



HAL
open science

Empreinte moléculaire des processus post-accrétionnels dans la matière organique des chondrites carbonées

François-Régis Orthous-Daunay

► **To cite this version:**

François-Régis Orthous-Daunay. Empreinte moléculaire des processus post-accrétionnels dans la matière organique des chondrites carbonées. Sciences de la Terre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENU017 . tel-00601315

HAL Id: tel-00601315

<https://theses.hal.science/tel-00601315>

Submitted on 17 Jun 2011

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Sciences de la Terre et Univers, Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

François-Régis Orthous-Daunay

Thèse dirigée par **Eric Quirico**

préparée au sein de **L'Institut de Planétologie et
d'Astrophysique de Grenoble**
dans **l'École Doctorale Terre, Univers et Environnement**

Empreinte moléculaire des processus post-accrétionnels dans la matière organique des chondrites carbonées.

Thèse soutenue publiquement le **19 avril 2011**,
devant le jury composé de :

Mme. Cécile ENGRAND

Chargé de recherche CNRS, Centre de Spectrométrie Nucléaire et de
spectrométrie de Masse – Paris XI, Rapporteur

M. Emmanuel DARTOIS

Chargé de recherche CNRS, Institut d'Astrophysique Spatiale – Paris XI,
Rapporteur

Mme. Catherine CHAUVEL

Directrice de recherche CNRS, Institut des Sciences de la Terre –
Université Joseph Fourier, Examinatrice

M. Matthieu GOUNELLE

Professeur au Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris,
Examineur

M. Eric QUIRICO

Professeur à l'Université Joseph Fourier, Directeur de Thèse



TABLE DES MATIERES

Introduction.....	3
1. La matière organique des chondrites de type 1 et 2.	7
1.1. Histoire géologique des chondrites carbonées.	7
1.1.1. Formation des chondrites dans la nébuleuse.	8
1.1.1.1. Classes chimiques.	8
2.1.1.1. Hétérogénéité isotopique de l'oxygène.	10
1.1.2. Processus post-accrétionnels.	11
1.1.2.1. Types pétrologiques.	12
1.1.2.2. Métamorphisme thermique.	12
1.1.2.3. Altération aqueuse.	13
1.2. Les phases organiques des chondrites carbonées.	16
1.2.1. Matière organique insoluble.	17
1.2.2. Matière organique soluble.	19
1.3. Empreinte moléculaire et isotopique dans la matière organique.	21
1.3.1. Formation des composés organiques.	21
1.3.2. Modification moléculaire lors des processus post-accrétionnels.	24
1.3.2.1. Evolution de la structure carbonée.	24
1.3.2.2. Effets post-accrétionnels sur les éléments O et S.	25
2. Méthodes et instruments utilisés.	29
2.1. Extraction des différentes phases organiques.	29
2.1.1. Protocole de déminéralisation préexistant.	30
2.1.2. Modification de la mise œuvre : réactions en flux continu.	31
2.1.3. Protocole amélioré.	33
2.2. Spectroscopie Xanes au seuil K du soufre sur ID21.	35
2.2.1. Principe physique.	35
2.2.2. Géométrie de mesure.	37
2.3. Spectroscopie Infrarouge moyen sur Hyperion3000.	39
2.3.1. Principe physique.	39
2.3.2. Géométrie de mesure.	42
2.3.3. Préparation des échantillons.	44
2.4. Spectrométrie de masse à très haute résolution Orbitrap.	46
2.4.1. Principe physique.	46
2.4.2. Protocole de mesure.	48
3. Spéciation du soufre dans l'IOM par spectroscopie Xanes.	49
3.1. Choix d'échantillons, méthode de mesure et corrections des données.	49
3.1.1. Choix des échantillons.	49
3.1.2. Méthode de mesure et correction des données brutes.	50
3.1.3. Identification, calibration et extraction des contributions spectrales.	52
3.2. Résultat de mesures, état redox du soufre dans les IOM.	59
3.2.1. Spéciation du soufre dans l'IOM.	59
3.2.2. Répartition des espèces sulfurées dans les différents groupes de chondrites.	61
3.3. Effet des processus post-accrétion et hétérogénéité du précurseur organique.	65
3.3.1. Effets des processus post-accrétionnels, cas des CI et de Cold Bokkeveld. ...	66
3.3.2. Hétérogénéité du précurseur organique.	68
3.3.3. Le cas Tagish Lake.	70
4. Analyse C-structurale et O-fonctionnelle de l'IOM par spectroscopie FT-IR.	71
4.1. Echantillons, mesure et réduction des spectres.	71
4.1.1. Choix des échantillons.	71
4.1.2. Paramètres de mesure et données brutes.	72
4.1.3. Traitement des données et extraction des paramètres spectraux.	76
4.2. Résultats des mesures, paramètres spectraux.	87
4.2.1. Région entre 3100 et 2700 cm ⁻¹ , groupements saturés.	87
4.2.2. Région entre 2000 et 800 cm ⁻¹ , groupements insaturés.	91
4.2.3. Apport des données combinées des deux régions spectrales.	94
4.3. Effets des processus post-accrétionnels et des hétérogénéités de précurseur.	97

4.3.1. Processus post-accrétionnels.	98
4.3.1.1. <i>Métamorphisme thermique indétectable dans les CI et CM.</i>	98
4.3.1.2. <i>Innocuité de l'altération aqueuse sur la structure carbonée.</i>	100
4.3.2. Comparaison avec les matières organiques cométaires.	102
4.3.3. Comparaison avec les structures observées dans le milieu interstellaire et dans les matériaux modèles synthétiques.	104
4.3.3.1. <i>Les CI et Murchison ont des chaînes aliphatiques comparables à celles détectées dans l'ISM.</i>	105
4.3.3.2. <i>Les matériaux analogues de l'ISM diffèrent des IOM chondritiques par leur structure aromatique.</i>	106
5. Variabilité moléculaire de la phase soluble par FT-MS.	109
5.1. Méthodes développées pour l'analyse des spectres de masse à très haute résolution.	109
5.1.1. Choix des échantillons et réduction de la taille des données.	109
5.1.2. Représentation de l'ensemble des masses exactes.....	113
5.1.3. Procédure d'attribution des formules brutes.	121
5.2. Résultat : attribution des formules brutes.	126
5.2.1. Identification des composés inorganiques dans Orgueil.	126
5.2.2. Identification des composés organiques dans Renazzo.....	130
5.3. Discussion : caractérisation moléculaire.	134
5.3.1. Provenance des sulfates de magnésium.	134
5.3.2. Composition élémentaire différente de celle de l'IOM.	135
5.3.3. Présences et absences remarquées, problème de contamination.	137
Conclusion	139
Perspectives	140
Bibliographie	143
Index des figures	157
Publications	161

Introduction

La formation et l'évolution du système solaire sont des événements très complexes dont la description à différentes échelles met à contribution les travaux d'observations astronomiques, de modélisations numériques, d'études expérimentales et d'étude de cosmomatériaux issus de corps parents peu évolués. Les météorites sont des échantillons de choix pour l'étude des matériaux constitutifs des petits corps du système solaire. Parmi ces météorites, les chondrites mettent à disposition de l'analyse en laboratoire les plus anciennes roches connues qui ont accréé les matériaux formés durant les premiers événements géologiques du système solaire. Les deux processus majeurs accessibles par l'étude des chondrites sont l'accrétion de leurs corps parents (chronologie et formation des matériaux dans le contexte local du disque protoplanétaire) et les épisodes post-accrétionnels qui ont suivi durant une période de un à dix millions d'années (métamorphisme thermique, circulation hydrothermale, etc.).

La présence de matière organique au sein des chondrites carbonées a été attestée il y a plus d'un siècle. Il faudra attendre des travaux datant des années 70 pour que leur caractère extraterrestre soit confirmé. Cette matière organique est présente sous des formes diverses : de petites molécules comme des acides carboxyliques et des acides aminés, à des composés macromoléculaires à structure polyaromatique présentant des similarités avec les kérogènes terrestres. L'origine de la matière organique demeure un sujet très débattu. A l'heure actuelle, ni le lieu ni les mécanismes de formation ne sont clairement élucidés. L'attrait scientifique est de taille, puisque ce matériau est au carrefour des problématiques majeures de l'astrophysique actuelle : origine de la vie sur Terre, cycles de la poussière carbonée dans la galaxie, physico-chimie et dynamique des disques proto-planétaires.

Le travail de thèse, débuté en octobre 2007, et présenté dans ce manuscrit porte sur l'étude de la variabilité de la composition et de la structure de la matière organique dans les chondrites carbonées de types 1 et 2, et de l'effet potentiel de processus post-accrétionnels. La méthode d'investigation consiste en la caractérisation des structures carbonées et l'analyse fonctionnelle de matière organique extraites de séries de chondrites carbonées primitives ayant vécu des histoires post-accrétionnelles diverses. Des méthodes micro-spectroscopiques ont été privilégiées afin de travailler avec des masses d'échantillon les plus faibles possibles. A cet effet, un protocole d'extraction de matière organique insoluble adapté à des microquantités a été développé. La micro-spectroscopie infrarouge a permis la description fine de la structure des chaînes carbonées ainsi que des fonctions chimiques oxygénées de la matière organique insoluble. La sensibilité de la spectroscopie d'absorption Xanes a été mise à profit pour évaluer la spéciation du soufre dans la macromolécule organique, qui est un traceur fin des

processus thermiques oxydatifs. Enfin, la diversité hétéroatomique de la fraction soluble a été révélée par spectrométrie de masse à haute résolution.

Cinq chapitres composent ce manuscrit.

Le chapitre un décrit la classification des chondrites carbonées. Il détaille les caractéristiques chimiques, isotopiques et pétrologiques qui en font des échantillons primitifs. Il aborde la variabilité des histoires post-accrétionnelles, et en particulier hydrothermales, qui distingue les échantillons sélectionnés pour notre étude. Après une description générale de la matière organique chondritique, les modifications moléculaires induites par les processus secondaires sur les corps parents décrits dans la littérature sont résumées et discutées.

Le chapitre deux décrit les outils et les procédures analytiques employés pendant cette thèse. Il détaille notamment le développement technique d'un appareil de déminéralisation de micro-échantillons de chondrites carbonées. En effet, l'accession à la matière organique insoluble requiert la dissolution des minéraux. La préciosité des échantillons a réclamé l'adaptation des protocoles existant pour pouvoir travailler avec des quantités de matière les plus faibles possible. Dans un deuxième temps, les trois techniques analytiques (Infrarouge, Xanes, Orbitrap) sont décrites à la suite les unes des autres.

Le chapitre trois expose les résultats des mesures Xanes au seuil du soufre qui aboutissent à une classification basée sur la répartition des différentes fonctions soufrées. Ce chapitre montre la séparation systématique entre les chondrites C1 et C2 et leur homogénéité intra-classe. La spéciation du soufre de Cold Bokkeveld révèle des caractères intermédiaires qui en font une chondrite C2 atypique.

Le quatrième chapitre décrit l'étude par spectroscopie infrarouge, dans le but d'analyser les fonctions oxygénées et la structure carbonée. La délimitation des groupes qui en découle fait apparaître une hétérogénéité du précurseur organique plutôt qu'un effet de modification hydrothermale sur la matière organique. L'effet du métamorphisme thermique de haute température et de courte durée, tel celui des CM métamorphisées, est décrit comme une modification organochimique de très grande ampleur.

Le dernier chapitre traite de la diversité hétéroatomique de la fraction soluble analysée par spectrométrie de masse à très haute résolution Orbitrap. Une large partie de ce chapitre concerne le développement des outils adaptés à la mesure de mélanges très complexes. Ces outils ont permis de caractériser plusieurs centaines de molécules organiques. Lors de l'analyse, nous avons révélé la présence de composés inorganiques dans la plupart des solutions d'échantillons. Pour cette raison, seule la chondrite Renazzo a pu être décrite de façon satisfaisante.

L'étendue des contraintes apportées par nos mesures sont récapitulées dans l'ultime section de ce manuscrit. Elles y rejoignent les pistes qu'il nous semble pertinent de suivre dans le but d'apporter de nouveaux éléments concernant la formation et l'histoire jeune de la matière organique chondritique.

CHAPITRE UN

1. La matière organique des chondrites de type 1 et 2.

Les chondrites carbonées sont des météorites issues de corps parents non différenciés. Elles sont considérées comme des échantillons de corps célestes ayant très peu évolué (Eugster, 2006; Licandro et al., 2011; Rivkin and Emery, 2010). Leur étude a pour but d'établir les modalités de formation des corps, de les dater et d'expliquer la provenance de leurs matériaux constitutifs. Ces informations sont autant de contraintes apportées aux modèles théoriques de formation du système solaire (Jones, 2000; Kerridge, 1999; Kerridge, 1985; Kerridge, 1993; Shu et al., 2001; Shu et al., 1996). Une très grande partie de leur histoire géologique a été décrite d'après l'étude des phases minérales, traceurs privilégiés des événements de haute température et pression. Les phases organiques apportent des informations complémentaires et enregistrent bien souvent les marques de phénomènes qui n'affectent pas les autres phases solides, notamment sur la région la plus externe du disque protoplanétaire.

Ce chapitre rappelle premièrement le contexte de formation des chondrites carbonées et leur classification en tant qu'échantillons géologiques. Nous verrons ainsi en quoi leur étude est reliée aux premiers millions d'années du système solaire. Dans un deuxième temps, nous ferons le bilan des connaissances concernant la matière organique présente dans ces météorites. Nous détaillerons les aspects structuraux et chimiques révélés par les analyses en laboratoire. Enfin, nous établirons les hypothèses actuelles quant aux effets des différentes étapes de formation des chondrites sur la matière organique qu'elles contiennent. Nous mettrons alors en valeur les apports potentiels des analyses conduites au long de cette thèse.

1.1. Histoire géologique des chondrites carbonées.

Les chondrites sont des roches sédimentaires formées par l'accrétion de phases minérales et organiques hors équilibre thermodynamique (Urey and Craig, 1953; Wasson and Kallemeyn, 1988). Elles sont nommées du fait de la présence de chondres, sphérules silicatées submillimétriques formées dans la nébuleuse solaire il y a 4.567 milliards d'années (Patterson, 1956; Patterson, 1955; Wasserburg, 1987). Leur histoire se décompose en trois temps : leur formation par accrétion dans le disque protosolaire d'abord, suivie des événements ayant eu lieu sur leur corps parent (dits processus post-accrétionnels), puis leur fragmentation et leur chute sur la Terre (Brearley and Jones, 1998). Cette

section décrit comment l'étude de l'assemblage minéralogique chondritique renseigne sur les événements ayant eu lieu dans les premiers millions d'années du système solaire.

1.1.1. Formation des chondrites dans la nébuleuse.

1.1.1.1. Classes chimiques.

L'ensemble des chondrites est un groupe de roche sédimentaire hétérogène. Elles sont groupées selon des critères de composition chimique, minéralogique et isotopique. Les compositions élémentaires globales en éléments majeurs tels que Si, Ca, Mg et Fe (Sears, 1988) ont permis de discriminer trois grandes catégories :

- Les chondrites à enstatite : riches en métal et en sulfures, pauvres en inclusions réfractaires et matrice. Divisées en deux sous-groupes EH et EL selon leur abondance en métal et sulfures.
- Les chondrites ordinaires : riches en chondres avec quelques inclusions réfractaires et 10-15%(vol) de matrice. Classée LL, L ou H selon une abondance en fer métal croissante.
- Les chondrites carbonées : riches en matrice et souvent en carbone. Le travail présenté ici est centré autour de cette catégorie.

Le Tableau 1.1.1-1 récapitule les abondances relatives des éléments lithophiles ainsi que les abondances volumiques des composantes des chondrites pour différentes classes chimiques :

Tableau 1.1.1-1 : Abondance volumique des différentes composantes des chondrites (Brearley and Jones, 1998) et abondance en éléments lithophiles par rapport au magnésium (Scott, 2007) en fonction de la classe.

	Classe	Lith./Mg Rel. CI	Chondres %vol	Matrice %vol	Inclusions réfractaires %vol	Métal %vol	Carbone %masse
Carbonées	CI	1	<<1	>>99	<<1	0	5
	CM	1.15	20	70	5	0.1	2.5
	CR	1.03	50-60	30-50	0.5	5-8	
	CO	1.13	48	34	13	1-5	<1
	CV	1.35	45	40	10	0-5	<1
	CK	1.21	15	75	4	<0.01	
	CH	1	70	5	0.1	20	
Ordinaires	H	0.93	60-80	10-15	0.1-1	10	
	L	0.94	60-80	10-15	0.1-1	5	
	LL	0.9	60-80	10-15	0.1-1	2	
Enstatite	EH	0.87	60-80	<2-15	0.1-1	8	
	EL	0.83	60-80	<210-15	0.1-1	15	

Parmi ces classes, celle des chondrites carbonées regroupe les météorites les plus primitives, au sens où elle se rapproche de la composition globale du système solaire (Anders and Grevesse, 1989; Palme and Jones, 2005). La variabilité des paramètres minéralogiques et pétrologiques au sein des chondrites carbonées est telle qu'elle conduit à la définition d'une classification plus fine, basée sur la pétrographie d'un archétype pour chacun des groupes. Au premier ordre, la pétrologie peut être décrite comme l'abondance relative de chacune des quatre composantes majeures : les inclusions réfractaires, les chondres, les minéraux opaques et la matrice. Nous détaillons ici la composition minéralogique des trois classes de chondrites les plus riches en carbone.

Les chondrites CI (archétype : Ivuna), sont les chondrites dont la composition élémentaire est la plus proche de celle du soleil (Lodders, 2003). Elles sont très largement constituées d'une matrice fine composée de minéraux très hydratés (Brearley, 2006) résultant d'épisodes d'altération aqueuse intense (Bullock et al., 2005; Endress and Bischoff, 1996; Fredriksson and Kerridge, 1988). Ce sont les plus riches en carbone (5% en masse) et elles sont exemptes de chondres (Zanda, 2004).

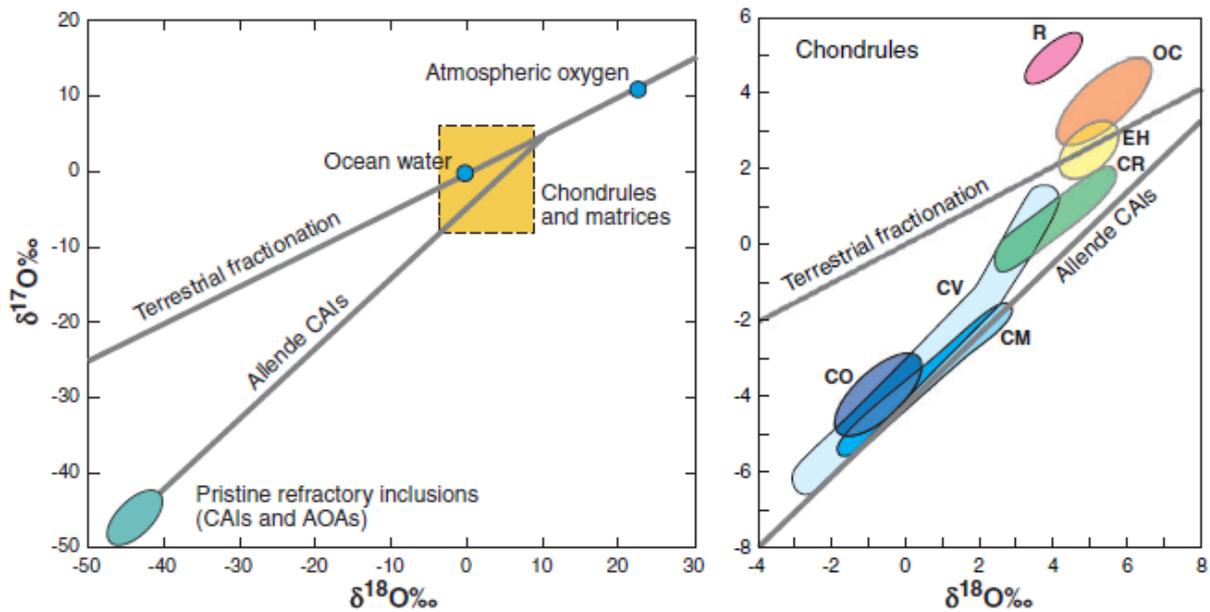
Les chondrites CM (archétype : Mighei) se distinguent par une matrice très abondante, la présence de chondres de petite taille et d'inclusions réfractaires. Les inclusions réfractaires (ou *CAI* pour *Calcium Aluminium-rich Inclusions*) sont composées de minéraux formés à haute température (~1800K) et relativement pauvres en silicium (Ivanova et al., 2002; Yoneda and Grossman, 1995). On trouve des phases telles que le corindon, l'hibonite, la perovskite, la mélilite ou encore le spinel. Leurs compositions élémentaires et isotopiques indiquent qu'elles sont le résultat de processus de fusion et condensation rapides dans la nébuleuse, à partir d'un gaz de composition solaire (Anders and Grevesse, 1989; Grevesse and Anders, 1989; Stolper and Paque, 1986). Leur datation donne l'âge le plus ancien mesuré dans le système solaire : 4.5672 ± 0.0006 milliards d'années (Amelin et al., 2002; Galy et al., 2004; Young et al., 2005). Les chondres quant à eux, sont des inclusions sphériques de silicates ferromagnésiens tels que l'olivine et le pyroxène, pouvant inclure des verres feldspathiques ou du plagioclase et du métal (Zanda, 2004). Ces inclusions sont formées à des températures plus basses que pour les inclusions réfractaires (-1500K) entre 1 et 4 millions d'années après les premières inclusions réfractaires (Amelin and Rotenberg, 2004; Birck, 1999; Galy et al., 2000; Gounelle and Russell, 2005; Mostefaoui et al., 2002; Russell et al., 1996; Villeneuve et al., 2009; Wadhwa, 2006). Les conditions redox dans lesquelles ils se sont formés sont moins oxydantes que celles relatives aux *CAI* (MacPherson, 1988; Scott and Krot, 2005). Le mécanisme précis de leur formation est encore inconnu et fait sans doute intervenir une fusion et un refroidissement extrêmement brefs (Tissandier et al., 2002).

Les chondrites CR (archétype : Renazzo) se distinguent des deux classes précédentes par la présence de métal et une proportion volumique de chondres plus importante (~50%). Leur matrice

contient des minéraux hydratés, mais la présence de verre et la nature et le degré d'hydratation ne sont pas encore bien évalués (Weisberg et al., 1993).

2.1.1.1. Hétérogénéité isotopique de l'oxygène.

Les compositions isotopiques en oxygène des chondrites carbonées fournissent un critère de discrimination entre les classes chimiques comme le montre la Figure 1.1.1-1. Le regroupement des valeurs en fonction des classes chimiques met en valeur l'existence de différents réservoirs dont est issue chaque chondrite.



Les chondrites ordinaires (OC) et certaines chondrites à enstatite (EH) sont au-dessus de la ligne de fractionnement terrestre. Les chondrites CI (absentes sur ce diagramme) sont situées sur la ligne de fractionnement terrestre avec un $\delta^{18}O$ compris entre +16‰ et +24‰. Les chondrites CM montrent une large variabilité de leur composition le long d'une droite de pente proche de 1, sous la ligne de fractionnement terrestre. Les chondrites CR sont moins dispersées et s'alignent sur une pente intermédiaire entre ~1 et 0.52. Cela implique que les chondrites CI, CM et CR se sont formées à partir de réservoirs distincts isotopiquement hétérogènes, tout au moins pour ce qui concerne les phases minérales. La droite de pente ~1 est interprétée comme le résultat d'un ensemencement tardif de la nébuleuse par une source nucléosynthétique en ^{16}O (Clayton, 2005) ou par l'effet d'un auto écranage

qui contrôlerait cinétiquement la composition isotopique de l'oxygène dans certaines zones de la nébuleuse (Thiemens, 2006; Yurimoto and Kuramoto, 2004).

L'accrétion de matériel très hétérogène est interprétée comme le résultat de phénomènes de mélanges radiaux (Ciesla, 2009; Hughes and Philip, 2010; Lynden-Bell, 1974) entre des zones du disque aux conditions physico-chimiques très variables (Morfill and Volk, 1984; Pollack et al., 1994; Simonelli et al., 1997). La Figure 1.1.1-2 montre une vision schématique de l'accrétion des corps parents des chondrites.

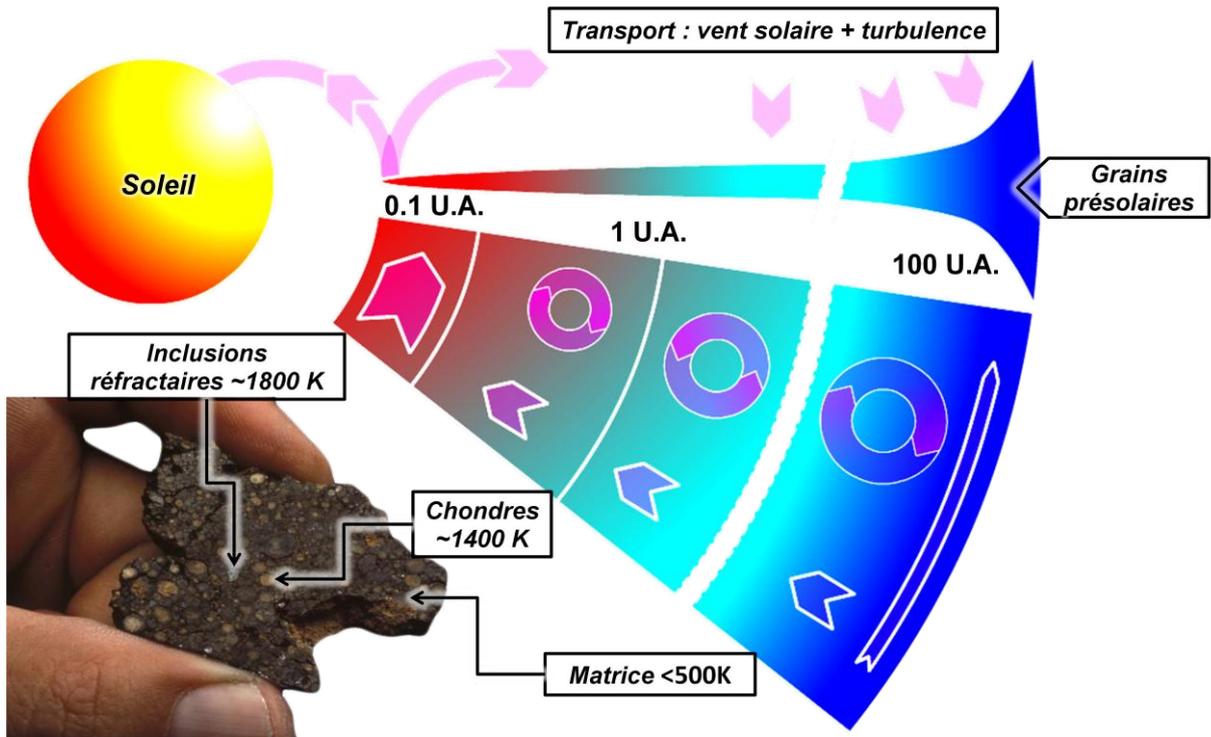


Figure 1.1.1-2 : Schéma illustrant les origines supposées des différents composants dont l'abondance relative définit la classe chimique d'une chondrite carbonée, (Scott, 2007).

La présence de grains présolaires d'origine formés dans les enveloppes d'étoiles évoluées ou des supernovae (Hoppe et al., 1994; Nittler et al., 1995; Zinner et al., 2003) dans l'ensemble des chondrites carbonées confirme leur formation dans un contexte nébulaire précoce (Chick and Cassen, 1997). La conservation de caractères pétrologiques et isotopiques au sein des chondrites dénote la formation de corps parents très différents les uns des autres à partir de réservoirs localisés.

1.1.2. Processus post-accrétionnels.

Certaines chondrites carbonées montrent des facies pétrologiques typiques d'événements ayant eu lieu après la réunion des constituants. Qu'il s'agisse d'un rééquilibrage minéralogique, de

figures de métasomatisme (remplacement d'une phase minérale par une autre, sous l'action d'un liquide) ou de veines de choc, ils semblent dus à trois processus majeurs : les chocs, l'altération aqueuse et le métamorphisme thermique. Seuls ces deux derniers retiendront notre attention du fait que nous avons privilégié l'étude d'objets peu ou pas choqués.

1.1.2.1. Types pétrologiques.

Une échelle pétrographique permettant de classer l'intensité des processus post-accrétionnels dans les chondrites a été proposée pour la première fois par (Van Schmus and Wood, 1967) et modifiée par (Sears, 1988). Elle comporte 6 échelons répartis sur deux segments évaluant le degré d'altération aqueuse de 3 à 1 et le métamorphisme thermique de 3.0 à 6. Les chondrites carbonées les plus primitives chimiquement sont toutes fortement marquées par l'altération aqueuse et en conséquence classées en type 1 et 2. Ce sont elles qui ont les plus fortes teneurs en matière organique et focaliseront notre attention. Certaines des chondrites carbonées de type 2 ont également subi des processus de métamorphisme thermique d'origine non radiogénique, se caractérisant par un échauffement bref à haute température.

1.1.2.2. Métamorphisme thermique.

Le processus de chauffage à l'origine du métamorphisme thermique sur les corps parents des chondrites peut être multiple, impliquant des chocs et portant sur des régions très locales de l'assemblage minéralogique (Rubin, 1995) ou la désintégration radioactive de l'aluminium ^{26}Al (McSween, 1988; Scott and Krot, 2005). Des processus mal identifiés peuvent être responsables d'un métamorphisme de courte durée et haute température dans les CM métamorphisées. Des incertitudes persistent sur la structure, concentrique ou chaotique, du corps parent dans lequel a eu lieu le métamorphisme radiogénique (Howard et al., 2010; Scott and Rajan, 1981). L'effet global du métamorphisme est une rééquilibration thermodynamique des assemblages minéraux qui va donc vers une homogénéisation des compositions des olivines et pyroxènes, une augmentation de la taille des cristaux dans la matrice, etc. Les chondrites carbonées ayant subi un métamorphisme thermique notable sont majoritairement des classes CV et CO. Une classification fine entre les types 3.0 et 3.9 a d'abord été établie par des mesures de thermoluminescence induite quantifiant la recristallisation des verres de composition feldspathiques (Guimon et al., 1995). Cette échelle a ensuite été revisitée par (Bonal et al., 2007; Bonal et al., 2006) grâce à un cosmothermomètre organique très sensible à la gamme de température de métamorphisme de ces corps parents (Quirico et al., 2003). Ce thermomètre précis basé sur la spectroscopie Raman établit des pics de températures allant jusqu'à 330°C. Ce géothermomètre montre la sensibilité chimique et structurale de la matière organique aux processus post-accrétionnels.

1.1.2.3. Altération aqueuse.

La classification des chondrites ayant subi des épisodes d'altération aqueuse est basée sur des critères concernant essentiellement la matrice. Le Tableau 1.1.2-1 résume les critères établis par (Van Schmus and Wood, 1967).

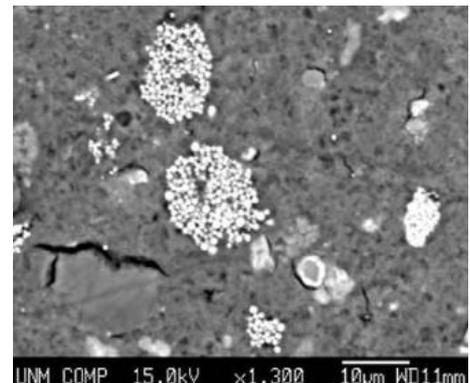
Tableau 1.1.2-1 : Récapitulatif des critères de classification entre les types 1 et 2.

Critère	Type 1	Type 2
Homogénéité de la composition des olivines et pyroxènes.		Variabilité supérieure à 5%
Etat structural des pyroxènes pauvres en Ca		Monoclinique
Avancée de la croissance des feldspaths secondaires		Nulle
Verre dans les chondres		Isotrope et limpide
Métaux (% masse du Ni)		Teanite rare (Ni<200mg/g)
Sulfures (% masse du Ni)		>5mg/g
Texture des chondres		Très bien définis
Texture matricielle	Opaque, grains fins	Opaque pour la plupart
% masse de C	3-5	1.5-2.8
% masse d'eau	18-22	3-11

L'abondance des phases volatiles telles que la matière organique ou l'eau est le point clé de discrimination entre le type 2 et le type 1. Les classes de chondrites majoritairement classées 1 et 2 en raison de leur fort degré d'altération sont les chondrites CI, CM et CR.

Les chondrites de type 1 comprennent l'intégralité des chondrites CI (9 chondrites), une part mineure des chondrites CM (29 CM1 antarctiques pour 425 CM) et une seule CR (antarctique elle aussi pour 126 CR). La part importante des CI dans ce type est remarquable parce que ce sont à la fois les chondrites les plus proches d'une composition solaire et celles qui portent la minéralogie la plus hydratée. Leur matrice est constituée de serpentines et de saponites (phylosilicates) sous forme de grains fins et incluant divers oxydes comme la magnétite (Figure 1.1.2-1), des sulfates et des carbonates (Tomeoka and Buseck, 1988).

Figure 1.1.2-1 : Image de microscopie électronique en transmission montrant la texture des magnétites framboïdales de la matrice de la chondrite CI Ivuna (d'après Brearley (2006))



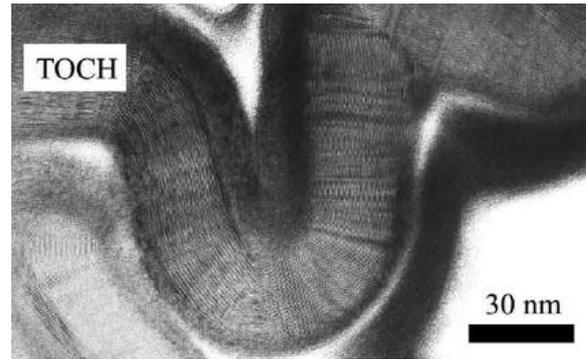
L'observation de veines de sulfates très hydratés (epsomite : $MgSO_4(H_2O)_7$) a été interprétée comme une marque de l'altération d'un sulfate anhydre sur le corps

parent avant d'être mise sur le compte d'une altération terrestre (Gounelle and Zolensky, 2001). Des études élémentaires à la microsonde électronique focalisées sur les carbonates (dolomite, breunnerite, calcite) et des sulfates de plusieurs CI ont montré que leur composition et morphologie étaient similaires à celles des minéraux diagénétiques terrestres (Fredriksson and Kerridge, 1988). Il en a été déduit qu'ils ont cristallisé dans un système hydrothermal clos à partir d'un précurseur non identifié.

L'étude comparative des minéraux de différentes chondrites CII a conduit à établir un gradient d'altération aqueuse à l'intérieur du groupe. En effet, Bullock et al. (2005) montre une corrosion progressive des sulfures d'une météorite à l'autre. L'altération aqueuse semble avoir causé la conversion d'un précurseur commun (troilite : FeS) en un assemblage de sulfures néoformés de type pyrrhotite ((Fe,Ni)_{1-x}S) et pentlandite ((Fe,Ni)₉S₈) et de magnétite (Fe₃O₄). Cet assemblage semble à son tour graduellement détruit par l'action d'un fluide aqueux ne laissant que des reliquats de pyrrhotite et des sels, dont des sulfates. Cette variabilité établit que la chondrite CII Orgueil est la plus altérée de toutes et que Ivuna a subi un épisode hydrothermal plus intense que Alais et Tonk. La gradation d'altération est corroborée par une étude des carbonates dans les CI par Endress and Bischoff (1996) qui établit que Alais et Tonk sont moins altérées que Ivuna qui est elle-même moins altérée que Orgueil. La diversité de composition des cations dans les carbonates a mis en évidence une bréchification importante dans les CI et la possibilité de plusieurs épisodes d'altération. Endress and Bischoff (1996) décrivent quatre lithologies présentes en différentes proportions selon la chondrite analysée. Une étude par Morlok et al. (2006) identifie 8 lithologies en prenant en compte tous les minéraux dans les chondrites CI. Ces auteurs concluent également à une altération aqueuse en système clos avec une variabilité inter-chondrite due à une bréchification pré-hydrothermale.

Les chondrites de type 2 sont majoritairement des chondrites CM (393) et CR (116). Les CM2 se distinguent des CII par une matrice nettement moins oxydée, l'absence de sulfates et de magnétite. Le carbonate majeur dans toutes les CM2 est la calcite. Les sulfures sont présents sous forme de grains de pentlandite et pyrrhotite de taille très réduite par rapport aux CII, inclus dans une matrice phylosilicatée. La phase qui caractérise les CM2 est un assemblage de serpentine ferrique (cronstedtite) et de tochilinite (sulfure hydraté (Fe_{0,9}S)₆((Fe,Mg)(OH)₂)₅ Figure 1.1.2-2) (Tomeoka and Buseck, 1985). L'absence de minéraux argileux (smectite) atteste d'un degré d'avancement de l'altération de l'assemblage inférieur aux CI.

Figure 1.1.2-2 : Image de microscopie électronique en transmission illustrant la présence de tochilinite dans la matrice de la chondrite CM2 Murray, d'après (Tomeoka and Buseck, 1985).



Les CM2 sont également toutes marquées par une très forte bréchification et une large gamme d'intensité d'altération aqueuse (Metzler et al., 1992). Une étude récente basée sur des analyses élémentaires à la microsonde électronique a établi une classification des CM selon un sous-type allant de 2.6 à 2.0 suivant une altération aqueuse croissante (Rubin et al., 2007). Ce travail examine les compositions des phases ubiquistes (tochilinite, carbonate et serpentines) ainsi que leur morphologie pour conclure à une description uniforme de l'ensemble des CM2. Elles seraient le résultat de l'altération aqueuse plus ou moins avancée de matériaux originaires d'un seul corps parent hypothétiquement classé CM3.0. L'hypothèse d'une bréchification initiale suivie d'une altération progressive sur le corps parent est corroborée par une étude de la composition minéralogique par diffraction des rayons X (Howard et al., 2009). Cette étude aboutit également à une description uniforme de l'ensemble des CM2, à l'exception notable de la chondrite Cold Bokkeveld qui présente une teneur importante en serpentines magnésiennes.

Les chondrites CR2 quant à elles présentent des phases peu altérées par l'eau, telles que la mésostase des chondres et le métal, témoignant d'une faible influence des processus hydrothermaux. On trouve cependant des minéraux communs avec les chondrites de type 1 : des magnétites framboïdales, des sulfures, des carbonates ainsi que des phyllosilicates liés aux saponites (Weisberg et al., 1993). Le nombre de chutes observées de CR (3) contribue à la difficulté d'établir une éventuelle variabilité du type intra-classe.

De nombreuses études cherchent à établir la composition du fluide à l'origine de l'altération ainsi que la durée de son action. Les carbonates des chondrites carbonées ont permis la datation par le radiochronomètre $^{53}\text{Mn}/^{53}\text{Cr}$, donnant des durées d'altération de plusieurs millions d'années (Macdougall et al., 1984). Ces durées d'altération différentes d'une classe à l'autre. Les chondrites CI semblent avoir subi une altération plus longue (10 millions d'années) que les CM (quelques millions d'années) (de Leuw et al., 2009). Cette séparation CI/CM fait écho aux différentes conditions de température et pH du fluide altérant sur le corps parent. Les chondrites CI semblent avoir subi des températures de l'ordre de 100-150°C lors de leur altération (Bullock et al., 2005; Zolensky et al., 1989) alors que les chondrites CM semblent avoir été altérées par un fluide à plus basse température (~20-35°C) (Guo and Eiler, 2007).

Enfin, l'effet de l'altération aqueuse sur différents planétésimaux, fragmentés puis réincorporés sous forme de brèche dans le corps parent d'une chondrite (Bischoff, 1998) ou l'éventualité d'une altération pré-accrétionnelle, sur les premières poussières nébulaires (Ciesla et al., 2003), ne peuvent pas être exclues.

1.2. Les phases organiques des chondrites carbonées.

La matière organique représente jusqu'à 3.2% en masse des chondrites carbonées (Kerridge, 1985). Cette phase organique se divise en deux catégories qui se distinguent par leur accessibilité à l'analyse : la phase organique soluble, aisément extraite par les solvants polaires et apolaires, d'une part, et une phase insoluble dans la plupart des solvants, appelée *IOM* pour *Insoluble Organic Matter*. La partie soluble de la matière organique est aussi appelée matière organique libre ou *SOM* (*Soluble Organic Matter*). Elle est constituée de petites molécules plus ou moins fonctionnalisées. La fraction organique insoluble est au contraire une macromolécule de très haute masse globalement apolaire et relativement inerte chimiquement. Sephton et al. (2003) propose une catégorie supplémentaire qui sépare l'*IOM* en deux sous-groupes, l'un labile et l'autre réfractaire, en référence à

l'hydrolyse aqueuse qui fragmente une partie de la matière insoluble par des attaques chimiques à hautes températures Figure 1.1.2-1.

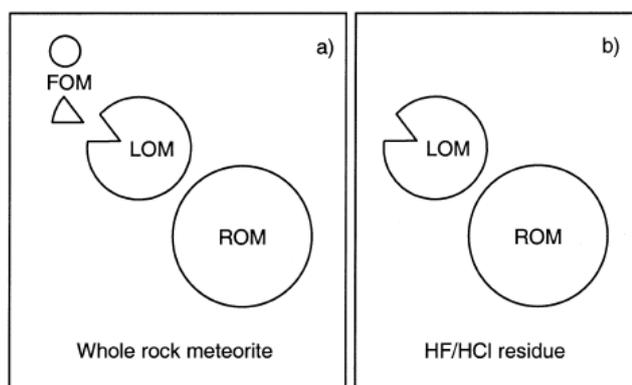


Figure 1.1.2-1 : Catégories de matières organiques selon Sephton et al. (2003) avec a) la description entière en matière libre ou soluble, labile et réfractaire et b) la description de la matière insoluble avec le distinguo entre labile et réfractaire.

Les abondances relatives des deux phases, soluble et insoluble, sont très variables d'une classe de chondrite à l'autre. Cependant, la fraction insoluble est toujours majoritaire et représente entre 70% et 99% en masse de la matière organique (Pizzarello, 2006; Robert, 2002).

La matière organique est constituée de 5 atomes différents : H, C, N, O et S liés par des liaisons covalentes. Le carbone est l'élément le plus abondant, avec l'hydrogène. Alors que l'hydrogène est monovalent, le carbone peut être di, tri, voire tétravalent. Cette variabilité intrinsèque aux types de liaisons covalentes avec le carbone confère à la matière organique un caractère

fondamentalement désordonné. Il existe cependant des règles basées sur les contraintes apportées par les valences maximales des atomes :

- La première est la majoration du nombre d'atomes d'hydrogène que peut contenir une molécule organique en fonction du nombre d'atomes de carbone qu'elle porte. Le nombre maximal d'atomes d'hydrogène que peuvent porter n_C carbones tétravalents vaut :

$$4n_C - 2 \times (n_C - 1) = 2n_C + 2$$

- La seconde règle est une généralisation du principe de calcul de saturation avec des atomes de valence quelconque. Le nombre de liaisons doubles ou triples et de cycles est déterminé par la formule brute et la valence des atomes (n_{val}) uniquement. On définit le degré d'insaturation D.U. comme la différence entre le nombre maximal et minimal de liaisons pour une formule à k atomes :

$$D.U. = \underbrace{\left(\sum_k \frac{n_{val_k}}{2} \right)}_{Nb.max.de\ liaisons} - \underbrace{\frac{(k-1)}{2}}_{Nb.min.de\ liaisons} = n_C - \frac{n_H}{2} + \frac{n_N}{2} + 1$$

1.2.1. Matière organique insoluble.

L'*IOM* est extrait par dissolution des minéraux et de la fraction soluble suivant différentes méthodes. Les mesures de composition élémentaire des résidus de déminéralisation montrent que la formule brute $C_{100}H_{70}O_{20}N_3S_3$ est représentative de la majeure partie des chondrites de type 1 et 2 (Alexander et al., 2007; Gardinier et al., 2000; Hayatsu et al., 1977; Zinner, 1988). C et H comptent alors pour 85% des atomes. Les hétéroatomes se divisent en deux catégories, les hétéroatomes mineurs tels que N ou S qui représentent tous moins de 3% des atomes et l'hétéroatome majeur, O qui compte pour plus de 10% des atomes.

