler la réponse électrochimique qualitative et quantitative des nano-capteurs pour permettre une très faible sensibilité (ppb jusqu'à ppq).
- 3) Optimisation de l'électrolyte de base pour obtenir la dénaturation minimale des molécules ciblées, pour éviter toute corrosion du substrat, et permettre les analyses électrochimiques.
- 4) Tester la sensibilité du démonstrateur vis-à-vis de molécules chirales
- 5) Activer la régénération de la plate-forme active et assurer une longue durée de vie et une grande fiabilité du système.

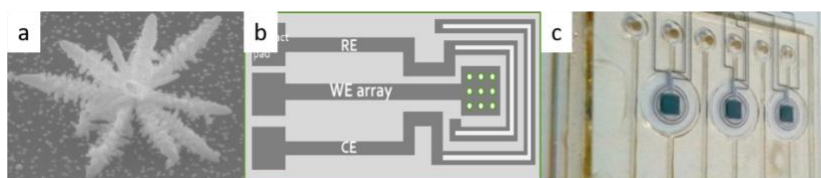


Figure 33 : a) image d'une fleur d'or pouvant être cultivée sur l'électrode de travail, b) description schématique d'une intégration potentielle du dispositif électrochimique ; c) illustration d'un système micro-fluidique (image LAAS).

Ce projet est et continue d'être financé par une R&T CNES. Récemment nous avons, afin de protéger nos dernières avancées, déposé une enveloppe Soleau auprès de l'INPI (N°598118). Un brevet devrait être déposé au court de l'année 2020.

8 Développement d'un GC-MEMS

Doctorant : Leila Bouchra (soutenance 2020)

En collaboration avec le CNES (financement CNES), l'ESIEE Paris, la société APIX (Grenoble) et l'université de Rouen (Laboratoire SMS), je participe à la miniaturisation d'un chromatographe en phase gazeuse basé sur les technologies de Microsystème Electromécanique (MEMS). L'objectif est l'analyse *in situ* de composés traces avec des limites de détection de plus en plus faibles (ppt). La chromatographie au sens large est un puissant outil qui permet, à l'aide de systèmes robustes, l'analyse des constituants d'un mélange. La réduction d'échelle permettra de gagner en masse et en taille du système global ainsi qu'en énergie, tout en conservant les performances d'un moyen plus macroscopique. A titre d'exemple, cela permet de graver la colonne chromatographique GC de 30 m sur un substrat (puce silicium) de quelques centimètres carrés. Les premiers modules de colonne ont été testés avec succès et promettent des efficacités (HEPT) s'approchant de celles des colonnes commerciales. Nous travaillons actuellement sur le greffage de nouvelles phases stationnaires afin d'élargir le spectre des composés potentiellement analysables avec nos colonnes. Nous développons également avec la société APIX des micro injecteurs (environ 30 μ L) et détecteurs NEMS (Micro et Nano systèmes Electromécaniques) ou TCD (détecteur à thermo-conduction) miniaturisés. Nous assemblons alors chacune de ces briques (injecteur, colonne et détecteur) afin d'obtenir à terme un chromatographe MEMS complet. L'étape suivante consistera à optimiser chacun de ces éléments en fonction de l'utilisation ciblée. Par exemple, pour une utilisation *in situ* spatiale, nous envisageons de sélectionner de nouvelles phases stationnaires qui permettront la

séparation chirale. Ces phases devront être d'une part résistante aux agents de dérivatisation que nous utilisons (MTBSTFA, DMF-DMA et TMAH) mais également aux irradiations que subira notre instrument dans l'espace. L'assemblage de ces différentes briques sera optimisé afin de limiter les volumes morts et les points froids mais également afin de rendre possible différent mode d'analyse tel que le « backflush ». Pour ce faire nous avons par exemple besoin de micro-vannes qui seront soit développées par nos soins, soit achetées à des fournisseurs spécialistes de la micro fluidique (Staiger). Ainsi nous espérons atteindre un instrument finalisé qui pourra être proposé aux prochains appels d'offre ciblant des environnements de notre système solaire.

