

**ÉTUDE DU TRAITEMENT D'ÉCHANTILLONS DES EXPÉRIENCES DRAMS ET EMILI ET DE SON IMPACT SUR LES RÉSULTATS D'ANALYSE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE PAR LA CHAÎNE ANALYTIQUE (PYR-GC-MS) EMBARQUÉE RESPECTIVEMENT À BORD DES DEUX MISSIONS NASA : DRAGONFLY ET EUROPA LANDER.**

**STUDY OF THE SAMPLES TREATMENT OF THE DRAMS AND EMILI EXPERIMENTS AND ITS IMPACT ON THE RESULTS OF THE ANALYSIS OF ORGANIC MATTER BY THE ANALYTICAL CHAIN (PYR-GCMS) RESPECTIVELY ON BOARD THE TWO NASA MISSIONS: DRAGONFLY AND EUROPA LANDER.**

*Etablissement* **Université Paris-Saclay GS Sciences de l'ingénierie et des systèmes**

*École doctorale* **Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux, géosciences**

*Spécialité* **Génie des procédés**

*Unité de recherche* **LGPM - Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux**

*Encadrement de la thèse* **Arnaud BUCH (detailResp.pl?resp=39647)**

**Financement** du 01-09-2021 au 01-09-2024

*Début de la thèse le* **1 septembre 2021**

*Date limite de candidature* **1 juin 2021**

## Mots clés - Keywords

---

Chimie analytique, GC-MS, Fonctionnalisation chimique, Chiralité, Titan, Europe

Analytical Chemistry, GC-MS, Derivatization, Chirality, Titan, Europa

## Profil et compétences recherchées - Profile and skills required

---

Etudiant(e) niveau M2 Recherche ou équivalent en chimie analytique, astronomie ou planétologie. Des compétences et un goût pour le travail expérimental et instrumental sont fortement recommandées. Des connaissances en méthodes d'analyses chimiques sont un atout.

M2 level student Research or equivalent in analytical chemistry, astronomy or planetology.

Skills and a taste for experimental and instrumental work are strongly recommended. Knowledge of chemical analysis methods is an asset.

## Description de la problématique de recherche - Project description

---

Deux missions d'explorations de lunes du système solaire extérieur sont actuellement en préparation par la NASA. La première, déjà sélectionnée, est la mission Dragonfly. Son objectif est d'étudier, grâce à un drone, la surface de Titan, le plus gros satellite de Saturne. Ce drone se déplacera à la surface du satellite afin d'explorer différents environnements d'intérêt pour la planétologie et l'exobiologie (dune et cryovolcanisme). Cette exploration sera une des clés pour caractériser des environnements qui couvrent une grande partie de la surface de Titan, et de contraindre les interactions qu'il peut exister entre eux et l'atmosphère dense du satellite.

Le second projet est lié à la mission Europa Lander destinée à l'étude de la surface d'Europe, satellite de Jupiter, à l'aide d'une sonde de surface. Cette mission, en cours de définition, devrait explorer la surface d'Europe qui pourrait abriter un océan liquide sous une épaisse calotte de glace. Ce monde océan est un objet d'étude clé pour l'habitabilité dans le système solaire, voire dans la découverte de formes de vies extraterrestres.

Ces deux missions d'exploration devraient embarquer à leur bord un analyseur chimique, composé d'un chromatographe couplé à la spectrométrie de masse. Ces instruments, DraMS pour Dragonfly et Emili pour Europa Lander, collecteront de grandes quantités d'échantillons et il sera alors nécessaire d'optimiser l'analyse d'échantillons susceptibles de contenir des quantités significatives d'eau. Les instruments sélectionnés pour ces deux missions auront pour vocation première de rechercher des indices de vie présente ou passée,

et de réunir des informations sur l'habitabilité de ces satellites à partir de données collectées à la surface. Pour ces deux missions NASA, le LGPM est associé au LATMOS et au LISA pour développer les deux analyseurs chimiques dont l'objectif est de détecter et caractériser des molécules clé pour la biologie. Molécules potentiellement présentes dans les échantillons collectés par les atterrisseurs. Toutefois les échantillons qui seront prélevé peuvent contenir des substances pouvant perturber les mesures. C'est le cas par exemples des sels ou de l'eau qui seront très certainement présent sur Europe. Il convient donc d'adapter le traitement d'échantillon et l'analyse à ce type d'échantillons.

L'objectif le plus général de cette thèse est de préparer le traitement d'échantillon via chimie humide pour les missions Dragonfly et Europa Lander. Ce type d'analyse est totalement novateur dans le domaine du spatiale puisque les échantillons que nous avons eu à traiter jusqu'à présent sont des échantillons sec et peu concentré provenant de milieux arides tel que Mars. Il faut donc adapter le traitement d'échantillon de chacune des expériences aux environnement qui seront rencontrés sur Titan et Europe. Pour se faire il conviendra d'étudier à la fois le mode d'extraction/derivatization en fonction des composées cibles mais également d'étudier l'impact de la matrice sur l'efficacité du traitement d'échantillon. En fonction des résultats il sera peut-être nécessaire de repenser le traitement d'échantillon au travers de l'utilisation d'un nouvel agent de fonctionnalisation. Ce dernier pouvant être commerciale ou synthétisé en laboratoire.