Le degré d'insaturation moyen de l'*IOM* est : $D.U. = 100 - \frac{71}{2} + \frac{3}{2} + 1 = 67$. Cela signifie qu'on compte 67 insaturations (liaison π ou cycle) pour 100 atomes de carbone. La stœchiométrie de l'*IOM* indique donc qu'il est composé de macromolécules extrêmement insaturées. La limite des informations stœchiométriques est qu'on ne peut pas connaître *a priori* la combinaison des cycles et des liaisons π qui forment la structure carbonée d'un composé insaturé. Les résultats de mesure par résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{13}C ont mis en valeur directement la présence de carbone uniquement trivalent et tétravalent (Cody et al., 2002; Cronin et al., 1987; Gardinier et al., 2000), excluant la présence de triples liaisons. L'*IOM* est composé de carbone hybridé sp^2 et sp^3 formant des liaisons doubles et simples uniquement. Des mesures de spectrométrie de masse couplée à la

chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) ont montré la présence de petits domaines polyaromatiques (1 à 3 cycles) dans les fragments pyrolytiques de l'*IOM* (Kitajima et al., 2002; Sephton et al., 2000; Wang et al., 2005). Ces mesures sont corroborées par des analyses structurales menées par microscopie électronique à haute résolution (Derenne et al., 2005). Le nombre d'insaturations par atome de carbone dans un noyau benzénique est de 67%. C'est un candidat de choix comme structure principale porteuse des insaturations dans l'*IOM*. Cependant, même si le motif benzénique satisfait à la fois le rapport H/C et le nombre d'insaturation, il ne présente aucun carbone tétravalent. Ainsi, on peut émettre l'hypothèse que l'*IOM* est nécessairement constitué de noyaux aromatiques à un ou plusieurs cycles, liés à une ou plusieurs chaînes saturées.

Des techniques de destruction sélectives des noyaux aromatiques couplées à une méthode de détection par spectrométrie de masse ont permis d'estimer la longueur moyenne des chaînes, ainsi que leur saturation par interprétation des formules brutes (Hayatsu et al., 1980; Remusat et al., 2005a). Elles sont relativement courtes (entre 2 et 9 atomes de carbone) et lient entre 2 et 3 domaines aromatiques. Le fait qu'il existe des ponts saturés entre trois noyaux indique que ces ponts sont réticulés. La réticulation des chaînes aliphatiques au sein d'une macromolécule ne peut être mesurée directement que par des techniques spectroscopiques.

Les atomes d'oxygène sont essentiellement répartis dans des fonctions cétones, acide carboxylique et alcool. Leur détection dans les chaînes aliphatiques issues de la fragmentation de la macromolécule (Hayatsu et al., 1977; Hayatsu et al., 1980; Sephton et al., 1998) correspond à la présence de ponts éthers. La variété des fonctions impliquant l'oxygène en fait un estimateur de choix de l'état d'oxydation du carbone. En effet, chaque liaison qu'entretient un atome de carbone incrémente son degré d'oxydation.

L'azote quant à lui semble concentré dans des pentacycles aromatiques et dans la matière labile comme le montrent des études de thermo et chemodégradation suivies par GC-MS (Remusat et al., 2005b; Sephton et al., 2003). Il semble également lié à des très forts enrichissements isotopiques (Alexander et al., 2007; Busemann et al., 2006) et à des radicaux organiques (Binet et al., 2004; Gourier et al., 2008). Cet élément fait l'objet d'investigations poussées en raison de sa présence dans les acides aminés (Glavin and Dworkin, 2009).

La spéciation du soufre est relativement mal connue dans l'*IOM*. Des études par pyrolyse ont montré sa présence sous forme de ponts disulfures et de pentacycles aromatiques (Komiya and Shimoyama, 1996; Remusat et al., 2005b). La combinaison des informations concernant la spéciation de chaque atome et la structure générale a permis de proposer la formule structurale montrée dans la Figure 1.2.1-1.

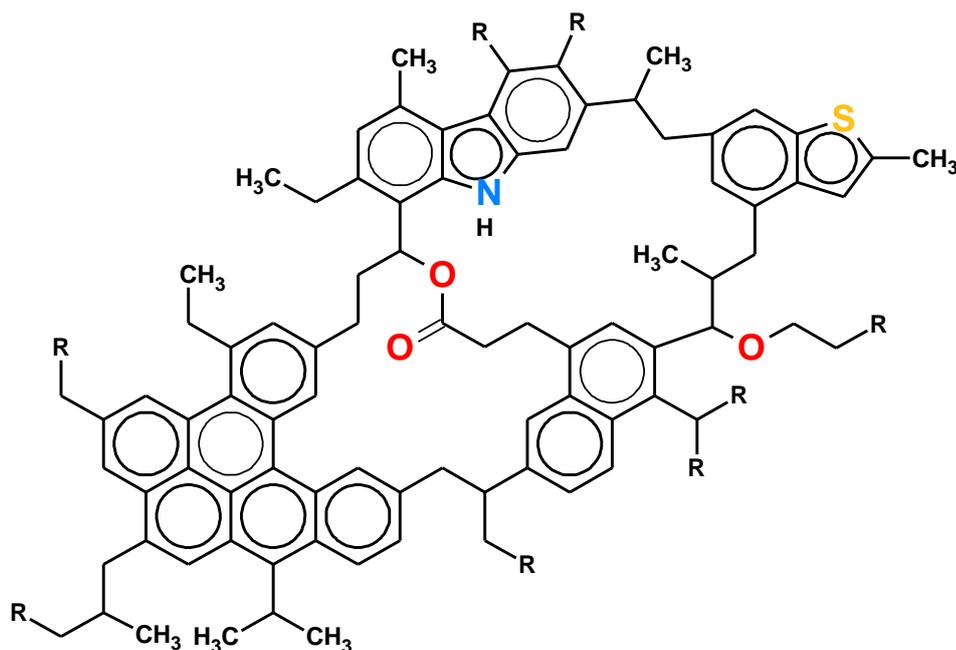


Figure 1.2.1-1 : Archétype de formule structurale d'IOM d'après (Remusat et al., 2007), illustrant les domaines aromatique condensés, fortement substitués par des chaînes carbonées ramifiées. Les atomes de soufre et d'azote semblent concentrés dans des cycles tandis que l'oxygène est inséré dans les ponts entre domaines aromatiques.

La compréhension de la variabilité de cette formule structurale d'une chondrite carbonée à l'autre est l'enjeu de nombreux travaux cherchant à retracer les processus ayant abouti à la présence d'une telle macromolécule dans les chondrites carbonées.

1.2.2. Matière organique soluble.

Les composés qui forment la matière organique soluble des chondrites carbonées se caractérisent par deux différences majeures par rapport à celles de la macromolécule insoluble : un poids moléculaire beaucoup plus faible et une abondance en hétéroatomes plus élevée. Les composés détectables varient selon la méthode d'extraction utilisée. Il n'existe pas de frontière parfaitement définie entre les molécules réellement libres et les fragments plus ou moins labiles.

Les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoniques forment la majorité des molécules extraites des météorites (Pizzarello, 2006). Les acides carboxyliques en particulier, ont des concentrations et des spéciations variables selon les météorites (Botta and Bada, 2002). Dans la chondrite Murchison, les acides carboxyliques comptent pour plus de 300 ppm et sont présents sous la forme de plus de 50 espèces. Une trentaine d'espèces ont été détectées dans d'autres chondrites CM (Shimoyama et al., 1989). Ces composés sont porteurs de fonctions très oxydées, parfois accompagnées d'autres groupements oxygénés dans des fonctions alcools par exemple (Cronin and

Chang, 1993). Ces derniers se caractérisent également par une extrême variabilité isomérique. En effet, les techniques de séparation chimique couplées à la spectrométrie de masse ont permis de mettre en évidence que toutes les possibilités de positionnement relatif des fonctions acides et alcools étaient présentes dans les extraits organiques. Les acides sulfoniques, et dans une moindre mesure phosphoniques, ont été détectés principalement dans Murchison (Cooper et al., 1992; Cooper et al., 1997) pour des concentrations environ dix fois inférieures à celles des acides carboxyliques. Les acides sulfoniques en particulier ont une abondance dans les extraits qui diminue à mesure que le nombre de carbone de la molécule augmente.

Les porteurs d'azote sont présents sous de multiples formes. Une fraction minoritaire est sous forme de cycles, aromatiques ou non (Cooper and Cronin, 1995). Parmi elles, on trouve des molécules de la famille des purines et pyrimidines. Le reste des molécules azotées sont des amines ou des amides (amine en α d'une cétone). Les acides aminés sont les composés solubles majoritaires comportant de l'azote (Botta and Bada, 2002; Cronin and Pizzarello, 1983). Ces composés ont été détectés essentiellement dans les chondrites CM et font l'objet d'un intérêt particulier en raison de leur implication dans la biologie (Kvenvolden et al., 1970; Lawless et al., 1972). Parmi les 80 acides aminés extraterrestres déjà détectés, on trouve certaines des 21 molécules biotiques. Alors que tous les acides aminés biotiques ont leur groupement amine en α de la fonction acide, les acides aminés extraterrestres portent l'amine en β ou en γ . Certains peuvent porter deux fonctions acides en plus de l'amine. En ce sens, les acides aminés semblent suivre les mêmes caractéristiques de variabilité moléculaire que des acides carboxyliques non-aminés qui portent une fonction alcool sous de nombreuses formes isomères (Cronin and Chang, 1993). Les α -acides aminés présentent des mélanges non-racémiques, avec des enrichissements énantiomériques en faveur des formes biotiques (Glavin and Dworkin, 2009; Pizzarello and Cronin, 2000).

Les composés apolaires comme les hydrocarbures aliphatiques et les hydrocarbures poly aromatiques sont extractibles par usage de solvants apolaires eux-aussi tels que l'hexane et le benzène. Des analyses menées sur la chondrite Murchison ont montré la présence de chaînes aliphatiques ramifiées comportant des cycles non-aromatiques (Cronin and Pizzarello, 1990; Sephton and Gilmour, 2001). Les petites molécules aromatiques sont des cycles hexagonaux condensés (1 à 4) très peu substitués par rapport à ceux qu'on trouve dans l'*IOM* (Gilmour and Pillinger, 1994). Ces composés sont également détectés par désorption laser suivi d'ionisation laser et spectrométrie de masse dans plusieurs chondrites carbonées (Elsila et al., 2005).

Les méthodes d'extraction de ces composés sont souvent incriminées pour leurs effets modificateurs sur la matière organique (Remusat et al., 2005b). Récemment, une étude par solubilisation simple à basse température a mis en valeur l'extrême variabilité des composés de Murchison (Schmitt-Kopplin et al., 2010).

1.3. Empreinte moléculaire et isotopique dans la matière organique.

1.3.1. Formation des composés organiques.

La variabilité des isomères d'une même molécule au sein d'une météorite a été interprétée comme le résultat de différents mécanismes réactionnels bien connus sur Terre. L'isomérisation hypervariable des composés solubles comme les acides fonctionnalisés de type hydroxyacides ou acides aminés a été associée à une synthèse de type Strecker (Peltzer et al., 1984), ayant lieu dans un milieu liquide sur le corps parent. Pour expliquer l'élongation et la ramification importante des chaînes aliphatiques, les mécanismes radicalaires de type Fischer-Tropsch dans la nébuleuse protosolaire ont été invoqués (Anders et al., 1973; Kress and Tielens, 2001). De même que les synthèses de type Miller-Urey impliquant des décharges électriques en phase gazeuse, les synthèses Fischer-Tropsch n'expliquent pas les fractionnements isotopiques ou sont incohérentes avec les conditions physico-chimiques de la nébuleuse établies par ailleurs (manque de catalyseur, pression trop faible, etc.). En particulier, l'acquisition de la structure polyaromatique ne peut s'expliquer que par un processus chimique complexe. En effet, on trouve difficilement des molécules ayant à la fois des caractéristiques aromatique et aliphatique. Des composés aromatiques polycycliques (*PAH* pour *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) sont observés de façon ubiquiste dans le milieu interstellaire diffus (Geballe et al., 1994; Joblin et al., 2008; Salama et al., 1999) comme dans les environnements stellaires (Allamandola et al., 1985; D'Hendecourt and Ehrenfreund, 1997), en particulier la photosphère des étoiles AGB (Asymptotic giant branch) (Tielens, 1997). Ces observations corroborent les modèles qui les décrivent comme des dizaines de cycles hexagonaux péri- et catacondensés sans aucune substitution aliphatique ni hétéroatome. Leur survie au sein des chondrites trouverait une explication dans l'existence d'une zone protectrice dans le disque protosolaire (Derenne et al., 2005).

La ressemblance entre les bandes aliphatiques du milieu interstellaire et celle des *IOM* de chondrites a longtemps conduit à penser que la structure polyaromatique était acquise dans le milieu interstellaire diffus (Ehrenfreund et al., 1991; Pendleton et al., 1994). Des expériences d'irradiation de glace de méthane à des températures comparables à celles du milieu interstellaire diffus ont produit des solides kérogéniques avec une structure aliphatique très comparable aux observations astronomiques des milieux simulés et à la structure aliphatique de l'*IOM* des chondrites carbonées (Dartois et al., 2004a; Dartois et al., 2005; Dartois et al., 2004b). Cependant, les produits formés n'ont pas acquis une aromaticité comparable à celle de l'*IOM*, tout comme les synthèses précédentes de type Fischer-Tropsch ou Miller-Urey (Hayatsu and Anders, 1981). Au vu de la difficulté à reproduire un tel

composé, il a été envisagé que l'*IOM* soit le résultat de la succession de plusieurs processus successifs impliquant potentiellement une évolution sur le corps parent (Hayatsu et al., 1977; Schulte and Shock, 2004).

Trois nucléides sont utilisés pour décrire les anomalies isotopiques des composés organiques par rapport aux standards terrestres (δ) : D (^2H), ^{13}C et ^{15}N . Dans l'*IOM*, les compositions isotopiques de l'ensemble du matériau ont été mesurées pour différentes chondrites (Alexander et al., 2007; Alexander et al., 1998; Robert and Epstein, 1982). L'enrichissement en deutérium est systématique dans les chondrites carbonées et peut atteindre des valeurs de $\delta\text{D} = +3000\text{‰}$ pour l'*IOM* total. En ce qui concerne le ^{15}N , les valeurs d'enrichissement global s'échelonnent entre -40‰ et $+415\text{‰}$. Ces enrichissements ne sont pas homogènes spatialement. Ils sont en large part localisés au sein de *hotspots* très enrichis, mis au jour par des mesures de nanosonde ionique (Busemann et al., 2006). Leurs valeurs de δD et $\delta^{15}\text{N}$ sont les plus élevées jamais mesurées et sont régulièrement revues à la hausse (Remusat et al., 2009). Elles semblent également varier d'une chondrite à l'autre. L'interprétation de cet enrichissement particulier fait l'objet d'un débat pour trancher entre des réactions ions molécules ayant lieu dans la nébuleuse protosolaire (Remusat et al., 2006) ou dans le nuage interstellaire (Alexander et al., 1998). En effet, il existe un consensus sur le fait que de tels enrichissements sont le fruit d'une synthèse organique dans un milieu froid et ionisé (Messenger, 2000; Robert, 2002; Sandford et al., 1998). Les deux milieux possibles pour favoriser ces échanges isotopiques sont la nébuleuse solaire (Geiss and Reeves, 1972) et le milieu interstellaire (Brown and Millar, 1989; Rodgers and Millar, 1996). L'enjeu de ce débat est l'explication de la variabilité au sein des classes de chondrites et l'hypothèse qu'elles aient toutes accreté un précurseur organique unique. Remusat et al. (2010) et (2009) soutiennent que la variabilité est due à un enrichissement acquis dans la nébuleuse solaire jeune par réaction avec des ions H_3^+ produit en périphérie du disque sous l'action du rayonnement interstellaire (Ceccarelli and Dominik, 2005). Cette hypothèse part du principe que l'*IOM* est déjà formé avant de subir une irradiation dans la zone optiquement mince du disque, dont l'intensité est fonction de sa localisation dans le disque. En effet, elle se base sur un enrichissement en deutérium régiosélectif, mesuré par des valeurs typiques de $\delta\text{D} = +1250\text{‰}$ pour l'hydrogène en α d'un cycle aromatique et $\delta\text{D} = +550\text{‰}$ pour les hydrogènes des chaînes aliphatiques.

L'hypothèse interstellaire n'est pas écartée pour autant. En effet, le milieu interstellaire et les cœurs denses préstellaires sont des environnements qui fractionnent efficacement le deutérium sur certaines espèces moléculaires (Robert et al., 2000). L'hypothèse d'un enrichissement extrême dont ne subsiste en réalité qu'un produit final altéré et partiellement rééquilibré est cohérente avec le fait que les plus forts enrichissements globaux se trouvent dans des chondrites ayant subi très peu de processus secondaire comme les chondrites CR (Alexander et al., 2007; Alexander et al., 1998; Krot et al., 2002; Sephton et al., 2003). En effet, les processus d'altération aqueuse qu'ont subi les chondrites de type 1

et 2 peuvent accélérer l'équilibration isotopique entre une matière organique riche en D et un fluide pauvre en D (Alexander and Wang, 2010; Schimmelmann et al., 1999; Schimmelmann et al., 2006).

Les données concernant les enrichissements en ^{13}C dans la *SOM* et l'*IOM* montrent une différence majeure entre les composés purement hydrocarbures qui sont globalement appauvris ($\delta^{13}\text{C} = -10\%$ (Alexander et al., 2007)) et les composés fonctionnalisés portant des hétéroatomes qui sont enrichis ($\delta^{13}\text{C} = +25\%$ (Botta and Bada, 2002)). Une étude de la répartition de l'appauvrissement isotopique en fonction de la taille des molécules hydrocarbures libres montre un enrichissement maximal pour un nombre de carbone moyen de 11, et des appauvrissements pour les fragments plus grands et plus courts (Sephton and Gilmour, 2000; Sephton et al., 1998). Cette distribution a été interprétée comme le résultat de cycles synthèse/destruction qui ont lieu dans les nuages interstellaires à la surface de grains (Greenberg, 1984). L'existence de ces processus photolytiques ou radiolytiques est cohérente avec des mesures de radicaux et diradicaux dans l'*IOM* qui n'ont pas d'équivalent dans les kérogènes terrestres (Binet et al., 2004; Gourier et al., 2008). La structure aromatico-aliphatique de l'*IOM* est en effet susceptible d'être modifiée par divers types d'irradiation (Muñoz Caro et al., 2006). L'observation de la répartition isotopique établit que les composés enrichis en ^{13}C ont subi très peu de modifications et sont donc le fruit d'un processus antérieur à celui aboutissant aux cycles aromatiques appauvris ou d'un processus complètement différent en regard de leur composition isotopique.

Le lien isotopique entre les différentes phases organiques des météorites est complexe et est encore le centre d'intérêt de plusieurs équipes de recherche. Il semblerait cependant qu'on puisse établir ce qui suit :

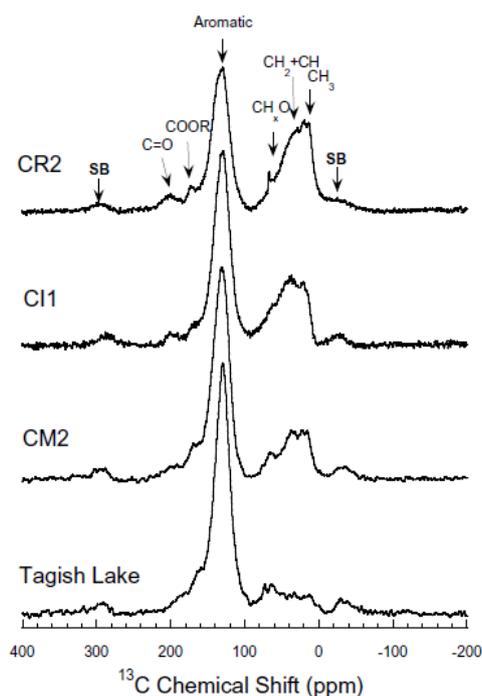
- L'enrichissement isotopique est une signature pré-accrétionnelle nébulaire ou interstellaire traduisant la présence d'un milieu froid et ionisé.
- Les compositions isotopiques en hydrogène, carbone et azote ne sont pas décorréliées des caractéristiques structurales et fonctionnelles. Pour autant, il n'existe pas de scénario clairement établi sur le lieu et les mécanismes de formation des composés organiques de la *SOM* et de l'*IOM*.
- Les processus post-accrétionnels sont potentiellement favorables au rééquilibrage isotopique des isotopes de l'hydrogène par échanges de protons en phase aqueuse.

1.3.2. Modification moléculaire lors des processus post-accrétionnels.

1.3.2.1. Evolution de la structure carbonée.

L'acquisition des structures carbonées et leur évolution au cours de l'histoire des post-accrétionnelle des chondrites ne sont que partiellement élucidées. Il n'existe pas de relation univoque entre variabilité inter-chondrite et une histoire pré- et post-accrétionnelle. Autrement dit, ni la nature et l'homogénéité du précurseur organique, ni les modifications qu'il a subies sur le corps parent ne sont totalement identifiées pour rendre compte de l'ensemble des observations.

La variabilité structurale inter-chondrite a été mise en évidence par une analyse de RMN du carbone 13 par Cronin et al. (1987) qui renforçait la pertinence de l'examen approfondi des chondrites C1 et C2. En effet, d'Allende (CV3), Murchison (CM2) et Orgueil (CI1), les deux dernières montrent des ratios de signature aromatique/aliphatique spectaculairement variables. La quantification de deux



types de structures est difficile sans *a priori* sur la formule brute et cantonne à la comparaison d'un échantillon à l'autre. Une étude par Cody and Alexander (2005) et Cody et al. (2002) s'attache à multiplier le nombre de classes chimiques mesurées par RMN du carbone 13 et du proton. La variabilité principale entre les spectres de Tagish Lake (C2 non groupée), Murchison, Orgueil et EET92042 (CR2) concerne les signatures des carbones aromatiques et aliphatiques comme le montre la figure la Figure 1.3.2-1.

Figure 1.3.2-1 : Spectre ^{13}C RMN des quatre IOM analysés dans Cody and Alexander (2005). Les mesures sont faites en mode CP-MAS (12 kHz). Les variations majeures d'un spectre à l'autre correspondent aux attributions « Aromatic », « CH_3 » et « $\text{CH}+\text{CH}_2$ ».

Ces auteurs classent par aromaticité croissante $\text{CR2} < \text{CI1} < \text{CM2} < \text{Tagish Lake}$, en accord avec de nombreuses études utilisant des techniques différentes (Pizzarello et al., 2001) : spectroscopie infrarouge (Gardinier et al., 2000; Matrajt et al., 2004) et GC-MS avec pyrolyse (Wang et al., 2005). La classification basée sur les différences aromatique/aliphatique entre échantillon est interprétées comme un effet de l'altération aqueuse par Cody and Alexander (2005). L'évolution de l'aromaticité rappelle en effet l'action des processus post-accrétionnels sur la structure carbonée des chondrites de

type 3. Les échantillons ayant subi des épisodes de métamorphismes thermiques présentent une aromaticité variable, visible par des mesures HRTEM de l'agencement structural des domaines aromatiques (Remusat et al., 2008) et par des mesures Raman de la taille de ces domaines (Bonal et al., 2007; Bonal et al., 2006; Quirico et al., 2003). Cependant, les variations observées par Cody and Alexander (2005) présentent une progression d'aromaticité qui ne coïncide pas avec la classification par type pétrologique. Autrement dit, l'effet que l'altération aqueuse aurait sur l'*IOM* serait, selon ces auteurs, différent de celui qu'elle a sur les minéraux. Pour des raisons de quantité de matière nécessaire aux mesures RMN, cette étude ne prend en compte qu'un seul représentant de chaque type pétrologique. Elle n'est pas à l'abri d'un sous échantillonnage statistique qui biaiserait la conclusion quant à l'effet réel de l'altération aqueuse sur la structure carbonée.

1.3.2.2. Effets post-accrétionnels sur les éléments O et S.

Outre la variabilité de l'aromaticité, l'étude menée dans Cody and Alexander (2005) révèle une évolution de la spéciation de l'oxygène dans l'*IOM* des quatre chondrites analysées. L'évolution suit celle de l'aromaticité, variant en fonction de la classe pétrologique sans suivre le type attribué sur la base de l'intensité de l'altération aqueuse subie par ces échantillons. Cette observation a conduit les auteurs à formuler un mécanisme chimique d'oxydation des chaînes aliphatiques tel que montré sur la Figure 1.3.2-2.

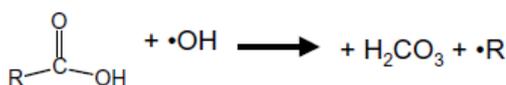
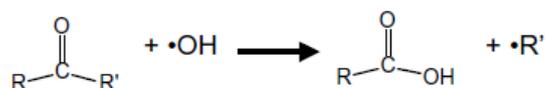
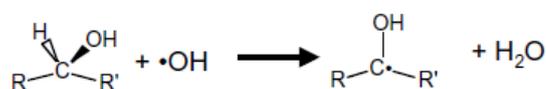
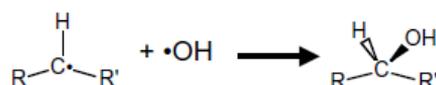


Figure 1.3.2-2 : Mécanisme chimique hypothétique expliquant à la fois l'augmentation du degré d'oxydation moyen du carbone et la perte de chaînes aliphatiques d'après (Cody and Alexander, 2005).

Dans un tel mécanisme, une source d'agent oxydant est nécessaire pour initier les réactions. Ici, selon Cody and Alexander (2005), le radical hydroxy (OH) est l'oxydant et est produit sur le corps parent par la réaction de Fenton du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 avec des ions Fe^{3+} . Le peroxyde d'hydrogène serait produit par irradiation ou photolyse de glaces, comme le suggèrent des études de laboratoire (Gerakines et al., 1996). Il faut toutefois noter que la molécule H_2O_2 n'a été détectée ni dans le milieu interstellaire ni dans les glaces cométaires. L'oxydation serait donc contrôlée par

l'altération aqueuse, avec une attaque d'un carbone aliphatique par des radicaux conduisant à la formation d'alcool, suivi de la formation de cétone par itération jusqu'à l'acide carboxylique et enfin la carbonatation. L'évolution vers l'aromatation serait le résultat d'une digestion progressive des chaînes par des agents oxydants. En accord avec cette hypothèse, Tagish Lake aurait subi la dégradation la plus avancée.

Ce mécanisme n'est pas celui proposé pour expliquer l'oxydation progressive des matériaux de type kérogène sur Terre. Dans ce dernier cas, il s'agit d'une oxydation naturelle à l'air libre, à des températures inférieures à 70°C, qui conduit à une augmentation de la densité du matériau par chemisorption sur les molécules organiques (VanKrevelen, 1993). Le mécanisme chimique proposé par Liotta et al. (1983) fait intervenir un attachement radicalaire d'un carbone organique à une molécule de dioxygène. L'initiation de cette réaction est favorisée par l'apparition d'un radical porté par un atome de carbone lors de la perte d'un atome d'hydrogène. Le radical intermédiaire (-COO•-) est particulièrement sensible aux processus oxydatifs ultérieurs. Il s'agit de la première étape lors de l'oxydation des combustibles organiques à but calorifique. En effet, une augmentation de température en présence d'O₂ conduit à l'ouverture des cycles et à la fragmentation des molécules, poursuivant l'oxydation jusqu'à la conversion en CO₂ et H₂O. Ce type d'oxydation ménagée à température modérée est à comparer avec celle menée lors de la mise en œuvre de méthodes destructives afin d'analyser les fragments de molécules complexes (VanKrevelen, 1993). En fonction des conditions et des réactifs, certaines parties du squelette carboné seront impliquées dans des réactions qui conduisent à l'addition d'atomes d'oxygène. Il s'agit essentiellement de coupures oxydatives sélectionnant les zones les moins saturées (cycle aromatique par exemple) pour libérer les chaînes aliphatiques dans un kérogène. Ce type de technique est à l'origine des travaux sur la longueur et la ramification de ces chaînes (Remusat et al., 2005a). Or, ces processus sont très différents de ceux invoqués par Cody and Alexander (2005) et s'attaquent préférentiellement aux cycles aromatiques et sont indépendants de l'altération aqueuse terrestre. La chimie moléculaire de l'oxydation est difficile à reproduire sur Terre faute d'analogie fidèle de l'*IOM* chondritique.

Un autre hétéroatome sensible aux processus d'oxydation et d'altération est le soufre. On ne sait que peu de choses sur sa spéciation, excepté dans le pyrolysats d'*IOM* de Murchison (Komiya and Shimoyama, 1996) et Orgueil (Remusat et al., 2005b) qui ont montré l'existence de ponts disulfures et des pentacycles thiophéniques. Sur Terre, le soufre est un élément dont la spéciation est très sensible aux nombreux processus liés à l'hydrothermalisme des sédiments. L'incorporation du soufre dans la matière organique est observée dans les sédiments terrestres (Sinninghe Damste and De Leeuw, 1990). Les espèces organiques riches en soufre qu'on trouve dans les roches carbonées peu matures sont essentiellement des thiols ou des disulfures organiques. Ces espèces réduites sont formées par action avec des petites espèces moléculaires de type H₂S ou HS⁻ dans des conditions anoxiques (Adam et al., 1998; Van Kaam-Peters et al., 1998; Werne et al., 2008). Ces espèces dissoutes et mobiles semblent

avoir plusieurs sources biotiques et abiotiques et leur abondance est directement dépendante des paramètres de fluides les mettant en relation avec les minéraux et la matière organique (Heinen and Lauwers, 1996; Kao et al., 2004; Schulte and Shock, 2004). La disponibilité du soufre varie en fonction du pH, du Eh et des assemblages minéralogiques. L'évolution du soufre organique incorporé sous forme de fonctions terminales semble suivre une voie de transformation thermique qui conduit à son inclusion dans des cycles aromatiques comme celui du thiophène. Les bitumes et asphaltènes les plus pauvres en hydrogène semblent également les plus riches en soufre hétérocyclique. Cela est interprété comme une conversion générale des molécules organiques en cycles très insaturés (Eglinton et al., 1994; Kelemen et al., 2007; Sarret et al., 1999; Wilfong et al., 2005).

Les fonctions organiques comportant des atomes de soufre liés à des atomes d'oxygène ne se trouvent pas en grande quantité dans les matériaux détritiques. Le réservoir principal de fonctions sulfoxyde, sulfone, acides sulfonique et organosulfate abiotiques réside dans les aérosols atmosphériques (Jefferson et al., 1998). En effet, des composés de type thiols subissent des photo-oxydations impliquant des espèces réactives comme des radicaux OH• (Shon and Kim, 2006). Ces réactions peuvent aussi bien avoir lieu en phase gazeuse qu'en phase liquide (Baptista et al., 2008a; Baptista et al., 2008b). Des expériences d'oxydation de composés organosoufrés réduits en phase liquide ont montré que le pH et la présence de catalyseurs métalliques influent fortement les rendements d'oxydation des atomes de soufre (Bagiyan et al., 2003).

On peut voir qu'il n'existe pas, sur Terre, un cycle abiotique du soufre qui comprend son incorporation et son oxydation en un même lieu. Les phénomènes de transports ou des changements d'environnement sont nécessaires à l'établissement des liaisons chimiques associées à chacun des états redox du soufre dans la matière organique. Cela rend difficile l'extrapolation aux corps parents des chondrites. Néanmoins, cela témoigne de la capacité du soufre organique à enregistrer une grande diversité de processus d'oxydoréduction potentiellement compatible avec l'hydrothermalisme subi par les chondrites de type 1 et 2.

Le travail présenté dans ce manuscrit repose sur l'étude comparative des *IOM*, et dans une moindre mesure des composés solubles, de différentes chondrites dont les histoires post-accrétionnelles sont connues par ailleurs. Nous adopterons une approche moléculaire dans le but d'apporter des précisions sur l'importance relative des hétérogénéités de précurseurs par rapport aux effets d'altération sur les corps parents des chondrites de type 1 et 2.

En ce qui concerne l'évolution de la structure carbonée des chondrites, nous proposons une étude de la structure moléculaire des *IOM* par spectroscopie infrarouge et par micro-spectroscopie Xanes au seuil K du soufre dans des séries de chondrites de types pétrologiques 1 et 2, dont les histoires post-accrétionnelles sont bien documentées. La spectroscopie infrarouge donne accès aux variabilités chimiques liées aux éléments majeurs C, H et O. La spectroscopie Xanes au seuil K du soufre apporte quant à elle une première caractérisation de l'état redox du soufre sur une série étendue d'*IOM* de chondrites. Elle a permis de préciser l'impact de l'hydrothermalisme sur l'*IOM* compte tenu de la sensibilité très forte de cet élément mineur aux processus thermiques et oxydatifs.

Enfin, dans le but de vérifier les effets lytiques éventuels de l'oxydation, nous nous intéresserons à la phase extractible analysée par spectrométrie de masse à très haute résolution (Orbitrap).

CHAPITRE DEUX

2. Méthodes et instruments utilisés.

Le travail effectué pour ce manuscrit de thèse a fait appel à trois techniques analytiques différentes : une spectroscopie d'absorption X (Xanes), une spectroscopie d'absorption infrarouge et une spectrométrie de masse à très haute résolution. L'usage de ces techniques a tiré parti des avantages de l'extraction des phases organiques présentes dans les météorites. Ce chapitre décrit quels ont été les développements effectués pour procéder aux mesures. En particulier, nous décrirons ici la méthode de purification et ses améliorations afin de travailler avec de petites quantités de matériaux. Nous décrirons également les instruments de mesure en détaillant leurs principes de détection et les réglages adéquats.

2.1. Extraction des différentes phases organiques.

Les mesures sur les phases organiques nécessitent leur purification dans la plupart des cas. En effet, il s'agit généralement d'une phase mineure pouvant être indétectable par certaines techniques. C'est le cas en spectroscopie infrarouge où les signatures des minéraux couvrent celles des organiques. Les minéraux des chondrites sont riches en éléments lourds qui peuvent conduire à la réabsorption des rayons X et diminuer ainsi la quantité de signal utile en Xanes. Enfin, la spectrométrie de masse requiert que les espèces analysées soient mises en solution. Les paragraphes suivants traiteront essentiellement de l'extraction de la matière organique insoluble. En effet, la mise en solution des espèces solubles pour les mesures de spectrométrie de masse n'a pas fait l'objet de développement conséquent et reste relativement simple et rapide devant l'extraction des matières insolubles.

La production de matière organique insoluble à partir de roches chondritiques totales repose sur l'élimination des minéraux et la préservation de la matière organique. Elle fait intervenir des méthodes de chimie en phase liquide pour séparer ou dissoudre les différents cristaux. La méthode que nous avons utilisée est adaptée de la méthode séquentielle d'attaques acides chlorhydriques et fluorhydriques (Amari et al., 1994; Derenne et al., 2005; Gardinier et al., 2000; Huss and Lewis, 1994; Remusat et al., 2005a). Elle s'oppose à la méthode de séparation utilisée par Cody et al.(2002).

2.1.1. Protocole de déminéralisation préexistant.

Le principe général est de plonger l'échantillon complet dans différents bains successifs avec une étape de rinçage entre chaque bain. L'action de chaque bain est de mettre en solution un composé minéral, chassé par le rinçage qui le suit. Les améliorations apportées à ce procédé ont eu pour but de réduire les temps d'exécution et d'améliorer la qualité des *IOM* produits. En effet, le protocole classique consiste à disposer l'échantillon dans un microbecher en polypropylène de type Eppendorf et de procéder à la succession des bains entrecoupés de séparation liquide/solide par centrifugation, suivie de l'élimination du surnageant, dans l'ordre tel qu'il est décrit dans l'organigramme du Tableau 2.1.1-1. La préservation de la matière organique implique de travailler sous atmosphère inerte pour limiter le phénomène d'oxydation lié à la présence d'O₂ dissous dans les fluides au contact des molécules organiques. C'est pourquoi, dans la méthode telle qu'elle est mise en œuvre classiquement, les microbechers sont munis d'un dispositif de bullage à l'Argon dans le but de chasser l'oxygène atmosphérique de l'environnement de travail. Enfin, ce système nécessite le broyage préalable de l'échantillon pour assurer la dissolution des minéraux de façon optimale.

Tableau 2.1.1-1 : Organigramme de la méthode d'extraction de la matière organique insoluble utilisée et validée au Laboratoire de Planétologie de Grenoble durant le doctorat de Lydie Bonal (2003-2006).

<p style="text-align: center;">Elimination des solubles</p> <p style="text-align: center;"><i>Eau pure (1mL, 15min) x2</i></p> <p style="text-align: center;">Centrifugation – élimination du surnageant</p> <p style="text-align: center;"><i>2/3 Chloroforme + 1/3 Méthanol (0.5mL, 30 min) x2</i></p> <p style="text-align: center;">Centrifugation – élimination du surnageant</p>
<p style="text-align: center;">Elimination des carbonates</p> <p style="text-align: center;"><i>HCl 6M (0.75mL, 60min)</i></p> <p style="text-align: center;">Centrifugation - élimination du surnageant - neutralisation</p>
<p style="text-align: center;">Elimination des silicates</p> <p style="text-align: center;"><i>HCl 4M + HF 9M (0.5mL, 480min) x4</i></p> <p style="text-align: center;">Centrifugation - élimination du surnageant - neutralisation</p>
<p style="text-align: center;">Elimination des sels résidus de réactions</p> <p style="text-align: center;"><i>HCl 6M (0.75mL) x3</i></p> <p style="text-align: center;">Centrifugation - élimination du surnageant - neutralisation</p>
<p style="text-align: center;">Elimination des solubles</p> <p style="text-align: center;"><i>2/3 Chloroforme + 1/3 Méthanol (0.5mL, 30 min)</i></p> <p style="text-align: center;"><i>Eau pure (1mL, 15min)</i></p>
<p style="text-align: center;">Séchage</p> <p style="text-align: center;"><i>Argon pur</i></p>

2.1.2. Modification de la mise œuvre : réactions en flux continu.

Les améliorations consistent à éviter la perte de l'IOM sur les parois des tubes et à minimiser la quantité minimale nécessaire par la même occasion. Le confort et la sécurité de l'utilisateur font partie des impératifs qui ont conduit à la refonte complète du protocole et de sa mise en œuvre. Les tubes Eppendorf ont été remplacés par un système de réacteur en polypropylène à filtre en flux continu. Les fluides d'attaques sont désormais injectés en continu en contact de l'échantillon. La séparation fluide/solide est assurée par une membrane en Téflon qui assure un filtrage en masse avec un seuil défini. Ce seuil est choisi à 0.5 μm . Le filtrage en masse ne garantit que la perte des particules plus fines que le seuil. La chambre de réaction est scellée et ne requiert pas d'être ouverte tout au long de la déminéralisation. Les fluides sont amenés dans la chambre par l'action d'une pompe péristaltique et des tuyaux en Téflon. Le bullage dans les réactifs se fait avant leur injection et l'ensemble du dispositif est isolé de l'environnement de travail et maintenu sous atmosphère d'argon pur. La géométrie en flux continu permet la solubilisation des minéraux et leur élimination à la volée. La chambre de réaction se comporte comme un réservoir à l'état stationnaire illustré par la Figure 2.1.2-1.

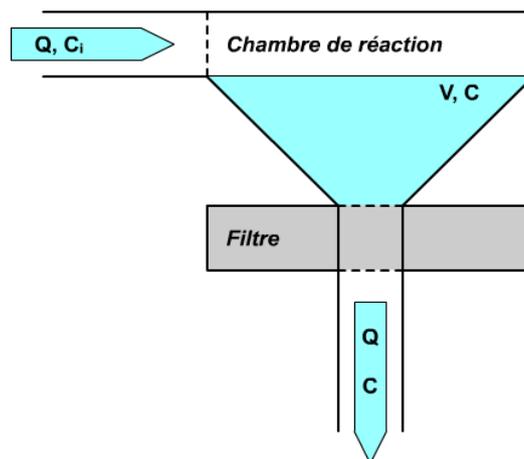


Figure 2.1.2-1 : Ici, Q est le flux à l'état stationnaire, C_i la concentration dans le fluide entrant, V le volume résiduel dans la chambre de réaction et C la concentration dans le volume résiduel, égale à celle dans le fluide sortant par hypothèse de mélange total et instantané.

La concentration en une espèce donnée satisfait l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d(C \times V)}{dt} = Q \times (C_i - C)$$

En faisant l'approximation que le volume dans la chambre et la concentration du fluide entrant sont constants au cours du temps on a :

$$\frac{d(C - C_i)}{dt} \times \frac{V}{Q} = -(C - C_i) \Leftrightarrow \frac{d(C - C_i)}{(C - C_i)} = -\frac{Q}{V} \times dt$$

$$\Leftrightarrow C - C_i = A e^{-\frac{t}{\tau}} \text{ avec } \tau = \frac{V}{Q} \text{ (secondes)}$$

Avec une condition initiale de forme générale on obtient :

$$\frac{C - C_i}{C_{t_0} - C_i} = e^{-\frac{t_0 - t}{\tau}}$$

Le temps caractéristique du système : $\tau = \frac{V}{Q}$, ne dépend que du volume et du flux. Le flux est un point de réglage de la pompe péristaltique et le volume est relié au flux par la loi de Darcy (Darcy, 1856) qui décrit les écoulements à travers des surfaces poreuses et s'écrit :

$$Q = \frac{\kappa \times \sigma}{\mu} \times \frac{\Delta P}{L}$$

Avec : κ , perméabilité du filtre ; σ , section du filtre par laquelle le fluide s'écoule ; μ , viscosité dynamique du fluide ; P, la pression et L, la hauteur de fluide dans la chambre. Dans le cadre d'une symétrie de révolution autour de l'axe de l'écoulement principal, la relation entre le volume et la hauteur de fluide dans la chambre s'écrit :

$$V = \pi \int_0^L R(z)^2 dz$$

R(z) dépend de la forme de la tubulure. Pour faciliter l'écoulement, la chambre est mise en forme d'entonnoir par fraisage du corps du réacteur. La courbe reliant le volume et la hauteur de fluide est la suivante (Figure 2.1.2-2 et Figure 2.1.2-3) :

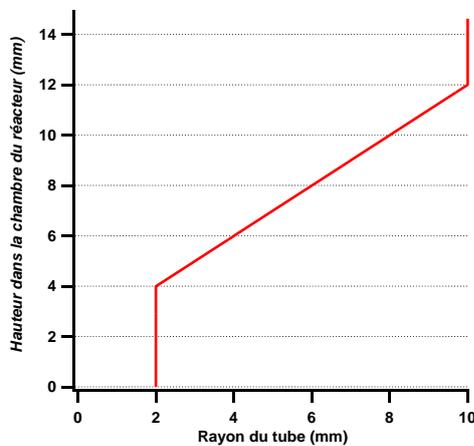


Figure 2.1.2-2 : Profil en entonnoir de la paroi du corps du réacteur.

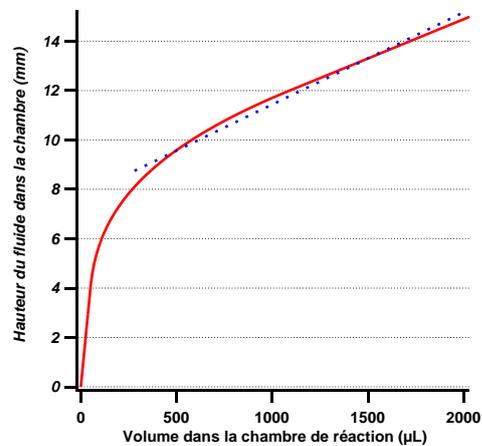


Figure 2.1.2-3 : Hauteur du fluide en fonction du volume dans le corps du réacteur.