9 Conclusion

Pour résumer, mes futures projets s'articulent autour de quatre grands axes : i) la continuité des activités d'analyses *in situ* de la matière organique sur Mars grâce aux Missions Mars Science Laboratory et future ExoMars ii) le support scientifique en laboratoire aux missions d'exploration martienne en cours, iii) le développement de futures missions dédiées à l'exploration de nouveaux environnements tels que Titan ou Europe et enfin iv) le développement d'instrumentations innovantes (GC MEMS, Nanocapteur) qui devrait nous permettre dans un futur plus lointain d'explorer et rechercher des traces de vie, dans des environnements de plus en plus éloignés de notre soleil. Ces instruments étant de plus en plus performants et de moins en moins lourds et consommateurs d'énergie, ils peuvent alors être embarqués sur des missions de plus longue haleine. Grâce à ces développements instrumentaux et aux expériences supports associées nous pouvons espérer obtenir de nouveaux résultats qui nous permettront de mieux contraindre l'origine et le devenir de la matière organique dans notre système solaire.

Toutes les activités et futures activités présentées ici forment un tout cohérent et particulièrement motivant pour nos équipes. Cet aspect complexe et complet de nos travaux nous permet d'être particulièrement attractif pour le grand public mais également vis à vis des futurs étudiants de Master et doctorants que nous recrutons. C'est également pour cette raison que je m'investis beaucoup dans la vulgarisation scientifique et les activités grand public (fête de la science, média, table ronde, exposition, ect.). Notre visibilité et notre attractivité auprès du grand public fait également partie de nos futures réussites scientifiques.

10 Références

- Bauer, P., K. Mougín, V. Vignal, H. Krawiec, M. Rajab, A. Buch, P. Ponthiaux, and D. Faye (2016), *Optical and electrochemical activity of gold flower-shape crystals*, 43-50 pp., doi:10.3166/acsm.40.43-50.
- Betancur-Corredor, B., J. C. Loaiza-Usuga, M. Denich, and C. Borgemeister (2018), Gold mining as a potential driver of development in Colombia: Challenges and opportunities, *Journal of Cleaner Production*, 199, 538-553, doi:10.1016/j.jclepro.2018.07.142.
- Biemann, K., P. Oro, A. O. Nier, D. M. Anderson, P. G. Simmonds, D. Flory, D. R. Rushneck, J. E. Biller, and A. L. Lafleur (1977), The Search for Organic Substances and Inorganic Volatile Compounds in the Surface of Mars, *Journal of Geophysical Research*, 82(28), 4641-4658, doi:10.1029/JS082i028p04641.

Bon, J.-F. L., A. Buch, D. Pareau, J. E. Bekri, and M. Stambouli (2008), Displayed « end effects » for extraction with emulsioned liquid membranes. Mass-transfer model of extraction of zinc with D2EHPA in single drop apparatus, paper presented at The 18th International Solvent Extraction Conference (ISEC), Tucson, USA.

Brassé, C., A. Buch, P. Coll, and F. Raulin (2017), Low-Temperature Alkaline pH Hydrolysis of Oxygen-Free Titan Tholins: Carbonates' Impact, *Astrobiology*, 17(1), 8-26, doi:10.1089/ast.2016.1524.

Brault, A. (2015), Study of the efficiency of amino acid derivatization with MTBSTFA after acid hydrolysis and in analogues of various martian mineral matrices : application to the Sample Analysis at Mars (SAM) and Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) experiments, Ecole Centrale Paris.

Buch, A., I. Belmahdi, C. Freissinet, C. Szopa, and P. Mahaffy (2019), Role of the Tenax® adsorbent in the interpretation of the EGA and GC-MS analyses performed with the Sample Analysis at Mars in Gale crater, *Journal of Geophysical Research: Planets*.

Buch, A., D. P. Glavin, R. Sternberg, C. Szopa, C. Rodier, R. Navarro-González, F. Raulin, M. Cabane, and P. R. Mahaffy (2006), A new extraction technique for in situ analyses of amino and carboxylic acids on Mars by gas chromatography mass spectrometry, *Planetary and Space Science*, 54(15), 1592-1599, doi:10.1016/j.pss.2006.05.041.

Buch, A., D. Pareau, M. Stambouli, and G. Durand (2001), Solvent extraction of nickel(II) by 2-ethylhexanal oxime from various aqueous solutions, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 19(2), 277-299, doi:10.1081/sei-100102696.

