

1. Questions scientifiques à aborder

- Origines de cette matière organique.
- Quelle est son histoire et implications sur l'histoire de l'échantillon.
- Interaction organique/minéral. Réactions autocatalytiques ou assistées par minérale.
- Que peut-on apprendre de l'environnement par l'analyse d'une matière organique, en complément des fractions minérales?
- Chimie du milieu figée ou dynamique.
- Recherche de traceurs chimiques spécifiques? Lesquels?
- Distinction abiotique/biotique?
- ...

2. Récupération de l'échantillon

- Avoir un seul site de réception des échantillons qui gèrera le sous-échantillonnage, incluant les phases d'extraction par solvants décrites au point 3. A partir de ce point distribution aux différents laboratoires.
- Pour éviter au maximum les possibles contaminations de l'échantillon, le récupérer dans un contenant limitant au maximum une pollution potentielle (contenant en verre (contaminations possibles), quartz, inox, éviter tout ce qui est plastique ou polymère).
- Sous-échantillonnage de l'échantillon et sélection d'une fraction spécifique à l'analyse de son contenu organique qui nécessite une curation particulière.
- X% de l'échantillon archivé pour analyses futurs/témoins-contrôles (pour analyse plus poussée encore non dispo).
- Une fois récupéré, mettre sous vide le porte échantillon (piégeage des volatils potentiels dans N2 liquide) puis en surpression d'argon pour limiter les entrées d'air.
- La manipulation de l'échantillon doit se faire sous atmosphère inerte (boîte à gants) et/ou en salle blanche ISO-4.
- Manipuler avec des instruments stérilisés à 550°C.
- Mise en place d'un protocole de suivi des échantillons, incluant ses conditions de prélèvement, stockage après prélèvement et les différentes conditions endurées jusqu'à son arrivée au centre de curation.
- Mesurer régulièrement le niveau de contamination des outils et des contenants (analyse de gaz et de surface) utilisés en manipulation et en stockage des échantillons.
-

3. Traitement de l'échantillon

- Avant tout traitement de l'échantillon, caractérisation fine de la minéralogie pour estimer les forces d'interactions matière organique-minéraux. S'appuyer sur les consortiums nationaux déjà spécialisés dans ce type d'analyses.
- Faire une thermodésorption jusqu'à une température modérée (70-80°C) limitant la dégradation éventuelle des composés thermolabiles. Cette étape peut être directement effectuée au sein d'un pyrolyseur-GC-MS incluant une cryotrap.
- Faut-il prendre en compte des étapes de déssalage qui impliquent une perte du contenu organique, ou se focaliser sur les techniques limitant l'impact de ces espèces sur les analyses.
- Laver l'échantillon dans des solvants de polarité différente (Heptane/Hexane ; MTBE (Méthyl tert-butyl éther) et/ou acétate d'éthyle ; méthanol ; eau) pour permettre un premier lavage de l'extérieur de celui-ci et permettre la récupération de premières fractions de matière organique soluble. Premier lavage avec des phases qui peuvent être utilisées pour plusieurs techniques d'analyse.
- Si nécessité de concentrer les échantillons après l'extraction, risque de perdre des fractions de composés volatils. Il faut donc maîtriser les volumes utilisés pour l'extraction.
- Fractionner l'échantillon.
- Broyer l'échantillon (protocole à définir) et en récupérer les fractions de matière organique soluble avec des solvants de différentes polarités.
- En complémentarité, extraction de la matière organique soluble d'autres fractions par des méthodes de type SFE avec CO₂ et co-solvant pour faire varier les polarités. Cette étape permet de compléter l'extraction en liquide. Concentration des fractions potentiellement plus facile du fait de la volatilité du CO₂.
- L'extraction accélérée par solvant (ASE) permet de limiter la quantité de solvant.