Pour un volume supérieur à 300µL, la hauteur dans la chambre dépend linéairement du volume. On a :

$$V \approx \frac{L - constante}{constante}$$

En combinant, on peut écrire :

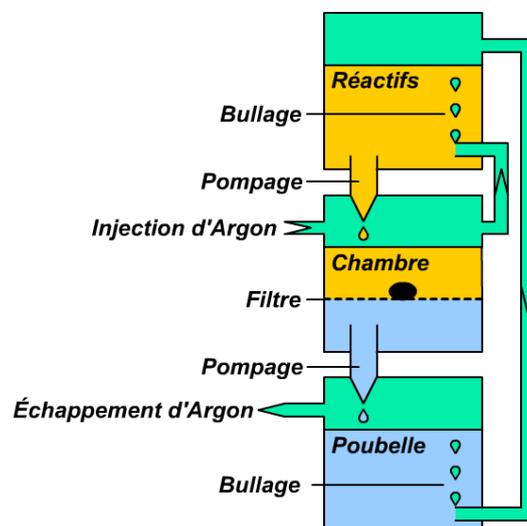
$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{\mu \times (L^2 - \text{constante} \times L) + V_{\text{tubes}}}{\text{constante} \times \Delta P}$$

La géométrie en entonnoir permet de définir les constantes qui minimisent les variations de L (hauteur de fluide dans la chambre) quand μ varie. Cela permet de garder un temps de résidence du fluide relativement constant, quel que soit le fluide. Des estimations visuelles de la hauteur et du volume de fluide pour un débit fixé à $90\mu\text{L}/\text{min}$, une longueur de 30 cm de tubes en Téflon de 0.3 mm de diamètre intérieur donnent τ de l'ordre de 5 minutes. Notons que les différents réactifs n'ont pas la même viscosité et qu'il est indispensable de prévoir une chambre de réaction assez grande pour compenser cette différence. De même, la surface de filtre disponible peut être réduite dans le cas d'utilisation d'un échantillon sous forme de poudre. La géométrie en flux continu est adaptée à des petits grains non broyés.

2.1.3. Protocole amélioré.

Le fonctionnement du déminéralisateur peut être schématisé comme sur la Figure 2.1.3-1. Le choix des matériaux est détaillé sur le rendu à l'échelle de la Figure 2.1.3-2. La mousse de Téflon *PTFE* (*Poly Tétra Fluoro Ethylene*) utilisé est un filtre de rétention de résine *HPLC* (*High Performance Liquid Chromatography*) détourné. Le filtre est conditionné en premier lieu en le mouillant avec du méthanol qui a pour effet de rendre le filtre hydrophile. Les impératifs de pureté de l'échantillon commandent de rejeter les filtres *PTFE* hydrophilisés en usine par crainte de contamination. La tension de surface du méthanol dans l'air est trois fois moindre que celle de l'eau ($\sim 20 \text{ N/m}$ contre $\sim 70 \text{ N/m}$) et explique sa capacité à mouiller le *PTFE*. Le mouillage annule les effets de tension superficielle très élevés dus à la forte électronégativité des atomes de fluor du *PTFE* et permettent de tirer partie de sa résistance aux acides tout en l'utilisant avec des solvants aqueux avec un ΔP faible.

Figure 2.1.3-1 : Schéma fonctionnel du déminéralisateur. Le changement de réactif se fait par remplacement du réservoir « réactifs ». Cette opération oblige à remettre à l'air ce dernier. La chambre reste cependant en amont de la chaîne de contrôle de l'atmosphère si l'opérateur prend soin de stopper le pompage le temps que le bullage reprenne dans le réactif nouveau.



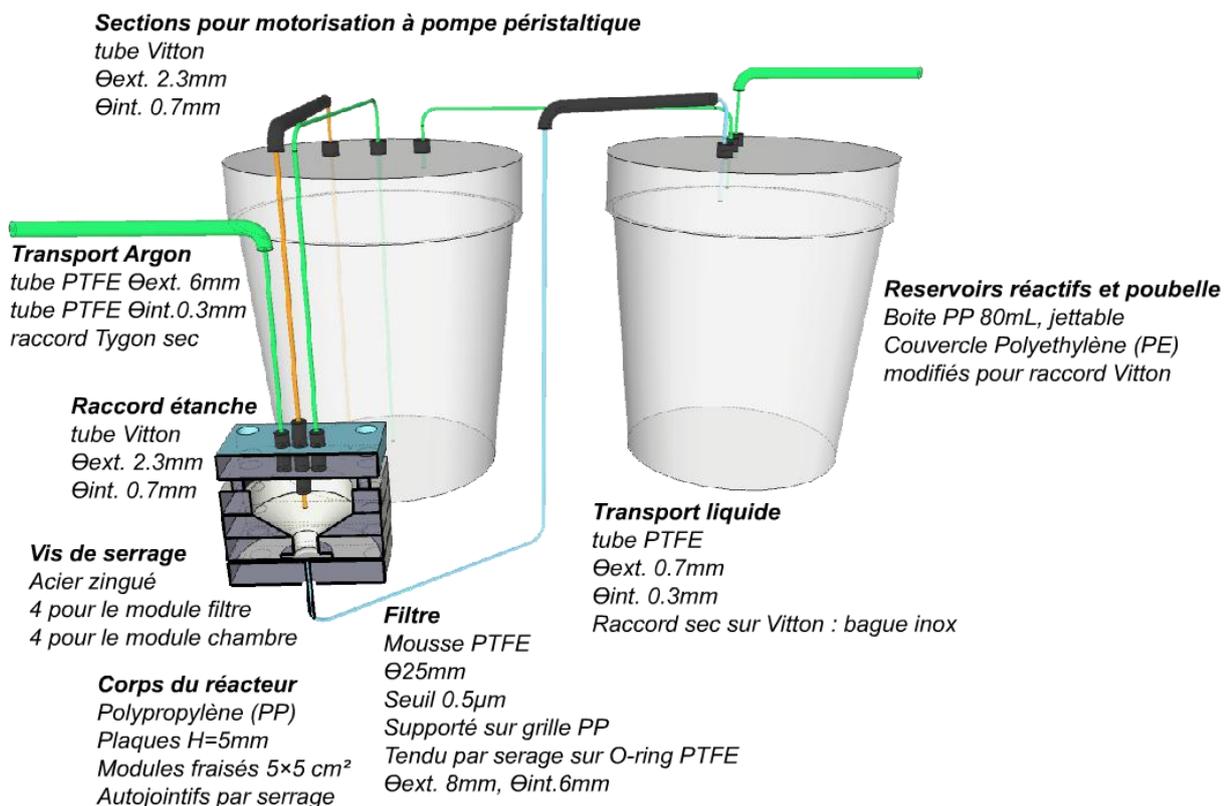


Figure 2.1.3-2 : Rendu du déminéralisateur et détail du choix des matériaux.

La séquence des réactifs à passer sur l'échantillon est récapitulée dans le Tableau 2.1.3-1. C'est le protocole complet appliqué aux IOM utilisés pour les mesures présentées par la suite.

Tableau 2.1.3-1 : Séquence de réactifs et consignes temporelles pour la succession des étapes de déminéralisation.

Réactif	Consigne	Viscosité, temps effectif	Effet
2/3Chloroforme + 1/3Methanol	30 min	0.6, 40 min	Mouillage, élimination des solubles.
HCl6M	60 min	1.3, 65 min	Elimination des carbonates et sulfates.
HCl3M + HF14M	600 min	0.8, 600 min	Dissolution des silicates.
HCl3M + H ₃ BO ₃ 0.9M	180 min	1, 190 min	Elution de la saumure de réaction.
2/3Chloroforme + 1/3Methanol	180 min	0.6, 240 min	Elimination de l'eau résiduelle, préparation pour séchage sous Argon pur.

2.2. Spectroscopie Xanes au seuil K du soufre sur ID21.

2.2.1. Principe physique.

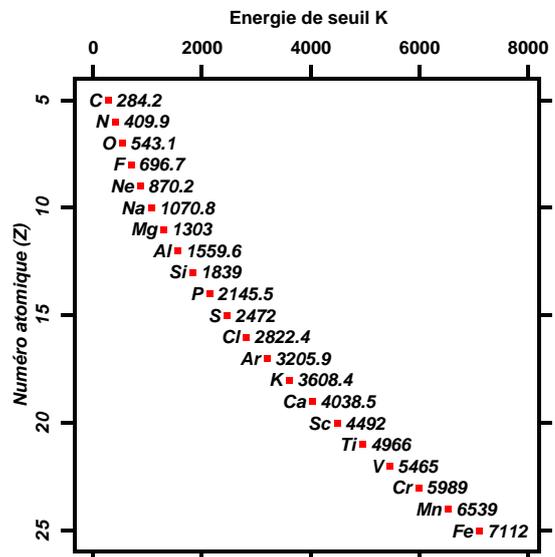
La spectroscopie XANES est une technique analytique basée sur la mesure de l'absorption des rayons X par les atomes. C'est une technique active qui tire parti de l'interaction d'un rayonnement monochromatique connu avec un échantillon dont on veut déduire les propriétés physico-chimiques. La description des phénomènes physiques impliqués fait appel à un modèle d'interaction entre un atome de l'échantillon et un photon du rayon sonde. Les transferts d'énergie sont quantifiés et correspondent aux transitions d'états fondamentaux vers des états excités. La probabilité qu'un atome d'absorber un photon est définie par la distribution des énergies de transitions possibles. Ainsi, la probabilité qu'un photon d'énergie donnée soit absorbé est équivalente à la densité de transitions énergétiques au voisinage de cette énergie. Pour un faisceau de photons incidents, la probabilité d'absorption est fonction de la concentration et suit la loi de Beer-Lambert (Bouguer, 1729).

$$\frac{dI}{dx} + \mu(E, C)I = 0$$

Avec x , longueur du chemin optique dans une direction ; μ , coefficient d'absorption dépendant de l'énergie des photons incidents, de la concentration de l'élément d'intérêt et des propriétés de la matrice de l'échantillon ; I , intensité spécifique.

Un élément donné possède une configuration électronique unique qui détermine la répartition des niveaux d'énergie de ces électrons. L'ordre de grandeur de la transition d'un électron de l'état fondamental, soit de la couche électronique K, vers ses couches de valences correspond à quelques milliers d'électronvolts (keV) et se nomme « énergie de seuil K » (Newville, 2004). Cette énergie varie grandement d'un élément à l'autre, ce qui signifie qu'en sélectionnant une énergie de sonde on restreint les atomes susceptibles d'interagir avec ceux de l'élément dont l'énergie de seuil correspond. La Figure 2.2.1-1 donne les énergies de seuil K de différents éléments dont celui du soufre.

Figure 2.2.1-1 : Energie de seuil K de différents éléments dont celui du soufre.



L'énergie du seuil K augmente strictement quand Z augmente. Cela est dû à la forte dépendance des énergies de transition à la structure électronique de l'atome (Bianconi et al., 1982). En effet la configuration électronique détermine les énergies des orbitales atomiques d'un élément et celles des orbitales moléculaires dans le cas d'atomes liés. Le soufre a la configuration électronique suivante :

$${}_{16}\text{S} = \underbrace{1s^2}_K \underbrace{2s^2 2p^6}_L \underbrace{3s^2 3p^4}_M$$

La couche de valence du soufre est la couche M où les orbitales des sous-couches 3s et 3p peuvent s'hybrider pour conduire à un atome monovalent à hexa valent. Le soufre ne forme pas de composés métalliques en général. La spectroscopie Xanes est alors utilisée pour sonder les états non occupés sur la bande de valence de l'élément impliqué dans une liaison chimique dans un solide (Fleet, 2005). La Figure 2.2.1-2 illustre l'interprétation de l'interaction photon-atome dans la spectroscopie Xanes avec un formalisme simple concernant l'énergie et les couches électroniques.

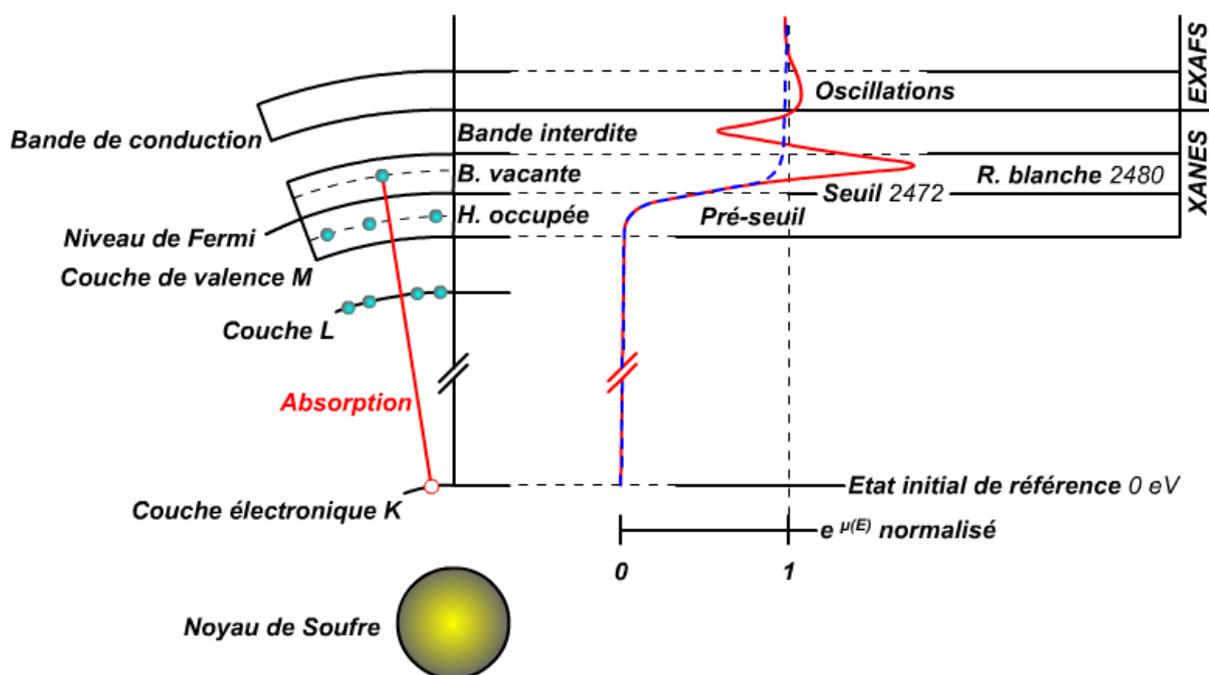


Figure 2.2.1-2 : Illustration du sondage des états électroniques de la bande de valence par spectroscopie XANES. Les orbitales de la couche de valence sont occupées partiellement ; l'orbitale la plus haute occupée (H. occupée) est la dernière sous le niveau de Fermi, avant l'orbitale la plus basse inoccupée (B. vacante). La densité d'état des orbitales vacantes correspond à la raie blanche (R. blanche). Le pré-seuil est inexistant pour le soufre.

Le temps caractéristique de la transition électronique est de l'ordre de 10^{-20} secondes (Joly, 2001). La durée de vie de la lacune électronique sur la couche K est de l'ordre de 10^{-15} secondes. Deux phénomènes sont impliqués dans le comblement de cette lacune : la désexcitation par retour du photoélectron et le comblement par un électron de la couche L. Ce dernier mode de désexcitation se

fait par émission d'un photon d'énergie donnée correspondant à l'énergie de fluorescence K_{α} du soufre. Le temps caractéristique de fluorescence est de l'ordre de 10^{-15} secondes. La mesure du rendement de fluorescence peut donc être supposée équivalente à celle de la création de la lacune sur la couche K dont la probabilité est mesurée par le rendement d'absorption. Cette hypothèse est vérifiée pour les énergies proches de celles du seuil. La mesure d'un spectre d'absorption X peut être effectuée en transmission comme en fluorescence si on s'intéresse uniquement au signal Xanes.

2.2.2. Géométrie de mesure.

Pour des raisons pratiques, la géométrie de mesure en fluorescence a été adoptée pour l'étude des *IOM* de chondrites. En effet, ce mode de détection est plus sensible aux éléments peu abondants et est très peu contraignant quant à la préparation des échantillons. Les mesures ont été menées sur la ligne de lumière *ID21* (*Insertion Device 21*) à l'*ESRF*. La ligne se divise en trois segments principaux, chacun dédié respectivement à : la récupération du faisceau depuis l'onduleur, le conditionnement du faisceau monochromatique et la mesure à proprement parler (Susini et al., 2002). Les spécifications de l'instrument sont récapitulées sur la Figure 2.2.2-1.

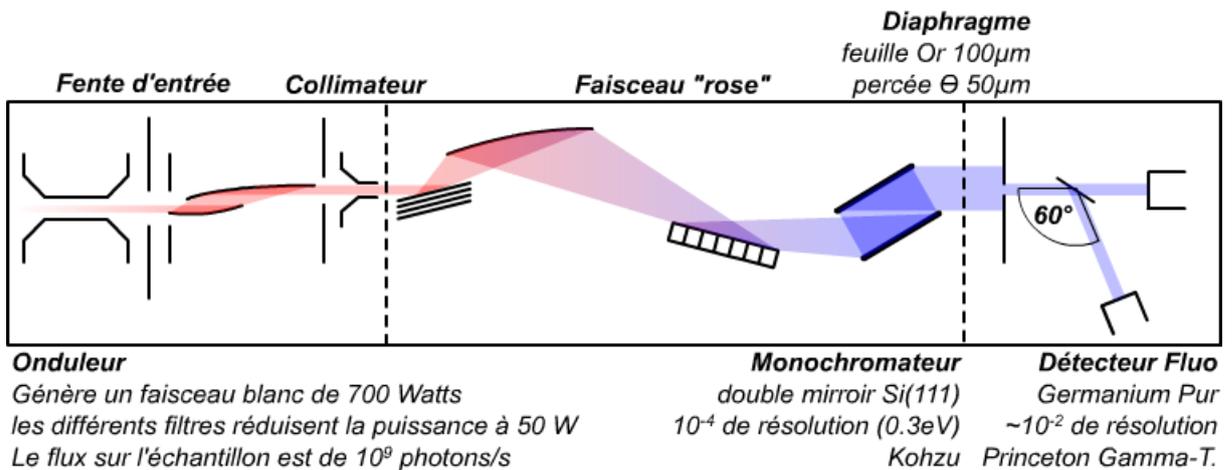


Figure 2.2.2-1 : Schéma de fonctionnement général de la ligne de lumière *ID21*. L'onduleur génère un faisceau par freinage des électrons de l'anneau de stockage de l'*ESRF*. La forte brillance des onduleurs est due à un phénomène de pompage énergétique qui génère des harmoniques, filtrées par un système de doubles miroirs et de collimateur. Le faisceau dit « rose » est ensuite guidé vers le monochromateur. La conception en sortie fixe des deux cristaux de silicium, combinée à un diaphragme en or, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau monochromatique de 50 microns de diamètre. Le détecteur à fluorescence est placé avec un angle de 60° par rapport à l'axe optique du faisceau incident. Le segment de mesure est pompé jusqu'à 10^{-8} mbar.

La matière organique insoluble est un matériau mou, facilement écrasé entre deux feuilles d'Ultralène. Ce polymère industriel garanti sans soufre sert de support à l'échantillon pour être monté sur un dispositif en *Poly Ether Ether Ketone* (*PEEK*, garanti lui aussi sans soufre). L'ensemble

constitue l'échantillon préparé. Il est monté dans le segment de mesure et positionné à l'aide d'un bras mobile. Le rendu de la Figure 2.2.2-2 illustre la géométrie et les matériaux utilisés pour ces mesures.

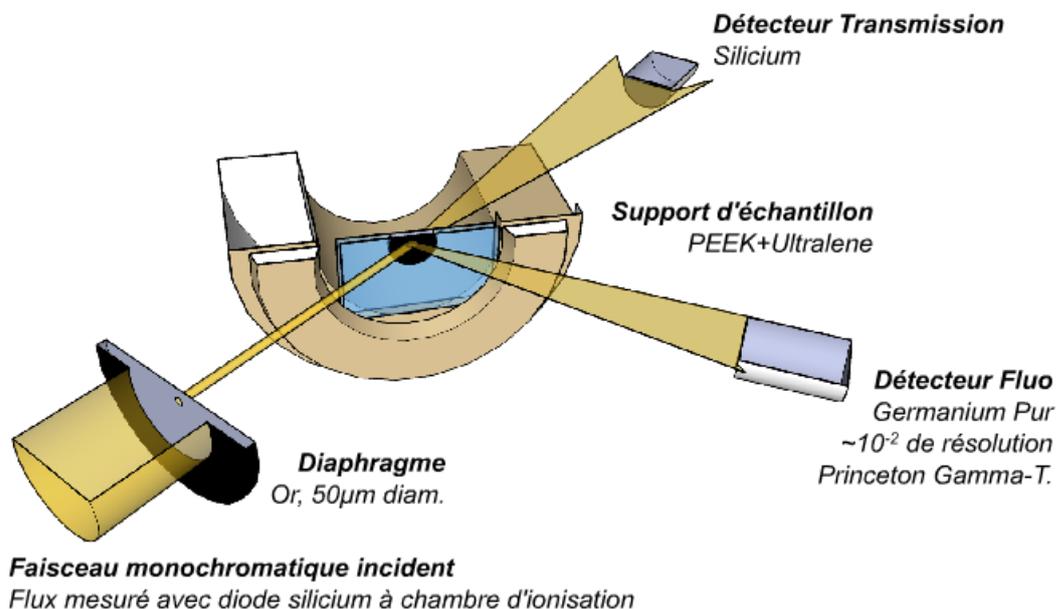


Figure 2.2.2-2 : Rendu du porte-échantillon adapté sur la platine de mesure du microscope X.

La mesure elle-même consiste à collecter le signal du détecteur à chaque pas d'énergie. Le spectre est donc construit point par point après division par l'intensité incidente mesurée par diode silicium à chambre. La consigne du monochromateur change à chaque point. L'étalonnage en énergie du monochromateur est réalisé par la mesure d'un spectre de gypse standard.

Le Tableau 2.2.2-1 récapitule les informations associées à un spectre à un spectre Xanes :

Tableau 2.2.2-1 : Charte d'acquisition d'un spectre Xanes

Paramètre	Valeur typique
Préparation de l'échantillon	Galette compacte sur Ultralene (2 lames)
Mode d'acquisition	Fluo (canaux)
Pas spectral	0.15 eV
Plage spectrale	2450 à 2510 eV
Temps mort	<10%
Temps de résidence	2 s
Nombre de scans	10
Section du rayon-sonde	50 µm

2.3. Spectroscopie Infrarouge moyen sur Hyperion3000.

2.3.1. Principe physique.

La spectroscopie Infrarouge est une technique d'analyse de l'interaction de liaisons chimiques avec un rayonnement électromagnétique actif. Les énergies associées sont de l'ordre de 10^{-1} eV et correspondent à des transitions vibrationnelles. Les différents états sondables par cette technique sont définis par deux critères : les différents niveaux d'énergie vibrationnelle qu'une liaison peut atteindre et la susceptibilité de la liaison à une stimulation électromagnétique ondulatoire.

Le modèle dont on se dote pour expliquer le phénomène d'échange d'énergie vibrationnelle par absorption de photons est dérivé du modèle d'oscillateur harmonique classique. La liaison chimique est considérée cinématiquement comme deux masses ponctuelles subissant des forces de rappel proportionnelles à leur éloignement. Ainsi, selon une direction de l'espace on a :

$$f_x = \mu \times \frac{d^2x}{dt^2} = -k \times x$$

Avec $\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$, masse réduite du système ; k , constante de raideur.

Cette approximation néglige la masse des électrons et suppose l'existence d'un potentiel dont dérive le champ de forces appliquées aux noyaux pris comme centres de masse :

$$\vec{f} = -k\vec{x} = \overrightarrow{\text{grad}}(E_p(x)) = \frac{dE_p(x)}{dx}$$

$$E_p(x) = \frac{1}{2} kx^2 + E_{p_0}$$

Dans une telle description microscopique, l'énergie potentielle des particules est quantifiée et leur position est décrite par une probabilité de présence sous la forme d'une fonction d'onde. Les niveaux d'énergie ainsi que la formulation des fonctions d'onde sont les résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger que nous ne détaillons pas. Avec une seule dimension et un oscillateur harmonique on a :

$$E_{p_v} = h \frac{\omega}{2\pi} \left(v + \frac{1}{2} \right) = \hbar \left(v + \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Avec : v , nombre quantique vibrationnel, entier naturel.

Une liaison chimique peut être décrite par deux paramètres, la masse réduite et la constante de raideur associée. Son énergie potentielle ne peut évoluer que par échange de paquets d'énergies déterminé par ces deux paramètres :

$$\Delta E_{p_{v \rightarrow v+1}} = \hbar \left(v + \frac{3}{2} \right) \sqrt{\frac{k}{\mu}} - \hbar \left(v + \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

La Figure 2.3.1-1 illustre les différents niveaux vibrationnels d'un oscillateur harmonique quantique ainsi que les probabilités de chaque distance interatomique.

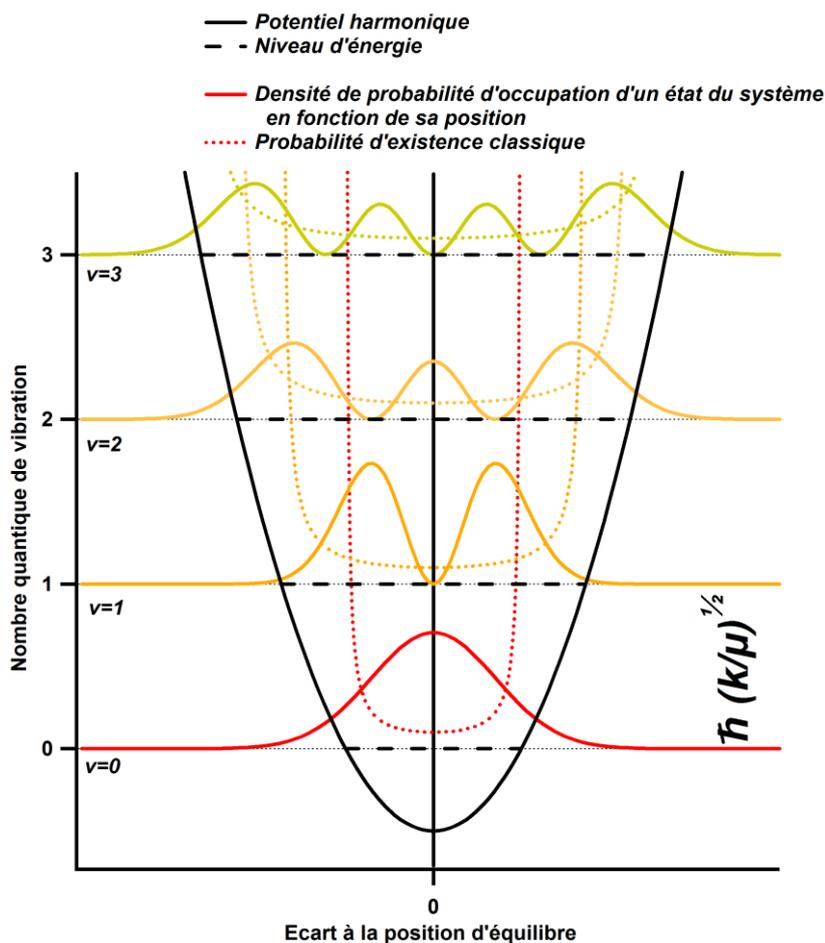


Figure 2.3.1-1 : Modèle de l'oscillateur harmonique quantique.

Les résultats issus de ces hypothèses et approximations restent valables dans un espace à trois dimensions et avec un potentiel anharmonique tel qu'un potentiel de Morse par exemple. Seuls sont modifiés la population maximale d'un niveau d'énergie et l'espacement énergétique d'un niveau à l'autre. En effet la dégénérescence d'un niveau et l'anharmonicité ont un impact sur la structure des niveaux vibrationnels pour les grands nombres quantiques.

L'énergie mécanique potentielle contenue par une liaison est donc directement fonction de la position des atomes. Cette position est trivialement reliée à la répartition des charges électrostatiques. En effet chaque liaison peut être caractérisée par un moment dipolaire :

$$\vec{d} = q \times \vec{r}$$

Avec : d, moment dipolaire ; q, charge effective portée par chaque atome de la liaison ; r, distance interatomique.

Le dipôle est susceptible d'être modifié par un champ électrique extérieur et s'écrit alors :

$$\vec{d} = \vec{d}_0 + \vec{\alpha} \times \vec{E} = \vec{d}_0 + \begin{bmatrix} \alpha_{x,x} & \cdots & \alpha_{x,z} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{z,x} & \cdots & \alpha_{z,z} \end{bmatrix} \begin{matrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{matrix}$$

Avec : $\vec{\alpha}$, tenseur de polarisabilité ; E, champ électrique auquel le dipôle est soumis.

Dans ce formalisme classique, l'échange d'énergie mécanique par interaction avec un champ oscillant dans une direction est subordonné à la non-nullité de l'opération dans cette direction. En supposant que le rayon incident ait une polarisation quelconque et que la charge effective ne soit pas modifiée lors des déplacements, seule une annulation géométrique de la polarisabilité peut empêcher un échange énergétique. Au premier ordre, cela se résume à la condition pour chaque déplacement :

$$\frac{d\vec{d}}{dr_n} \neq 0$$

Soit une polarisabilité non nulle selon le n-ième mode de vibration. Le nombre maximal de mode de vibration est égal au nombre de degré de liberté de chaque atome pris séparément, leurs combinaisons ne conduisant qu'à considérer des groupes d'atomes immobiles, ce qui n'augmente pas le nombre de modes de vibration. Pour N atomes, on obtient donc 3N modes de vibration possibles. Certaines combinaisons conduisent justement à considérer l'ensemble de l'édifice moléculaire comme immobile : 3 pour la translation et 3 pour la rotation. Le nombre de modes est donc 3N-6.

La structure vibrationnelle totale de molécules complexes ne peut être calculée avec les approximations correctes. La mesure du spectre d'absorption d'un composé renseigne sur le type de liaison qu'il contient. Nous baserons nos raisonnements sur la comparaison des fréquences absorbées par l'échantillon avec des valeurs mesurées sur des molécules simples et connues. Ainsi, chaque figure d'absorption sera attribuée à un mode dont l'activité IR aura été démontrée précédemment par des considérations de symétrie. Les variations relatives des valeurs mesurées seront interprétées en termes chimiques par des estimations qualitatives des paramètres de liaisons tels que l'énergie de liaison.

2.3.2. Géométrie de mesure.

La mesure des fréquences absorbées par l'échantillon fait appel à un faisceau blanc dont le spectre est mesuré tel quel ainsi qu'après qu'il a traversé l'échantillon. Cette façon de procéder donne une fonction d'absorption selon la loi de Beer-Lambert. L'instrument utilisé est un microscope infrarouge Bruker Hyperion3000 couplé à un spectromètre Bruker Vertex et équipé de deux objectifs infrarouge de type Schwarzschild conjugués de part et d'autre d'un plan. L'échantillon prend place dans ce plan, comme l'illustre la Figure 2.3.2-1.

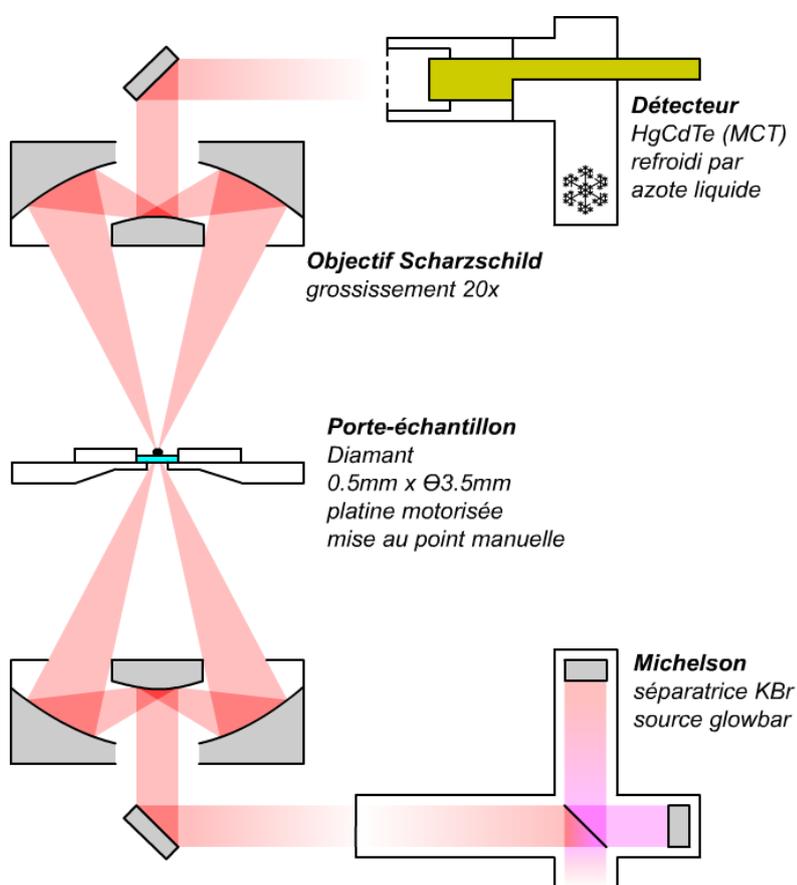


Figure
2.3.2-1 : Schéma de
fonctionnement
du
microscope
Bruker
Hyperion 3000.

La lumière sonde est condensée de telle façon que le flux traversant l'échantillon soit maximal. L'optimisation de fait par réglage manuel de la mise au point et de la hauteur du condenseur. La mesure se fait par collection d'un signal d'interférence du faisceau avec lui-même dans un interféromètre de Michelson adjacent au microscope. Le fonctionnement d'un tel interféromètre est illustré par la Figure 2.3.2-2. Le

détecteur est un assemblage semi-conducteur *MCT* (*Mercur*e, *Cadmium*, *Tellure*) refroidi à l'azote liquide. Pour une différence de marche donnée, le détecteur mesure une intensité et fournit un interférogramme après correction de fonctions instrumentales tabulées. La transformée de Fourier inverse de cette fonction donne la distribution en nombre d'onde (cm^{-1}) de la lumière analysée.

Figure 2.3.2-2 :
Génération du faisceau
modulé par
l'interféromètre
de
Michelson.

En effet, le faisceau brut a une densité spectrale $I_{\bar{\nu}}$ définie. Chaque longueur d'onde présente dans le faisceau est modulée en intensité par interférence avec un déphasage $\varphi = \bar{\nu} \times d$ (avec d , différence de marche et $\bar{\nu}$ nombre d'onde). Pour un nombre d'onde donné, la modulation en intensité s'écrit :

$$I(d) = I_{\bar{\nu}} \times (1 + \cos(\bar{\nu} \times d))$$

Le détecteur collecte une intensité qui est la somme des intensités pour toutes les longueurs d'onde modulées, pondérée de la densité spectrale ($I_{\bar{\nu}}$ pour tous $\bar{\nu}$). Pour un faisceau polychromatique :

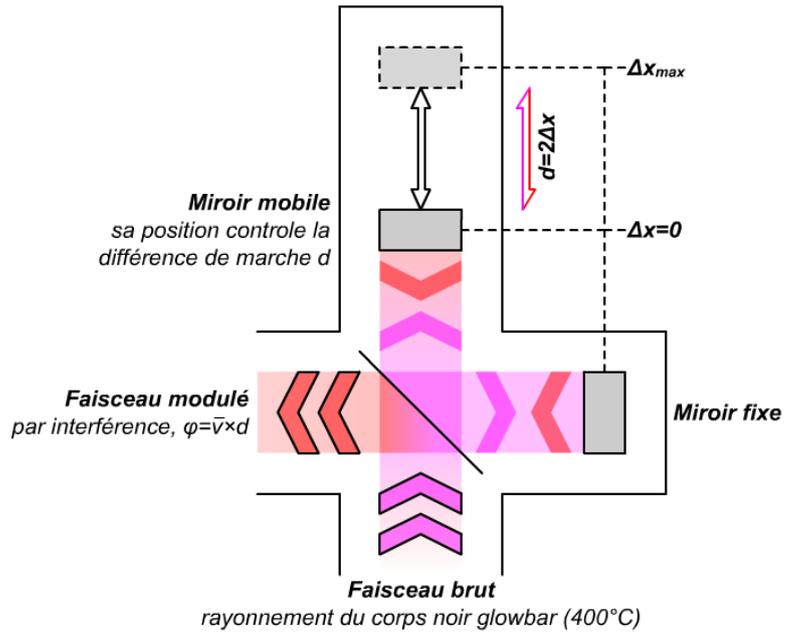
$$I(d) = \int_{\bar{\nu} \text{ du corps noir à } 400^{\circ}\text{C}} I_{\bar{\nu}} \times (1 + \cos(\bar{\nu} \times d)) d\bar{\nu} = \Re\{\mathcal{F}\{I_k\}\} + \text{constante}$$

L'expression est la définition de la partie réelle d'une transformée de Fourier à une constante près. L'interférogramme est construit point par point pour différents d . La transformée inverse de l'interférogramme corrigé de la valeur constante donne la densité spectrale.

$$\mathcal{F}^{-1}(I(d)) = \frac{I_{\bar{\nu}}}{2\pi}$$

En pratique, les mesures consistent en l'acquisition de 30000 points d'interférogramme entre 0 et 60 cm de différence de marche. Un interférogramme complet est la moyenne d'un nombre de scans allant de 32 à 200 selon les besoins et le rapport signal/bruit exigé. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} . L'étalonnage en nombre d'onde se fait automatiquement par mesure des bandes de gaz de l'atmosphère.

La mesure des distributions initiale de la source à travers un chemin optique comparable à celui de l'échantillon permet d'établir le rapport d'intensité $\frac{I}{I_0}$ pour chaque nombre d'onde et ainsi d'obtenir le spectre en fréquence absorbées par l'échantillon.



2.3.3. Préparation des échantillons.

Lors de la mesure en transmission, deux problèmes majeurs se présentent. L'un est l'extinction complète du signal par absorption de tous les photons et l'annulation de l'intensité collectée sur le détecteur, l'autre est la surimposition d'autres phénomènes à l'absorption des photons. La loi $\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha_v C \ell}$ donne comme cause d'annulation de I : soit α_v , soit ℓ ou C très grand. α_v n'a pas de degré de liberté, c'est la fonction mesurée. Seuls ℓ ou C dépendent de la préparation de l'échantillon. Les phénomènes optiques impliqués dans l'éclairage d'un échantillon par un faisceau IR sont principalement la réflexion et la diffusion. La réflexion totale spéculaire est minimale pour des angles d'incidence très faibles et maximale pour des angles rasants. La diffusion est un phénomène complexe qui fait intervenir la division du milieu de l'échantillon. Un milieu inhomogène à l'échelle de la longueur d'onde sonde produit une diffusion importante.

La préparation de l'échantillon vise donc à produire une mise en forme à même de minimiser les effets indésirables. La stratégie adoptée pour les mesures est de former des galettes de matière organique compactes et fines, à faces parallèles. Le mode opératoire est l'écrasement entre deux fenêtres planes en diamants, conservées comme support. Les cristaux de diamant synthétique fournissent la meilleure planéité disponible. L'écrasement conduit à une compaction qui diminue les effets de diffusion et augmentent la concentration C. Cette augmentation de C est compensée par une diminution concertée de ℓ jusqu'à quelques μm . Le dispositif d'écrasement est illustré sur la Figure 2.3.3-1.

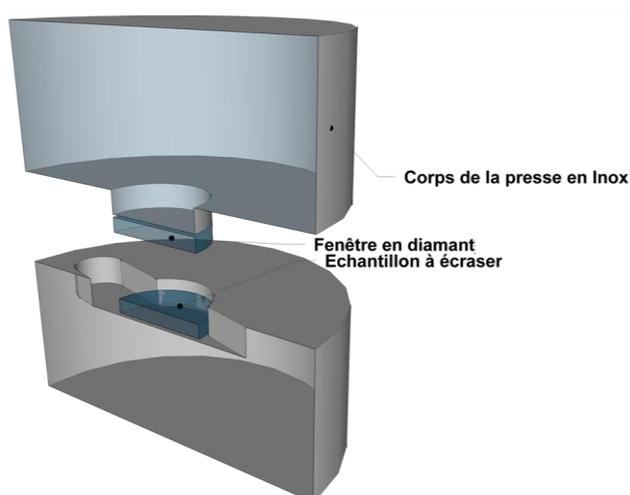


Figure 2.3.3-1 : Dispositif utilisé pour la mise en forme des échantillons. Les deux mâchoires d'inox sont actionnées manuellement pour appliquer une force entre les fenêtres en diamant (en bleu).

Cette façon de procéder évite les problèmes de diffusion et de contamination qui peuvent survenir quand on recourt à la technique classique de pastilles à medium telles que KBr. Les techniques de

microtomies sont bonnes pour obtenir des épaisseurs contrôlées mais diminuent grandement le nombre d'absorbants. La stratégie présentée ici a l'inconvénient majeur d'utiliser un matériel couteux mais constitue la meilleure préparation testée jusqu'à présent.

Les échantillons montés sur fenêtres sont placés à l'intérieur d'une cellule reliée à une pompe turbo moléculaire et munie d'une résistance chauffante illustrée par la Figure 2.3.3-2. Cette cellule permet de supprimer l'eau adsorbée à la surface des échantillons. Elle permet aussi de faire varier la température au cours du temps entre la température ambiante et 300°C. Le vide atteint est de l'ordre de 10^{-7} mbar.

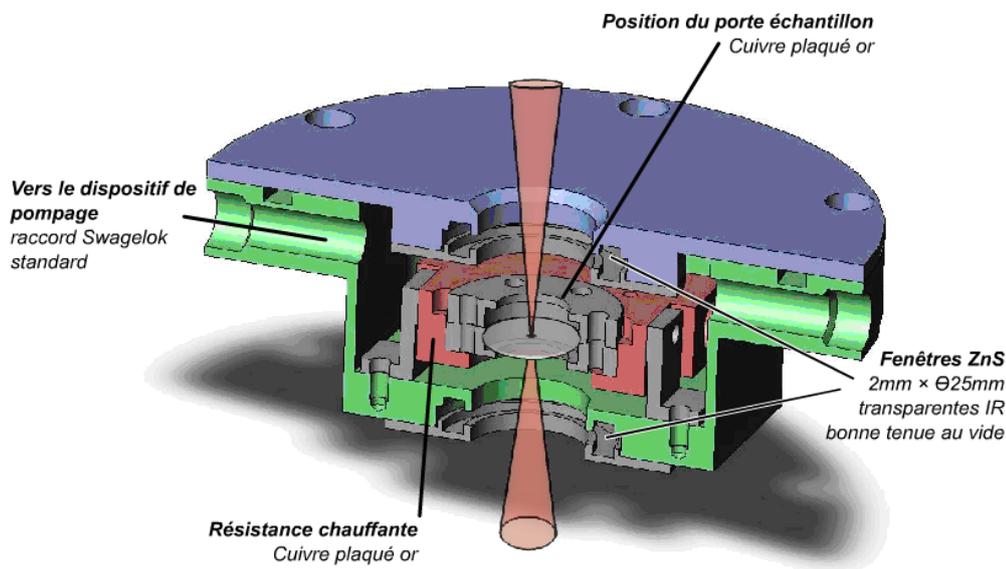


Figure 2.3.3-2 : Schéma de la cellule environnementale conçue par Olivier Brissaud. Le faisceau traverse l'enceinte par deux fenêtres transparentes aux rayons infrarouge.

Le Tableau 2.3.3-1 résume les attributs d'un spectre infrarouge et établit une liste des paramètres expérimentaux nécessaires à la comparaison entre les mesures.

Tableau 2.3.3-1 : Charte d'acquisition des spectres infrarouge.

Paramètre	Valeur typique
Préparation de l'échantillon	Galette compacte sur diamant (1 lame)
Intensité moyenne de l'interférogramme du background	10000 coups par seconde
Résolution spectrale	4 cm^{-1}
Scans	32 à 200
Fenêtre spectrale en cm^{-1}	4000-500 cm^{-1}
Taille de sonde	Carré de $\sim 50\mu\text{m}$ de coté
Conditions environnementales	50°C, 10^{-7} mbar

2.4. Spectrométrie de masse à très haute résolution Orbitrap.

2.4.1. Principe physique.

Le principe général de la spectrométrie de masse est de mettre l'espèce moléculaire ou atomique dont on veut connaître la masse en mouvement, de mesurer son déplacement et de déduire la masse par hypothèse sur la cinématique. La stratégie utilisée dans le cadre de ce travail est de charger les molécules d'un mélange par ionisation douce sans fragmentation, de les soumettre toutes à un potentiel électrostatique connu et de calculer leur masse par mesure indirecte de leur mouvement. L'instrument Orbitrap se décompose en trois parties distinctes : la chambre d'ionisation où les molécules sont chargées, une zone de transfert où le faisceau d'ion est conditionné et le détecteur lui-même qui est une électrode active (qui applique un potentiel électrique) et passive (qui permet de mesurer les variations du champ électrique). La Figure 2.4.1-1 illustre le principe de fonctionnement de l'instrument.