Buch, A., M. Stambouli, and D. Pareau (2008a), Kinetics of nickel(II) extraction by 2-ethylhexanal oxime in ammonium nitrate solutions, *Separation and Purification Technology*, 60(2), 120-127, doi:10.1016/j.seppur.2008.01.023.

Buch, A., M. Stambouli, D. Pareau, and G. Durand (2002), Solvent extraction of nickel(II) by mixture of 2-ethylhexanal oxime and bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 20(1), 49-66, doi:10.1081/sei-100108824.

Buch, A., R. sternberg, J.-J. Correia, and P. Chazalnoel (2008b), Procéde de fonctionnalisation extractive de composés organiques, edited by CNES, France.

Buch, A., R. Sternberg, D. Meunier, C. Rodier, C. Laurent, F. Raulin, and C. Vidal-Madjar (2003), Solvent extraction of organic molecules of exobiological interest for in situ analysis of the Martian soil, *Journal of Chromatography A*, 999(1-2), 165-174, doi:10.1016/S0021-9673(03)00494-1.

Buch, A., et al. (2009), Development of a gas chromatography compatible Sample Processing System (SPS) for the in-situ analysis of refractory organic matter in martian soil: preliminary results, *Advances in Space Research*, 43(1), 143-151, doi:10.1016/j.asr.2008.05.001.

Cabrol, N. A., E. A. Grin, H. E. Newsom, R. Landheim, and C. P. McKay (1999), Hydrogeologic Evolution of Gale Crater and Its Relevance to the Exobiological Exploration of Mars, *Icarus*, 139(2), 235-245, doi:10.1006/icar.1999.6099.

Challinor, J. M. (1989), A Pyrolysis-Derivatization-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 16, 323-333.

Challinor, J. M. (2001), Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 61(1-2), 3-34, doi:10.1016/s0165-2370(01)00146-2.

Eigenbrode, J. L., et al. (2018), Organic matter preserved in 3-billion-year-old mudstones at Gale crater, Mars, *Science*, 360(6393), 1096-1101, doi:10.1126/science.aas9185.

Fox, S., and H. Strasdeit (2017), Inhabited or Uninhabited? Pitfalls in the Interpretation of Possible Chemical Signatures of Extraterrestrial Life, *Frontiers in Microbiology*, 8, 7, doi:10.3389/fmicb.2017.01622.

Francois, P., C. Szopa, A. Buch, P. Coll, A. C. McAdam, P. R. Mahaffy, C. Freissinet, D. P. Glavin, R. Navarro-Gonzalez, and M. Cabane (2016), Magnesium sulfate as a key mineral for the detection of organic molecules on Mars using pyrolysis, *Journal of Geophysical Research-Planets*, 121(1), 61-74, doi:10.1002/2015je004884.

Freissinet, C. (2010), Elaboration of an experimental device for the in situ enantiomeric separation of chiral organic molecules of exobiological interest, Ecole Centrale Paris.

Freissinet, C., A. Buch, R. Sternberg, C. Szopa, C. Geffroy-Rodier, C. Jelinek, and M. Stambouli (2010), Search for evidence of life in space: Analysis of enantiomeric organic molecules by N,N-dimethylformamide dimethylacetal derivative dependant Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1217(5), 731-740, doi:10.1016/j.chroma.2009.11.009.

Freissinet, C., A. Buch, C. Szopa, and R. Sternberg (2013), Enantiomeric separation of volatile organics by gas chromatography for the in situ analysis of extraterrestrial materials: Kinetics and thermodynamics investigation of various chiral stationary phases, *Journal of Chromatography A*, 1306(0), 59-71, doi:10.1016/j.chroma.2013.07.058.

Freissinet, C., et al. (2015), Organic molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale Crater, Mars, *Journal of Geophysical Research: Planets*, 120(3), 495-514, doi:10.1002/2014JE004737.

Gamino Arroyo, Z. (2008), Séparation argent-or à partir d'un jus de lixiviation à la thiourée par extraction liquide-liquide, 1 vol. (XVI-188 p.) pp.