4. Analyse de la matière organique et de son interaction avec la phase minérale

- Quelle quantité d'échantillon est nécessaire pour chaque type d'analyse, notamment sur les méthodes destructives?
- Nécessité de s'adapter en fonction de la mission et des objets récupérés.
- Une méthode d'analyse peut ne pas être destructive, mais la préparation de l'échantillon oui (microscopie optique, MET, MEB...). Plus une analyse est poussée, plus il faut modifier l'échantillon pour l'utiliser. Besoin de trouver des compromis. Il peut être illusoire d'avoir une préparation d'échantillon qui est adéquate pour toutes les analyses envisagées, d'où le besoin de bien réfléchir au sous-échantillonnage. Attention à la taille critique d'échantillon pour ne pas avoir de biais d'échantillonnage.
- Analyses non destructives, globales ou fines, à chaque étape du traitement de l'échantillon (hors préparation éventuelle) :
Approche globale: DRX, FT-IR, Raman (si cartographie: dépend de la source et puissance du laser, utilisation de fibres optiques ce qui évite la manipulation de l'échantillon), MEB, RPE, Fluorescence X; Approche fine: MET, AFM-IR

- Analyses destructives
 - a. Récupération des fractions volatiles pour analyse par GC-FT-Orbitrap (soit par thermodésorption sur pyrolyseur ou dans une enceinte spéciale avec récupération des volatils puis injection).
 - b. LIBS et ou LA-ICP-MS pour établir une analyse élémentaire de l'échantillon.
 - c. FT-ICR des fractions solubles avec ionisation ESI et APCI des différentes fractions solubles pour obtenir une première image du contenu organique de la fraction soluble de l'échantillon.
 - d. Couplage de la SFE avec la chromatographie en mode supercritique elle-même couplée ou non avec des méthodes de chromatographie liquide mono ou bidimensionnelle avec détection par spectrométrie de masse à haute résolution. Protocole de séparation établi à partir des analyses FT-ICR.
 - e. LDI et L2μ couplé FT-ICR pour l'analyse du bulk avant et après extractions.
 - f. Analyse par pyrolyse GC-FT-orbitrap /FTIR/XANES des fractions insolubles.

5. Questionnement sur la quantité d'échantillons nécessaire

- a. Est-il préférable de faire des demandes individuelles séparément ou une demande collective a-t-elle plus de poids ?
- b. Demandes collectives d'analyses non destructives-destructives autour d'une question scientifique commune?
- c. A quelle échelle peut se faire une demande collective?
- d. Privilégier des demandes individuelles qui pourraient permettre de récupérer au total une plus grande quantité d'échantillons par rapport à des demandes groupées.
- e. Bien justifier la quantité d'échantillon demandée.

6. Ouverture

- a. Faire une cartographie des techniques d'analyse disponibles dans les différents laboratoires intéressés afin de pouvoir partager ces techniques, et d'essayer d'optimiser les protocoles d'extraction pour des analyses non ciblées et/ou ciblées.
- b. Effectuer un inventaire des différentes personnes travaillant sur des analyses ciblées ou non ciblées, et rassembler leurs protocoles détaillés afin de pouvoir mettre en place un protocole unique et de les optimiser pour chaque gamme de composés (AA, sucres, IOM, SOM...).
- c. Ainsi l'objectif serait de mutualiser les connaissances et les expertises dans un objectif commun d'optimisation des procédures d'extraction et des protocoles d'analyse.
- d. Les optimisations des protocoles d'extraction et d'analyse pourront être faites à partir d'analogues avant de passer sur des échantillons extraterrestres.

7. Préparation de la stratégie analytique

Planning pour 2024: Objectif définir un prévisionnel pour lancer les différentes expérimentations en 2025-2026 de manière à définir une stratégie pour un rendu en 2027. Ce prévisionnel doit s'établir en interaction entre les groupes "Stratégie Analytique" et "Analogues".

- Tester les mêmes techniques dans des laboratoires différents pour estimer les variabilités opérationnelles.
- Quels analogues pour valider la chaîne de mesure analytique définie?
- Définir les points de certification (conformité), d'accréditation (compétence) et de labellisation (reconnaissance de marque, ex. CE, NF, etc.).
- Définir le maillage de techniques et d'expertises disponibles au niveau national et définir les interactions possibles.
- Proposer un consortium de plateformes et d'instruments certifiés, accrédités et labellisés, garantissant des protocoles de transfert d'un labo à l'autre et de manipulation en « conditions stériles » et ainsi constituer une sorte d'institut d'analyse d'échantillons extraterrestres lui-même labellisé.
- Demandes d'échantillons et analyses individuelles mais rattachées à des questions scientifiques communes et mutualisation des données pour optimiser la qualité des réponses aux questions scientifiques posées.