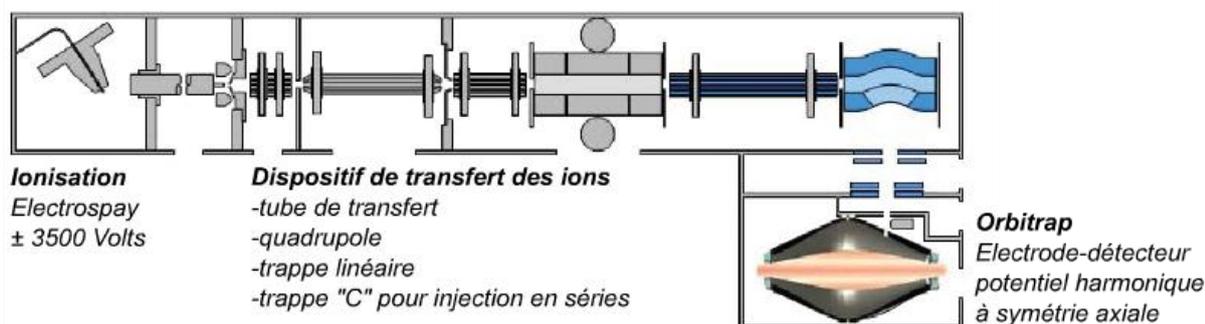
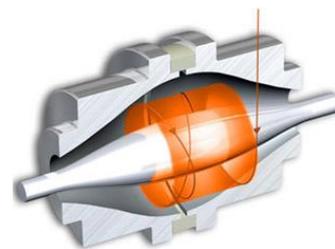


Figure 2.4.1-1 : Les solutions contenant l'échantillon arrivent par action d'un pousse-seringue dans la chambre d'ionisation. Les ions sont générés à pression atmosphérique par échange de protons avec le solvant (Méthanol). Leur charge les rend susceptibles aux champs électrostatiques et ils sont guidés dans la chambre à vide jusqu'à l'Orbitrap.

Le principe de détection réside dans la mesure de la très faible variation du champ électrique de l'Orbitrap due au mouvement des ions dans son potentiel de consigne. Les ions sont injectés en phase sous forme d'un pulse de quelques μs de telle façon qu'ils sont piégés et adoptent un mouvement selon la composante parallèle à l'axe de l'électrode qui ne dépend que de leurs masses par nombre de charge élémentaire (Makarov, 2000), comme illustré sur la Figure 2.4.1-2.

Figure 2.4.1-2: Rendu de la géométrie de l'électrode-détecteur. Le mouvement oscillant des molécules chargées modifie la répartition des charges selon l'axe de symétrie (ζ). Ces variations sont collectées par une mesure précise de la tension aux bornes de la partie externe de la trappe.



La valeur de la masse est liée à la fréquence d'oscillation selon l'axe de symétrie par :

$$\omega_{\zeta} = \sqrt{K \times \frac{z}{m}}$$

Avec : ω_{ζ} , fréquence d'oscillation ; z , nombre de charges élémentaires ; m , masse et K , facteur de forme du champ constant.

Le signal $U(t)$ est enregistré au cours du temps (pendant une seconde, au plus) et est la somme des oscillations générées par chacune des molécules dans l'Orbitrap.

$$U(t) = \int_{\omega} f(K) \times \cos(\omega_{\zeta} \times t + \varphi) d\omega$$

Avec $f(K)$ constante, ce signal peut être identifié à un interférogramme et la partie réelle de la transformée de Fourier de la densité de fréquences d'oscillation. La transformée de Fourier inverse donne un spectre en fréquences, converti en spectre de masse par nombre de charges élémentaires.

Ce procédé fournit une résolution en masse $\frac{m}{\Delta m}$ de l'ordre de 10000 jusqu'à $m/z=400$ (Makarov et al., 2006). L'appareil est étalonné par la mesure du spectre de masse d'une solution standard ($192 < m/z < 2000$). L'intérêt d'une telle résolution réside dans le fait que la masse exacte des molécules est la somme des masses exactes des atomes de leurs formules brutes. Ainsi, une masse exacte donnée n'est commune qu'aux isomères d'une formule unique. En effet, la masse exacte des atomes est définie par fraction d'une masse de référence, celle de l'atome de carbone 12. Les combinaisons de nucléons dans le noyau des atomes génèrent un défaut de masse qui dépend du nombre de protons et de neutrons. Il en résulte une variation de la masse exacte en fonction de l'élément et de son isotope. Ces masses sont tabulées, la Figure 2.4.1-3 met en valeur ce phénomène pour les isotopes les plus abondants de quelques éléments.

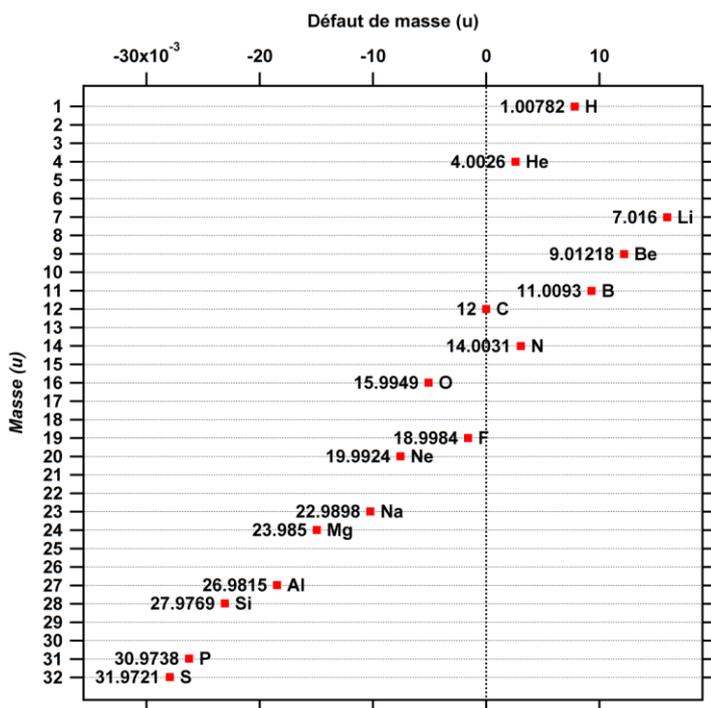


Figure 2.4.1-3 : Masse exacte m, masse unitaire M et défaut de masse de quelques éléments.

La somme algébrique des défauts de masse donne le défaut de masse d'une molécule. L'ajout ou le retrait de la masse d'un électron par charge z donne alors la masse de l'ion correspondant. La densité de l'ensemble des masses exactes augmente considérablement avec le nombre d'atomes de la molécule.

2.4.2. Protocole de mesure.

Le protocole de mesure se résume à la préparation de l'échantillon liquide et au réglage des paramètres d'acquisition. L'échantillon est préparé par simple pesée, broyage dans un mortier d'agate et dépôt dans un tube à essai en verre puis adjonction de méthanol pur de qualité LC/MS. Les concentrations varient selon la quantité d'échantillon disponible mais sont toutes de l'ordre de 1mg de roche brute pour 1mL de solvant.

Les paramètres d'acquisition varient selon divers points de réglage : le débit d'entrée de solution, le potentiel du tube de transfert, la fenêtre spectrale et le temps de collection. Le Tableau 2.4.2-1 donne une charte d'acquisition de spectre de masse.

Tableau 2.4.2-1 : Charte d'acquisition des spectres Orbitrap.

Paramètre	Valeur typique
Dilution de l'échantillon	mg/mL en consigne
Débit de la seringue	3µL/min à 1µL/min
Polarité de l'électrospray	Positif/négatif
Potentiel du tube de transfert	+90V, +110V, -50V
Fenêtre spectrale en m/z	50-500, 150-1000
Mode d'acquisition	FT-MS
Temps de collection	30 minutes

CHAPITRE TROIS

3. Spéciation du soufre dans l'IOM par spectroscopie Xanes.

Ce chapitre présente une étude par spectroscopie S-Xanes menée sur l'IOM de chondrites carbonées de différentes classes chimiques et ayant subi des processus post-accrétionnels de nature et d'intensité différentes. Nous détaillons dans un premier temps la façon dont nous extrayons l'information chimique des spectres Xanes. Nous exposons ensuite une analyse comparative de la répartition des espèces soufrées en se basant sur les mesures semi-quantitatives de plusieurs groupements organiques tels que thiols, hétérocycles et de fonctions oxydées telles les acides sulfoniques présentes dans l'IOM.

3.1. Choix d'échantillons, méthode de mesure et corrections des données.

3.1.1. Choix des échantillons.

Les échantillons sélectionnés pour cette étude sont les suivants :

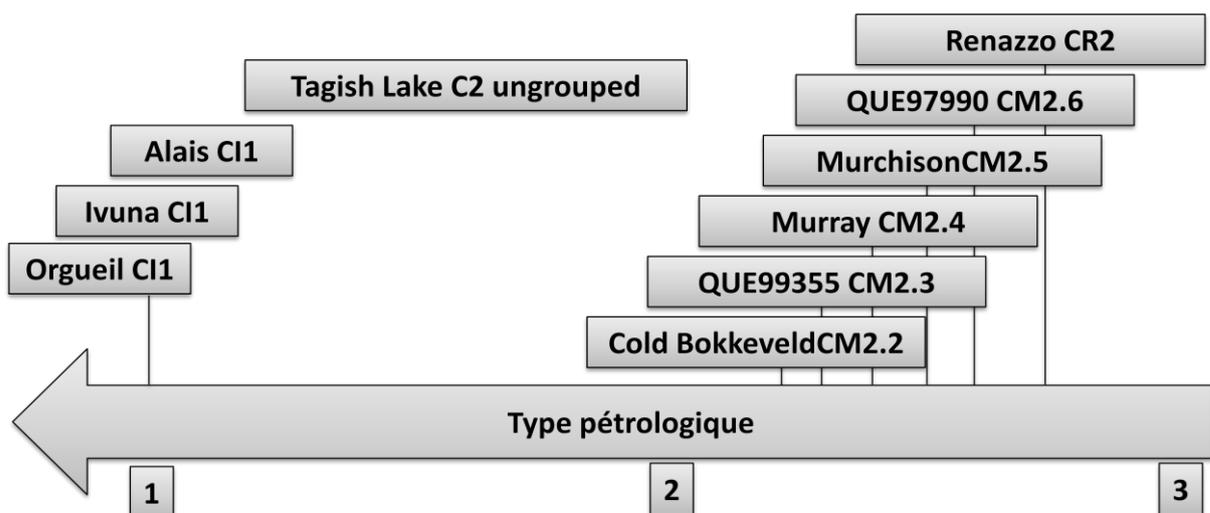


Figure 3.1.1-1 : Chondrites carbonées sélectionnées et classées selon leur type pétrologique déterminé, en outre, par le degré d'altération des minéraux de la matrice.

L'intégralité des chondrites a été préparée selon la méthode de déminéralisation exposée au chapitre 2. Le panel comprend quatre grandes catégories : deux groupes (celui des CI et celui des CM), représentés par plusieurs météorites d'une même classe pétrochimique et deux météorites singulières : Tagish Lake et Renazzo, seule représentante du groupe des CR dans cette étude.

Les chondrites du groupe CI sont Alais, Ivuna et Orgueil et sont toutes de type pétrologique 1, c'est-à-dire qu'elles sont composées quasi-exclusivement de matrice, sans chondres ni *CAI*, ni métal (Zanda, 2004). Cette matrice est principalement constituée de minéraux d'altération aqueuse. Les météorites de ce groupe pétrologique sont suspectées d'avoir subi l'activité hydrothermale la plus forte (Bullock et al., 2005; Endress and Bischoff, 1996; Morlok et al., 2006).

Le groupe des chondrites CM et les deux météorites « singleton » ont des types pétrologiques de 2. Elles ont perçu une altération aqueuse moins intense que celle des CI. Les chondrites CM présentent un degré d'altération aqueuse variable. Les météorites choisies pour cette étude couvrent une plage de sous-type pétrologique allant de 2.6 à 2.2 (Rubin et al., 2007). Parmi les météorites C2, Cold Bokkeveld est une chondrite CM remarquable, décrite comme une brèche polygénique avec une histoire post-accrétionnelle partiellement connue. La série comprend enfin une chondrite CR (Renazzo), qui a perçu une altération aqueuse très modérée (Brearley and Jones, 1998).

Enfin, la chondrite Tagish Lake fait l'objet d'une attention particulière en raison de sa chute récente et du fait qu'elle ne soit pas classable parmi les groupes déjà existants. En effet, ses caractéristiques matricielles partagées par les chondrites CI et CM ainsi que la récente identification d'un grand nombre de lithologies en font un objet à part, possiblement bréchiqque et polygénique.

3.1.2. Méthode de mesure et correction des données brutes.

Les spectres Xanes ont été acquis à l'*ESRF (European Synchrotron Radiation Facility)*, sur la ligne de lumière *ID21*, spécialisée dans les mesures d'absorption X dans le domaine de plus basse énergie réalisable dans ce synchrotron. Le module de microscopie installée sur la ligne permet de travailler en utilisant deux géométries de mesure, transmission et fluorescence. La géométrie en fluorescence a été choisie pour son adaptation à nos échantillons dont l'épaisseur est inconnue. La section de l'échantillon sondée est contrôlée optiquement grâce à un microscope doté d'une caméra visible. Pour l'étude présentée ici, le faisceau n'est pas focalisé mais simplement obturé par un diaphragme en or de 50 μ m de diamètre, directement à la sortie du monochromateur, à quelques dizaines de centimètres de l'échantillon. L'envergure typique des galettes est de l'ordre de 200 μ m et sont placées de sorte que l'intégralité du faisceau couvre l'échantillon. Le flux de photon maximal

déposé sur l'échantillon est constant et mesuré sous forme d'intensité incidente par une photodiode. Le Tableau 3.1.2-1 récapitule les points de réglages adoptés pour l'étude.

Tableau 3.1.2-1 : Rappel des valeurs choisies pour le protocole de mesure des spectres Xanes sur *ID21*.

Paramètre	Valeur typique
Préparation de l'échantillon	Galette compacte sur Ultralene (2 lames)
Mode d'acquisition	Fluo (canaux)
Pas spectral	0.15 eV
Plage spectrale	2450 à 2510 eV
Temps mort	<10%
Temps de résidence	2 s
Nombre de scans	10
Section du rayon-sonde	50 μm

Les spectres utilisés dans cette étude sont le résultat de la moyenne de 10 spectres mesurés consécutivement pas balayage complet de la plage d'énergie. Cette méthode permet de contrôler à la volée l'effet éventuel du faisceau sur l'échantillon. L'intensité de la fluorescence du soufre est collectée par un capteur multiéléments en germanium ultrapur à dispersion d'énergie. Cette intensité est divisée par l'intensité incidente avant que la ligne de base ne soit ramenée à 0 par soustraction de la valeur mesurée avant le saut d'absorption. Le spectre est ensuite normalisé à sa valeur après le seuil d'absorption. La Figure 3.1.2-1 montre un exemple typique de spectre tel qu'ils ont été acquis.

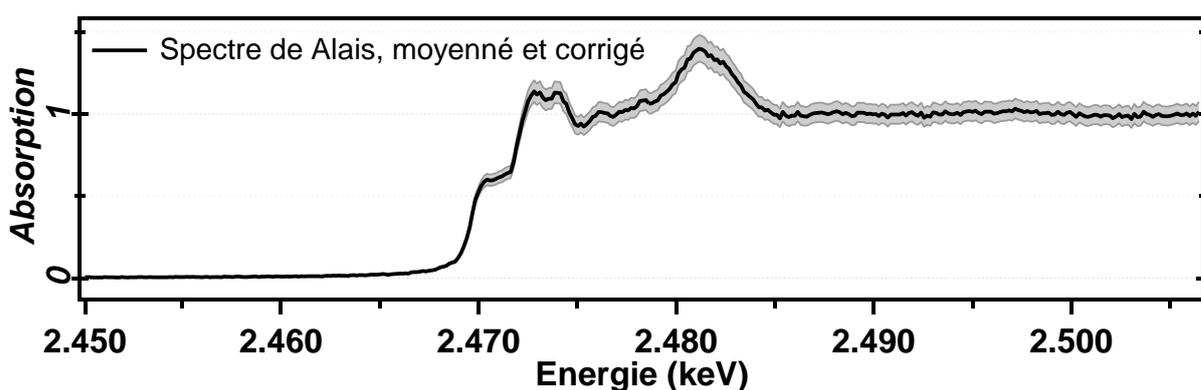


Figure 3.1.2-1 : Spectre Xanes normalisé, résultat de la moyenne de 10 spectres. La zone grise correspond à la dispersion relative (1σ) calculée à partir de chacun des spectres individuels.

Les données brutes que nous avons obtenues ont fait l'objet d'un soin particulier dans le choix du détecteur utilisé et dans le protocole de mesure. En effet, afin d'éviter la photo réduction de

l'échantillon, un détecteur très sensible a été utilisé et le temps de résidence du faisceau a été réduit au minimum. Il en résulte des données de bonne qualité, comme en permet de juger la linéarité et la constance remarquable dans zones ante- et post- seuil, aux valeurs respectives voisines de 0 et 1 (Figure 3.1.2-1). Cette linéarité reflète la bonne stabilité du dispositif de mesure, en temps et en espace. Ainsi, il n'a pas été jugé nécessaire de corriger les pentes de ces deux zones. La calibration externe pour ce jeu de données a été réalisée par un recalage en énergie basé sur la mesure du spectre d'un standard de gypse détenu par la ligne *ID21* elle-même. La valeur du centre de la raie blanche du gypse a été fixée à 2482.6 eV. L'intégralité des mesures a été effectuée dans les 36 heures consécutives à cette calibration externe.

Le spectre Xanes d'un composé soufré pur comporte une intense raie blanche dont la position dépend directement de l'état d'oxydation. Cette raie blanche s'additionne d'un saut appelé seuil dont la position dépend également de l'état d'oxydation. Les spectres montrent tous une multitude de bandes visibles dans la zone où l'absorption passe de 0 à 1. On en déduit que les spectres acquis à partir d'un fragment d'*IOM* sont *a priori* ceux d'un mélange d'atomes de soufre avec différents états d'oxydation. L'information chimique réside dans les signatures spectrales de chaque état redox du soufre. L'extraction de cette information chimique nécessite l'identification de chacune des signatures et l'estimation de leurs contributions relative au spectre. La méthode utilisée par la suite part du principe qu'un spectre résulte de la somme des spectres des pôles purs pondérés de l'abondance relative respective. On observe que l'intensité même de la raie blanche par rapport à la hauteur du saut est dépendante du degré redox de l'élément (Fleet, 2005; Xia et al., 1998). La largeur de la raie blanche fait intervenir un phénomène de diffusion multiple du photoélectron (Joly, 2001). Enfin la description complète du spectre requiert une modélisation de la bande interdite énergétiquement située juste après la raie blanche. Cette modélisation n'existe que pour des simulations *ab initio* de composés parfaitement définis (Joly, 2001). La modélisation d'un spectre de mélange par combinaison linéaire de fonction dont les paramètres seraient interprétables physiquement est donc compromise. Il faut recourir à des méthodes de calibration externe et se tenir à une description relative des ratios des différents états redox du soufre dans les *IOM*.

3.1.3. Identification, calibration et extraction des contributions spectrales.

La description de mélanges complexes ne se fait pour le moment qu'au prix d'un certain nombre d'approximations. Deux stratégies sont couramment utilisées. L'une consiste en la combinaison linéaire de spectres de composés standards représentatifs des pôles purs attendus. L'autre repose sur la décomposition du spectre sous forme de combinaison linéaire de fonctions de saut et de

fonctions de raies blanches. L'interprétation chimique des paramètres retirés de cette décomposition est rendue possible après application de la méthode sur des spectres de standards (Prietz et al., 2003; Vairavamurthy et al., 1997; Xia et al., 1998). Cette dernière méthode a été choisie pour extraire les contributions relatives des atomes de soufre dans leurs différents états redox.

Chaque spectre est décrit comme la somme de raies blanches, modélisées chacune par un profil gaussien, et d'un saut de seuil d'absorption, modélisé par une fonction arctangente. On peut alors définir la contribution spectrale d'un état redox k en fonction de l'énergie de la façon suivante :

$$S_k(E) = WL_k(E) + EDGE_k(E)$$

Avec : E , énergie ; WL , profil gaussien associé à une raie blanche et $EDGE$, une fonction modélisant le saut du seuil d'absorption. Avec un profil gaussien s'écrivant :

$$WL_k(E) = S_{k0} e^{-\left(\frac{E-WL_{k0}}{\Delta E}\right)^2}$$

Avec : S_{k0} , hauteur du profil, WL_{k0} , position de la raie blanche et ΔE , paramètre de largeur du profil. Et le saut d'absorption s'écrivant :

$$EDGE_k(E) = \frac{1}{2} + \frac{\tan^{-1}(E - EDGE_{k0})}{\pi}$$

Avec : $EDGE_{k0}$, position du point d'inflexion du saut du seuil d'absorption, on a alors :

$$S_k(E) = S_{k0} e^{-\left(\frac{E-WL_{k0}}{\Delta E}\right)^2} + \frac{1}{2} + \frac{\tan^{-1}(E - EDGE_{k0})}{\pi}$$

On définit une contribution d'un état redox k donné par la surface de la composante de raie blanche :

$$\mathcal{A}_{WL_k} = \int_{\mathbb{R}} WL_k(E) dE = \int_{\mathbb{R}} S_{k0} e^{-\left(\frac{E-WL_{k0}}{\Delta E}\right)^2} dE$$

Le choix des contributions se résume à l'identification d'une série de positions de raie blanche et de sauts d'absorption. Il est justifié par leur détection *de visu* dans les spectres Xanes des *IOM* et par leur identification par ailleurs dans la littérature. L'identification bibliographique est confirmée par la mesure d'une série de standards sur *ID21*. La Figure 3.1.3-1 montre les spectres de composés standards mesurés pour cette étude. Les spectres de ces composés purs font l'objet d'une décomposition sous forme d'un saut et d'un profil gaussien. La position de la raie blanche, centre du profil gaussien, est laissée libre lors de l'ajustement informatisé alors que le point d'inflexion de la tangente est fixé égal à l'énergie pour laquelle l'absorption du spectre vaut 1/2.

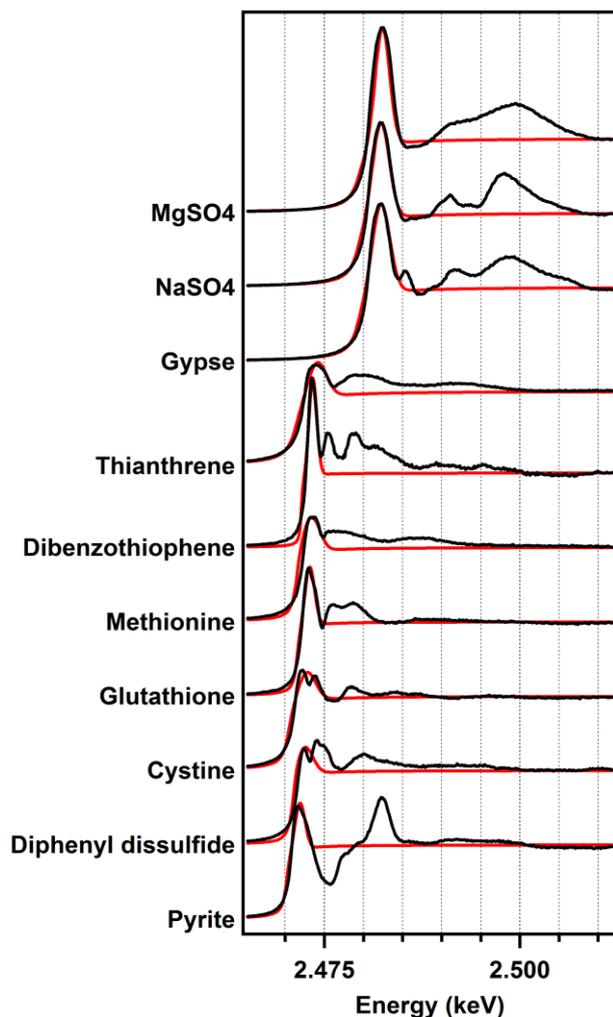


Figure 3.1.3-1 : Spectres de composés standards (en noir) et ajustements (en rouge) de la raie blanche. On note que la description d'un composé pur par sa seule raie blanche associée à un saut ne rend compte que des pics principaux du spectre.

Il apparaît que la position de la raie blanche dépend visiblement de la spéciation du soufre et de son degré redox. Il apparaît également, en conformité avec toutes les études Xanes, que la surface de la composante de raie blanche augmente avec la position en énergie (Xia et al., 1998). Du fait de la normalisation entre 0 et 1 avant et après le saut, on ne peut considérer que la fraction de chaque contribution spectrale par rapport à la surface totale du spectre. La section efficace d'absorption d'un composé n'est pas définie de façon absolue mais peut être approchée grâce à une

courbe de calibration érigée à partir des mesures de standards. On établit que la contribution relative d'un état redox est reliée à l'abondance relative par une fonction de calibration déterminée expérimentalement. On a donc :

$$F_{Calib}(E) = a \times E + b$$

Avec : a et b , constantes déterminées par régressions linéaires. Et :

$$f \mathcal{A}_{WL_k} = \frac{\mathcal{A}_{WL_k}}{\sum_k \mathcal{A}_{WL_k}} = \chi_k \times F_{Calib}(WL_{k0})$$

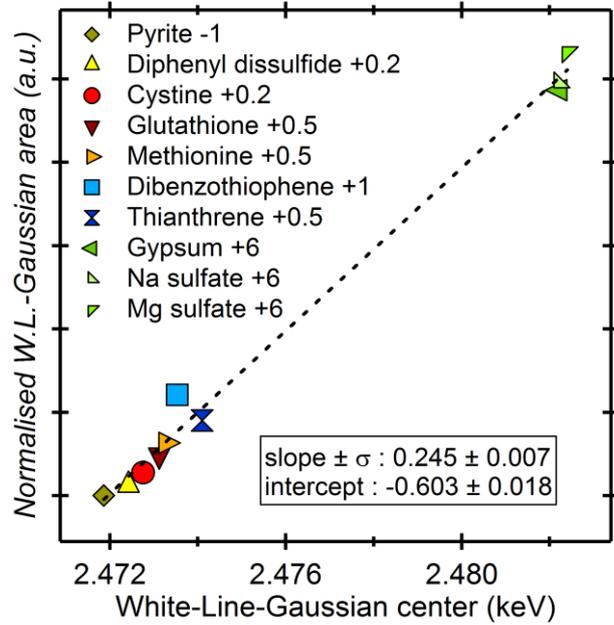
Avec, $f \mathcal{A}_{WL_k}$: fraction de l'aire totale des fonctions gaussiennes associée à une contribution de raie blanche d'un état redox k ; χ_k : abondance relative des atomes dans l'état d'oxydation k ; $F_{Calib}(WL_{k0})$: valeur de la courbe de calibration pour une énergie associée à la raie blanche d'un composé d'état redox k . La Figure 3.1.3-2 montre la fonction de calibration établie à partir des ajustements montrés dans la Figure 3.1.3-1.

Figure 3.1.3-2 : Courbe de calibration des intensités de raies blanches des composés standards mesurés pour cette étude.

On établit donc que :

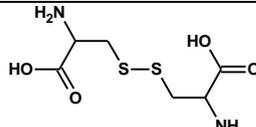
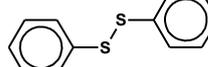
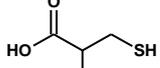
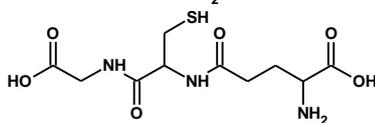
$$F_{Calib}(E) = 0.245E - 0.603$$

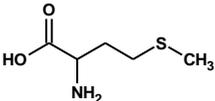
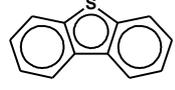
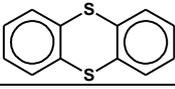
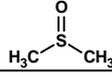
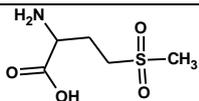
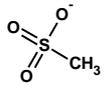
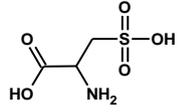
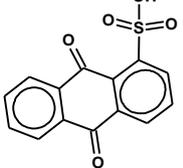
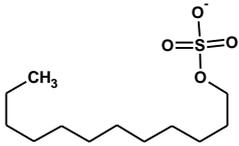
Pour une série de raies blanches identifiées il sera possible de corriger les contributions spectrales pour compenser l'effet de sections efficaces d'absorption différentes d'un état redox à l'autre.



La description d'un spectre complet requiert la sélection d'un nombre minimal d'états redox attendus ou détectés, de telle façon que la somme des contributions reproduise correctement les mesures. L'examen préliminaire du jeu de données a conduit à sélectionner neuf états redox. Les valeurs des positions en énergie sont récapitulées dans le Tableau 3.1.3-1, ainsi que les références et le nom des composés sulfurés utilisés comme standards.

Tableau 3.1.3-1 : Compilation des positions de raies blanches pour chacun des neuf états redox du soufre.

Mineral or Function	Group Formula	Standard Compound	Structural formula	White line peaks		WL_{k0}
Sulfides	S	Pyrrhotite	$Fe_{[0,8-1]}S$	2.4701 _b	2.4694 _c	2.4704
	S ₂	Pyrite	FeS ₂	2.4718 _a	2.4718 _d	
Elemental	S	Sulfur	S ₈	2.4725 _b	2.4725 _c	
Alkyl-disulfides	R-S-S-R'	Cystine		2.4727 _a	2.4724 _d	2.4721
Aryl-disulfides		Diphenyl disulfide		2.4724 _a	2.4725 _d	
Thiols	R-SH	Cysteine		2.4735 _b	2.4735 _c	2.4729
		Glutathione		2.4731 _a		

Thioethers	R-S-R'	Methionine		2.4733 _a	2.4733 _d	
Aromatic rings		Dibenzothiophene		2.4735 _a	2.4735 _d	2.4743
Cyclic-thioethers		Thianthrene		2.4742 _a	2.4743 _d	
Sulfoxides	R-SO-R'	Dimethyl sulfoxide		2.4767 _b	2.4758 _c	2.4760
Sulfites	SO ₃	Potassium sulfite	KSO ₃	2.4783 _b	2.4787 _c	2.4783
Sulfones	R-SO ₂ -R'	Methionine sulfone		2.4801 _b	2.4802 _c	2.4801
Sulfonates	R-SO ₃	Sodium methane sulfonate		2.4811 _b		2.4816
		Cysteic acid		2.4810 _b	2.4813 _c	
Sulfonic acids	R-SO ₃ H	Anthraquinone sulfonic acid		2.4816 _b		
Thioesters	R-OSO ₃	Sodium dodecyl sulfate			2.4826 _c	2.4830
		Sodium sulfate	NaSO ₄	2.4822 _a	2.4828 _d	
Sulfates	SO ₄	Magnesium sulfate	MgSO ₄	2.4824 _a		
		Gypsum	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	2.4822 _a		

^a : Measured during this study

^b : Spectra from the *ID21* database

^c : Mean value from Prietzel et al. (2003) and ref. therein.

^d : Mean value from Lemelle et al. (2008) and ref. therein.

*: Position of the Gaussian curve associated with a chemical class.

Pour appliquer cette méthode de décomposition à nos échantillons, une procédure d'ajustement informatisée a été écrite pour fonctionner avec le programme IGOR pro de Wavemetrics. Les positions des centres des gaussiennes est un paramètre fixé, à la certitude en énergie (0.3 eV) près. La largeur à mi-hauteur est un paramètre libre et unique pour tout le jeu de données. La valeur de cette largeur est de 1.003 ± 0.001 eV. La Figure 3.1.3-3 illustre la méthode d'ajustement utilisée pour un spectre, en détaillant la position et la hauteur de chacun des profils gaussiens associés à un état redox.

Figure 3.1.3-3 : Le spectre acquis à partir de l'IOM de la météorite Alais. La fonction arctangente a un point d'inflexion à 2476.7 eV. Seules les intensités des fonctions gaussiennes sont libres.

On peut voir que la décomposition sous forme de profils gaussiens et d'un seul saut de seuil d'absorption permet de décrire le spectre avec une incertitude satisfaisante. En effet, l'écart entre la somme des fonctions ajustées et les données ne semble jamais dépasser la dispersion 1σ des données.

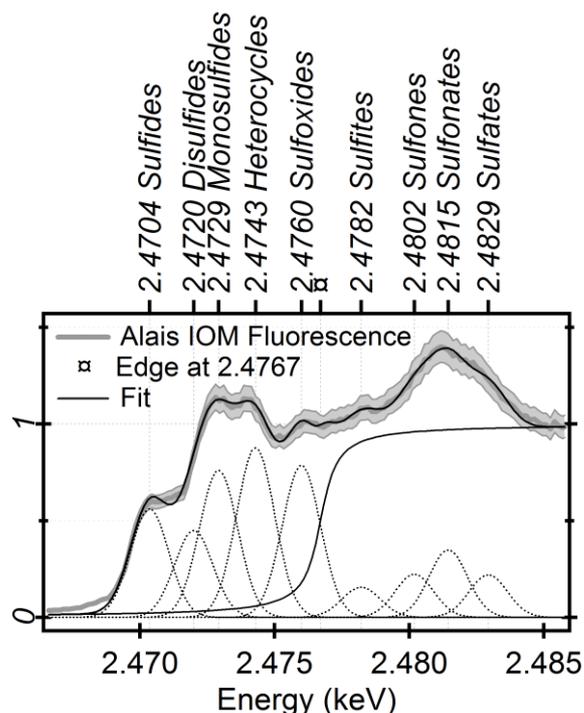
Le choix d'une seule fonction de saut comme moyenne de saut de plusieurs états redox est une approximation qui peut s'écrire :

$$EDGE(E) = \sum_k EDGE_k(E) = \sum_k \frac{1}{2} + \frac{\tan^{-1}(E - EDGE_{k0})}{\pi} \approx \frac{1}{2} + \frac{\tan^{-1}(E - EDGE_0)}{\pi}$$

Avec : $EDGE_0$, abscisse du point d'inflexion du saut d'absorption moyen.

Elle se justifie par la proximité spectrale des positions des différents sauts et par le fait que la bande interdite qui suit directement la raie blanche n'est pas prise en compte par la méthode. Ainsi, il n'est pas possible de séparer l'erreur introduite par la modélisation d'un seul saut moyen de l'erreur introduite par la modélisation de la seule raie blanche d'un état redox. *A posteriori*, on observe que la position du saut unique est invariante d'un spectre à l'autre. La partie résiduelle qui n'est pas rigoureusement modélisée ne gêne donc pas la comparaison d'un spectre à l'autre. Ce cas particulier d'approximation par somme de fonctions est illustré dans le cas des sols forestiers (Prietzel et al., 2003). Elle résulte de l'étendue et du nombre d'états redox modélisés qui conduit à une forte indétermination des positions réelles des seuils et des bandes interdites. Il en résulte que la définition d'un saut de seuil moyen apparaît comme la meilleure façon d'établir la comparabilité au sein d'un jeu de données.

La procédure d'ajustement est appliquée à chacun des spectres bruts. On obtient finalement une série de paramètres définissant la contribution spectrale pour chacune des neuf gaussiennes modélisant une raie blanche associée à un état redox du soufre. La Figure 3.1.3-4 montre les données brutes et la somme des fonctions paramétrées ajustées selon les critères précédemment décrits.



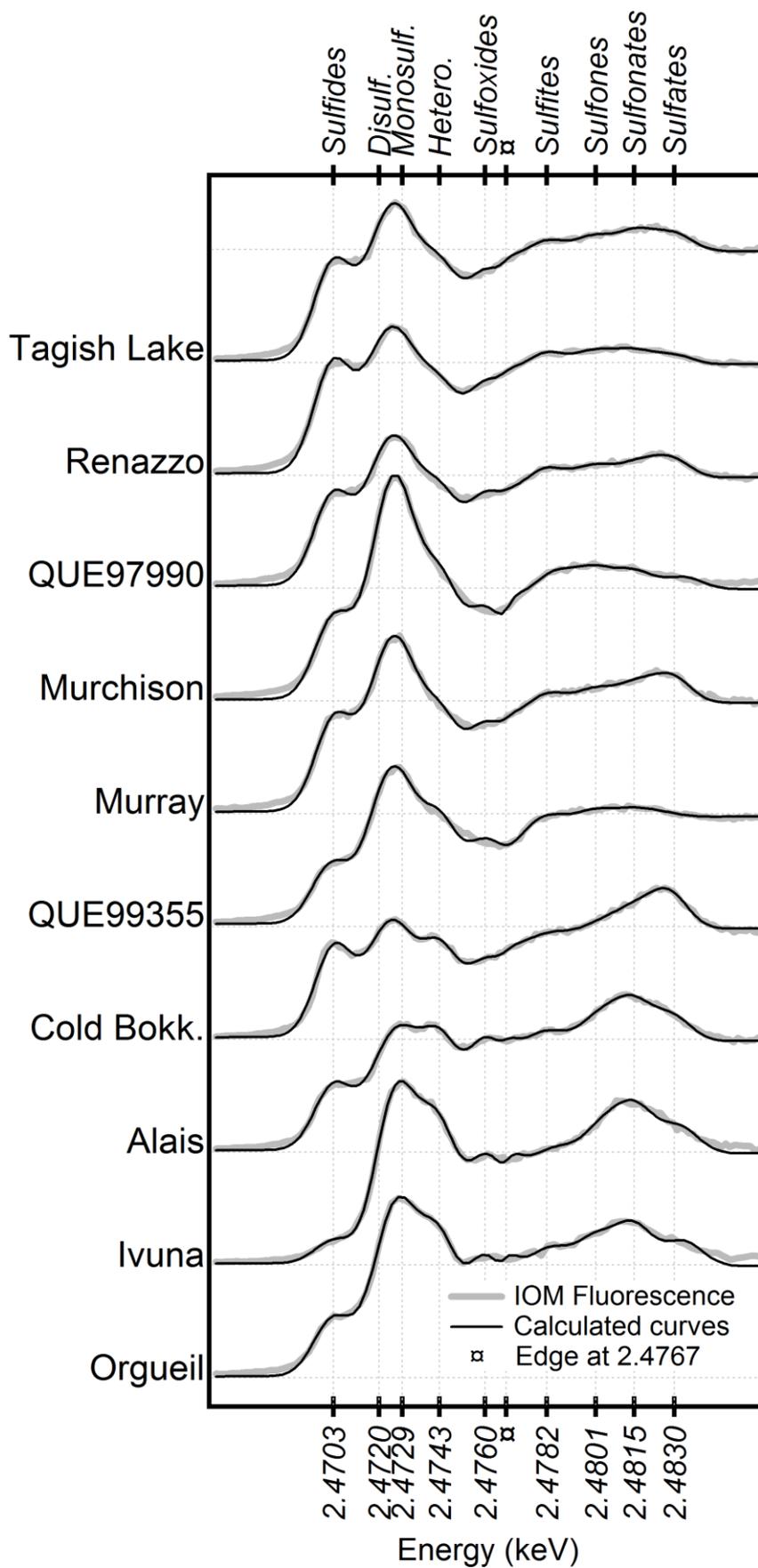


Figure 3.1.3-4 : Spectres S_K-Xanes des IOM des chondrites carbonées sectionnées, présentés de front ainsi que la fonction d'ajustement en noir.

3.2. Résultat de mesures, état redox du soufre dans les IOM.

En accord avec les hypothèses énoncées jusqu'à présent : présence de neuf contributions distinctes, estimation des contributions relatives par approximation gaussienne des raies blanches et dépendance linéaire des intensités relatives à la position en énergie, on est en mesure de procéder à la comparaison des différents spectres pour l'abondance relative des différents composés soufrés. Cette comparaison sera illustrée en deux temps, par l'analyse chimique du soufre proprement dite pour chacun des états redox d'abord, puis lors d'une confrontation entre chacun des échantillons, mettant en valeur les groupes isolés par des caractéristiques chimiques remarquables.

3.2.1. Spéciation du soufre dans l'IOM.

Dans le jeu de données envisagé ici, les neuf contributions introduites dans les ajustements peuvent être classées dans des grandes catégories chimiques selon la nature du standard associé. Ce regroupement est effectué dans le but de généraliser l'interprétation d'une contribution identifiée dans les spectres d'IOM en tant que type de composé plutôt qu'en degré redox brut. Ainsi, les raies blanches utilisées appartiennent à cinq catégories de composés résumés dans le Tableau 3.2.1-1 :

Tableau 3.2.1-1 : Les cinq catégories de composés soufrés détectés dans les IOM de chondrite carbonée.

Catégorie de composé	Contribution spectrale	Position des raies blanches associées (keV).
Minéraux réduits	Sulfures	2.4703
Soufre organique saturé	Mono et disulfures organiques	2.4720 et 2.4729
Soufre organique hétérocyclique	Hétérocycles	2.4743
Soufre organique oxydé	Sulfoxydes, sulfones et sulfonates (acides sulfoniques)	2.4760, 2.4801 et 2.4815
Minéraux oxydés	Sulfites et sulfates	2.4782 et 2.4830

La position de raie blanche présente sur tous les spectres à basse énergie (2.4703 keV) est indubitablement associée à la contribution d'un sulfure inorganique. La position exacte de la contribution isolée dans les spectres de tous les IOM ne correspond pas tout à fait à la valeur trouvée sur le standard de pyrite, mesuré alors comme le sulfure standard le plus commun. Néanmoins, la position extrême dans les basses énergies correspond à un degré redox du soufre compris entre -1 et -

2, selon les mesures reportées dans les études indépendantes, ne laissant qu'un composé où le soufre est extrêmement réduit tel un sulfure. Au vu de la minéralogie des sulfures des chondrites considérées, le sulfure candidat pourrait être la pentlandite ou la troilite (Bullock et al., 2005). Ces sulfures ont des formules brutes proches de FeS, où le soufre est sensiblement plus réduit (-2) que dans la pyrite (-1).

Le soufre organique saturé et les hétérocycles sont deux catégories de soufre organique réduit. Ils sont associés à trois types de fonctions riches en soufre, qui ont chacune un atome de soufre à un état redox différent. On compte parmi elles : les disulfures (+0.2), les thioesters et les thiols (+0.5) et les cycles aromatiques ou non (+1 ou +0.5). Les positions en énergie de ces trois types de composés sont relativement proches et il est possible que le pouvoir séparateur du détecteur ne soit pas suffisant pour les distinguer à coup sûr. En gardant cette limitation à l'esprit, nous distinguerons deux groupes uniquement : le soufre aliphatique et les hétérocycles soufrés. Cette distinction est validée par la présence de signatures visibles directement sur les spectres de Alais et Cold Bokkeveld par exemple. Les soufres aliphatiques regroupent toutes les fonctions et structures où le soufre est lié soit à un atome de carbone, d'hydrogène ou à un autre atome de soufre par de simples liaisons et sans cycle. Il est qualifié de saturé par analogie avec les composés dépourvus de doubles liaisons ou de cycles. Les positions des raies blanches associées à ces états redox compris entre +0.2 et +0.5 vont de 2.472 à 2.473 keV. Les hétérocycles soufrés appartiennent à deux catégories : les pentacycles aromatiques de la famille du thiophène portant un atome de soufre à l'état redox 1, et les dérivés du thianthrène avec trois cycles adjacents formés par deux noyaux benzéniques liés par deux atomes de soufre, chacun à l'état redox +0.5. Cette structure est analogue à celle du PAH anthracène, à l'exception de la substitution d'atomes de carbone par deux atomes de soufre, conduisant à la rupture de l'aromaticité du cycle médian. La configuration électronique particulière de type de motif moléculaire fait apparaître que la position de la raie blanche associée est à une énergie exceptionnellement haute par rapport aux autres composés portant des atomes de soufre à l'état redox +0.5. Remarquons également que les standards portant un soufre aromatique (tel le dibenzothiophène) semblent montrer une section efficace d'absorption exceptionnellement élevée. Cependant, la signature spectrale de ces derniers ne semblant pas pouvoir être discernée de façon univoque, nous persisterons dans l'usage d'une unique droite de calibration en gardant à l'esprit l'incertitude concernant l'abondance relative des hétérocycles aromatiques.