Gamino-Arroyo, Z., M. Stambouli, A. Buch, D. Pareau, J. El Bekri, and M. Avila-Rodriguez (2008a), Recovery of silver and gold from thiourea leach liquors by Di(2-Ethylhexyl) Dithiophosphoric acid, paper presented at Proceedings of International Solvent Extraction Conference ISEC'08, Tucson, United States, 2008-09-15.

Gamino-Arroyo, Z., M. Stambouli, D. Pareau, A. Buch, G. Durand, and M. Avila-Rodriguez (2008b), Thiosubstituted Organophosphorus Acids as Selective Extractants for Ag(I) from Acidic Thiourea Solutions, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 26(2), 128-144, doi:10.1080/07366290801904855.

Gauthier, A., S. Derenne, C. Largeau, L. Dupont, E. Guillon, J. Dumonceau, and M. Aplincourt (2003), Comparative study of ligno-cellulosic material from wheat straw and of pure and mixed standard compounds via solid state ¹³C NMR spectroscopy, conventional pyrolysis and TMAH thermochemolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67(2), 277-293, doi:10.1016/S0165-2370(02)00067-0.

Geffroy-Rodier, C., A. Buch, R. Sternberg, and S. Papot (2012), Gas chromatography–mass spectrometry of hexafluoroacetone derivatives: First time utilization of a gaseous phase derivatizing agent for analysis of extraterrestrial amino acids, *Journal of Chromatography A*, 1245, 158-166, doi:10.1016/j.chroma.2012.04.062.

Geffroy-Rodier, C., L. Grasset, R. Sternberg, A. Buch, and A. Amblès (2009), Thermochemolysis in search for organics in extraterrestrial environments, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85(1-2), 454-459, doi:10.1016/j.jaap.2008.10.005.

Glavin, D. P., H. J. Cleaves, A. Buch, M. Schubert, A. Aubrey, J. L. Bada, and P. R. Mahaffy (2006), Sublimation extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry: A new technique for future in situ analyses of purines and pyrimidines on Mars, *Planetary and Space Science*, 54(15), 1584-1591, doi:10.1016/j.pss.2005.12.023.

Glavin, D. P., et al. (2013), Evidence for perchlorates and the origin of chlorinated hydrocarbons detected by SAM at the Rocknest aeolian deposit in Gale Crater, *J. Geophys. Res.-Planets*, 118(10), 1955-1973, doi:10.1002/jgre.20144.

Goesmann, F., et al. (2017), The Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) Instrument: Characterization of Organic Material in Martian Sediments, *Astrobiology*, 17(6-7), 655-685, doi:10.1089/ast.2016.1551.

Goetz, W., et al. (2016), MOMA: the challenge to search for organics and biosignatures on Mars, *International Journal of Astrobiology*, 15(3), 239-250, doi:10.1017/s1473550416000227.

Grasset, L., and A. Amblès (1998), Structural study of soil humic acids and humin using a new preparative thermochemolysis technique, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47(1), 1-12, doi:10.1016/S0165-2370(98)00084-9.

Grasset, L., C. Guignard, and A. Amblès (2002), *Org Geochem*, 33(null), 181.

Grasset, L., P. Rovira, and A. Amblès (2009), TMAH-preparative thermochemolysis for the characterization of organic matter in densimetric fractions of a Mediterranean forest soil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2), 435-441, doi:10.1016/j.jaap.2008.09.004.

Grasset, O., C. Sotin, and F. Deschamps (2000), On the internal structure and dynamics of Titan, *Planetary and Space Science*, 48(7), 617-636, doi:10.1016/S0032-0633(00)00039-8.

Grosber-Manon, M. (2008), Chimie et génie d'un procédé de désintoxication médicamenteuse par émulsion : application au cas de la Nivaquin®, 1 vol. (222 p.) pp.

Grosber-Manon, M., D. Pareau, M. Seiller, A. Buch, J. E. Bekri, J.-L. Grossiord, and M. Stambouli (2008), Rationalization of the emulsification process of emulsion used for detoxification of chloroquine, paper presented at The 18th International Solvent Extraction Conference (ISEC), Tucson, USA.

Güiza, L., and J. D. Aristizábal (2013), Mercury and gold mining in colombia: A failed state, *Universitas Scientiarum*, 18(1), 33-49, doi:10.11144/javeriana.SC18-1mgmc.