Two exploration missions to the moons of the outer solar system are currently being prepared by NASA. The first, already selected, is the Dragonfly mission. Its objective is to study, thanks to a drone, the surface of Titan, Saturn's largest satellite. This drone will travel on the surface of the satellite to explore different environments of interest for planetology and exobiology (dune and cryovolcanism). This exploration will be one of the keys to characterize environments that cover a large part of Titan's surface, and to constrain the interactions that may exist between them and the dense atmosphere of the satellite.

The second project is linked to the Europa Lander mission to study the surface of Europa, Jupiter's satellite, using a surface probe. This mission, currently being defined, should explore the surface of Europa which could shelter a liquid ocean under a thick ice cap. This ocean world is a key object of study for the habitability in the solar system, and even in the discovery of extraterrestrial life forms.

These two exploration missions should embark on board a chemical analyzer, composed of a chromatograph coupled with mass spectrometry. These instruments, DraMS for Dragonfly and Emili for Europa Lander, will collect large quantities of samples and it will then be necessary to optimize the analysis of samples likely to contain significant quantities of water.

The instruments selected for these two missions will be primarily designed to search for clues to present or past life, and to gather information on the habitability of these satellites from data collected on the surface.

For these two NASA missions, LGPM is associated with LATMOS and LISA to develop the two chemical analyzers whose objective is to detect and characterize key molecules for biology. Molecules potentially present in the samples collected by the landers. However, the samples that will be taken may contain substances that can disturb the measurements. This is the case, for example, of salts or water, which will most certainly be present in Europe. It is therefore necessary to adapt the sample treatment and analysis to this type of samples. The most general objective of this thesis is to adapt the sample treatment to the environments that will be encountered on Titan and Europe. To do so, it will be necessary to study both the extraction/derivatization mode according to the target compounds but also to study the impact of the matrix on the efficiency of the sample treatment. Depending on the results, it may be necessary to rethink the sample treatment through the use of a new functionalizing agent. This may be commercially available or synthesized in the laboratory.

## Thématique / Domaine / Contexte

---

Le domaine de recherche de cette thèse relève à la fois de l'astrobiologie et de la chimie analytique mais également de la chimie organique et inorganique.

Comme cela s'est passé sur Terre, Titan et Europe abritent très probablement une chimie prébiotique complexe qui pourrait nous permettre de mieux comprendre les phénomènes chimiques et biologiques qui ont amené à l'émergence de la vie sur Terre. C'est cette chimie particulièrement intéressante que la mission Dragonfly et peut-être à sa suite Europa Lander iront explorer à la recherche de signes de vie et des origines de la vie sur terre.

## Objectifs

---

Cette thèse de doctorat a pour objectif de préparer le traitement d'échantillon des deux expériences DraMS et EMILI. Pour se faire l'étudiant aura en charge, en se basant notamment sur l'héritage de l'expérience SAM de la mission MSL (Curiosity), de lister de manière exhaustive tous les agents de fonctionnalisation permettant d'analyser par voie de GC-MS la matière organique attendue à la fois sur Titan et sur Europe. L'objectif est de choisir pour chacune des missions les agents chimiques les plus efficaces en termes de rendement d'extraction, de sensibilité en GC-MS mais également en termes de séparation chirale. En fonction des résultats obtenus il pourra également envisager de synthétiser au laboratoire de nouveaux agents de fonctionnalisation.

En fonction des agents chimiques présélectionnés, une étude systématique de l'efficacité de ces derniers sera réalisée sur différentes familles de composés dits réfractaires (acide aminés, acide carboxylique, ect..) ou très polaires (amine). Cette recherche sera alors couplée à une étude des possibles interactions entre les agents de fonctionnalisation et le type de matrices attendues : aqueuse, saline,

concentrée en composés organique. Les composantes analytiques de chacune des expériences devront également être prise en compte. Cela afin de déterminer les potentielles limites analytiques de nos systèmes d'analyse (Pyr-GC-MS). Un plan d'expérience pourra être mis en œuvre afin de sélectionner les agents chimiques présentant les meilleures efficacités en fonction du type d'échantillons à analyser.

## Précisions sur l'encadrement - Details on the thesis supervision

---

La/le Doctorant(e) sera encadrée au LGPM par un chercheur (Arnaud Buch) mais également au LATMOS par M. Cyril Szopa (Prof.). Des réunions régulières (chaque mois) seront organisées entre les différentes parties prenantes du projet. Des rapports d'avancement ainsi que des publications seront demandés.

## Conditions scientifiques matérielles et financières du projet de recherche

---

La thèse se déroulera dans les laboratoires du LGPM. Les outils analytiques que devra utiliser l'étudiant sont essentiellement de la chromatographie en phase gazeuse/liquide couplée à de la spectrométrie de masse. Aucune consigne de sécurité particulière est nécessaire à l'utilisation de ce type d'instrument. La préparation d'échantillon quant à elle nécessite l'utilisation de réactif chimique qui peuvent être corrosifs. Le port d'une blouse, de gants et de lunettes sera obligatoire ainsi que la manipulation sous sorbonne adaptée.

## Objectifs de valorisation des travaux de recherche du doctorant : diffusion, publication et confidentialité, droit à la propriété intellectuelle,...

---

Les résultats obtenus par l'étudiant(e) devront être tout d'abord partagés avec tous les participants des missions Dragonfly et Europa Lander et devront ensuite être publiés dans des revu scientifique de rang A.

## Collaborations envisagées

---

Ce projet sera réalisé en étroite collaboration avec le laboratoire Planetary Environments Laboratory (Code 699) de la NASA-GSFC (Greenbelt, MD, USA)

## Références bibliographiques

---

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

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.

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

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.

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.

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).

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