Les fonctions organiques oxydées regroupent trois états redox différents portés par des groupements caractérisés par un nombre variable d'atomes d'oxygène directement liés à l'atome de soufre. Ces groupements sont présents dans les fonctions sulfoxydes, sulfones et acides sulfoniques. Les sulfoxydes sont des fonctions portant un groupe sulfinyl, l'équivalent d'une cétone avec une substitution du carbone portant l'oxygène par un atome de soufre à l'état redox +4. Ce groupement est associé à la position de raie blanche 2.476 keV. Les sulfones portent le groupement sulfonyl, analogue au groupement sulfoxyde avec un atome d'oxygène de plus, où l'atome de soufre est à l'état redox +5.

Ces fonctions sont repérables par leur contribution de raie blanche à 2.4801 keV. Les acides sulfoniques sont identifiées par leurs signatures spectrales centrées sur 2.4816 keV. Ce sont des fonctions terminatives avec un atome de soufre lié à trois atomes d'oxygène, à l'instar des acides carboxyliques. Le degré redox du soufre dans ce groupement est de +5. On remarque que les sulfoxydes ont une raie blanche située à plus basse énergie que le point d'inflexion du saut de seuil d'absorption alors que sulfones et acides sulfoniques ont des positions de raie blanche situées à plus haute énergie. Cette situation est critique pour établir un ratio valide entre les différentes espèces de fonctions organiques oxydées. De plus, la proximité de la raie blanche des sulfoxydes avec le saut du seuil rend cette contribution susceptible d'être entachée d'une forte incertitude due à l'usage d'un saut moyen. Nous ne considérerons donc que l'ensemble des fonctions oxydées en général sans tenter d'identifier quel groupement, des sulfones ou des sulfoxydes, porte les atomes de sulfures structuraux effectivement oxygénés.

Les minéraux oxydés sont des espèces inorganiques où les atomes de soufre sont liés à des atomes d'oxygène. Cette catégorie se compose de deux espèces avec des états redox différents. Les sulfites portent un atome de soufre à l'état redox +5, lié à trois atomes d'oxygène et repérés par une raie blanche à 2.4782 keV. Les sulfates portent les atomes de soufre à l'état redox le plus élevé identifié dans notre jeu de données (+6). Ils ont la position de raie blanche la plus haute en énergie (2.4829 keV). Ces espèces sont généralement présentes sous forme de sel, associées à des cations dans des phases plus ou moins hydratées. Les sulfates en particulier sont détectés dans de nombreuses chondrites (Fredriksson and Kerridge, 1988). Les sulfites en revanche semblent d'abondance et d'occurrences marginales. Ces sels sont réputés être particulièrement solubles dans l'eau et le fait qu'ils soient détectés dans les résidus d'attaque acide en milieu aqueux peut avoir deux explications. L'une est que de fines particules se retrouvent mécaniquement mêlées à la matière organique insoluble, protégée du contact avec l'eau par un enrobage étanche. L'autre est que les sulfures de métal sont corrodés par l'acide utilisé pour l'extraction de la matière organique et qui génère des sulfates néoformés. Enfin, il n'est pas possible d'exclure que la position de la raie blanche identifiée pour les sulfates soit en réalité due à la présence de sulfates organiques, liés de façon covalente à un atome de carbone. En effet, en accord avec les études indépendantes, le degré redox et la position de la raie blanche sont indiscernables pour les sulfates organiques et inorganiques.

3.2.2. Répartition des espèces soufrées dans les différents groupes de chondrites.

En suivant la classification en cinq catégories chimiques, on peut établir une composition relative pour chaque *IOM*. La Figure 3.2.2-1 montre les abondances relatives de chaque groupe à

l'intérieur de chaque *IOM* directement déduite des contributions relatives des raies blanches, après correction d'après la courbe de calibration. Rappelons :

$$\frac{f\mathcal{A}_{WL_k}}{F_{Calib}(WL_{k0})} = \chi_k$$

Avec, $f\mathcal{A}_{WL_k}$: fraction de l'aire totale des fonctions gaussiennes associée à une contribution de raie blanche d'un état redox k ; χ_k : abondance relative des atomes dans l'état d'oxydation k ; $F_{Calib}(WL_{k0})$: valeur de la courbe de calibration pour une énergie associée à la raie blanche d'un composé d'état redox k . L'incertitude avec un intervalle de confiance de 66% (1σ) est calculée en tenant compte des incertitudes introduites par la calibration et à l'acquisition des spectres eux-mêmes. Pour chaque contribution de raie blanche, l'incertitude (1σ) vaut la dispersion mesurée sur les 10 spectres de la moyenne. Le passage à l'abondance relative introduit une erreur due à l'incertitude sur les coefficients de la droite de calibration. L'erreur introduite de cette manière dépend de la position de la raie blanche considérée et vaut 0 pour le standard de calibration (gypse, à 2.4826 keV). Ainsi, on peut voir que l'incertitude est plus importante pour les abondances relatives dérivées des contributions de raie blanche à des positions éloignées de celle du standard de calibration, telles celles des sulfures.

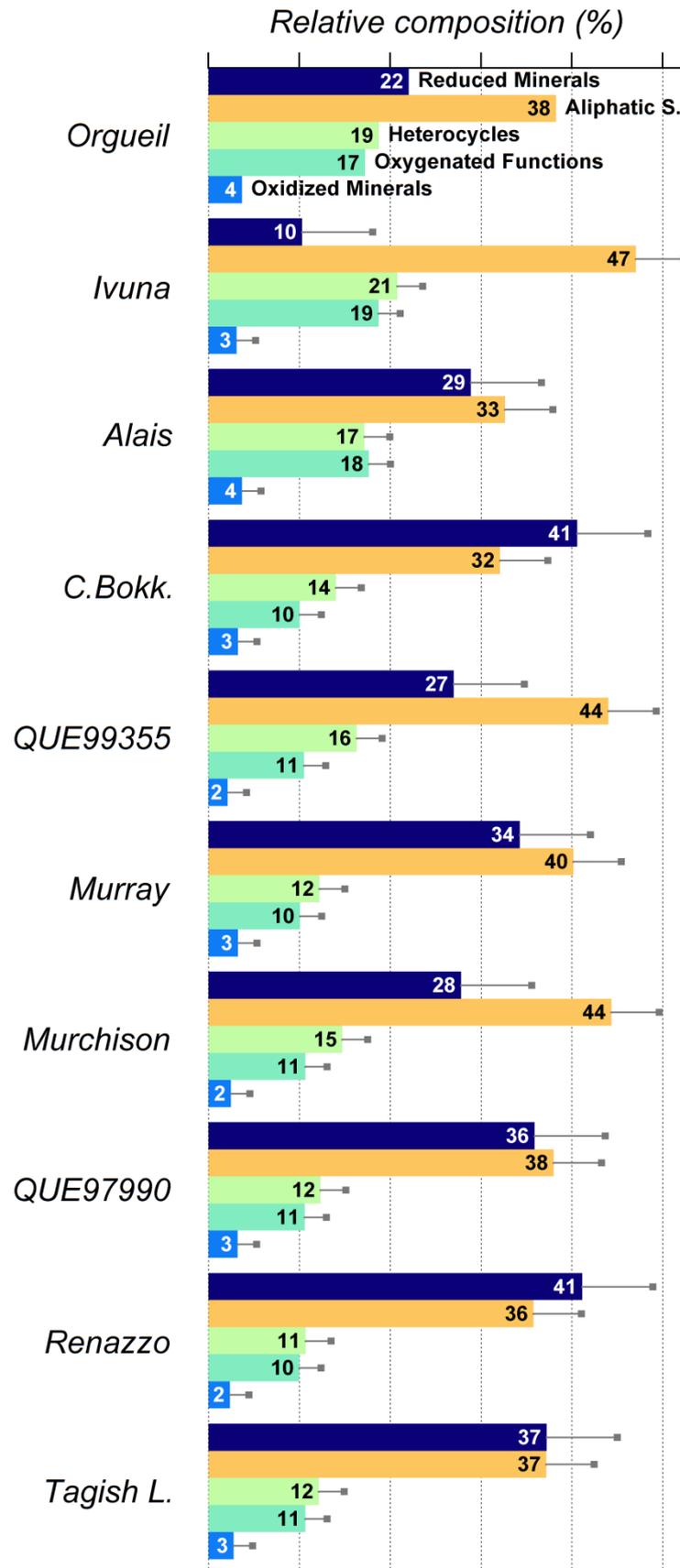


Figure 3.2.2-1 : Histogrammes des abondances relatives des atomes des sulfures appartenant à des composés classés selon cinq catégories.

L'examen des spectres eux-mêmes et du résultat de l'estimation de l'importance relative de chacune des cinq classes chimiques met en valeur une variabilité de la spéciation du soufre entre les différents groupes de météorites. En particulier, les *IOM* extraits des chondrites CI contiennent des fonctions organiques exceptionnellement oxydées, qui ne se retrouvent pas dans les *IOM* des chondrites CM, Tagish Lake ou Renazzo. Cette différence remarquable ne peut pas être mise sur le compte d'une altération d'origine terrestre due à la mauvaise conservation des échantillons pour la raison que tous ont été stockés et manipulés selon le même protocole. Des sulfates sont détectés dans les spectres des chondrites CI et de la chondrite Cold Bokkeveld ainsi que, dans une moindre mesure, dans le spectre de la chondrite Murray. La contribution relative des sulfures est systématiquement plus basse dans le cas des chondrites CI, que dans le cas des chondrites CM, y compris dans la chondrite Cold Bokkeveld. Cette dernière météorite montre d'ailleurs à la fois des signatures de minéraux oxydés et de minéraux réduits (sulfates et sulfures).

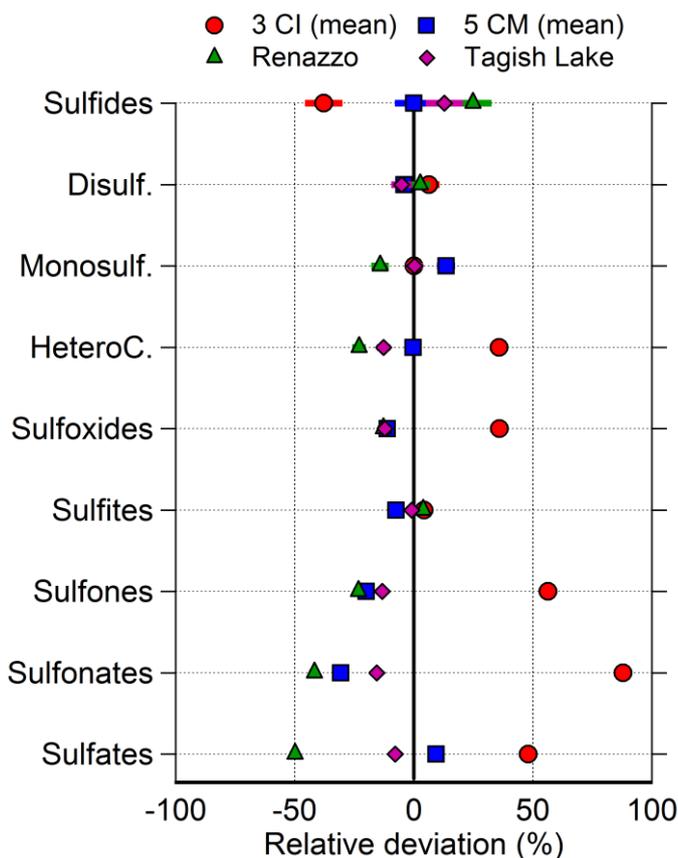
Une remarquable différence concerne l'abondance relative des hétérocycles, largement supérieure dans les chondrites CI que dans les chondrites CM, à l'exception de Cold Bokkeveld. Cette météorite se singularise une fois de plus par une signature spectrale des hétérocycles particulièrement discernable par rapport à celle des autres CM. Dans ces dernières, la signature hétérocyclique apparaît comme un épaulement de la contribution principale attribuée aux groupements saturés.

Quelques variations semblent apparaître au sein du groupe des chondrites CI. La chondrite Alais se démarque légèrement d'Orgueil et d'Ivuna par une contribution hétérocyclique du même ordre que celle des groupements saturés. Notons également que l'abondance relative en sulfures n'est pas équivalente entre toutes les CI et qu'Ivuna en particulier semble montrer un déficit en sulfure par rapport à Orgueil. Ce résultat est corroboré par une étude de combustion par palier menée par Burgess et al. (1991), où la quantification du soufre relâché par les sulfures est trois fois moindre dans Ivuna que dans Orgueil. La singularité d'Ivuna par rapport à Alais et Orgueil sur la question de l'abondance relative de sulfures entre en contradiction avec leur classification sur une échelle d'intensité d'altération aqueuse décrite par Endress and Bischoff (1996) et basée sur la composition des carbonates. Cette échelle décrit Orgueil comme la météorite la plus intensément altérée suivie d'Ivuna et d'Alais, en parfait accord avec la classification par Bullock et al. (2005) et basée directement sur l'étude du métasomatisme dans les sulfures. Cette incohérence quant au déficit en sulfure dans Ivuna peut être mise sur le compte d'un effet de petitesse de l'échantillon, laissant place à une erreur statistique due à une rareté anormale des sulfures dans la section sondée par le rayon incident ou être due à une réelle hétérogénéité dans l'assemblage minéralogique initial de cette météorite. Cette particularité ne bénéficie pas d'une certitude de mesure suffisante pour remettre en cause les classifications déjà établies. Rappelons que les extractions chimiques ont été conçues pour l'analyse de la matière organique et ne constituent pas une méthode de concentration des grains de sulfures.

La Figure 3.2.2-2 représente l'écart relatif à la moyenne du jeu de données des quatre groupes de chondrites pour chacune des neuf abondances relatives calculées à partir des contributions des raies blanches.

Figure 3.2.2-2 : Répartition des abondances relatives par rapport à la moyenne du jeu de données.

Ce mode de représentation permet de mettre en valeur les différences intergroupes. On remarque que la dispersion des données ou les incertitudes dues à la quantification sont négligeables devant la variabilité de chaque groupe par rapport à la moyenne du jeu de données pour chaque degré redox.



On peut résumer l'essentiel des apports de la répartition des degrés redox du soufre en quatre points :

- Les CI sont déficitaires en sulfures par rapport à la moyenne des chondrites étudiées.
- L'abondance en hétérocycles et en fonctions oxydées est supérieure à la moyenne dans les CI.
- La chondrite Renazzo semble la plus réduite, en accord avec son altération aqueuse modérée.
- Il n'existe pas de traces de gradient d'altération aqueuse à l'intérieur du groupe des CM, qui présente une spéciation du soufre proche de la moyenne des chondrites.

3.3. Effet des processus post-accrétion et hétérogénéité du précurseur organique.

La section suivante présente les interprétations possibles de la répartition des états redox du soufre dans les différents groupes de chondrites. Les effets possiblement dus aux processus post-

accrétionnels ainsi que la possibilité d'une hétérogénéité sont discutées sur la base de comparaison avec les connaissances actuelles de l'histoire de chaque chondrite et groupe de chondrites.

3.3.1. Effets des processus post-accrétionnels, cas des CI et de Cold Bokkeveld.

Le groupe des météorites CI semble particulièrement enrichi en fonctions organiques de type acides sulfoniques, sulfones et sulfoxydes. Ces fonctions sont parmi les fonctions organiques les plus oxydées. Elles sont également marquées, à l'instar de la chondrite Cold Bokkeveld, d'une forte abondance relative en hétérocycles par rapport aux groupements soufrés saturés. Cette abondance est très supérieure à celle qu'on peut trouver dans toutes les autres CM ainsi que dans Tagish Lake et Renazzo. L'apparition d'une forte teneur en cycles hétéroatomiques est généralement associée à une insaturation globale du squelette carboné et en particulier à une aromaticité importante (Kelemen et al., 2007; Sarret et al., 1999). En effet, les hétérocycles comprenant du soufre sont soit aromatiques eux-mêmes (thiophène), soit directement liés à des cycles aromatiques purement carbonés (thianthrène). Le fait qu'on mesure une forte abondance de ces cycles dans les chondrites CI et Cold Bokkeveld pourrait impliquer que les molécules de l'IOM aient subi un effet thermique sur leurs corps parents respectifs.

Des mesures récentes utilisant la méthode de géothermométrie des *clumped* isotopes ont permis d'établir une température de formation des carbonates des CM (Guo and Eiler, 2007). Pour la chondrite Murchison, ce thermomètre donne une température comprise entre 20 et 30°C. Cette valeur est en accord avec les températures attendues et mesurées par d'autres méthodes (Benedix et al., 2003; Clayton and Mayeda, 1999; Zolensky et al., 1989). Dans la même étude, plusieurs fragments de la chondrite Cold Bokkeveld ont été analysés. Alors que deux de ces fragments comportaient des carbonates formés à des températures comparables à celles de toutes les autres CM, un fragment montrait une température sensiblement plus haute, aux alentours de 70°C. Cette variabilité quant à la température de formation des carbonates au sein d'une unique chondrite est cohérente avec l'idée que Cold Bokkeveld est composée de clastes ayant subi des histoires hydrothermales différentes. A la différence des autres chondrites du groupe CM qui montrent des rapports D/H relativement homogènes au sein de la roche brute, les rapports D/H de Cold Bokkeveld présentent une forte variabilité spatiale (Kerridge, 1995). Ses caractéristiques minéralogiques en font également une météorite singulière. En effet, les serpentines présentes dans sa matrice sont exceptionnellement riches en magnésium (Howard et al., 2009) et l'état redox du fer semble très différent de celle des autres chondrites CM (Beck et al., 2010). L'étude par absorption X au seuil du soufre présentée ici révèle que l'IOM comporte à la fois des minéraux réduits (sulfures) et oxydés (sulfates). Cette observation va

dans le sens d'une composition bréchique, mêlant des fragments de roches avec des degrés d'altération différents (Bischoff, 1998; Metzler et al., 1992).

L'estimation de la température de formation des minéraux sur les corps parents des chondrites CI semble être plus délicate et incertaine. Cependant, toutes les études, plus ou moins récentes, s'accordent à donner des températures bien plus élevées que pour les CM, comprises entre 100 et 150°C (Bullock et al., 2005; Clayton and Mayeda, 1999; Zolensky et al., 1989). La détection d'une forte teneur en cycles hétéroatomiques dans ces *IOM* coïncide avec les effets moléculaires attendus lors d'une activation thermique par une augmentation de la température. L'apparition de la signature spectrale associée aux hétérocycles est donc vraisemblablement due à l'effet d'une haute température propre au corps parent des CI plutôt qu'à des conditions oxydantes à basse température telles que décrites pour les CM.

Les CI sont des chondrites globalement moins appauvries en éléments volatils que les chondrites du groupe CM, par rapport au silicium solaire (Eiler and Kitchen, 2004; Lodders, 2003). Il existe par ailleurs de solides preuves que les CI ont subi un épisode d'altération aqueuse bien plus intense que celui subi par les chondrites CM. Les concentrations exceptionnelles en smectite (phyllosilicate) et en ferrihydrite (oxyde de fer) indiquent un avancement très important de la réaction de transformation du protolithe anhydre initial (Brearley and Jones, 1998; Tomeoka and Buseck, 1988). Des investigations faisant appel au radiochronomètre ^{53}Mn - ^{53}Cr , utilisé pour dater la formation des carbonates, font état de durées d'épisodes hydrothermaux plus longues pour les CI que pour les autres groupes de chondrites (de Leuw et al., 2009). On s'attendrait à ce que des corps parents ayant subi des processus hydrothermaux moins intenses (tels que ceux des CM) soient moins appauvris en éléments volatils. Or, on observe le contraire et le fait que les CI soient à la fois les plus altérées et les plus riches en volatils pousse à croire que ces deux groupes sont issus de deux protolithes différents.

Une interprétation alternative ferait intervenir un effet comparable à celui que subissent les asphaltènes sur Terre (Sarret et al., 1999). Ces composés sont des phases organiques légères trouvées dans les gisements d'hydrocarbures. Dans certaines conditions où ils sont exposés à des agents oxydants agressifs tels que ceux qu'on trouve dans l'atmosphère, on observe une évolution conjointe des hétérocycles et des fonctions oxydées du soufre. Cependant, les mécanismes à l'œuvre ne sont pas élucidés pour les matériaux naturels complexes comme ils le sont pour des composées synthétiques (Bagiyan et al., 2003) ou les aérosols terrestres (Adam et al., 1998; Jefferson et al., 1998; Shon and Kim, 2006). Les paramètres physico-chimiques qui les gouvernent sont très certainement éloignés des conditions courantes d'un corps parent de chondrite (présence d'atmosphère, de rayonnement, etc.). De plus, la nature même du précurseur organique est incertaine et compte pour beaucoup dans la définition d'un mécanisme chimique et sa généralisation à d'autres composés. Par exemple, l'origine

du soufre dans la macromolécule de l'*IOM* reste mystérieuse alors que la sulfurisation des molécules organiques des sédiments à partir de sulfures inorganiques est clairement mise en évidence (Van Kaam-Peters et al., 1998; Werne et al., 2008). Dans ces conditions, il paraît difficile de comparer directement l'évolution du soufre organique terrestre et celui des chondrites.

Les effets potentiels des processus post-accrétionnels sur la spéciation du soufre dans l'*IOM* des chondrites sont variables et reflètent une histoire complexe qui semble établir de grandes différences entre les groupes pétrologiques. On peut les résumer ainsi :

- Le soufre des CI est paradoxalement le plus oxydé, le plus marqué par le stress thermique et le plus abondant parmi toutes les météorites.
- Cold Bokkeveld fait exception en tant que brèche polygénique avec des caractéristiques de haute température (hétérocycles abondants comme dans les CI) et d'oxydation limitée (abondance de sulfures comme dans les CM, Tagish Lake et Renazzo).
- Les différences observées et l'écart à l'évolution attendue du soufre (appauvrissement au cours du stress thermique, oxydation croissante avec l'intensité hydrothermale) ravive la pertinence de considérer une hétérogénéité du précurseur organique.

3.3.2. Hétérogénéité du précurseur organique.

Les *IOM* de Renazzo et des CM à l'exception de celui de la chondrite Cold Bokkeveld montrent des spectres S-Xanes très comparables. Le rapport d'abondances relatives entre les hétérocycles et les groupements saturés est quasiment le même d'une chondrite à l'autre. Les fonctions organiques oxydées sont rares et relativement constantes au sein de ces *IOM*. Cette apparente constance est paradoxale au vu de la variabilité globale de composition mesurée par ailleurs dans différentes publications (Alexander et al., 2007; Cody and Alexander, 2005). Ces variations sont souvent interprétées comme des effets de processus post-accrétionnels sur le corps parent, ou alternativement comme le résultat d'un héritage matériel de processus antérieurs ayant lieu dans la nébuleuse protosolaire. Faire la différence entre les deux processus requiert une connaissance précise des conditions physico-chimiques des corps parents des chondrites et des marques laissées par celles-ci.

A première vue, la spéciation du soufre n'est pas affectée par les processus post-accrétionnels. Renazzo et les CM à l'exception de Cold Bokkeveld ont été choisis pour leur large gamme d'intensité d'altération. Renazzo est résolument l'objet le moins altéré. En effet, la persistance du métal et la composition minéralogique de la matrice dénotent l'effet d'un hydrothermalisme de courte durée et

peu intense (Brearley and Jones, 1998; de Leuw et al., 2010). Dans les CM, les types pétrologiques ont été établis de façon précise en fonction des marques d'altération minéralogique (Rubin et al., 2007). Même si les traceurs de l'altération ne donnent pas directement les conditions selon lesquelles l'hydrothermalisme s'est déroulé, ils renseignent correctement sur le rapport de mélange entre l'eau et le matériel minéral, ainsi que sur la durée du processus (de Leuw et al., 2010). Les modèles numériques viennent pallier le manque d'information physique en introduisant des paramètres tels que la température du fluide, son pH et son potentiel d'oxydoréduction dans des simulations d'état finaux hydrothermaux (Bullock et al., 2005; Guo and Eiler, 2007; Zolensky et al., 1989). Le résultat des simulations en accord avec les observations sur les chondrites établissent que le pH de l'eau à l'origine de la précipitation des carbonates s'échelonne entre 7 et 12, en suivant le degré d'altération. Les mécanismes organochimiques à même de modifier les molécules de l'*IOM* dans ces conditions sont très mal connus, en raison d'une incertitude très forte sur la nature du précurseur moléculaire. Comme cela a été évoqué dans la section précédente, le chauffage et les processus d'oxydation sont suspectés d'affecter les matériaux terrestres, dans des conditions naturelles et en laboratoire. L'extrapolation aux *IOM* est sujette à caution, en majeure partie par de très grandes différences observées quant au degré de substitution des cycles aromatiques et de la reproduction des conditions réelles des corps parents, délicate en laboratoire.

L'absence de grande variabilité au sein des CM semble incohérente avec une action efficace du fluide hydrothermal sur les molécules de l'*IOM*. L'innocuité d'un tel fluide semble paradoxale au vue des marques laissées dans les minéraux, avec une variabilité quantifiable et déterminant le type pétrologique. Ainsi, en tenant compte des informations pétrologiques résultant des observations et appuyées par les modèles numériques d'évolution chimique lors des processus hydrothermaux, on peut déduire que :

- Il ne semble pas y avoir de gradient systématique dans l'évolution de la spéciation du soufre en fonction du gradient d'intensité de l'épisode hydrothermal dans le groupe des CM.
- Cette constance renforce la différence entre les chondrites CI et le reste des C2.
- Les processus post-accrétionnels sur le corps parent, en particulier l'hydrothermalisme à basse température, semblent moins contrôler l'état redox du soufre dans les *IOM* qu'une hétérogénéité antérieure et héritée selon un processus inconnu. Cette hétérogénéité est potentiellement liée à l'accrétion de matériaux ayant vécu des histoires nébulaires différentes.

3.3.3. Le cas Tagish Lake.

Tagish Lake est un objet complexe qui n'a pas pu être classé en tant que CI ou en tant que CM (Baker et al., 2002). Sa faible densité due à une forte porosité, son abondance en oxygène, gaz rares et éléments volatils ainsi que divers critères minéralogiques en font une météorite singulière à tous égards, entretenant des liens possibles avec les micrométéorites et la chondrite Kaidun (Nakamura et al., 2003; Noguchi et al., 2002; Zolensky et al., 2002). La matrice de Tagish Lake contient de nombreux sulfures dont la nature et la composition trahiraient une position intermédiaire dans l'échelle des altérations aqueuses perçues par les CM. Le spectre S-Xanes de cette météorite semble en accord avec cette observation, dans le sens où aucune marque évidente de chauffage ou d'hydrothermalisme ne peut y être décelée. Cette observation est en accord avec la présence d'un grand nombre de radicaux et diradicaloïdes dans Tagish Lake (Binet et al., 2004). Cependant, l'IOM de Tagish Lake est connu pour avoir une structure carbonée sensiblement différente de celles de la majorité des chondrites CM, CI et CR, c.f. chapitre 4 et (Matrajt et al., 2004). Des mesures de résonance magnétique nucléaire ont montré que les chaînes aliphatiques y étaient plus rares que dans les chondrites Murchison et Orgueil par exemple (Cody and Alexander, 2005). Ces observations sont en parfait accord avec les mesures IR effectuées durant cette thèse et présentées dans le chapitre 3.

De récentes mesures élémentaires et isotopiques effectuées sur de multiples fragments de cette météorite ont mis en valeur la présence de plusieurs types d'IOM dans différentes lithologies. La variabilité décrite alors semble établir une connexion entre des compositions typiques de plusieurs groupes différents tels les CR et les CM. De plus, les lithologies sont réputées pour avoir différents degrés d'altération aqueuse. Il apparaîtrait donc qu'il existe une variabilité compositionnelle de la matière organique physiquement associée aux variations pétrologiques. Ces nouveaux apports concernant cette météorite exceptionnellement conservée peuvent se récapituler de la façon suivante :

- Il existe des objets singuliers dont Tagish Lake et Cold Bokkeveld font partie qui semblent résulter d'un assemblage de différentes lithologies dans lesquelles se trouvent des matières organiques différentes.
- Ces objets et leur hétérogénéité portent potentiellement les traces d'une accrétion complexe de blocs ayant déjà une histoire géologique. Cette histoire géologique antérieure semble affecter la matière organique ainsi que la matrice minérale.
- L'examen *in situ* des matières organiques semble devenir nécessaire pour révéler les éventuels liens entre les différents clastes de ces objets, et mettre à jour un éventuel continuum entre les différentes classes chimiques CI, CM et CR.

CHAPITRE QUATRE

4. Analyse C-structurale et O-fonctionnelle de l'IOM par spectroscopie FT-IR.

Ce chapitre présente une analyse fonctionnelle par spectroscopie infrarouge de la matière organique insoluble extraite d'une série de chondrites appartenant à différentes classes chimiques, et qui ont été sujettes à des processus post-accrétion de différentes nature et intensité. Il présente dans un premier temps la méthode analytique employée pour extraire les informations spectrales. Il montre ensuite comment l'analyse des données spectrales permet de fournir des indications semi-quantitatives sur la teneur en groupements alkyls, sur la teneur relative des groupements terminatifs CH₃ par rapport aux groupements CH₂ et enfin sur la teneur des groupements carbonyle C=O.

4.1. Echantillons, mesure et réduction des spectres.

4.1.1. Choix des échantillons.

La sélection d'échantillons météoritiques est la suivante :

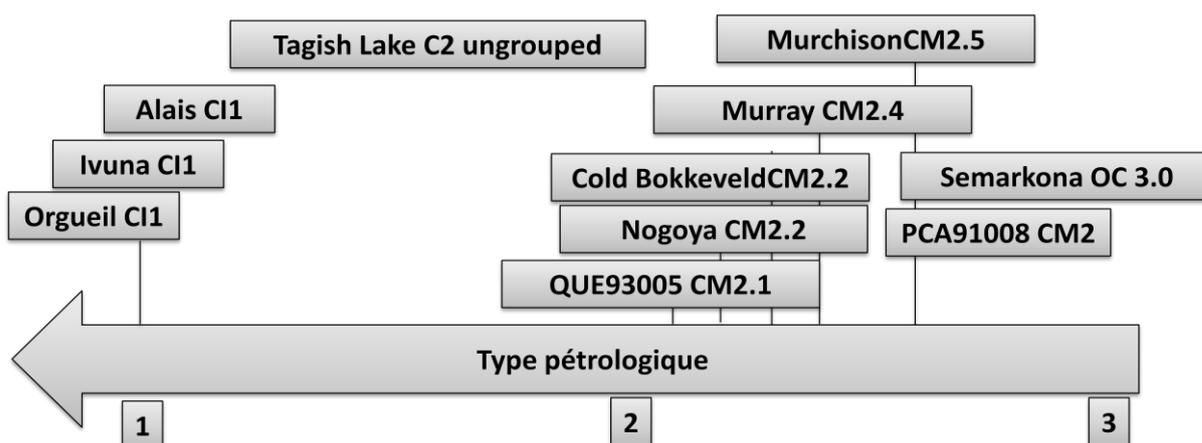


Figure 4.1.1-1 : Les chondrites utilisées dans cette étude sont classées selon le degré d'altération aqueuse perçue par la composante minérale de la matrice.

Elle comprend tout d'abord les trois chondrites CI Alais, Ivuna et Orgueil (type pétrologique 1). Il s'agit des échantillons qui ont subi les processus hydrothermaux de plus forte intensité. La série

de chondrites CM comprend des objets ayant subi un degré d'altération aqueuse d'intensité croissante, avec des sous-types pétrologiques variant de 2.5 à 2.1 (Rubin et al., 2007). Cold Bokkeveld est décrite comme une brèche polymicte, dont l'histoire post-accrétionnelle n'est que partiellement décrite par la classification de (Rubin et al., 2007).

Plusieurs météorites C2 présentent une classification remarquable. Tagish Lake est classée en type 2 en raison de la présence de chondres mais n'est cependant pas groupée dans une classe CI, CM ou CR en raison de caractéristiques matricielles partagées par les chondrites de classe CI et CM (Zolensky et al., 2002). Sa classification fait encore débat et l'étude de sa matière organique semble pouvoir apporter des éléments de réponse (Matrajt et al., 2004). La chondrite Renazzo est une chondrite CR2 archétypique. La chondrite carbonée PCA91008 est classée parmi les CM2 métamorphisées (Yabuta et al., 2010). Elle porte les marques d'un épisode métamorphique rapide et de relativement haute température. La chondrite Semarkona (LL/3.0) est la chondrite ordinaire considérée comme point d'entrée de l'échelle de degré de métamorphisme thermique (radiogénique de longue durée). Elle a cependant été l'objet d'un métamorphisme thermique modéré, associé à des circulations fluides comme en témoigne sa matrice riche en smectites (Alexander et al., 1989; Quirico et al., 2003).

4.1.2. Paramètres de mesure et données brutes.

La Figure 4.1.2-1 montre les spectres bruts issus d'une campagne de mesure menée en respectant la charte d'acquisition rappelée ici dans le Tableau 4.1.2-1. L'instrument utilisé est un microscope infrarouge HYPERION3000 avec un détecteur *MCT* refroidi à l'azote liquide.

Paramètre	Valeur typique
Préparation de l'échantillon	Galette compacte sur diamant (1 lame)
Intensité moyenne de l'interférogramme du background	10000 coups par seconde
Résolution spectrale	4 cm ⁻¹
Scans	32 à 200
Fenêtre spectrale en cm ⁻¹	4000-500 cm ⁻¹
Taille de sonde	Carré de ~50µm de côté
Conditions environnementales	50°C, 10 ⁻⁷ mbar

Tableau 4.1.2-1 : Charte d'acquisition des spectres Infrarouge en transmission.

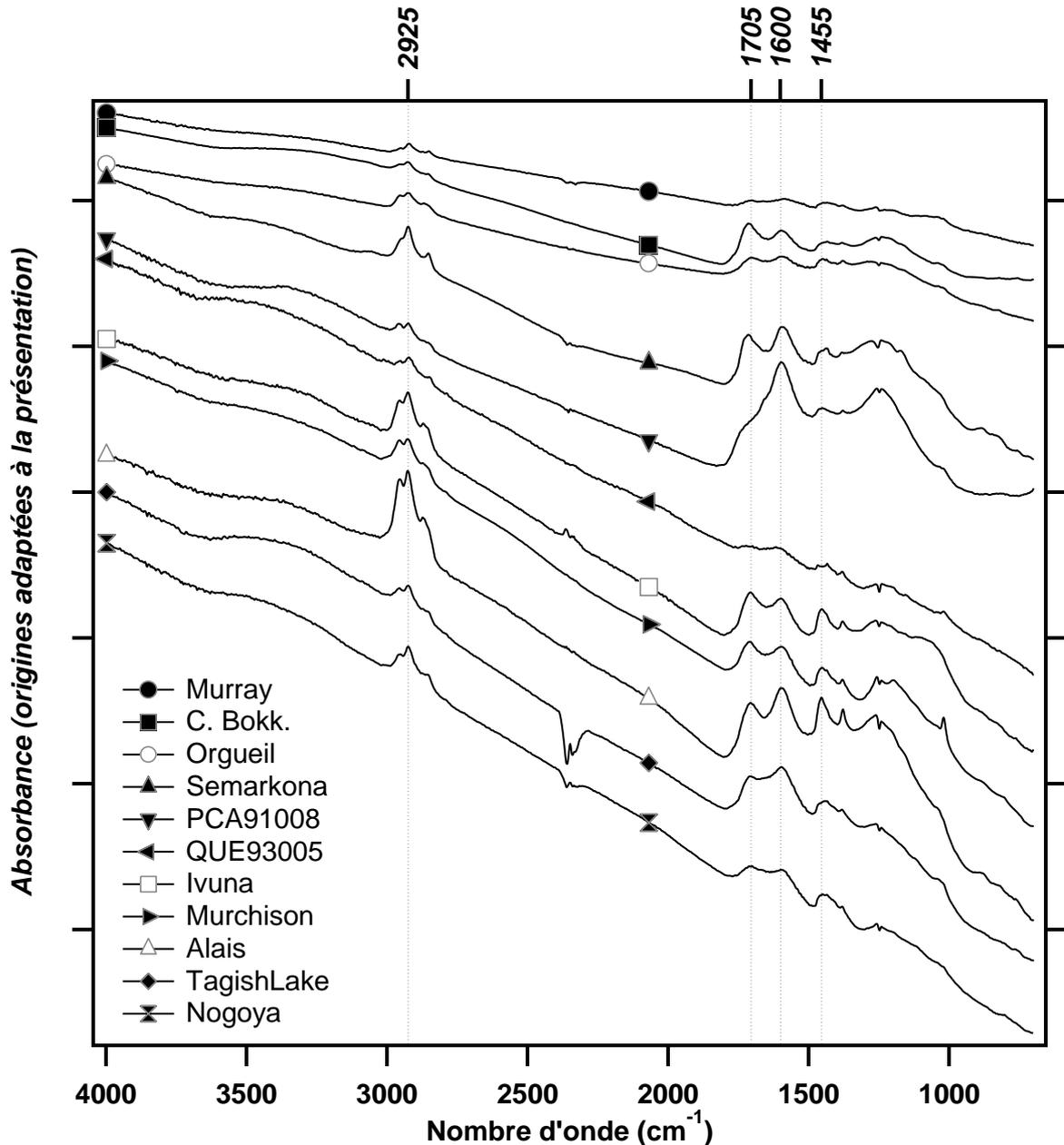


Figure 4.1.2-1 : Spectres infrarouge acquis selon les conditions indiquées dans la charte d'acquisition. L'origine en absorption est différente pour chaque spectre et choisie arbitrairement pour faciliter leur représentation sur un seul graphe.

Une appréciation visuelle préliminaire rend compte d'une allure générale des spectres qui les éloigne de la plupart des données infrarouge qu'on rencontre dans la littérature. En effet, l'ensemble des spectres est affecté par une série d'artefacts qui semblent particuliers aux mesures IR de la matière organique extraite. Appelons contraste spectral la fraction de la dynamique de détection utilisée sur laquelle évolue le signal vibrationnel qui nous intéresse pour l'étude fonctionnelle. Les spectres qu'on peut obtenir en analysant des fragments de roches totales servent de référence qualitative pour repérer les différentes anomalies présentes sur les spectres d'IOM (Beck et al., 2010). L'effet qui semble

dominer l'allure du spectre est la pente qui détermine la ligne de base, largement supérieure à toutes celles rencontrées dans les spectres IR de roche totale. Cette pente résulte d'une absorption non-vibrationnelle qui diminue artificiellement le contraste spectral en s'ajoutant à l'absorption qui nous intéresse. Cette pente peut être due à de nombreux phénomènes dont l'absorption électronique et la diffusion de la lumière du faisceau-sonde. Ce continuum très fort est également observé dans différentes études IR dont celle de Wdowiak et al. (1988) qui l'impute à la diffusion des particules sub-micrométriques inévitablement présentes dans ses préparations d'échantillon sous forme de pastilles de KBr compactées. Ces fortes pentes sont toutes aussi remarquées dans les études de matériaux carbonés fossiles (Durand, 1980; Papoular, 2001; Papoular et al., 1989; VanKrevelen, 1993) dans lesquelles les effets de la diffusion due à la technique de pastillage et l'absorption électronique des matériaux sont mises en cause. La thèse de Anh Tuan Cao, portant sur l'analyse IR de suies comme matériaux analogues, fait état d'un très fort continuum frappant les spectres acquis avec des dépôts fins sur fenêtres optiques. Ce continuum est d'autant plus marqué que l'épaisseur du dépôt augmente, impliquant probablement un effet d'absorption électronique. Enfin, des effets d'absorptions électroniques sont observés sur des polymères synthétiques présentant des caractères désordonnés (Lee et al., 1995) et sont compatibles avec les continuums observés dans les études précédemment citées.

Notre préparation fait appel à un écrasement poussé de matière chondritique pure ; en conséquence, la diffusion par des particules terrestres est hors de cause. La présence de particules chondritiques résiduelles après l'extraction ne peut pas être exclue. Plusieurs campagnes de mesures MEB-EDX ont été menées dans le but de rechercher des possibles minéraux diffuseurs sans qu'aucune phase ne soit indubitablement identifiée. Cependant, de très fines particules de sulfures pourraient ne pas être dissoutes lors de l'extraction de l'IOM et avoir les tailles et abondances suffisantes pour provoquer un effet de diffusion. Notons que certains IOM extraits suivant le protocole décrit au chapitre 3 ont généré des difficultés lors de leur préparation, montrant un contraste spectral très faible, seulement résolu par l'augmentation de la force appliquée sur les enclumes lors de l'écrasement. L'amincissement a fourni dans le meilleur des cas les spectres montrés ici. La dépendance à l'épaisseur de l'échantillon rappelle le phénomène décrit dans la thèse de Anh Tuan Cao. Dans l'état actuel de caractérisation de l'IOM, l'identification des particules diffusantes semble compromise. Un contrôle précis (à 10^{-2} μm) de l'épaisseur des échantillons, ainsi qu'une investigation spatiale approfondie (MEB-BSE sur section mince par exemple) pourraient apporter des éléments décisifs. Ces vérifications n'ont pas reçu l'attention nécessaire durant cette thèse pour la raison que dans l'hypothèse où les sulfures seraient effectivement présents, il n'existe pas, à notre connaissance, de protocole d'élimination qui puisse être simplement inclus dans la procédure d'extraction des IOM.

Notons que les spectres montrés ici, s'ils n'ont manifestement pas un contraste spectral optimal, s'affranchissent des deux problèmes majeurs en spectroscopie infrarouge :

- la présence d'eau adsorbée à la surface de l'échantillon
- les effets d'indice de réfraction très prononcés (également appelé figure de Christiansen) (Romeo and Diem, 2005).

L'eau adsorbée a été physiquement éliminée grâce au dispositif de cellule environnementale incluant un vide secondaire et un chauffage dans les limites garantissant la non dégradation de l'IOM. La Figure 4.1.2-2 montre l'effet de l'utilisation de la cellule sur les spectres. Le spectre de soustraction montre deux signatures spectrales : les modes d'élongation ν_1 et ν_3 des groupements OH vers 3400 cm^{-1} reconnaissable à leur allure très large et dissymétrique et le mode de pliage ν_2 vers 1630 cm^{-1} . La présence de bandes très discrètes en dessous de 1600 cm^{-1} trahit la désorption de molécules organiques volatiles résiduelles. Elles peuvent résulter d'une élimination imparfaite des molécules solubles ou de la rémanence des solvants utilisés justement pour leur élimination. Leur volatilité étant très supérieure à celle de l'eau, la désorption significative de l'une implique la disparition quasi-totale de l'autre. L'utilisation de la cellule permet de limiter la présence de polluant comme l'eau de l'air ambiant et les résidus de solvants utilisés lors de l'extraction acide.