He, J., A. Buch, N. Carrasco, and C. Szopa (2015), Thermal degradation of organics for pyrolysis in space: Titan's atmospheric aerosol case study, *Icarus*, 248(0), 205-212, doi:10.1016/j.icarus.2014.10.010.

He, Y., et al. (2019), Application of TMAH thermochemolysis to the detection of nucleobases: Application to the MOMA and SAM space experiment, *Talanta*, 204, 802-811, doi:10.1016/j.talanta.2019.06.076.

Huang, Y., L. Y. Wang, W. J. Wang, T. Q. Li, Z. L. He, and X. E. Yang (2019), Current status of agricultural soil pollution by heavy metals in China: A meta-analysis, *Science of the Total Environment*, 651, 3034-3042, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.10.185.

Israel, G., et al. (2005), Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis, *Nature*, 438(7069), 796-799, doi:10.1038/nature04349.

Kimmel, D. W., G. LeBlanc, M. E. Meschievitz, and D. E. Cliffel (2012), Electrochemical Sensors and Biosensors, *Analytical Chemistry*, 84(2), 685-707, doi:10.1021/ac202878q.

Knapp, D. R. (1979), *Handbook of analytical derivatization reactions*, 768 pp., New York : Wiley, 1979.

Kossa, W. C., J. MacGee, S. Ramachandran, and A. J. Webber (1979), Pyrolytic Methylation/Gas Chromatography: A Short Review, *Journal of Chromatographic Science*, 17(4), 177-187, doi:10.1093/chromsci/17.4.177.

Krawiec, H., V. Vignal, and J. Banaś (2009), *Local electrochemical impedance measurements on inclusion-containing stainless steels using microcapillary-based techniques*, 6070-6074 pp., doi:10.1016/j.electacta.2008.12.022.

Le Bon, J.-F. (2006), Etude cinétique et modélisation du transfert de matière dans un procédé d'extraction par systèmes émulsionnés : Conception d'un contacteur, 1 vol. (255 p.) pp.

Leshin, L. A., et al. (2013), Volatile, Isotope, and Organic Analysis of Martian Fines with the Mars Curiosity Rover, *Science (New York, N.Y.)*, 341(6153), doi:10.1126/science.1238937.

Levin, I., V. Sergeeva, V. Tarasova, V. VI, T. Rodina, I. Vorsina, N. Kozlova, and B. Kogan (1973), Extraction of metals by alkyldithiophosphoric acids, *ZHURNAL NEORGANICHESKOI KHIMII*, 18(6), 1643-1649.

Li, J., and J. D. Miller (2006), A REVIEW OF GOLD LEACHING IN ACID THIOUREA SOLUTIONS, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 27(3), 177-214, doi:10.1080/08827500500339315.

Lopes, R. M. C., et al. (2007), Cryovolcanic features on Titan's surface as revealed by the Cassini Titan Radar Mapper, *Icarus*, 186(2), 395-412, doi:10.1016/j.icarus.2006.09.006.

Mahaffy, P., et al. (2012), The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite, *Space Sci Rev*, 170(1-4), 401-478, doi:10.1007/s11214-012-9879-z.

Mawhinney, T. P., and M. A. Madson (1982), N-Methyl-N-(tert-butyl-dimethylsilyl)trifluoroacetamide and related N-tert-butyl-dimethylsilyl amides as protective silyl donors, *The Journal of Organic Chemistry*, 47(17), 3336-3339, doi:10.1021/jo00138a032.

Meierhenrich, U., W. H. P. Thiemann, and H. Rosenbauer (2001), Pyrolytic methylation assisted enantioseparation of chiral hydroxycarboxylic acids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60(1), 13-26, doi:10.1016/S0165-2370(00)00103-0.

Meunier, D., R. Sternberg, F. Mettetal, A. Buch, D. Coscia, C. Szopa, C. Rodier, P. Coll, M. Cabanec, and F. Raulin (2007), A laboratory pilot for in situ analysis of refractory organic matter in Martian soil by gas chromatography-mass spectrometry, *Advances in Space Research*, 39(3), 337-344, doi:10.1016/j.asr.2005.05.008.