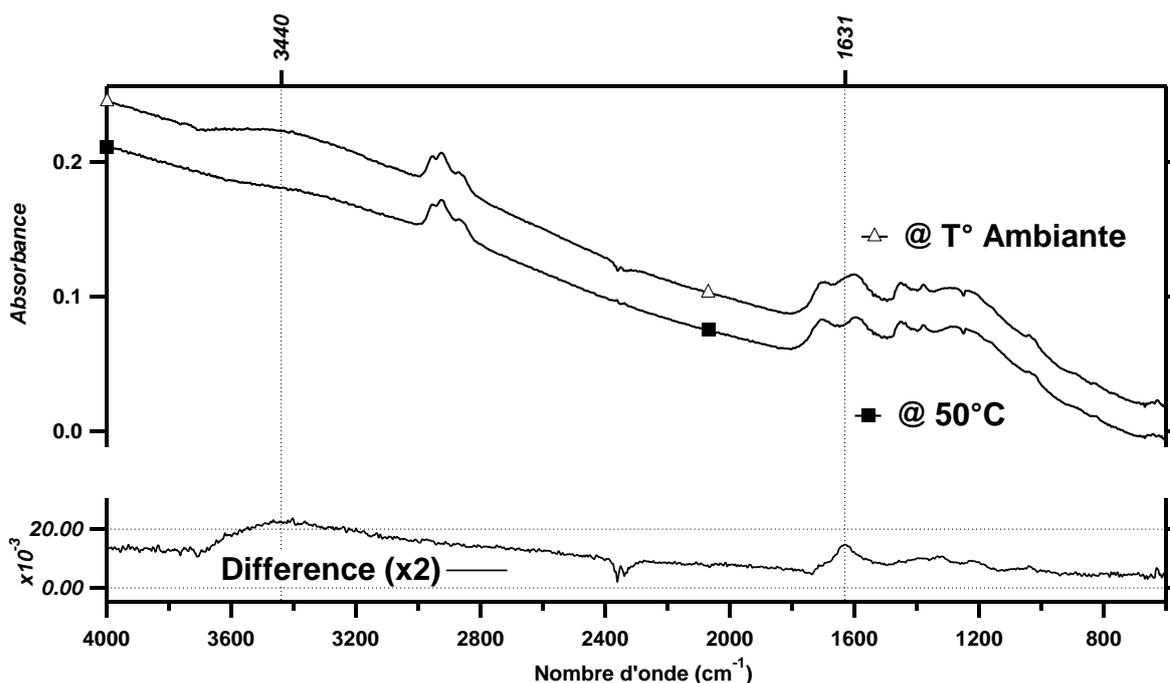


Figure 4.1.2-2 : Spectres acquis selon la charte rappelée précédemment avec deux valeurs de température et pression différentes. Le spectre en position supérieure correspond à l'échantillon en condition ambiante, le spectre immédiatement en dessous correspond à l'échantillon aux conditions typiques (50°C , 10^{-7} mbar). La légende « différence $\times 2$ » désigne la soustraction du spectre pris en condition typique à celui pris en condition ambiante et multiplié par 2 par convenance.

Le second artefact est celui des figures de Christiansen, lié à la variation de l'indice de réfraction à l'intérieur d'une zone d'absorption (Hapke, 1993). L'impact sur les spectres est un

abaissement localisé de la ligne de base au voisinage gauche d'une bande intense. Ce phénomène est visible dans certaines publications concernant l'IOM des chondrites, autour de 1800 cm^{-1} (Gardinier et al., 2000).

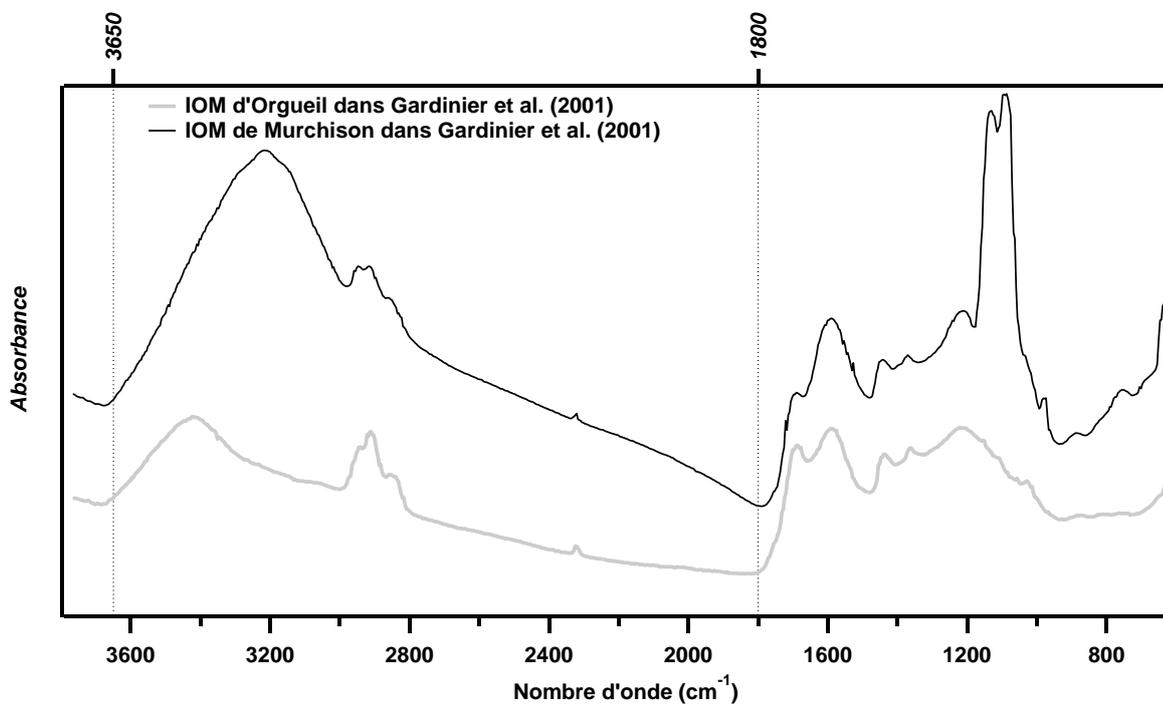


Figure 4.1.2-3 : Spectres d'absorption d'IOM numérisés d'après la figure disponible dans Gardinier et al. (2000).

Le spectre de l'IOM de Murchison dans cette dernière étude est fortement perturbé par une allure plongeante de la ligne de base à 1800 cm^{-1} . Cet artefact augmente l'incertitude sur la position de la ligne de base, sur la position et l'intensité de la bande du groupement carbonyle. Elle se révèle impossible à corriger par des méthodes directes de soustraction. L'absence d'allure plongeante vers 1800 cm^{-1} dans les spectres obtenus n'a pas justifié l'emploi de méthodes analytiques spécifiques, telles que celle décrite dans Romeo and Diem (2005). Dans le reste de l'étude, les incertitudes dues aux figures de Christiansen seront reportées quantitativement sur les paramètres susceptibles d'en subir les effets.

4.1.3. Traitement des données et extraction des paramètres spectraux.

L'interprétation des spectres se base sur la description commune des spectres infrarouge de composés carbonés complexes tels que les charbons (Painter et al., 1981) ou différents matériaux synthétiques (Dartois et al., 2004a; Ristein et al., 1998). Il s'agit de considérer le spectre de la lumière

transmise par un échantillon comme la somme des bandes liées aux modes vibrationnels et d'un continuum d'absorption et de diffusion. La forte pente du continuum doit être soustraite pour que l'on puisse s'intéresser aux modes vibrationnels proprement dits. A cette fin, nous proposons de définir une fonction décrivant tous les phénomènes non vibrationnels, que nous appellerons « ligne de base » ou $B(k)$ et qui dépend d'un certain nombre de paramètres ajustables A_i . La formule de la ligne de base est donnée par :

$$B(\bar{\nu}) = \underbrace{A_0 - 4 \left(\frac{\sin(A_1 \bar{\nu})}{A_1 \bar{\nu}} + \frac{1 - \cos(A_1 \bar{\nu})}{(A_1 \bar{\nu})^2} \right)}_{\text{Diffusion de la lumière}} + \underbrace{\sum_{i=2}^6 A_i \times \cos \left(i \times \cos^{-1} \left(\frac{2\bar{\nu} - (\bar{\nu}_{max} + \bar{\nu}_{min})}{\bar{\nu}_{max} - \bar{\nu}_{min}} \right) \right)}_{\text{Absorption complémentaire}}$$

Avec : $\bar{\nu}_{max}$, borne supérieure de la plage spectrale du spectre considéré (en cm^{-1}) et $\bar{\nu}_{min}$, la borne inférieure. La formule est la somme de deux termes choisis pour des raisons distinctes.

Dans les études de spectroscopie IR ; la diffusion de la lumière est modélisée de différente façon selon la taille et la géométrie des particules diffusantes. La diffusion Rayleigh décrit l'effet du rayonnement sur des particules dont la taille est largement inférieure à la longueur d'onde. La diffusion de Mie (Mie, 1908) s'intéresse à l'interaction avec des particules sphériques de taille quelconque. Ces deux formalismes établissent des solutions analytiques pour quantifier la distribution spatiale de l'intensité diffusée. Dans notre cas, seule la direction correspondant à l'angle solide de détection nous intéresse, en raison de la géométrie de mesure en transmission. Ainsi, de la description spatiale nous ne conservons que les termes correspondants à l'intensité perdue par diffusion dans la direction incidente. L'effet sur le spectre est assimilable à une extinction qui dépend du nombre d'onde. Nous utiliserons un coefficient d'extinction Q communément utilisé en spectroscopie IR (Bassan et al., 2009; Kohler et al., 2008; Lee et al., 2007; Mohlenhoff et al., 2005; Romeo et al., 2006). Ce coefficient est le résultat d'une série d'approximations des diffusions concernant les particules sphériques :

$$Q(\bar{\nu}) = 2 - 4 \left(\frac{\sin(2r(n-1) \times \bar{\nu})}{2r(n-1) \times \bar{\nu}} + \frac{1 - \cos(2r(n-1) \times \bar{\nu})}{(2r(n-1) \times \bar{\nu})^2} \right)$$

Avec : r et n , rayon et indice de réfraction des sphères diffusantes. La simplification a été développée par Hulst (1957) pour s'affranchir du formalisme des séries harmoniques sphériques utilisée dans la théorie de Mie. Cette approximation introduit une erreur de moins de 1% dans l'estimation relative de l'absorption due à la diffusion (Walstra, 1964). Les paramètres de notre fonction de ligne de base se rapporte à cette formule par :

$$A_1 = 2r(n - 1)$$

et

$$A_0 = 2 \pm \text{erreur}$$

Le paramètre constant est ajustable de façon à pouvoir estimer l'erreur induite par l'utilisation de la formule de Van de Hulst. La distribution en taille et en indice des particules diffusante n'est pas connue. La formule de la ligne de base est telle que nous supposons qu'il existe une taille et un indice dominants pour les particules diffusantes sphériques.

Le défaut de cette hypothèse, c'est-à-dire la diffusion possiblement due à une distribution plus large, ainsi que la forme non sphérique de tout ou partie des particules et les effets d'absorption électroniques sont approximés par un polynôme d'ordre 6 :

$$\sum_{i=2}^6 A_i \times \cos\left(i \times \cos^{-1}\left(\frac{2k - (\bar{\nu}_{max} + \bar{\nu}_{min})}{\bar{\nu}_{max} - \bar{\nu}_{min}}\right)\right) = \sum_{i=2}^6 T_i(X)$$

Cette formule est une écriture compacte d'une série de polynômes de Tchebychev. Ces fonctions ont des propriétés qui facilitent leur utilisation dans les problèmes d'interpolation. Ainsi, sur l'intervalle $[\bar{\nu}_{min}, \bar{\nu}_{max}]$, le polynôme $T_i(X)$ admet exactement i racines et est borné par $+A_i$ et $-A_i$. Ils permettent de limiter la divergence lors des ajustements informatisés et diminuent le temps d'ajustement pour des courbes non monotones telles que les lignes de base rencontrées en spectroscopie IR (Gardinier et al., 2000; Lee et al., 1995). La Figure 4.1.3-1 illustre les différentes composantes de la ligne de base utilisées pour corriger les éléments non vibrationnels du spectre.

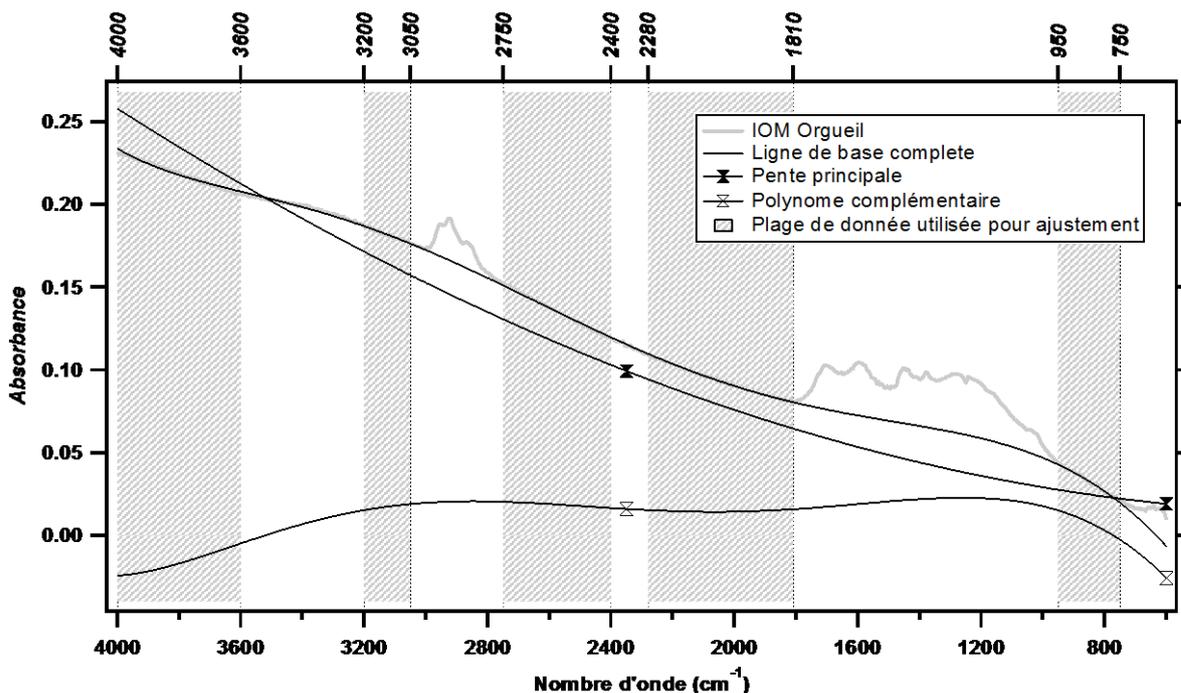


Figure 4.1.3-1 : Détail des éléments de corrections de ligne de base pour le spectre de l'IOM d'Orgueil, faisant apparaître la pente approximée par la formule de Van de Hulst et le polynôme complémentaire. La valeur du paramètre A_1 qui gouverne la pente principale est de 0.000177.

L'avantage de ce type de correction est de pouvoir définir des rapports d'intensités de bandes entre deux domaines spectraux relativement distants. Ainsi nous pouvons appliquer la même procédure à chaque spectre du jeu de données. La correction comporte cependant trois limitations majeures : elle est valable uniquement sur un domaine spectral donné, certaines bandes peuvent être annulées et la description physique de la diffusion n'est pas rigoureuse.

En effet, le domaine spectral valide pour l'utilisation des polynômes est limité entre 4000 et 700 cm^{-1} . La convergence au-delà de ces bornes n'est pas garantie. Cela s'illustre par un écart important entre la ligne de base et les données aux alentours de 800 cm^{-1} . Cet écart est dû à un plongeon brutal du polynôme complémentaire aux nombres d'onde plus bas que 800 cm^{-1} , où la valeur de la courbe de pente principale devient très faible. Le manque de données valides à bas nombre d'onde introduit une impossibilité de définir une ligne de base satisfaisante au-delà de 800 cm^{-1} . La borne inférieure dépend de la limite basse du détecteur *MCT* qui atteint ici 700 cm^{-1} .

La région spectrale comprise entre 3600 et 3200 cm^{-1} comprend le maximum de la bande des elongations OH (voir la signature spectrale de l'eau Figure 4.1.2-2). Cette bande peut s'étendre sur plus de 1000 cm^{-1} . Le contraste spectral de cette bande est relativement faible et prend certainement la méthode en défaut. En effet, l'exemple montré Figure 4.1.3-1 semble surestimer la ligne de base dans la zone entre 3600 et 3200 cm^{-1} . Le contrôle visuel de cette région semble pourtant confirmer

l'existence d'une discrète bande d'étirement OH. Cette région n'est pas prise en compte pour le reste de l'étude concernant l'abondance des groupements OH.

Le dernier point négatif est la description physique de la pente principale de la ligne de base. L'hypothèse de la diffusion par un seul type de particule sphérique ne rend pas compte de la réalité. L'effet est une importante contribution du polynôme complémentaire, qui n'a pas d'interprétation physique directe. L'utilité du formalisme approché décrivant la diffusion est avant tout de simuler les causes de la pente principale marquant l'ensemble du jeu de données. L'allure générale de la pente principale décrite dans la Figure 4.1.3-1 semble stable lorsqu'on considère des distributions de la valeur de A_1 . La mauvaise approximation semble donc venir de ce que la forme des particules diffusantes est à prendre en compte ou de ce que la diffusion n'est pas l'unique cause de l'allure de la pente principale. Néanmoins, le résultat des ajustements automatiques semble satisfaisant d'un point de vue qualitatif dans le seul but d'extraire le continuum.

L'ensemble du jeu de données a été soumis à cette procédure d'ajustement. Nous proposons ici un contrôle visuel pour chacun des spectres. On peut voir que les spectres ont tous une ligne de base différente qui est approximable par notre formule. La Figure 4.1.3-2 et la Figure 4.1.3-3 présentent les lignes de base calculées suivant la procédure décrite plus haut.

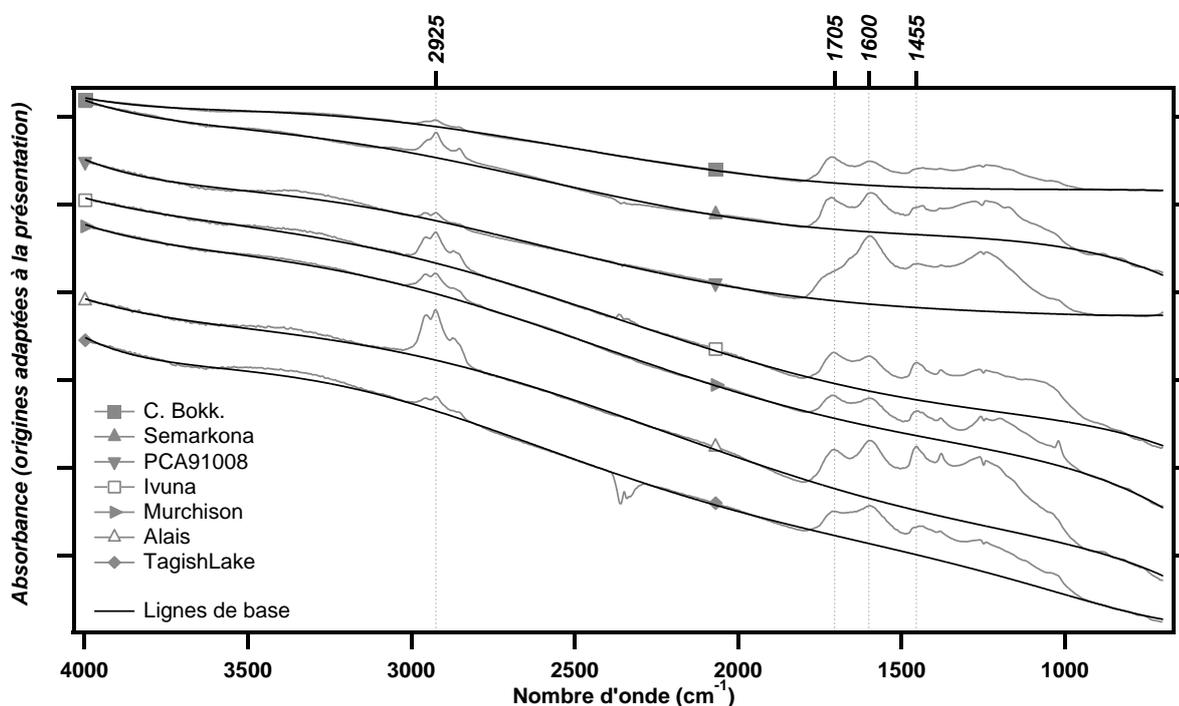


Figure 4.1.3-2 : Spectres Infrarouge en transmission représentés avec la ligne de base calculée pour chacun.

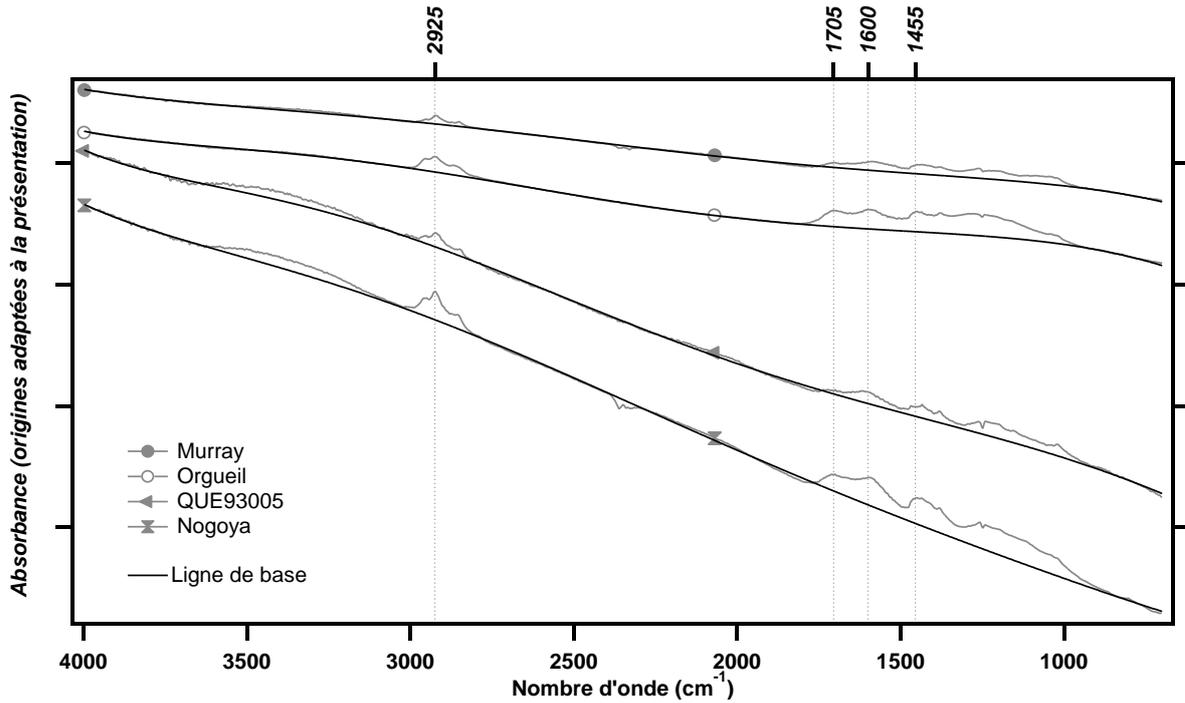


Figure 4.1.3-3 : Spectres Infrarouge en transmission représentés avec la ligne de base calculée pour chacun (suite).

Les spectres sont ensuite normalisés de telle façon qu'on puisse exprimer directement des rapports de bande et les comparer entre les spectres. La bande choisie est la bande des étirements aromatiques à 1600 cm^{-1} car c'est une bande univoque, ubiquiste et intense. La Figure 4.1.3-4 présente le résultat final du traitement des spectres qui serviront à l'interprétation chimique des modes vibrationnels.

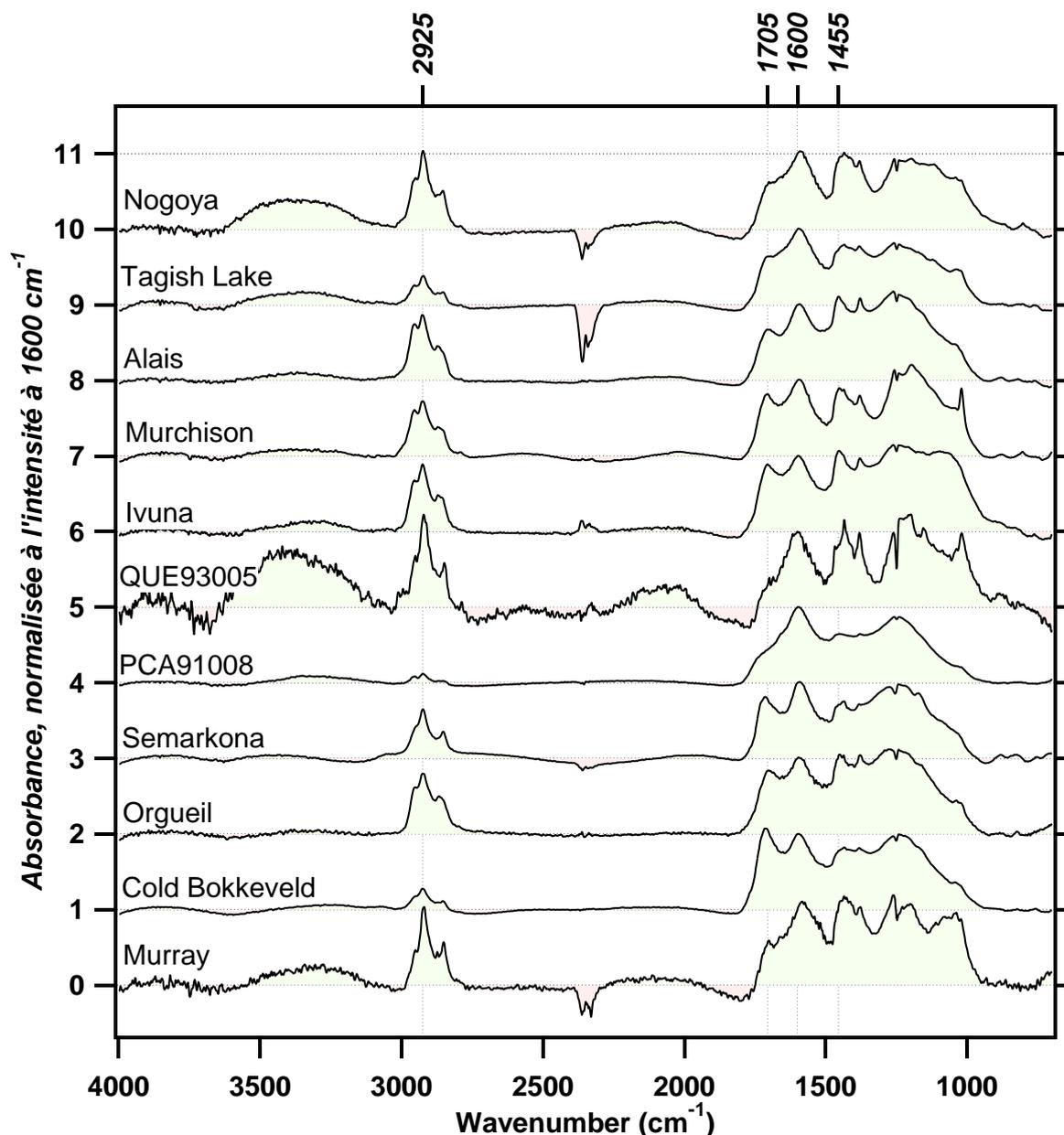


Figure 4.1.3-4 : Ensemble du jeu de données après correction de la ligne de base et normalisation.

La soustraction de la ligne de base fait apparaître une série de bandes spectrales. Leur interprétation en termes de modes vibrationnels passe par une description de leurs formes et de leurs intensités. Par commodité technique et parce qu'il est utilisé dans plusieurs publications récentes (Dartois et al., 2004a; Ristein et al., 1998), le profil gaussien a été préféré aux profils de Voigt et autres fonctions issus de combinaison de profils gaussiens et lorentziens (Painter et al., 1981). Chaque région spectrale d'intérêt a fait l'objet d'une identification des bandes et, le cas échéant, d'un ajustement informatisé des bandes par un profil gaussien minimisant l'écart aux données. On utilise alors la formule d'une fonction du nombre d'onde à trois paramètres :

Rappelons, d'après la loi de Beer-Lambert :

$$\tau(\bar{\nu}) = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

Et le profil gaussien s'écrivant :

$$\tau(\bar{\nu}) = \tau_0 e^{-\left(\frac{\bar{\nu}-\bar{\nu}_0}{\Delta\bar{\nu}}\right)^2}$$

Avec : τ_0 , facteur pré-exponentiel homogène à une valeur d'absorbance ; $\bar{\nu}_0$, abscisse du maximum du pic équivalent au nombre d'onde du mode vibrationnel ; $\Delta\bar{\nu}$, paramètre de largeur du pic homogène à un nombre d'onde et relié à la largeur à mi-hauteur du pic par la relation :

$$FWHM(\tau) = \Delta\bar{\nu} \times 2\sqrt{\ln(2)} \approx \Delta\bar{\nu} \times 1.665$$

L'absorbance intégrée de la courbe gaussienne en fonction des paramètres tels qu'ils sont formulés s'écrit :

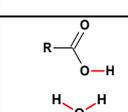
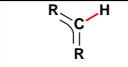
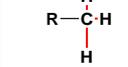
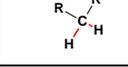
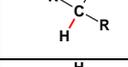
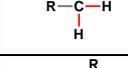
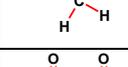
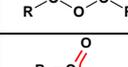
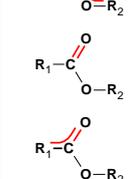
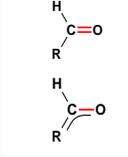
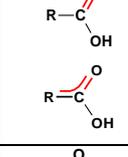
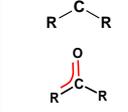
$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= N \times A = \frac{1}{\ln(10)} \int_{\mathbb{R}} \tau(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \equiv \text{cm}^{-1} \\ &= \frac{1}{\ln(10)} \int_{\mathbb{R}} I_0 e^{-\left(\frac{\bar{\nu}-\bar{\nu}_0}{\Delta\bar{\nu}}\right)^2} d\bar{\nu} = \frac{\tau_0}{\ln(10)} \times \Delta\bar{\nu} \times \sqrt{\pi} \\ &= \frac{\tau_0}{\ln(10)} \times FWHM \times \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln(2)}} \approx \mathcal{A}_0 \times FWHM \times 1.064 \end{aligned}$$

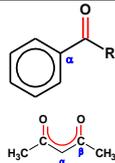
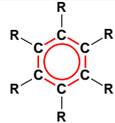
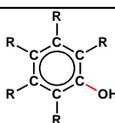
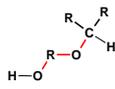
Avec : N en groupe/cm²; A en cm/groupe. Sous réserve que le spectre ne mesure que l'absorption, la connaissance de A pour chaque mode équivaut à la quantification du nombre d'oscillateur. Or, A est une valeur tabulée et mesurée sur des composés standards dans des conditions qui sont parfois très différentes de celles auxquelles nous travaillons. Aussi, lorsque c'est possible, nous nous contenterons de la comparaison des absorbances intégrées d'un spectre à l'autre.

L'interprétation d'un mode vibrationnel consiste à la fois à assigner une position spectrale à une liaison chimique et à en évaluer l'abondance au sein de l'échantillon. L'assignation du mode repose sur la comparaison de sa position en nombre d'onde avec celles mesurées sur un échantillon standard. Ainsi, en examinant différents standards il est possible de collecter une liste de correspondance entre les nombres d'onde $\bar{\nu}_0$ et la nature des liaisons chimiques. Le Tableau 4.1.3-1 récapitule cette liste pour les liaisons qui nous intéressent ici en accord avec les listes de bandes couramment utilisées pour l'analyse d'échantillons du type de nos *IOM* (Ehrenfreund et al., 1991; Flynn et al., 2001; Gardinier et al., 2000; Matrajt et al., 2004; Matrajt et al., 2005; Painter et al., 1981).

Les remarques concernent des variations observées sur différents standards et renseignent sur la façon dont l'environnement d'une liaison chimique en modifie la fréquence de vibration.

Tableau 4.1.3-1 : Liste des modes vibrationnels d'intérêt pour l'étude de la spéciation de l'oxygène dans les matériaux carbonés complexes tels que les IOM.

Fonction	Groupement	Formule Brute	Mode	Structure	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Longueur d'onde (µm)
Acide carboxylique Eau	Hydroxyl	OH	Etirement OH		3600 à 3000	2.77 à 3.33
Aromatique	Hydrure	C-H	Etirement CH		3030	3.30
Aliphatique	Méthyle	CH ₃	Etirement Asym.		2955	3.38
	Méthylène	CH ₂	Etirement Asym.		2925	3.42
	Hydrure	CH	Etirement		2890	3.46
	Méthyle	CH ₃	Etirement Sym.		2865	3.49
	Méthylène	CH ₂	Etirement Sym.		2850	3.51
Anhydride d'acide	Carboxylate de carbonyl	C ₂ O ₃	Etirement CO		1840	5.43
Ester	Oxycarbonyl	CO ₂	Etirement CO		1735	5.76
Aldéhyde	Carbonyl	CO	Etirement CO		1790 à 1705	5.59 à 5.87
Acide Carboxylique	Carboxyl	COOH	Etirement CO		1750 à 1690	2.91 à 5.91
Cétone	Carbonyl	CO	Etirement CO		1730 à 1650	5.78 à 6.06

						
Eau	Hydro	H ₂ O	Pliage		1635	6.12
Aromatique	Benzo	C ₆	Etirement du cycle		1600	6.25
Aliphatique	Méthylène	CH ₂	Pliage		1465	6.83
	Méthyle	CH ₃	Pliage Asym.		1455	6.87
	Méthyle	CH ₃	Pliage Sym.		1375	7.27
Phenol	Hydroxyl	Ph-OH	Etirement CO		1240	8.06
Ethers, Alcool	Oxy, Hydroxyl	COC, COH	Etirement		1300 à 1000	7.69 à 10
Aliphatique, Aromatique	Méthylène, Benzène	CH ₂ , CH	Torsion CC, Pliage CH hors du plan		925 à 750	10.81 à 13.33
						

La Figure 4.1.3-5 illustre la façon selon laquelle la région spectrale entre 3100 et 2700 cm⁻¹ est décomposée sous la forme d'une somme de six fonctions gaussiennes. Les six courbes partagent la même largeur à mi-hauteur, fixée à 30 cm⁻¹ *a priori* en accord avec les paramètres rencontrés dans la littérature (Dischler et al., 1983) et quelques tests préliminaires. A l'exception de la position des modes attribués aux CH aromatiques (3050 cm⁻¹) et tertiaires (2900 cm⁻¹), fixes, les positions et hauteurs des gaussiennes sont laissées comme paramètres libres. L'ajustement est basé sur un raffinement du carré des distances intégré au logiciel IGORpro de Wavemetrics. Une correction locale de ligne de base linéaire dont les paramètres sont également ajustés pour chaque spectre contribue à isoler les paramètres des modes vibrationnels.

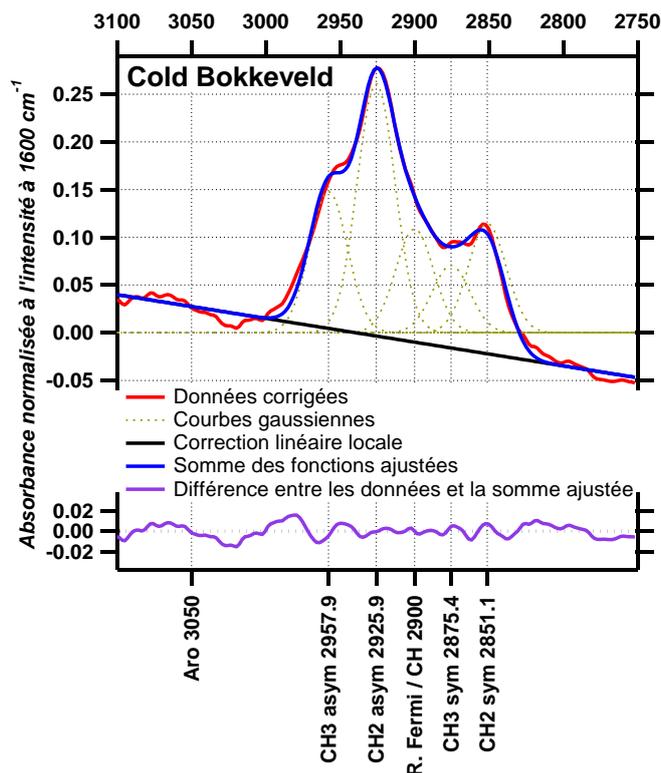
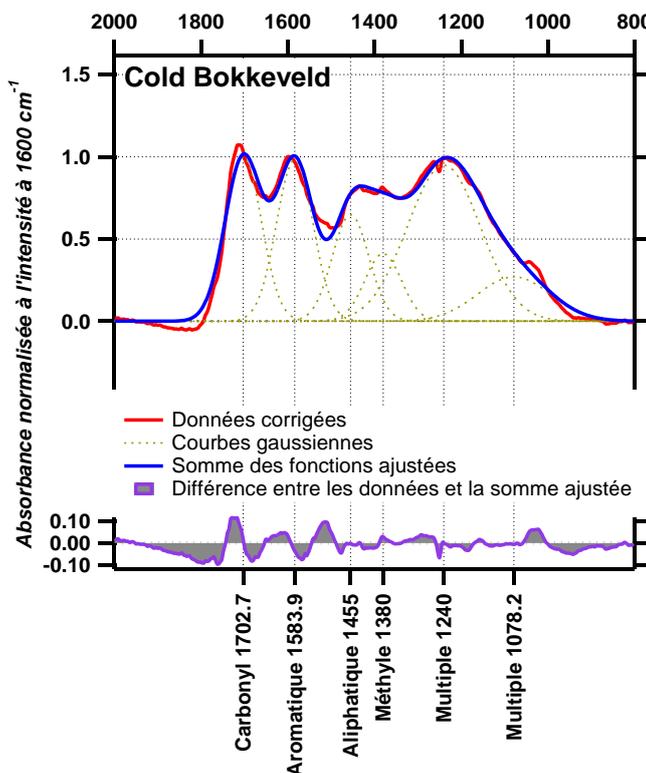


Figure 4.1.3-5 : Exemple d'ajustement utilisé dans l'étude de la région associée aux étirements CH dans les IOM.

La Figure 4.1.3-6 représente comment la région spectrale entre 2000 et 800 cm^{-1} est décomposée en 6 gaussiennes. Les attributions dans cette région sont difficiles en raison d'une zone particulièrement variable entre 1300 et 800 cm^{-1} , présente dans les kérogènes terrestres, dans la matière organique des cosmomatériaux et dans certains échantillons synthétiques (Muñoz Caro et al., 2008; Muñoz Caro et al., 2006; Durand, 1980; Painter et al.,

1981; VanKrevelen, 1993). La zone entre 2000 et 1500 cm^{-1} contient deux bandes d'intérêt particulier, celles des étirements C=O et C=C. Les positions des modes de pliage aliphatiques (1455 cm^{-1}), des méthyles (1375 cm^{-1}) et des étirements hydroxyles ou C-C (1240 cm^{-1}) sont fixées. Les positions libres sont donc celles des étirements C=O (1700 cm^{-1}) et C=C (1600 cm^{-1}) et celle d'une bande attribuée à des étirements C-C ou C-O (1100 cm^{-1}). Les largeurs à mi-hauteur sont libres.

Figure 4.1.3-6 : Illustration d'un ajustement dans la région 2000 cm^{-1} à 800 cm^{-1} .



L'extraction des paramètres spectraux repose sur le résultat des ajustements. Il est possible d'estimer le rapport d'abondance de deux

groupements α et β en se basant sur la connaissance de la section efficace d'absorption A (cm/groupe) grâce à la relation suivante :

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = \frac{\mathcal{A}_{\alpha}}{\mathcal{A}_{\beta}} \times \frac{A_{\beta}}{A_{\alpha}}$$

Les valeurs de A sont choisies en se basant sur des valeurs mesurées pour ce type de matériaux, rencontrées dans la littérature et déjà utilisées pour des analyses comparables (Matrajt et al., 2005).

4.2. Résultats des mesures, paramètres spectraux.

Cette section présente les paramètres finalement extraits des spectres traités. Elle détaille successivement les deux régions principales concernant les groupements saturés et insaturés. Une étude croisée des informations portées par ces deux régions sera confrontée aux résultats trouvés dans la littérature. Les groupes spectraux et les corrélations éventuels seront désignés ici pour faire l'objet d'une discussion dans la section suivante.

4.2.1. Région entre 3100 et 2700 cm^{-1} , groupements saturés.

Le Tableau 4.2.1-1 récapitule les paramètres libres après ajustement pour chacun des six modes imposés dans l'interprétation de la région entre 3100 et 2700 cm^{-1} .

Tableau 4.2.1-1 : Résultats des ajustements informatisés pour la région spectrale correspondant aux modes d'étirement des liaisons C-H.

Echantillon n	CH Aro.			CH ₃ asym.			CH ₂ asym			C-H/Fermi			CH ₃ sym.			CH ₂ sym.		
	\mathcal{A}_0	$\overline{\Delta\nu}$	$\bar{\nu}_0$	\mathcal{A}_0	$\overline{\Delta\nu}$	$\bar{\nu}_0$	\mathcal{A}_0	$\overline{\Delta\nu}$	$\bar{\nu}_0$	\mathcal{A}_0	$\overline{\Delta\nu}$	$\bar{\nu}_0$	\mathcal{A}_0	$\overline{\Delta\nu}$	$\bar{\nu}_0$	\mathcal{A}_0	$\overline{\Delta\nu}$	$\bar{\nu}_0$
Orgueil	0	18	3050	0.53	18	2957	0.68	18	2926	0.42	18	2900	0.40	18	2868	0.25	18	2842
Alais	0	18	3050	0.68	18	2960	0.77	18	2927	0.39	18	2900	0.35	18	2870	0.22	18	2847
Ivuna	0	18	3050	0.61	18	2960	0.80	18	2927	0.41	18	2900	0.39	18	2868	0.23	18	2846
Murray	0.001	18	3050	0.38	18	2955	0.93	18	2922	0.31	18	2900	0.28	18	2877	0.49	18	2849
PCA91008	0	18	3050	0.09	18	2958	0.12	18	2924	0.04	18	2900	0.03	18	2875	0.05	18	2851

ColdBokk	0	18	3050	0.15	18	2958	0.26	18	2926	0.11	18	2900	0.07	18	2875	0.11	18	2851
Murchison	0	18	3050	0.55	18	2961	0.66	18	2927	0.36	18	2900	0.28	18	2870	0.20	18	2848
Nogoya	0	18	3050	0.57	18	2959	0.90	18	2925	0.41	18	2900	0.30	18	2874	0.39	18	2850
QUE93005	0	18	3050	0.56	18	2956	1.08	18	2922	0.43	18	2900	0.33	18	2878	0.52	18	2848
Semarkon a	0.013	18	3050	0.30	18	2957	0.54	18	2925	0.18	18	2900	0.12	18	2879	0.25	18	2852
TagishLak e	0	18	3050	0.23	18	2959	0.35	18	2925	0.15	18	2900	0.10	18	2874	0.14	18	2851

Les barres d'erreur dans la région entre 2700 et 3100 cm^{-1} ont une valeur correspondante à la valeur absolue de l'absorption intégrée résiduelle. L'absorption intégrée résiduelle est la différence entre l'absorption mesurée et l'absorption ajustée. Les attributions des différents modes de vibration associés aux groupements alkyl conduisent à définir trois absorptions intégrées, une par type de liaison, $\mathcal{A}_{\text{CH}_3}$, $\mathcal{A}_{\text{CH}_2}$ et \mathcal{A}_{CH} . Chacune correspondant à la somme des absorptions intégrées attribuées à un type de liaison. L'absorption intégrée associée aux groupements saturés est définie telle que :

$$\mathcal{A}_{\text{sat}} = \mathcal{A}_{\text{CH}_3} + \mathcal{A}_{\text{CH}_2} + \mathcal{A}_{\text{CH}}$$

Le Tableau 4.2.1-2 reprend ces paramètres sous forme de rapports de surface de bandes ajustées. La surface absolue résiduelle est reportée pour l'estimation de l'incertitude.

Tableau 4.2.1-2 : Représentation sous forme de rapport d'absorption intégrée. La colonne CH englobe à la fois les surfaces des modes CH aromatiques et la bande d'assignation controversée et possiblement confondue avec une résonance de Fermi des modes CH_2 .

Echantillon	\mathcal{A}_{sat}	$\frac{\mathcal{A}_{\text{res}}}{\mathcal{A}_{\text{sat}}}$	$\frac{\mathcal{A}_{\text{CH}_3}}{\mathcal{A}_{\text{sat}}}$	$\frac{\mathcal{A}_{\text{CH}_2}}{\mathcal{A}_{\text{sat}}}$	$\frac{\mathcal{A}_{\text{CH}}}{\mathcal{A}_{\text{sat}}}$
Orgueil	72.806	0.07	0.41	0.41	0.18
Alais	77.082	0.10	0.43	0.41	0.16
Ivuna	77.841	0.08	0.41	0.42	0.17
Murray	76.394	0.14	0.28	0.59	0.13
PCA91008	10.730	0.11	0.37	0.51	0.12
ColdBokk	22.421	0.08	0.31	0.53	0.15
Murchison	65.812	0.13	0.41	0.42	0.18
Nogoya	82.114	0.10	0.34	0.50	0.16
QUE93005	93.023	0.18	0.30	0.55	0.15
Semarkona	44.889	0.10	0.30	0.57	0.14
TagishLake	30.911	0.11	0.34	0.50	0.16

La réticulation, ou la ramification, des chaînes aliphatiques n'est détectable que par peu de techniques. La spectroscopie IR permet d'accéder à deux paramètres qui constituent un estimateur

courant de la réticulation : le rapport CH_3/CH_2 . Le groupement méthyle CH_3 étant nécessairement un groupement terminal et le méthylène un maillon de la chaîne, le rapport évalue effectivement la ramification dans le cadre où les abondances des autres groupements terminaux non-équivalents sont négligeables. Dans le cas de notre étude, les abondances des autres groupes terminaux sont considérées comme étant mineures et grossièrement constantes d'une météorite à l'autre. D'autre part, les rapports sont parfois exprimés en rapport de groupement par le biais d'une correction qui implique une valeur tabulée A. Lorsqu'il est possible de s'affranchir de cette correction, nous préférons raisonner simplement en termes de rapport d'absorption intégrée, de façon à limiter les suppositions faites quant aux domaines de validité des valeurs de A.

La Figure 4.2.1-1 montre les fractions de l'absorption intégrée due aux groupements CH_3 et CH_2 . Deux choses frappent à sa lecture : il existe une grande variabilité du rapport d'absorption de ces deux modes d'une part, et une séparation nette entre deux groupes d'autre part. Un groupe est constitué des trois CI augmentées de Murchison (CM2). L'autre groupe comprend le reste des CM2 augmentées de Tagish Lake (C2) et Semarkona (OC 3.0). Le groupe des CI et Murchison se caractérise par une forte et homogène absorption des modes CH_3 par rapport aux modes CH_2 (1 pour 1 environ) alors que l'autre groupe montre une dispersion de ce rapport entre 1:1.25 (4/5) et 1:2.5 (2/5).

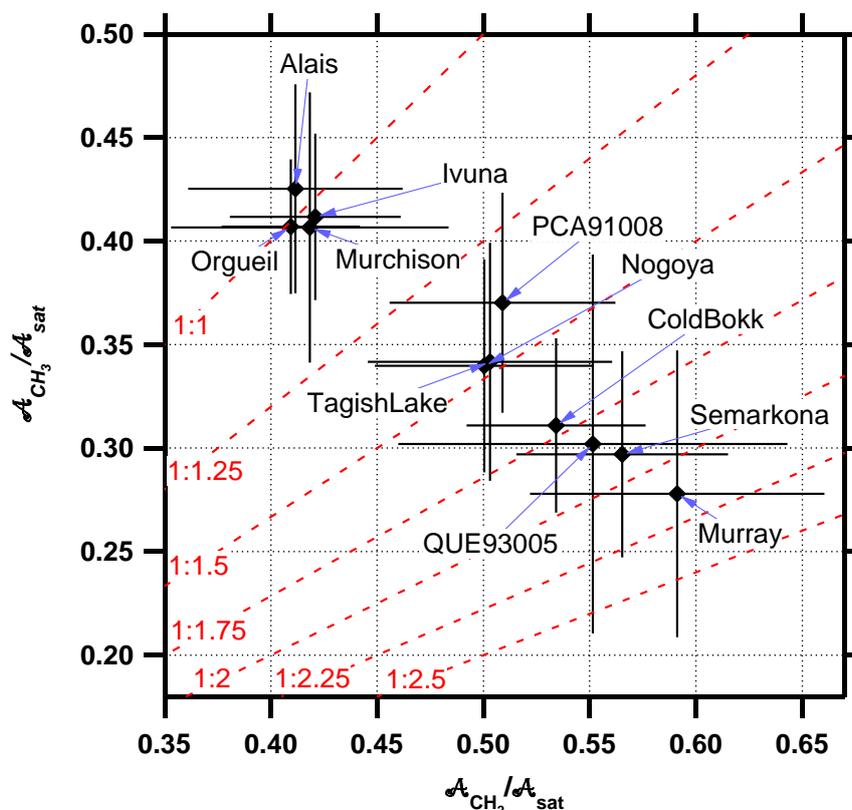


Figure 4.2.1-1 : Absorption intégrée relative des bandes associée aux groupements CH_3 et CH_2 . Les barres d'erreur représentent la majoration de l'incertitude par la totalité de l'absorption intégrée résiduelle.

Cette différence de ramification est indépendante de l'absorption intégrée totale des différents groupements aliphatiques comme le montre la Figure 4.2.1-2. Dans cette même figure, on peut voir que la variabilité qui caractérisait le groupe des C2 et Semarkona se maintient quand l'homogénéité du groupe des CI et Murchison est également stable.

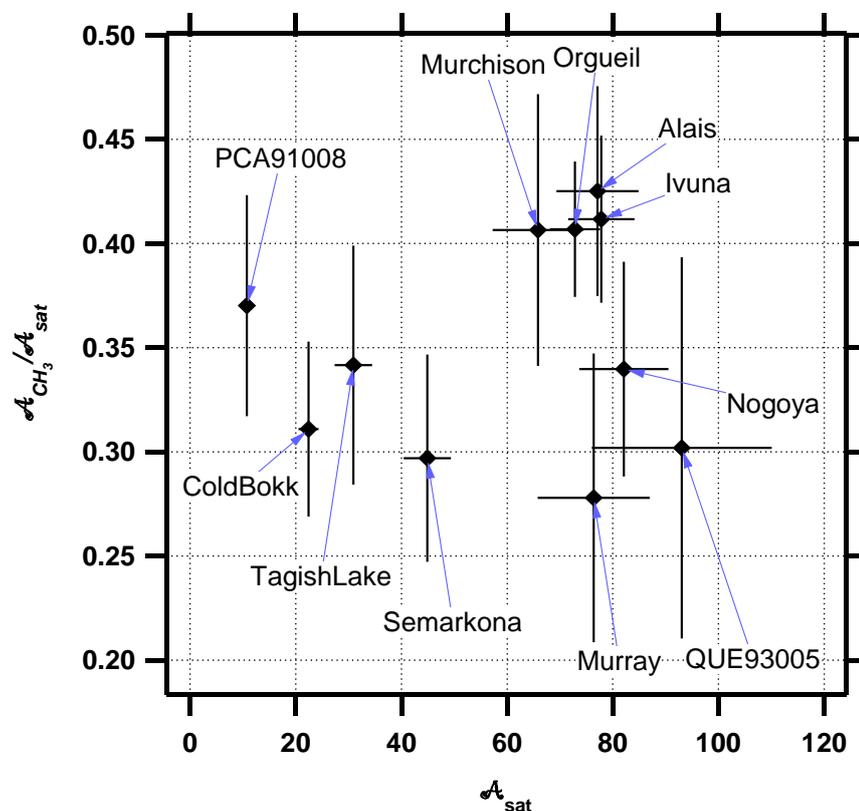


Figure 4.2.1-2 : Représentation de l'absorption intégrée relative de la bande associée aux étirements CH_3 en fonction de l'absorption intégrée totale ajustée.

Cette séparation est cohérente avec de précédents travaux menés par différents groupes de travail. D'une part l'abondance en groupement méthyle dans l' *IOM* d'Orgueil que nous pouvons voir sur les données brutes (Figure 4.1.3-4) en jugeant de l'allure du mode CH_3 asymétrique (le plus à droite dans le massif à 2900 cm^{-1}) est tout à fait comparable avec celle qu'on peut apprécier dans les mesures publiées par Wdowiak et al. (1988). Il en va de même des données de Ehrenfreund et al. (1991) dans lesquelles on peut également juger de la ressemblance entre Orgueil et Murchison, plus facilement que dans Gardinier et al. (2000). Ehrenfreund et al. (1991) montrent un spectre resserré sur la région des étirements aliphatiques qui montre un mode CH_3 asymétrique de Murchison particulièrement développé. Cette observation est également visible dans une étude comparative par Flynn et al. (2003) et Keller et al. (2004). Dans cette dernière, on remarquera également la différence avec la répartition CH_3/CH_2 de Semarkona qui paraît plus faible que pour Murchison, de la même façon que montré sur notre Figure 4.2.1-1. Matrajt et al. (2004) montre également une absorption des modes CH_3 relativement faible pour Tagish Lake, en accord avec notre étude. Les multiples accords

donnent du crédit à notre échelle basée sur l'estimateur du rapport CH_3/CH_2 établissant l'ordre de réticulation suivant : CI=Murchison > PCA91008 > Tagish Lake=Nogoya > ColdBokkeveld > QUE93005 > Semarkona > Murray.

4.2.2. Région entre 2000 et 800 cm^{-1} , groupements insaturés.

La seconde région spectrale renseigne essentiellement sur la distribution des doubles liaisons entre les groupes C=C et C=O, et sa variabilité au sein du jeu de données. Par la suite, le terme insaturé englobe à la fois les liaisons doubles de type C=C et les liaisons du type C=O. Le Tableau 4.2.2-1 récapitule les mesures extraites des ajustements de cette région. On définit l'absorption intégrée associée à ces deux groupements insaturés de la façon suivante :

$$\mathcal{A}_{insat} = \mathcal{A}_{C=C} + \mathcal{A}_{C=O}$$

Les positions des modes C=C et C=O sont également mesurées et reportées ici afin de faire l'objet d'un examen plus détaillé.

Tableau 4.2.2-1 : Données concernant les deux bandes certainement attribuées à des liaisons doubles.

Echantillon	\mathcal{A}_{insat}	$\frac{\mathcal{A}_{C=C}}{\mathcal{A}_{insat}}$	$\frac{\mathcal{A}_{C=O}}{\mathcal{A}_{insat}}$	$\bar{\nu}_{C=C}$	$\bar{\nu}_{C=O}$
Orgueil	192	0.55	0.45	1584	1697
Alais	172	0.61	0.39	1584	1696
Ivuna	185	0.54	0.46	1587	1695
Murray	164	0.64	0.36	1573	1674
PCA91008	164	0.70	0.30	1589	1700
ColdBokk	209	0.50	0.50	1584	1703
Murchison	176	0.56	0.44	1589	1698
Nogoya	163	0.61	0.39	1584	1684
QUE93005	124	0.71	0.29	1589	1665
Semarkona	181	0.57	0.43	1584	1703
TagishLake	171	0.60	0.40	1584	1688

De même que pour la région entre 2700 et 3100 cm^{-1} , les barres d'erreur représentent la valeur absolue de l'absorbance résiduelle entre le spectre mesuré et le spectre ajusté. Pour ce qui concerne les bandes C=C et C=O, l'absorption résiduelle intégrée est calculée entre 2000 cm^{-1} et 1515 cm^{-1} . En effet, la position à 1515 cm^{-1} correspond à un minimum local d'absorption qui sépare la bande C=C aromatique de celles des pliages aliphatiques. Ce point d'ancrage permet de bien séparer les deux zones spectrales et de limiter l'incertitude issue de l'ajustement des bandes insaturées. La zone entre 2000 cm^{-1} et 1515 cm^{-1} est marquée par un artefact fort, dit figure de Christiansen, attribué à un effet

impliquant l'indice de réfraction (Hapke, 1993; Romeo and Diem, 2005). L'effet négatif majeur des figures de Christiansen est l'augmentation de l'incertitude relative des échantillons Murray et QUE93005 pour lesquelles cet artefact est particulièrement présent.

La Figure 4.2.2-2 montre l'absorption intégrée des modes des groupements C=O par rapport à l'absorption intégrée des cycles aromatiques. On note une corrélation entre l'absorption intégrée des deux liaisons C=O et C=C. Ainsi, l'absorbance intégrée de la liaison double à l'oxygène semble d'autant plus grande que l'IOM est insaturé.

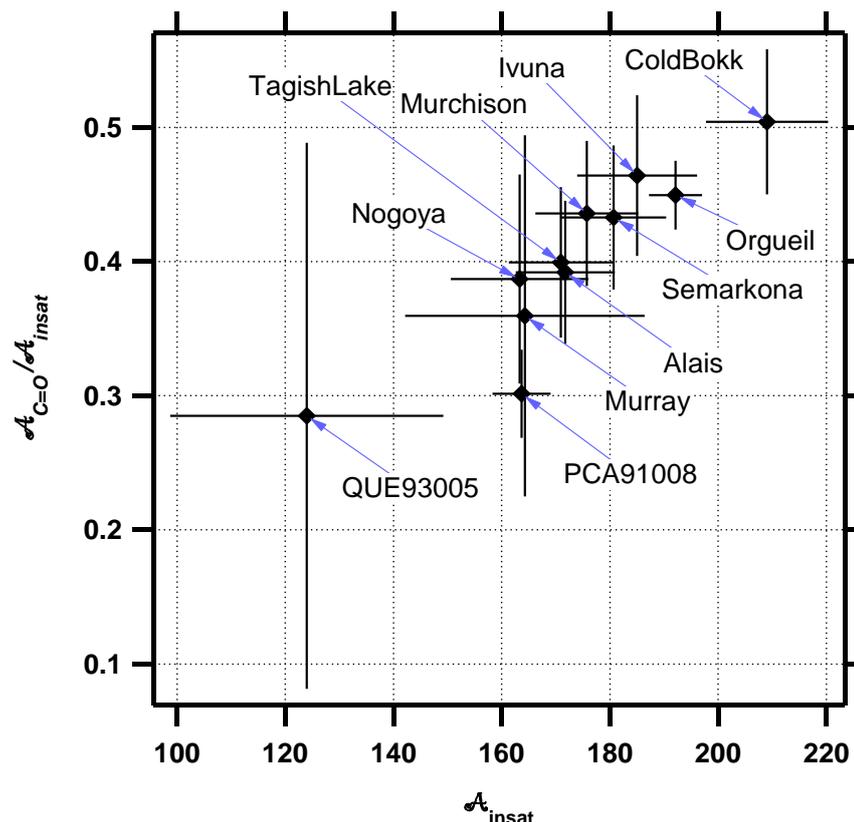


Figure 4.2.2-1 : Figure représentant la fraction de surface attribuée aux étirements du groupe carbonyle en fonction de la surface totale des deux bandes insaturées. La valeur de l'incertitude représentée par les barres d'erreur est l'intégrale de l'absorption intégrée résiduelle entre 2000 et 1515 cm^{-1} .

Les chondrites CM2 sont systématiquement réparties dans un ordre qui efface leur place respective sur une échelle d'altération croissante. Ainsi Cold Bokkeveld et Nogoya se retrouvent de part et d'autre de Murchison et Murray sur tous les diagrammes, sans qu'on puisse y voir une cohérence pétrologique. Il paraît difficile de regrouper les météorites tant leur abondance relative en C=O semble indépendante de leur classe chimique. Seule PCA91008 semble se démarquer avec un léger déficit de l'absorption intégrée C=O par rapport aux autres météorites.

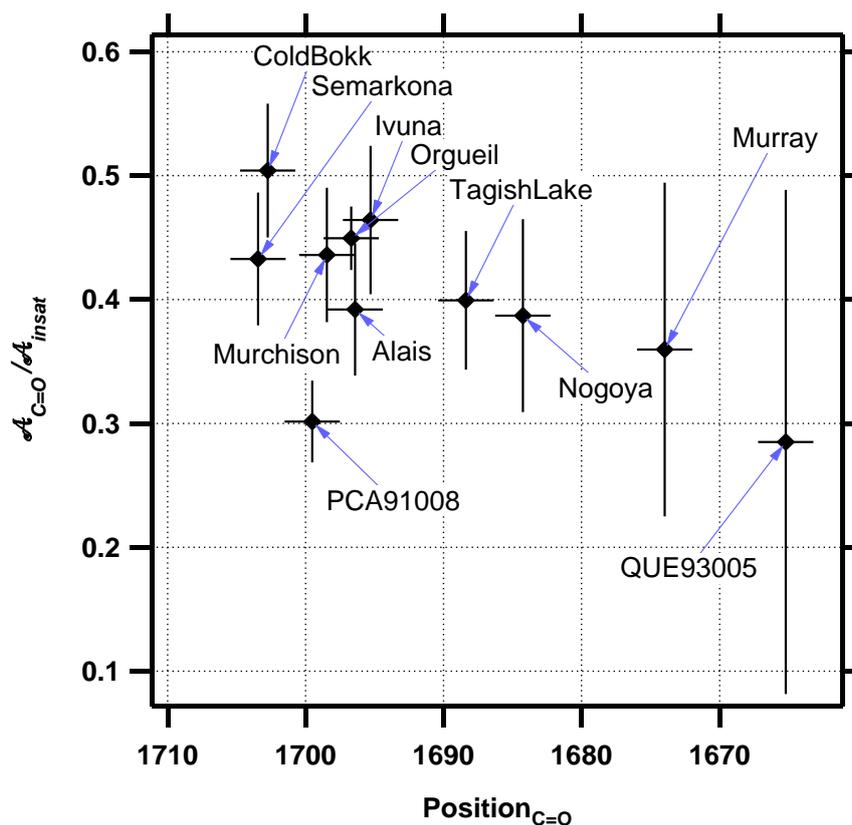


Figure 4.2.2-2 : Représentation de la variabilité en position de la bande des carbonyle. La valeur de l'incertitude représentée par les barres d'erreur est l'intégrale de l'absorption intégrée résiduelle entre 2000 et 1515 cm^{-1} .

La relation entre le groupement carbonyle et l'abondance de doubles liaisons C=C peut également être mise en évidence par l'étude spectrale de la bande des C=O. En effet, la fréquence de vibration du mode est particulièrement sensible à sa spéciation même. C'est-à-dire que la position de la bande des carbonyles varie en fonction du groupement présent en α . Les mesures sur composés standards montrent que la position dépend essentiellement de la conjugaison de la double liaison C=O. Ainsi la proximité des groupements carbonyle avec d'autres C=O ou C=C favorise statistiquement la conjugaison. La Figure 4.2.2-2 semble faire apparaître une légère variabilité de la position avec l'intensité des C=O. Cette dispersion est probablement due au fait que les C=O sont situés à distance de conjugaison dans les *IOM*. Les C=C étant principalement aromatiques, la conjugaison avec les C=O est limitée, ce qui explique que la majorité des *IOM* aient des modes des C=O regroupés autour de 1700 cm^{-1} . Le fait que PCA91008 ne satisfasse pas cette corrélation est probablement dû au fait que les C=O sont rares dans cet *IOM*.

Enfin, sur la seule base de la covariation des C=C et C=O, on ne peut pas totalement exclure un effet de l'atmosphère terrestre tant ces observations sont compatibles avec les mécanismes d'oxydation décrits dans l'exposition de charbons à l'air libre (VanKrevelen, 1993), où les sites aromatiques sont préférentiellement attaqués par un oxydant dissous dans l'eau à leur contact.

4.2.3. Apport des données combinées des deux régions spectrales.

Un des avantages de la technique utilisée réside dans la possibilité de comparer des modes associés à des types de liaisons très différents au sein d'un seul et même spectre grâce à une remarquable séparation spectrale. La Figure 4.2.3-1, la Figure 4.2.3-2 et la Figure 4.2.3-3 représentent des paramètres spectraux collectés sur les deux régions spectrales différentes. Elles permettent, entre autres, d'examiner les relations entre la présence de modes de vibration de liaisons saturées et insaturées.

Comme on peut le voir sur la Figure 4.2.3-1 et sur la Figure 4.2.3-2, l'abondance relative des liaisons C=O semble indépendante de la structure carbonée saturée. En effet, il ne semble pas y avoir de corrélation nette entre la part de l'insaturation portée par l'oxygène et l'absorption des groupements aliphatiques (Figure 4.2.3-1). En revanche, PCA91008 semble se démarquer tant elle est pauvre en C=O et en groupements aliphatiques (Figure 4.2.3-2). Dans les autres cas, la fraction d'absorption intégrée due aux carbonyles est non seulement très peu variable d'une météorite à l'autre mais également indépendante de toute classification. En particulier, il n'existe pas de tendance liée à l'indice d'altération aqueuse.

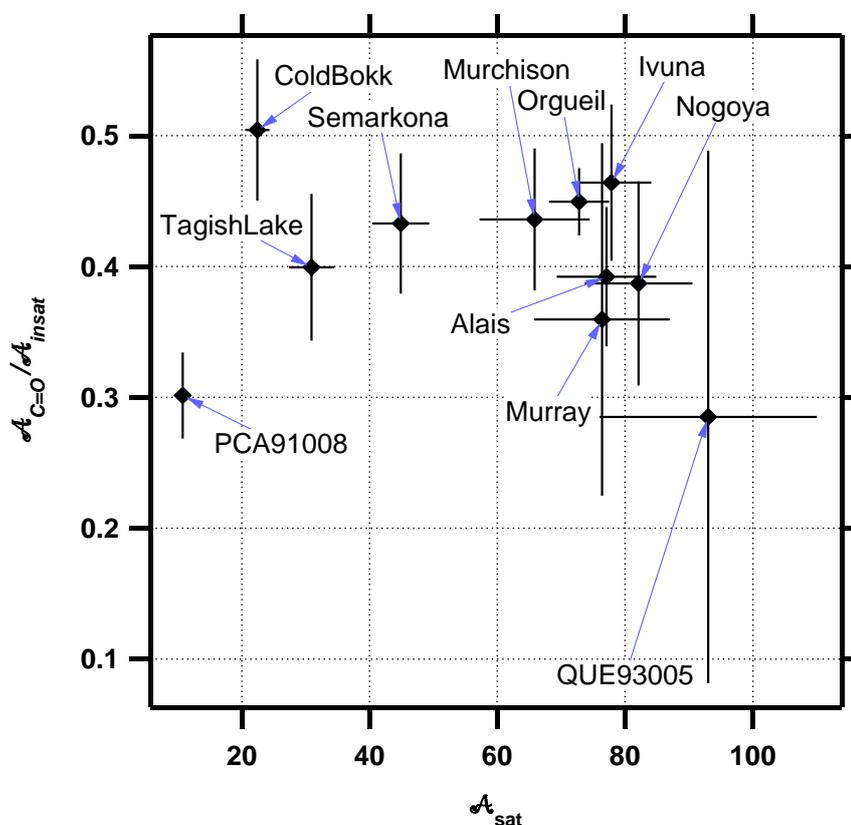


Figure 4.2.3-1 : Diagramme comparable à la figure précédente montrant la variabilité de la fraction insaturée liée à C=O en fonction de l'absorption des modes aliphatiques.

La Figure 4.2.3-2 illustre en particulier l'indépendance de l'abondance en carbonyle de la réticulation. On y voit, pour chaque *IOM*, la fraction d'absorption intégrée des groupements insaturés due aux groupes C=O en fonction de la fraction saturée due aux groupes méthyles (CH₃). L'indépendance observée est incompatible avec le mécanisme chimique proposé par Cody and Alexander (2005), où l'oxydation de l'*IOM* se fait par substitution des chaînes aliphatiques par des groupements radicalaires OH puis par élimination d'hydrogène conduisant à la formation de groupements carbonyles et ultimement carboxyles. Il en résulterait une corrélation entre une réticulation décroissante et une carbonylation croissante, suivant un indice d'altération croissante.

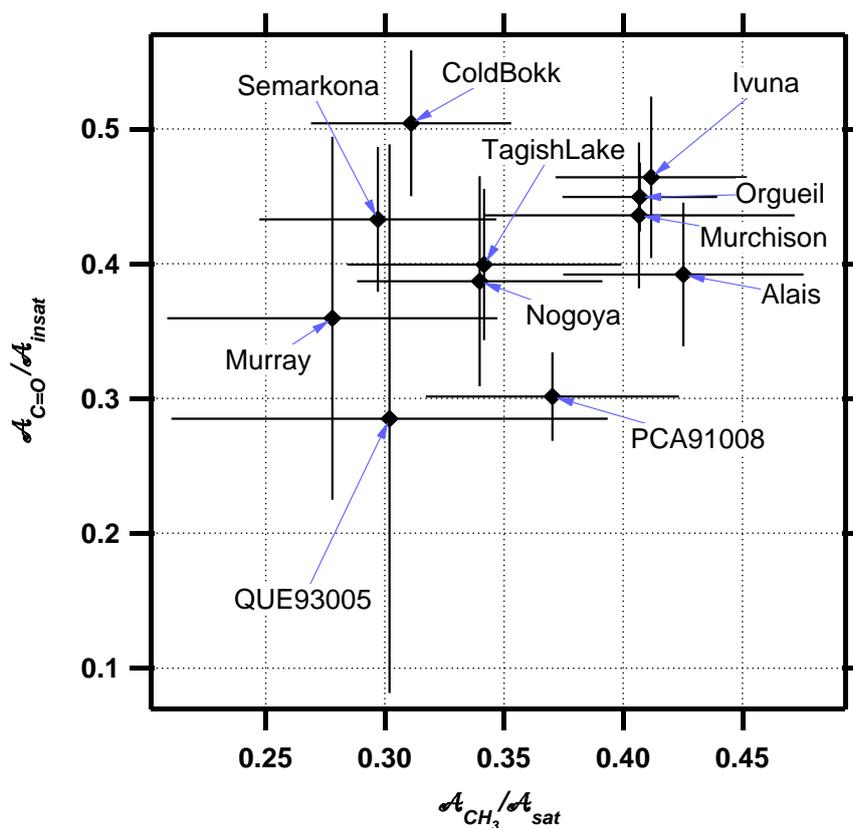


Figure 4.2.3-2 : Fraction d'absorption intégrée de la région insaturée due à la bande C=O en fonction de la fraction saturée due aux groupements CH₃, pour chacun des échantillons.

Une description au premier ordre de la structure carbonée complexe est son aromaticité, une estimation de la portion du squelette qui se trouve sous forme de cycles aromatiques. L'estimateur de l'aromaticité choisi ici est le rapport entre les absorptions intégrées des modes aliphatiques ($Abs.Int._{sat}$) et la bande d'étirement des cycles aromatiques ($Abs.Int._{Aromatic(C=C)}$). La représentation de la Figure 4.2.3-3 montre deux choses concernant ce rapport.

D'une part, il existe une variabilité allant d'une aromaticité forte (PCA91008 avec une absorption aliphatique dix fois inférieure à l'absorption aromatique) à une aromaticité faible (QUE93005 avec des absorptions intégrées du même ordre).

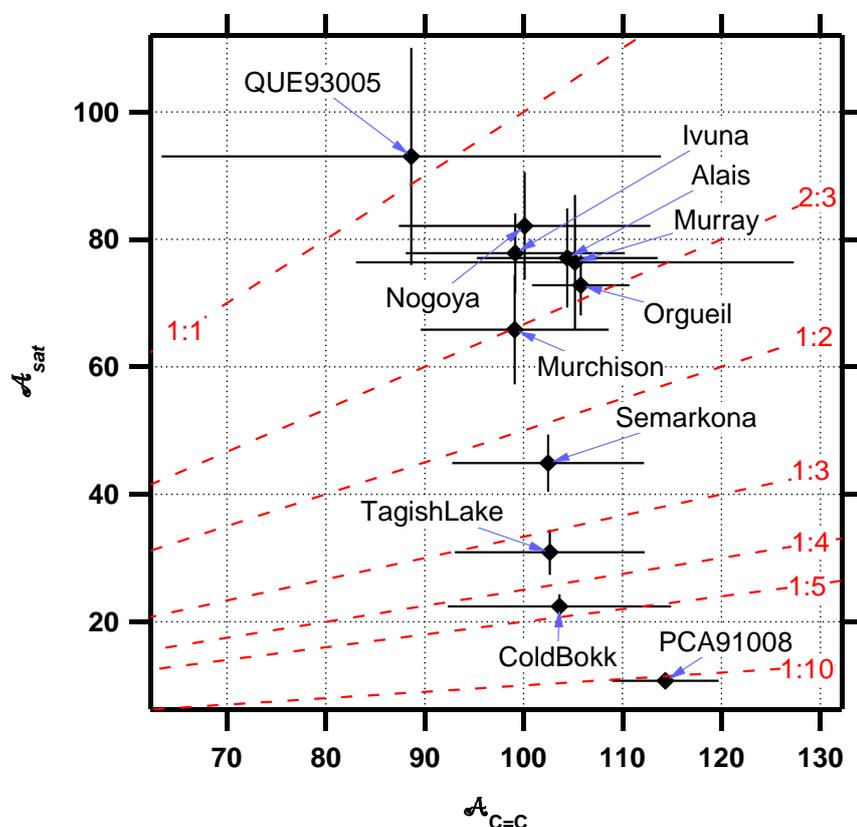


Figure 4.2.3-3 : Diagramme présentant les absorbances intégrées des modes aliphatiques (correspondant à des liaisons saturées) en fonction des absorptions intégrées attribuées aux liaisons C=C aromatiques (insaturées).

D'autre part, il ne semble pas possible de définir un groupe de météorites pour lequel les incertitudes permettent d'établir une hiérarchie basée sur le rapport aliphatique/aromatique. C'est ainsi que les météorites Orgueil, Ivuna, Alais, Murray, Murchison et Nogoya semblent avoir des rapports d'absorption très comparables. Il en va autrement de Cold Bokkeveld, Tagish Lake, PCA91008, Semarkona et QUE93005 qui sont clairement disjointes dans le diagramme de la Figure 4.2.3-3 et alignées suivant une aromaticité variable. On remarque que la hiérarchie établie par Cody and Alexander (2005) entre Orgueil, Murchison et Tagish Lake est clairement observée. En effet, Tagish Lake présente de façon très visible un déficit d'absorption dû aux modes aliphatiques par rapport à Murchison et Orgueil. Orgueil et Murchison n'ont pas de rapports d'absorption différenciables avec nos incertitudes. Le déficit en aliphatique de Tagish Lake est compatible avec une aromaticité supérieure décrite dans Cody and Alexander (2005) et Pizzarello et al. (2001). Les auteurs du dernier article utilisent des mesures en polarisation croisée sans estimer l'aromaticité comme le fait Gardinier et al. (2000). Ces mesures sont corroborées par celles de Cody and Alexander (2005) et montrent une

quantité très faible d'aliphatiques, présentée comme très proche de la limite de détection. Nos données confirment le déficit en aliphatique en plaçant Tagish Lake parmi les plus aromatiques des *IOM*. Cependant, deux météorites montrent des aromaticités plus fortes, PCA91008 et Cold Bokkeveld, impliquant que la méthode n'est pas gênée par la limite de détection en ce qui concerne l'estimation de l'aromaticité de Tagish Lake. La détection des chaînes aliphatiques de Tagish Lake par spectroscopie infrarouge a d'ailleurs déjà été rapportée dans Matrajt et al. (2004). Cette publication propose une étude vibrationnelle IR et Raman de la roche brute de Tagish Lake, où la région des modes d'étirement aliphatiques ne semble pas perturbée par une signature minérale et où le signal Raman des cycles aromatiques écrase celui des minéraux. Malgré le fait que le découplage des deux techniques empêche la comparaison avec notre étude, Tagish Lake apparaît comme ayant une structure carbonée très différente de Murchison et Orgueil. C'est précisément ce que nous observons. Ajoutons que seules les aromaticités de PCA91008 et Cold Bokkeveld semblent permettre d'inclure Tagish Lake parmi les *IOM* des CM.

La série de diagrammes précédente constitue la base des discussions portant sur la structure chimique et la fonctionnalité des groupements fonctionnels de l'*IOM*. La discussion portera sur les corrélations ou les groupes qu'ils permettent de former, en lien avec le reste des connaissances concernant les objets dont ils sont issus (pétrologie, géochimie isotopique, etc.).

4.3. Effets des processus post-accrétionnels et des hétérogénéités de précurseur.

Les deux observations majeures issues de l'extraction des paramètres spectraux de la série d'*IOM* sont :

- des chaînes aliphatiques particulièrement méthylées dans toutes les CI et dans Murchison.
- des rapports $CH_n/C=C$ et $C=O/C=C$ variables, isolant les objets singuliers (PCA91008, Tagish Lake et Semarkona).

Ces deux points trouvent des interprétations et peuvent confirmer ou infirmer certaines hypothèses quant à l'origine et à l'évolution de l'*IOM* chondritique. La section qui suit aborde successivement ce que l'étude présentée permet de dire de l'empreinte moléculaire des processus post-accrétionnels, la position des objets chondritiques par rapport aux cosmomatériaux d'origine cométaire potentielle tels que les IDP stratosphériques et enfin présente une comparaison avec les observations astronomiques de la matière organique extraterrestre.

4.3.1. Processus post-accrétionnels.

Les chondrites étudiées ici sont toutes de type 1 et 2 et portent en conséquence des marques pétrochimiques d'altération aqueuse. Certaines, telle PCA91008 sont décrites comme ayant subi des épisodes de métamorphisme thermique de courte durée. L'adéquation entre les caractéristiques moléculaires de la matière organique insoluble et les conditions physico-chimiques supposées du corps parent de la chondrite est un élément clé pour contraindre le scénario aboutissant à sa formation. La part imputable à la nature du précurseur organique accrété et celle imputable à la modification proprement dite sur le corps parent est encore relativement mal connue pour les chondrites ayant subi principalement un processus d'altération aqueuse. En effet, la matière organique insoluble s'est montrée être un traceur très fin du métamorphisme thermique dans les chondrites carbonées de type 3 telles que les chondrites carbonées CO et CV (Bonal et al., 2007; Bonal et al., 2006). Les paramètres structuraux des *IOM* de ces objets évoluent vers une organisation croissante avec le degré de métamorphisme, perdant fonctions et chaînes aliphatiques à mesure que les températures maximales régnant sur le corps parent augmentent. Les températures calculées pour les corps parents des CI (Zolensky et al., 1989), et mesurées par équilibration couplée des carbonates des CM (Guo and Eiler, 2007) sont respectivement inférieures à 150°C et 80°C, systématiquement plus basses que dans les chondrites de type 3. La question se pose alors de savoir quel est l'effet de la température par rapport à l'action du fluide sur ce type de corps parent et si ces effets sont dominants par rapport à d'éventuelles hétérogénéités d'accrétion. Des mécanismes ont été proposés par certains auteurs pour expliquer des variations portant sur la structure carbonée et la teneur en fonctions oxygénées de quatre *IOM* provenant des groupes CR, CM, CI et de la chondrite Tagish Lake (Cody and Alexander, 2005). Dans cette étude, les variations moléculaires concernent essentiellement l'abondance en chaînes aliphatiques et en groupement carbonyle dans les fonctions acides et cétone. Nous discutons ici les contributions de nos résultats expérimentaux et leur implication par rapport aux propositions de mécanismes dans la littérature.

4.3.1.1. *Métamorphisme thermique indétectable dans les CI et CM.*

L'effet attendu des stress thermiques sur un kérogène est la défonctionalisation et l'augmentation de l'aromaticité (Kitajima et al., 2002; Quirico et al., 2009). Cela se traduirait par une perte globale des chaînes aliphatiques et des fonctions hétéroatomiques, incluant les groupements C=O.

Dans la littérature, la variabilité d'aromaticité d'un échantillon à l'autre a été mise en valeur très tôt dans l'étude de l'*IOM* de chondrites carbonées de type 1 et 2. En particulier, une variabilité d'aromaticité entre CI et CM a fait l'objet de nombreuses recherches, principalement par l'examen

d'un échantillon d'Orgueil et d'un de Murchison. Les études comparatives en résonance magnétique nucléaire du ^{13}C telles que celle de Cronin et al. (1987) décrivent une aromaticité supérieure dans l'*IOM* d'Orgueil par rapport à celui de Murchison (47% contre 40%, selon Cronin et al. (1987)). Cet écart d'aromaticité est observé également dans une étude plus récente menée par Gardinier et al. (2000) dans laquelle Orgueil est effectivement décrite comme plus aromatique que Murchison (69-78% contre 61-67%, selon Gardinier et al. (2000)). Cette dernière étude revoit à la hausse la fraction aromatique de l'*IOM* des chondrites et met également en valeur le fait que la technique ^{13}C -RMN est potentiellement biaisée par la non-détection des carbones aromatiques totalement substitués. En effet, les mesures RMN brutes de Gardinier et al. (2000) donnent des aromaticités comparables à celles trouvées par Cronin et al. (1987), (env. 45%). Les chiffres revus à la hausse correspondent à une correction établie sur la base de mesures de composition élémentaire indépendantes du rapport H/C (~ 0.7). Par comparaison avec le ratio H/C calculé d'après les abondances relatives de carbones protonés détectés par RMN, Gardinier et al. (2000) estiment la portion de carbone non-protonés indétectables en RMN et corrigent en conséquence de ce sous-comptage des carbones aromatiques substitués. Ces corrections dépendent des ratios élémentaires disponibles dans la littérature où mesurés parallèlement. Cody and Alexander (2005) proposent quant à eux une aromaticité très comparable pour Orgueil et Murchison ($\sim 60\%$) en utilisant une astuce analytique s'affranchissant du biais dû à la non-protonation de certains carbones aromatiques. En effet, dans cette dernière étude, les mesures conventionnelles (utilisant une polarisation croisée CP-NMR) sont comparées à des mesures n'utilisant qu'un court instant de stimulation (single pulse SP-NMR), pour quatre chondrites carbonées : EET92042(CR2), Orgueil, Murchison et Tagish Lake. L'aromaticité proposée pour Tagish Lake est supérieure à celle d'Orgueil et Murchison ($\sim 80\%$).

Dans l'étude présentée dans ce manuscrit, il n'apparaît pas de variabilité systématique de la teneur en chaînes aliphatiques par rapport aux cycles aromatiques qui soit corrélée à l'évolution d'autres paramètres pétrologiques. Nous trouvons une aromaticité très comparable pour la majorité des CI et CM. Seules certaines météorites dont Tagish Lake, Semarkona et PCA91008 semblent singulières. D'après nos mesures, PCA91008 montre une faible teneur en C=O et en groupes alkyls, conformément à ce qu'on attendrait pour une météorite ayant subi un chauffage intense. Tagish Lake est, selon nos mesures, plus aromatique que Murchison et Orgueil, comme décrit dans l'article (Cody and Alexander, 2005). Enfin, Semarkona montre également une aromaticité supérieure à celle des CM et CI mesurée, conformément avec les résultats quant à la structure aromatique établie par Quirico et al. (2003). Il est donc possible de détecter des variations de structure imputables aux effets du métamorphisme thermique. Cependant, les chondrites CI et CM (hormis PCA91008) semblent ne pas être affectées. Nous en déduisons que la structure carbonée des CI et CM n'a pas été sensible à une potentielle différence de température (150°C pour les CI contre 80 et moins pour les CM). Les résultats concernant la qualité des chaînes aliphatiques abonde en ce sens.

En effet, par des expériences impliquant des chauffages non oxydatifs, Ehrenfreund et al. (1991) et Wdowiak et al. (1988) ont montré que les chaînes aliphatiques étaient perdues au cours de stress thermiques subis par l'IOM. Ehrenfreund et al. (1991) établit même qu'à l'inverse des kérogènes terrestres, les IOM de chondrites perdent leur groupement méthyle (coupure de CH₃) plus facilement que leurs groupements méthylène lors de montées en température (coupure en pleine chaîne, conversion de CH₂, plus fréquente dans les kérogènes terrestres). Le fait que la teneur en CH₃ soit indépendante de la teneur en aliphatique (Figure 4.2.1-2) est incompatible avec l'idée selon laquelle l'évolution d'un IOM à l'autre est due à l'effet d'un métamorphisme thermique partant d'une structure donnée. Cette déduction rejoint celle concernant la Figure 4.3.1-1, et remet en cause le fait qu'il existe une évolution due à la conversion des chaînes à partir d'un précurseur commun au sein des corps parents des chondrites de type 1 et 2. Cela est appuyé par le fait que le groupe des CI et Murchison est celui où les CH₃ sont les plus nombreux et que les corps parents des CI sont réputés pour avoir subi des températures de métamorphisme supérieures à celles des C2 (de Leuw et al., 2010; Guo and Eiler, 2007; Zolensky et al., 1989).

4.3.1.2. Innocuité de l'altération aqueuse sur la structure carbonée.

Cody and Alexander (2005) proposent alternativement une conversion des chaînes aliphatiques en fonction oxygénée et en cycles aromatiques, avec pour ultime étape, la combustion moléculaire et la production d'eau et de CO₂.

Outre l'aromaticité, la perte de chaîne aliphatique semble ne pas être directement imputable à l'altération aqueuse, du moins, en accord avec les données pétrologiques. Le rapport H/C est un estimateur courant de l'aromaticité. Dans le cas de conversion de chaînes en cycles par exemple, une corrélation monotone s'observe, par simple perte d'hydrogène. Ici, on observe une relation grossièrement monotone entre l'absorption aliphatique et le rapport H/C. Les météorites Tagish Lake, Cold Bokkeveld et PCA91008 ont des positions telles dans ce diagramme qu'elles remettent en cause une corrélation liant l'ensemble du jeu de données.

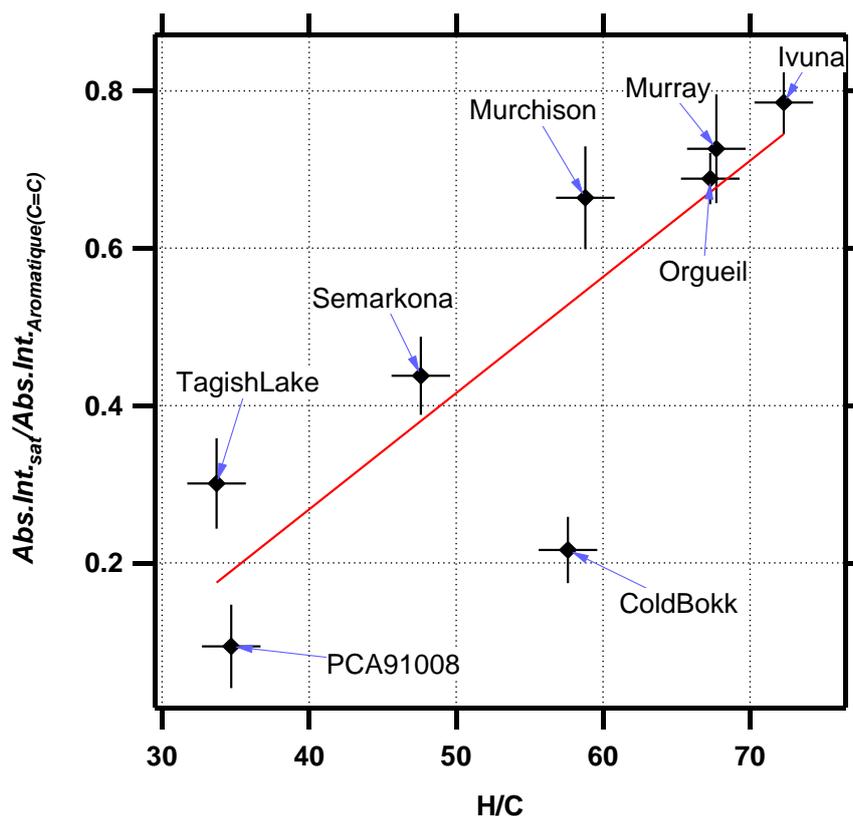


Figure 4.3.1-1 : Diagramme montrant l'absorption due aux chaînes aliphatiques rapportée à celle des cycles aromatiques en fonction du rapport H/C pour chaque météorite. En rouge, la droite de régression linéaire, minimisant le carré des distances de la droite aux points de mesures.