Millan, M. (2016), Etude de la composition de la surface de Mars : recherche de molécules organiques par analyse physico-chimique in situ avec l'instrument SAM de la mission Mars Science Laboratory.

Millan, M., et al. (2016), In situ analysis of martian regolith with the SAM experiment during the first mars year of the MSL mission: Identification of organic molecules by gas chromatography from laboratory measurements, *Planetary and Space Science*, 129, 88-102, doi:10.1016/j.pss.2016.06.007.

Miller, K. E., B. Kotrc, R. E. Summons, I. Belmahdi, A. Buch, J. L. Eigenbrode, C. Freissinet, D. P. Glavin, and C. Szopa (2015), Evaluation of the Tenax trap in the Sample Analysis at Mars instrument suite on the Curiosity rover as a potential hydrocarbon source for chlorinated organics detected in Gale Crater, *Journal of Geophysical Research-Planets*, 120(8), 1446-1459, doi:10.1002/2015je004825.

Miller, K. E., E. J. L., F. Caroline, G. D. P., K. Benjamin, F. Pascaline, and S. R. E. (2016), Potential precursor compounds for chlorohydrocarbons detected in Gale Crater, Mars, by the SAM instrument suite on the Curiosity Rover, *Journal of Geophysical Research: Planets*, 121(3), 296-308, doi:doi:10.1002/2015JE004939.

Ming, D. W., et al. (2014), Volatile and Organic Compositions of Sedimentary Rocks in Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars, *Science (New York, N.Y.)*, 343(6169), 9, doi:10.1126/science.1245267.

Moldoveanu, S. C. (1998a), Chapter 3. Physico-Chemical aspects of the pyrolytic process, in *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, edited by C. M. Serban, pp. 33-69, Elsevier, doi:10.1016/S0167-9244(98)80024-3.

Moldoveanu, S. C. (1998b), Chapter 15. Analytical pyrolysis of other natural organic polymers, in *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, edited by S. C. Moldoveanu, pp. 435-437, Elsevier, doi:10.1016/S0167-9244(98)80036-X.

Morisson, M., C. Szopa, N. Carrasco, A. Buch, and T. Gautier (2016), Titan's organic aerosols: Molecular composition and structure of laboratory analogues inferred from pyrolysis gas chromatography mass spectrometry analysis, *Icarus*, 277, 442-454, doi:10.1016/j.icarus.2016.05.038.

Navarro-González, R., et al. (2006), The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization-gas chromatography-MS and their implications for the Viking results,

Proceedings of the National Academy of Sciences, 103(44), 16089-16094, doi:10.1073/pnas.0604210103.

Remusat, L., S. Derenne, F. o. Robert, and H. Knicker (2005), New pyrolytic and spectroscopic data on Orgueil and Murchison insoluble organic matter: A different origin than soluble?, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(15), 3919-3932, doi:10.1016/j.gca.2005.02.032.

Rodier, C., R. Sternberg, F. Raulin, and C. Vidal-Madjar (2001), Chemical derivatization of amino acids for in situ analysis of Martian samples by gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 915(1-2), 199-207, doi:10.1016/s0021-9673(01)00625-2.

Rodier, C., R. Sternberg, C. Szopa, A. Buch, M. Cabane, and F. Raulin (2005), Search for organics in extraterrestrial environments by in situ gas chromatography analysis, *Advances in Space Research*, 36(2), 195-200, doi:10.1016/j.asr.2004.12.072.

Rosenbauer, H., et al. (1999), The COSAC experiment on the Lander of the ROSETTA mission, in *Life Sciences: Exobiology*, edited by F. Raulin, K. Kobayashi and A. Brack, pp. 333-340, Pergamon Press Ltd, Oxford, doi:10.1016/s0273-1177(99)00054-x.

Stalport, F., et al. (2012), The influence of mineralogy on recovering organic acids from Mars analogue materials using the “one-pot” derivatization experiment on the Sample Analysis at Mars (SAM) instrument suite, *Planetary and Space Science*, 67(1), 1-13, doi:10.1016/j.pss.2012.02.010.

Sternberg, R., A. Buch, J.-J. Correia, and P. Chazalnoel (2008), Dispositif de preparation d'echantillon, edited by CNES, France.

Stoks, P. G., and A. W. Schwartz (1981), Nitrogen-heterocyclic compounds in meteorites: significance and mechanisms of formation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(4), 563-569, doi:10.1016/0016-7037(81)90189-7.

Szopa, C., G. Cernogora, L. Boufendi, J. J. Correia, and P. Coll (2006), PAMPRE: A dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study, *Planetary and Space Science*, 54(4), 394-404, doi:10.1016/j.pss.2005.12.012.

Szopa, C., et al. (2015), Mars Organic Matter Revealed by the Detection of Organo-chlorinated Molecules from Pyro-GCMS Analyses of Yellowknife Bay Mudstone, in *AGU Fall Meeting 2015*, edited, pp. P33A-2125, San Francisco, United States.

Szopa, C., et al. (2019), First detections of dichlorobenzene isomers and trichloromethylpropane from organic matter indigenous to Mars mudstone in Gale Crater, Mars: Results from the Sample Analysis at Mars instrument onboard the Curiosity Rover., *Astrobiology*, *Accepted*.

Thenot, J. P., and E. C. Horning (1972), Amino Acid N-Dimethylaminomethylene Alkyl Esters. New Derivatives for GC and GC-MS Studies, *Analytical Letters*, 5(8), 519-529, doi:10.1080/00032717208062117.

Thiemann, W. H. P., and U. Meierhenrich (2001), ESA mission ROSETTA will probe for chirality of cometary amino acids, *Orig. Life Evol. Biosph.*, 31(1-2), 199-210.

Tobie, G., O. Grasset, J. I. Lunine, A. Mocquet, and C. Sotin (2005), Titan's internal structure inferred from a coupled thermal-orbital model, *Icarus*, 175(2), 496-502, doi:10.1016/j.icarus.2004.12.007.

Trainer, M. G., et al. (2018), Dragonfly: Investigating the Surface Composition of Titan, in *49th Lunar and Planetary Science Conference*, edited, p. Abstract #2586, Lunar and Planetary Institute, Houston.

Turtle, E. P., et al. (2019), Dragonfly: In Situ Exploration of Titan's Organic Chemistry and Habitability, in *50th Lunar and Planetary Science Conference*, edited, p. Abstract #2888, Lunar and Planetary Institute, Houston.

Veiga, M. M., P. A. Maxson, and L. D. Hylander (2006), Origin and consumption of mercury in small-scale gold mining, *Journal of Cleaner Production*, 14(3), 436-447, doi: 10.1016/j.jclepro.2004.08.010.

- Wampler, T. P. (2006), *Applied Pyrolysis Handbook*, CRC Press.
- Webster, C. R., et al. (2018), Background levels of methane in Mars' atmosphere show strong seasonal variations, *Science (New York, N.Y.)*, 360(6393), 1093-1096, doi:10.1126/science.aag0131.
- Williams, A. J., et al. (2019), Recovery of Fatty Acids from Mineralogic Mars Analogs by TMAH Thermochemolysis for the Sample Analysis at Mars Wet Chemistry Experiment on the Curiosity Rover, *Astrobiology*, 19(4), 522-546, doi:10.1089/ast.2018.1819.
- Yin, P.-G., T.-T. You, E.-Z. Tan, J. Li, X.-F. Lang, L. Jiang, and L. Guo (2011), Characterization of Tetrahedral Gold Nanocrystals: A Combined Study by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Computational Simulations, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(37), 18061-18069, doi:10.1021/jp2041586.
- Zampolli, M., D. Meunier, R. Sternberg, F. Raulin, C. Szopa, M. C. Pietrogrande, and F. Dondi (2006), GC-MS analysis of amino acid enantiomers, as their N(O,S)-perfluoroacyl perfluoroalkyl esters: Application to space analysis, *Chirality*, 18(4), 279-295, doi:10.1002/chir.20241.
- Zampolli, M. G., G. Basaglia, F. Dondi, R. Sternberg, C. Szopa, and M. C. Pietrogrande (2007), Gas chromatography-mass spectrometry analysis of amino acid enantiomers as methyl chloroformate derivatives: Application to space analysis, *Journal of Chromatography A*, 1150(1-2), 162-172, doi:10.1016/j.chroma.2006.12.033.