Cela permet de rejeter l'idée que la structure carbonée de ces *IOM* est le résultat d'une évolution du type de liaison (saturée vers insaturée) conservative de la quantité de carbone, telle qu'on peut l'observer dans le cadre du métamorphisme thermique. De la même façon, que ce soit sur la Figure 4.2.3-3 ou sur la Figure 4.3.1-1, il n'existe pas de relation entre le type pétrologique et la position selon un alignement concernant les estimateurs de l'aromaticité. Ainsi, si on établit une hiérarchie d'altération aqueuse au sein des CI (Endress and Bischoff, 1996; Fredriksson and Kerridge, 1988; Morlok et al., 2006) et qu'on observe l'alignement des trois CI dans la Figure 4.2.3-3, on note que l'évolution d'altération croissante d'Alais à Ivuna puis à Orgueil n'est pas représentée. En effet, Alais, Ivuna et Orgueil s'ordonnent selon un triangle, mettant Alais systématiquement entre Ivuna et Orgueil. Il en va de même pour les positions des CM : QUE93005, Nogoya et Cold Bokeveld font partie des CM les plus altérées et sont réparties de façon diamétralement opposées par rapport aux CM les moins altérées, Murray et Murchison. Cette observation entre en contradiction manifeste avec l'identification de l'altération aqueuse comme cause du déficit en aliphatique d'une météorite à l'autre (Cody and Alexander, 2005). En effet, les auteurs décrivent un mécanisme chimique d'élimination des chaînes aliphatiques croissant dans cet ordre : CR, CI, CM, Tagish Lake. Alors que, justement, cette hiérarchie va à l'encontre de la classification pétrologique concernant l'altération aqueuse, elle semble

souffrir d'un nombre trop restreint d'échantillons pour être en mesure de contraindre sûrement les effets du mécanisme invoqué. En accord avec leur classement d'aromaticité et le nôtre, il semble infondé de présenter la teneur en chaînes aliphatiques comme un traceur de l'altération aqueuse.

Les résultats expérimentaux issus des mesures S-Xanes au chapitre 3 ont montré que les trois CI ainsi que Cold Bokkeveld montraient des teneurs supérieures en hétérocycle soufré et en fonction très oxydées de type acide sulfonique. Alors que l'augmentation de l'abondance en hétérocycle serait le résultat d'une température plus élevée du corps parent, l'abondance en acides sulfoniques serait due à une oxydation des atomes de soufre lors d'une altération aqueuse plus intense. Les données IR semblent diminuer l'importance des évolutions post-accrétionnelles de l'IOM. Dans tous les cas, la température plus élevée du corps parent des CI ne semble pas suffisante pour provoquer une défonctionnalisation, au vu de la persistance des fonctions soufrées et oxygénées. De même, dans l'hypothèse d'une origine hydrothermale des fonctions hétéroatomiques, le mécanisme ne conduit pas à une combustion moléculaire, à en juger des persistances observées dans les météorites les plus altérées comme les CI et Cold Bokkeveld. On peut résumer ainsi :

- Les chondrites CI, les plus altérées et celles qui ont subi les plus hautes températures sur le corps parent sont celles qui sont les plus fonctionnalisées. Cela infirme l'hypothèse de processus destructeurs sur les corps parents de ces météorites.
- Seules Semarkona, Tagish Lake et PCA91008 sont des chondrites carbonées portant des marques d'élimination des chaînes aliphatiques par chauffage.
- Cold Bokkeveld semble à la fois fonctionnalisé et déficitaire en chaîne aliphatique. Son caractère bréchiq ue pousse à formuler l'hypothèse d'une hétérogénéité du matériel organique accrété.

4.3.2. Comparaison avec les matières organiques cométaires.

Les grains de poussières interplanétaires (ou IDP pour interplanetary dust particles) sont des particules micrométriques d'origine potentiellement cométaire collectées dans la basse stratosphère terrestre (Brownlee, 1985). Les grains « Stardust » quant à eux sont des grains qui ont été collectés au voisinage de la comète Wild2 par la sonde Stardust, retournée sur Terre en 2006 (Brownlee et al., 2006). Ces échantillons ont été caractérisés par différentes techniques spectroscopiques et permettent de comparer la matière organique chondritique avec celle contenue dans des comètes (Flynn et al., 2003; Keller et al., 2004; Matrajt et al., 2005; Sandford et al., 2006). Une question scientifique majeure est le lien entre les petits corps glacés de type cométaire et les astéroïdes dont sont probablement issues les chondrites. Les apports récents de l'étude de ces échantillons, et en particulier la découverte d'assemblages minéralogiques ressemblant à celui de la matrice des chondrites, tendent

à montrer qu'il existe un continuum des chondrites aux comètes. L'examen de l'ensemble du spectre infrarouge de ces particules est un challenge qui requiert l'élimination des minéraux. Il n'existe pas encore de protocole permettant d'extraire la matière organique insoluble de particules de taille micrométrique. Aussi, les études IR se contentent généralement de l'examen de la zone qui n'est pas dominée par des signatures minérales, c'est-à-dire la zone à $3.4\mu\text{m}$, ou 2900 cm^{-1} , où on trouve les modes de vibration des groupes alkyls. Voyons comment ces études permettent de lier les grains cométaires aux chondrites, sur base des caractéristiques moléculaires de leur matière organique.

Les études comparatives de Flynn et al. (2003) et Matrajt et al. (2005) présentent une analyse IR d'IDP montrant que les rapports d'absorption CH_3/CH_2 de ces échantillons sont compris dans l'intervalle 1:5-1:1.25, tout comme ceux des *IOM* du groupe C2 et Semarkona. Rappelons que le rapport d'absorption mesuré par Flynn et al. (2003) pour Murchison est aux alentours de 1 (1.09), tout comme ceux de l'étude par Ehrenfreund et al. (1991) (qui trouve 0.67 en comptant les groupements, soit un rapport d'absorption de 1 en corrigeant du nombre d'oscillateurs par groupement : 3/2 et en supposant des valeurs de A_{CH_3} et A_{CH_2} par oscillateur égales) pour Orgueil et Murchison. Il apparaîtrait que les *IOM* du groupe C2 et Semarkona soient proches en nature et en variabilité de chaînes aliphatiques des *IOM* des IDP et que leur caractère anhydre ou hydraté ne joue pas. En ce sens, non seulement le groupe CI et Murchison est inhomogène pétrologiquement (incluant des CI et une CM) mais il est paradoxalement homogène en regard de la variabilité naturelle qui semble toucher le reste des chondrites carbonées et les IDP. Les échantillons Stardust montrent, eux, un ratio proche de 1:2.5 (Sandford et al., 2006), les excluant du groupe CI et Murchison. Le fait que la matière organique portée par les petits grains soit systématiquement appauvrie en groupement méthyle ($-\text{CH}_3$) est entaché de suspicion d'un effet du chauffage lors de l'entrée dans l'atmosphère pour les IDPs (Floss et al., 2006) ou lors de la collecte dans l'aérogel pour les échantillons Stardust. Cet artefact pourrait expliquer le fait que certains IDP présentent des rapports extrêmes (1:5) ainsi que leur variabilité qui dépasse de loin celle des chondrites. En effet, un seul échantillon d'IDP dans Flynn et al. (2003) présente un rapport d'absorption de 1:1 et, à supposer que la matière organique des chondrites n'aie pas subi l'effet du chauffage lors de l'entrée dans l'atmosphère, il est impossible de relier l'ensemble des IDP à un des deux groupes (CI ou C2) sur la base de leur structure organique.

Tout comme le chauffage éventuel des IDP lors de leur entrée dans l'atmosphère terrestre, les effets d'irradiation peuvent altérer la structure des molécules organiques portées par ces petits grains. L'étude par Muñoz Caro et al. (2006), menée sur des IDP, montre que l'irradiation par UV et protons altère précisément le contenu en hydrogène de la matière organique naturelle. Aussi, les bandes CH_2 et CH_3 de ces matériaux sont affectées en conséquence. Tout en gardant une structure systématiquement déficitaire en CH_3 par rapport au groupe CI+Murchison (dans notre étude), les IDP pourraient garder trace d'un passage dans des environnements potentiellement irradiés.

L'ajout des grains cométaires à notre tentative de classification sur la base de la qualité des chaînes aliphatiques renforce l'idée selon laquelle il n'existe pas de coupure fondamentale entre comètes et chondrites. En effet, la variabilité observée dans la matière organique des IDP et des grains Stardust est comparable à celle observée dans le groupe à haute variabilité des chondrites. Il apparaît en revanche une singularité renforcée du groupe des CI augmenté de Murchison dont la teneur en groupement méthyle semble être la plus forte parmi les cosmomatériaux. La comparaison à ce type de grains permet d'émettre l'hypothèse que les processus invoqués pour expliquer l'évolution des chaînes aliphatiques des grains cométaires n'ont pas eu lieu sur le corps parent des chondrites. Ainsi, on peut décrire deux grands groupes :

- La majorité des chondrites C2 dans cette étude (hormis Murchison) ont des chaînes peu ramifiées, tout comme les grains cométaires. Les effets de chauffage modéré et d'irradiation sont peut-être la cause de cette évolution.
- Les chondrites CI et la chondrite Murchison ont des chaînes aliphatiques exceptionnellement riches en groupements méthyles. L'hypothèse qu'elles aient échappé à des processus destructifs est cohérent avec l'évolution des autres cosmomatériaux.

4.3.3. Comparaison avec les structures observées dans le milieu interstellaire et dans les matériaux modèles synthétiques.

Une des régions particulièrement étudiées en astronomie IR est le centre galactique, divisé en plusieurs régions IRS avec des lignes de visées très longues donc très absorbantes et des sources d'arrière plan émettant dans l'infrarouge pour les sonder. Ces régions sont fameuses pour leurs signatures à 3.4 μm , soit au voisinage de 2900 cm^{-1} (Butchart et al., 1986; Soifer et al., 1976). Cette signature est attribuée à l'extinction causée par la matière carbonée solide dans le milieu interstellaire diffus, le long de la ligne de visée vers le centre galactique (Pendleton et al., 1994; Sandford et al., 1995). Les observations font état de figures d'absorption caractéristiques des modes d'élongation CH_3 et CH_2 . La recherche de matériaux analogues pour décrire de tels spectres a conduit à la comparaison directe avec les spectres IR en transmission des IOM de chondrites, en particulier Orgueil et Murchison (Ehrenfreund et al., 1991; Pendleton et al., 1994). L'enjeu d'une telle comparaison est l'apport de contraintes fortes sur le lieu d'acquisition de la structure carbonée et en particulier la formation, au sein d'une même molécule, de chaînes aliphatiques et de cycles aromatiques. L'autre problème sous-jacent est l'origine des fonctions hétéroatomiques et en particulier l'incorporation des atomes d'oxygène dans la macromolécule.

4.3.3.1. Les CI et Murchison ont des chaînes aliphatiques comparables à celles détectées dans l'ISM.

Les spectres issus des *IOM* chondritiques ont été présentés comme les meilleurs candidats principalement pour la raison que peu de composés organiques naturels présentent l'abondance en groupement CH_3 du groupe CI+Murchison. En effet, les comparaisons aux séries de kérogènes et charbons ou encore aux spectres de bactéries semblent essentiellement différer des spectres du centre galactique par un défaut d'absorption aux positions des étirements CH_3 . Certaines études exploitent des données venant de ce type de ligne de visée et d'autres étoiles, variant le type de milieu sondé par l'illumination des étoiles proches (Dartois et al., 2004b; Sandford et al., 1991). Pour ces études, les données sont souvent lacunaires et le calcul d'absorption intégrée est difficile. On se réfère dans ce cas à l'absorption brute τ , qui est en général disponible pour les bandes d'intérêt particulier. Les lignes de visée vers les *IRS* montrent des absorptions dues aux CH_3 et CH_2 pratiquement égales (Sandford et al., 1991). D'autres étoiles donnent des absorptions liées aux groupes CH_3 plus basses que pour les *IRS*. Cette variabilité est comparable à celle qui sépare le groupe CI+Murchison des autres chondrites. La comparaison directe des spectres et des *IOM* semble montrer que la matière organique des lignes de visée et les chaînes aliphatiques du groupe CI+Murchison sont les plus riches en CH_3 des milieux interstellaires et des chondrites, respectivement. Ces observations peuvent être interprétées selon deux façons différentes : soit la matière organique des chondrites a acquis sa structure dans le milieu interstellaire diffus et a survécu à la formation du système solaire, soit il est possible de produire un matériau comportant les mêmes structures aliphatiques dans le milieu interstellaire et dans une nébuleuse protostellaire. L'hypothèse d'un héritage interstellaire de la matière organique chondritique est supportée par les études concernant les micrométéorites antarctiques, les IDP et les grains Stardust. Les rapports isotopiques dans la matière organique des chondrites classiques comme des micrométéorites antarctiques sont interprétés soit comme une signature de chimie interstellaire (Busemann et al., 2006), soit comme un reliquat de l'état de la nébuleuse protosolaire (Duprat et al., 2010). Dans les deux cas, il s'agirait d'une matière accrétée relativement loin du soleil, expliquant les tentatives de comparaison avec les grains cométaires de type IDP ou Stardust. Or, l'adéquation entre la structure carbonée des chaînes aliphatiques détectées dans l'ISM et celles des chondrites CI et Murchison n'explique pas comment ces dernières acquièrent leur structure aromatique et soulève le problème de la survie éventuelle des chaînes aliphatiques dans l'hypothèse où la formation des cycles aromatiques leur est postérieure. Ce problème est également posé par l'apparition des fonctions oxygénées, qui semblent, tout comme les cycles aromatiques, bien plus abondantes dans les *IOM* de chondrites que dans le milieu interstellaire diffus. Les expériences en laboratoire viennent apporter des éléments de réponse quant aux conditions requises pour la production de matériaux mimant les signatures spectrales interstellaires.

4.3.3.2. Les matériaux analogues de l'ISM diffèrent des IOM chondritiques par leur structure aromatique.

De nombreuses études concernent des matériaux modèles synthétisés en laboratoire. Le but étant de faire varier les conditions de production pour générer des solides dont les paramètres spectraux vers $3.4\mu\text{m}$ (2900 cm^{-1}) correspondent à ceux du milieu interstellaire, et donc à ceux des IOM du groupe CI+Murchison. Deux types de produits attirent notre attention : les carbones amorphes hydrogénés (« a-C:H ») et les « QCC » pour Quenched Carbonaceous Composite. Tous deux consistent en des molécules de méthane (CH_4) gazeuses respectivement soumises à un rayonnement UV (Dartois et al., 2004a) et à un champ radiofréquence (Sakata et al., 1987) à basse température. Les solides ainsi produits sont analysés par spectroscopie IR (Dischler et al., 1983; Ristein et al., 1998). Les a-C:H produits par Dartois et al. (2004a) et (2005) semblent correctement reproduire les signatures spectrales du milieu interstellaire. En effet, aucun des matériaux standards présentés dans l'étude comparative (Dartois et al., 2005) ne correspond mieux que les solides produits par irradiation UV de films de méthane ou par plasma. La structure que ces auteurs proposent est très semblable à la description des IOM de chondrites (Remusat et al., 2007). L'étude de Pendleton et al. (1994) montre que les QCC ont une adéquation remarquable avec certaines observations astronomiques. La présence d'oxygène dans les QCC (Sakata et al., 1987) semble être la différence majeure avec les carbones amorphes hydrogénés. Le contrôle visuel direct sur les spectres dans Pendleton et al. (1994) donne l'impression que les QCC ont une largeur de bande supérieure à celle des a-C:H, trahissant peut-être une hétérogénéité dans l'environnement des groupements CH_3 et CH_2 . L'introduction des atomes d'oxygène dans l'IOM et potentiellement dans les molécules organiques du milieu interstellaire diffus reste inexplicée.

La production de QCC oxygénés pour la comparaison avec l'ISM montre la possibilité d'incorporation d'atomes d'oxygène dans un squelette carboné par des processus semblables à ceux qui conduisent aux meilleurs matériaux analogues du milieu interstellaire. D'autres expériences de laboratoire montrent qu'il est possible de former des molécules comportant à la fois des cycles aromatiques, des chaînes aliphatiques et des groupements oxygénés (Bernstein et al., 1999). Ces derniers auteurs parviennent à produire tous types de groupement dans un processus d'irradiation secondaire, à partir de glaces d'eau et de molécules ayant déjà acquis une structure aromatique polycyclique. Ce mode opératoire ne permet pas de produire des groupements alkyls correspondant à ceux observés dans les IOM et dans l'ISM. En accord avec les limitations de chacun des processus identifiés jusqu'à présent, nous pouvons proposer quelques hypothèses envisageables, au vu des différences observées entre les IOM :

- Les enrichissements en méthyles visibles dans les chondrites CI et dans la chondrite Murchison sont compatibles avec les résultats de synthèse à partir de glaces de

méthane utilisées pour simuler les effets d'excitation électronique dans des molécules simples menant à des radicaux comme dans le milieu interstellaire.

- Les processus de formation des cycles aromatiques et des fonctions oxygénées de l'*IOM* restent inconnus.
- L'appauvrissement en groupement CH_3 de la majorité des chondrites CM (hormis Murchison) semble résulter d'un processus destructif ayant préservé les chondrites CI et la chondrite Murchison.

CHAPITRE CINQ

5. Variabilité moléculaire de la phase soluble par FT-MS.

Ce chapitre présente une étude de la fraction soluble dans le méthanol de six chondrites carbonées de différentes classes ayant subi différents degrés d'altération aqueuse. La technique utilisée est la spectrométrie de masse à transformée de Fourier Orbitrap couplée à une ionisation par électrospray (ESI-Orbitrap-FTMS). L'objectif initial était d'obtenir l'identification des molécules organiques pour étudier la variabilité inter-classe éventuelle des produits de dégradation hydrothermale. La mise en évidence d'une contribution inorganique dans la fraction extraite de la majorité des échantillons nous a confronté à des mélanges hétérogènes peu communs. Le travail présenté ici résume dans un premier temps les méthodes de traitement originales développées pour interpréter les données Orbitrap-FTMS. Par la suite, les identifications des espèces inorganiques et organiques sont proposées. Seule la fraction soluble de chondrite Renazzo a permis d'isoler les espèces organiques. Leur composition chimique est enfin comparée à celle de l'*IOM* et révèle une saturation supérieure et une fonctionnalisation supérieure.

5.1. Méthodes développées pour l'analyse des spectres de masse à très haute résolution.

5.1.1. Choix des échantillons et réduction de la taille des données.

Le choix des échantillons est le suivant :

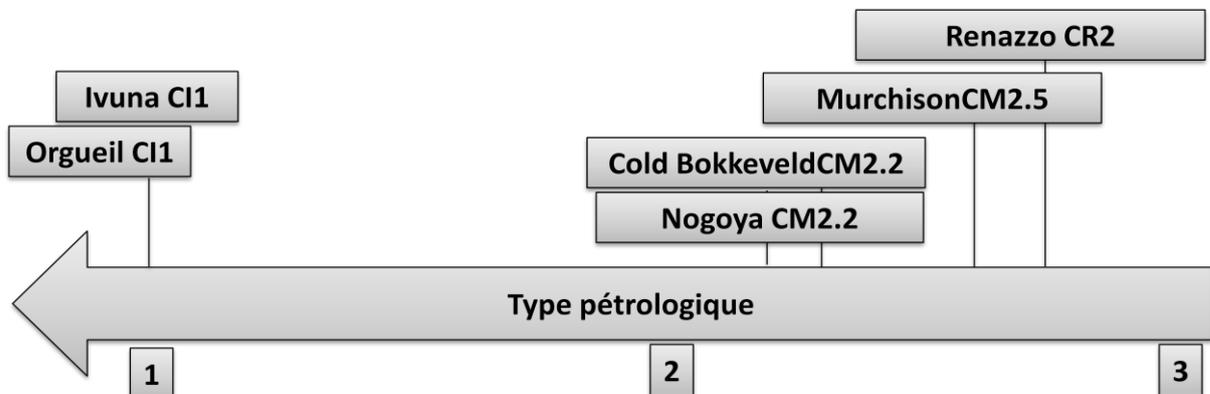


Figure 5.1.1-1 : Les six chondrites sélectionnées pour cette étude font partie des objets ayant subi les altérations aqueuses les plus intenses.

Chacune des chondrites sélectionnées a déjà fait l'objet d'une description dans les deux chapitres précédents. Le choix s'est porté ici sur les chondrites ayant subi des intensités d'altération relativement élevées (types 1 et 2.2). L'échantillon Murchison a été sélectionné pour les nombreuses études dont sa fraction extractible a fait l'objet (Botta and Bada, 2002; Cronin et al., 1993; Glavin and Dworkin, 2009; Sephton et al., 2000). Renazzo est une chondrite CR peu altérée dans laquelle des acides aminés ont déjà été trouvés (Cronin and Pizzarello, 1983)(classée CV2). Une étude récente a révélé un nombre très important (>10000) d'ions détectables par ESI-FTMS (Schmitt-Kopplin et al., 2010). Cette étude a aussi montré que le meilleur solvant est le méthanol.

En raison de la multitude d'ions potentiellement détectés, les données produites par l'Orbitrap demandent une série de traitements avant de pouvoir être utilisées pour comprendre le contenu chimique de l'échantillon. Cette section présente les développements concernant trois points : la réduction purement technique des fichiers de données, des outils de représentation permettant d'apprécier la complexité d'un mélange ainsi que la comparaison des spectres et enfin une méthode d'attribution de formules brutes pour chacune des masses détectées.

La première étape de réduction concerne l'extraction d'un spectre de masse à partir des données brutes. L'instrument génère des fichiers en format binaire contenant la collection de chacun des spectres individuels générés après chaque pulse d'entrée des ions dans l'Orbitrap. Ces spectres sont repérés en temps depuis le début de l'acquisition. Ils consistent chacun en une série de points (intensité, m/z). L'appareil permet de faire des moyennes de spectres sur le temps de façon à augmenter la statistique de mesure spectrale au détriment de l'information temporelle. Les mesures sont effectuées selon la charte rappelée dans le Tableau 5.1.1-1. Le temps de collection représente le temps sur lequel les spectres sont sommés (typiquement 30 minutes soit environ 600 spectres). La zone temporelle est choisie d'après un critère de stabilité du signal d'ions qui prend la forme d'un plateau sur la durée sélectionnée.

Tableau 5.1.1-1 : Charte d'acquisition des spectres de masse Orbitrap.

Paramètre	Valeur typique
Dilution de l'échantillon	mg/mL en consigne
Débit de la seringue	3 μ L/min à 1 μ L/min
Polarité de l'électrospray	Positif/négatif
Potentiel du tube de transfert	+90V, +110V, -50V
Fenêtre spectrale en m/z	50-500, 150-1000
Mode d'acquisition	FT-MS
Temps de collection	30 minutes

Le spectre moyenné est ensuite extrait du fichier binaire au format propriétaire défini par le constructeur par une suite de routines faisant intervenir le logiciel IGOR et des scripts en Visual BASIC, développés au laboratoire par Roland Thissen et Jean-Yves Bonnet. Les données sont alors des fichiers ASCII contenant uniquement des paires de valeurs simple précision en intensité et m/z . Chaque m/z détecté se retrouve dans un spectre sous la forme d'un profil gaussien. En effet, la transformée de Fourier opérée par l'instrument est une somme de profils, chacun associé à une fréquence d'oscillation du potentiel de l'électrode, elle-même associée à un rapport masse sur charge d'un ion. Plus un ion est abondant, plus la fonction gaussienne associée est intense dans le spectre. Pour la suite de notre étude, nous chercherons uniquement à déterminer la position en m/z de chaque profil ainsi que son intensité, de façon à obtenir des fichiers utilisables pour des traitements au moyen d'ordinateurs personnels courants.

L'étude de la distribution en intensité des points $\frac{N_i}{N_{tot}}$ constituant le spectre brut montre qu'une très large majorité des points ne porte aucune information chimique. En plus des points loin du centre d'un profil (la partie réellement informative étant généralement décrite par une quinzaine de points Figure 5.1.1-4), on décèle une distribution bimodale de points à une intensité très faible et en deçà de la dynamique nominale de l'instrument. Ce phénomène est visible sur l'histogramme des intensités en échelle logarithmique, Figure 5.1.1-2.

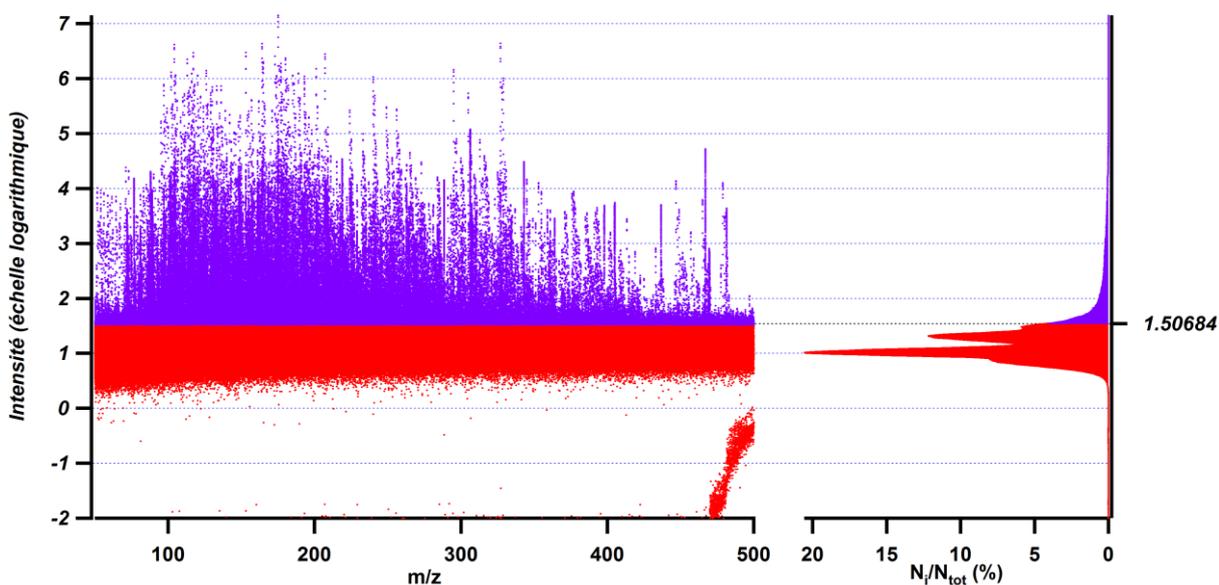


Figure 5.1.1-2 : Diagramme illustrant la densité des points (à droite) en fonction de l'intensité en échelle logarithmique pour un spectre de masse (à gauche) représentatif. La partie rouge représente les points d'intensité plus faibles que 1.50684. Cette valeur correspond au premier point d'inflexion dans la distribution des points en partant des hautes intensités.

Le signal électrique en sortie du détecteur est filtré automatiquement par l'appareil. Un filtre passe-haut élimine le bruit blanc du détecteur mesuré en usine. La distribution bimodale des points de

faible intensité est interprétée comme la probabilité qu'une fréquence résiduelle du bruit blanc passe le filtre. Cette distribution se retrouve dans tous les spectres. La méthode pour les supprimer est la suivante : on délimite une plage d'intensité qui garantit que les points résultent d'un processus aléatoire. Ainsi, en trouvant le premier point d'inflexion dans la distribution en intensité, on délimite une zone au-dessus de laquelle on peut considérer qu'on ne trouve que des points appartenant à la queue droite de la distribution aléatoire la plus intense. La Figure 5.1.1-3 montre en quoi cette méthode automatique est efficace pour éliminer des points dans les données Orbitrap.

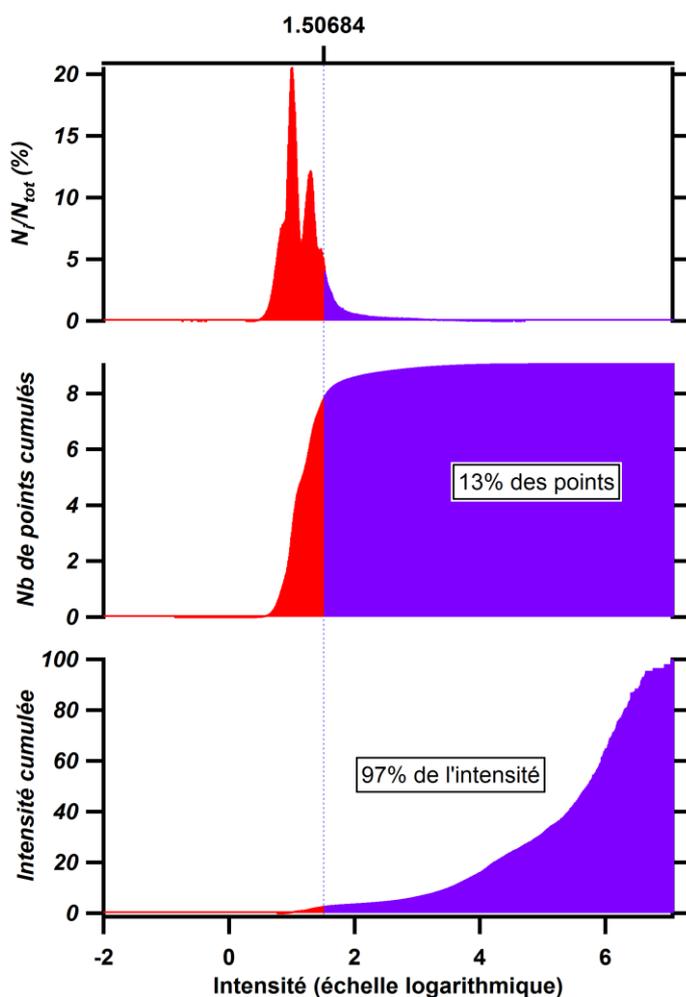


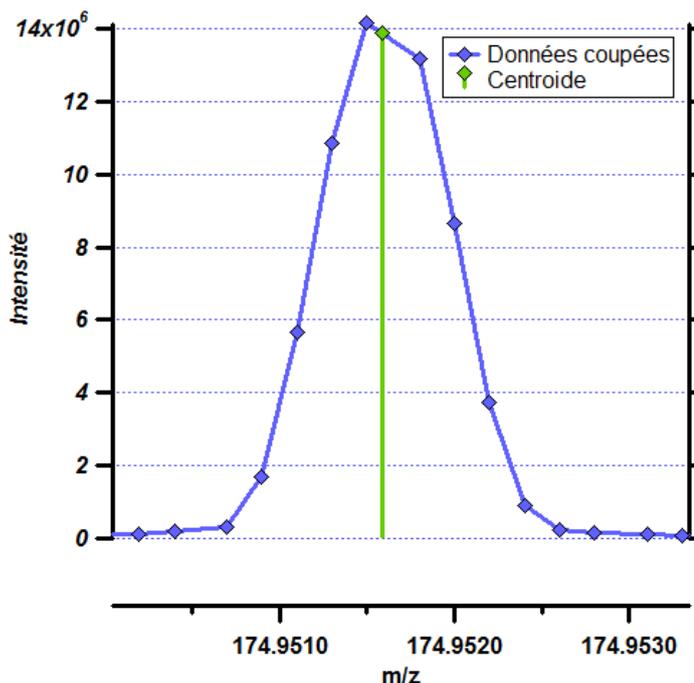
Figure 5.1.1-3 :
Eléments de statistique
cumulative sur un spectre
représentatif.

Pour ce spectre en particulier, on peut voir que seulement 13% des points comptent pour 97% de l'intensité. Les points marqués en rouge sont systématiquement éliminés des spectres. Cependant, cette méthode ne prétend pas éliminer la totalité des points non-moléculaires, elle élimine les structures de données inutiles pour la suite de l'analyse.

L'étape suivante dans le traitement de données est la simplification du signal donné par chacune des éventuelles molécules présentes dans l'échantillon. Les centres des pics sont trouvés par

simple dérivation de la fonction échantillonnée par les points du spectre. L'intensité du point est calculée par interpolation linéaire à l'abscisse d'annulation de la dérivée, sans compensation de l'échantillonnage (Figure 5.1.1-4).

Figure 5.1.1-4 :
Diagramme illustrant la façon dont sont sélectionnés les points utilisés dans la suite de l'étude, au détriment de la description complète de la fonction gaussienne calculée par l'instrument.



Ce procédé permet d'isoler des paires de points correspondant uniquement à une intensité interpolée et une masse calculée par dérivation. Cette opération est d'autant plus efficace que les pics sont intenses et nombreux. En effet, chaque profil gaussien est décrit en général par une quinzaine de points, ramenés à un seul point appelé centroïde du pic. Le calcul de la position du maximum par cette méthode est valide tant que le pouvoir séparateur de l'instrument est suffisant. Dans le cas contraire, il arrive que plusieurs profils très proches ne fassent apparaître qu'un seul maximum. L'étude de ces cas requiert une analyse régressive par ajustement qui n'a pas été faite au cours de ce travail de thèse.

L'ultime étape avant représentation est le recalage en masse des centroïdes. Aucun standard interne n'est ajouté de façon méthodique à l'échantillon. Cependant, il est possible de profiter d'un effet mémoire du spectromètre pour suivre dans les données brutes l'évolution de certains pics du résidu de solution de calibration. La décalibration en masse de l'Orbitrap génère un décalage constant de la valeur des masses exactes des centroïdes (S. Horst, comm. pers.) dû au changement de certains points de réglages (A. Makarov, comm. pers.). La soustraction de l'erreur mesurée par rapport à un résidu de solution de calibration permet de compenser ce décalage systématique.

5.1.2. Représentation de l'ensemble des masses exactes.

Nous souhaitons à présent représenter les données qui, après le traitement de réduction de taille, sont constituées d'une dizaine de milliers de points. La disposition graphique des paires dans l'espace (intensité \times m/z) montre que, même en échelle logarithmique, cette multitude de points est un obstacle à la lecture des données. Il convient dès lors de faire un compromis afin de tirer parti du pouvoir séparateur de l'Orbitrap, qui consiste à négliger la dimension d'intensité pour ne représenter

que l'information à haute résolution de la masse exacte. Pour cela nous associons à chaque masse exacte un défaut de masse comme suit :

$$d(m) = m - E\left(m + \frac{1}{2}\right)$$

Avec : m , masse exacte qui est la position du centroïde, d , défaut de masse défini comme l'écart à la masse entière la plus proche grâce à E , opérateur partie entière. On se référera à la représentation dans l'espace (défaut de masse \times m/z) grâce au diagramme que nous avons baptisé

$MDvM$ pour « *mass defect versus mass* ». La Figure 5.1.2-1 et la Figure 5.1.2-2 illustrent la comparaison entre un spectre de centroïdes et son diagramme $MDvM$. Cette représentation ne repose sur aucun *a priori* quant au contenu du mélange analysé.

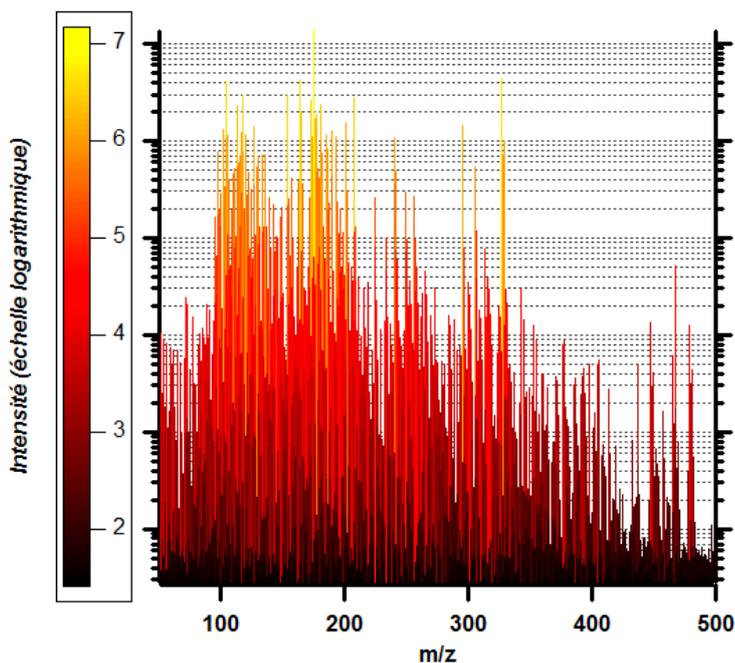


Figure 5.1.2-1 : Spectre de masse illustratif de la multitude de pics et de la dynamique de détection.

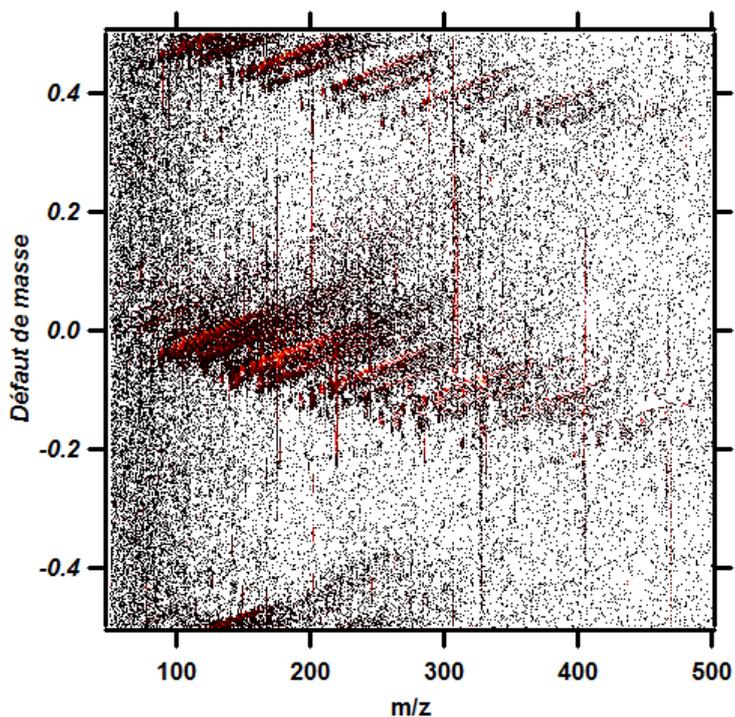


Figure 5.1.2-2 : Diagramme $MDvM$ du même spectre de masse. En ordonnée : l'écart à la masse entière la plus proche ; en abscisse : la masse exacte. Le code couleur est le même que dans la figure précédente et donne une indication qualitative de l'intensité d'un pic.

L'examen rapide d'un diagramme $MDvM$ révèle en général une structuration directement appréciable et constitue un outil de diagnostic chimique plus sûr que le spectre (intensité $\times m/z$) lui-même. Les directions dans cet espace sont dues à des corrélations entre le défaut de masse et la masse. En effet, la masse exacte d'un ion et son défaut de masse sont déterminés par la somme des masses exactes des atomes qui la composent, plus ou moins la masse du nombre d'électrons adéquate. Les positions possibles d'un ion dans un tel diagramme sont chimiquement déterminées. Ainsi, si deux points dans le diagramme $MDvM$ sont effectivement des ions, ils sont alignés selon une direction correspondant à une différence chimique déterminée. En connaissant les défauts de masse et les masses exactes des atomes, il est possible d'identifier la combinaison élémentaire correspondante.

Pour un ensemble de points d'un mélange inconnu, la description des différences chimiques entre chaque ion constitue une information globale sur la complexité de ce mélange. Ainsi, pour chaque paire de points 1 et 2, il existe un segment dans l'espace (défaut de masse $\times m/z$) avec un module μ et une pente ρ tels que :

$$\Delta m = m_2 - m_1 \text{ et } \Delta d = d_2 - d_1 = m_2 - E\left(m_2 + \frac{1}{2}\right) - m_1 + E\left(m_1 + \frac{1}{2}\right)$$

$$\mu = \sqrt{\Delta d^2 + \Delta m^2}$$

$$\rho = \frac{\Delta d}{\Delta m} = 1 - \frac{E\left(m_2 + \frac{1}{2}\right) - E\left(m_1 + \frac{1}{2}\right)}{m_2 - m_1}$$

La distribution statistique des pentes ρ et modules μ permet de décrire la fréquence de telle ou telle relation chimique. C'est en quelque sorte une mesure de la complexité d'un spectre de masse à haute résolution. Nous avons choisi de développer un outil basé sur l'étude des pentes des segments reliant deux points dans le diagramme $MDvM$. L'algorithme de calcul de l'histogramme des pentes consiste à prendre toutes les paires de points possibles parmi un nombre de points défini au préalable. L'augmentation quadratique du temps de calcul pousse à limiter le nombre de points pris en compte pour cette étape. La valeur typique utilisée est le nombre de points les plus intenses qui correspond à 95% de l'intensité cumulée soit 1899 points sur les 73653 contenus dans les données montrées dans les Figure 5.1.2-1 et Figure 5.1.2-2. Par commodité, on représente l'histogramme des pentes par-dessus le diagramme $MDvM$ d'un spectre. La Figure 5.1.2-3 et la Figure 5.1.2-4 illustrent un histogramme des pentes et sa représentation sur le $MDvM$.

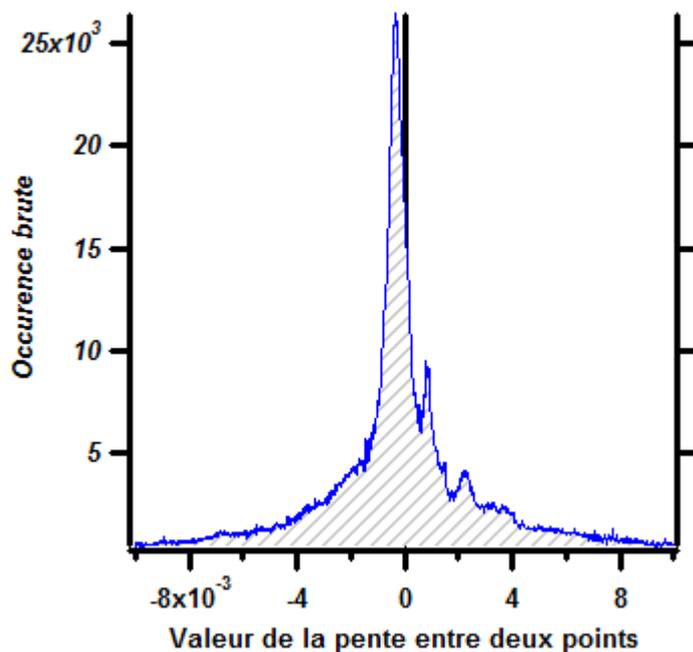


Figure 5.1.2-3 : Histogramme des pentes entre chaque paire de points dans le diagramme *MDvM*. L'histogramme est restreint dans une fenêtre choisie arbitrairement et couvrant les régions d'intérêt. Rappelons qu'une pente de 0 correspond à une droite horizontale dans le diagramme *MDvM*.

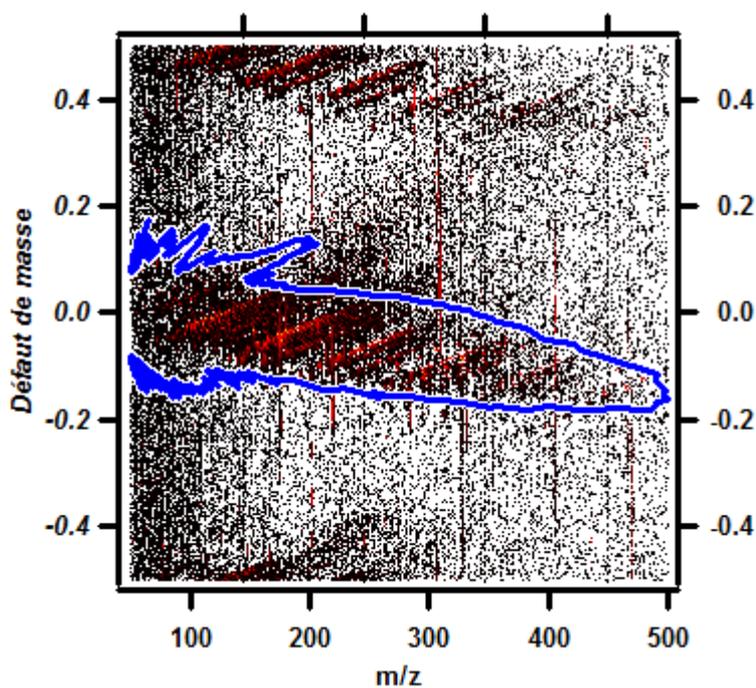


Figure 5.1.2-4 : Diagramme *MDvM* augmenté de l'histogramme des pentes représenté dans un repaire polaire mis à l'échelle de la gamme de masse du spectre étudié.

La Figure 5.1.2-5 et la Figure 5.1.2-6 montrent ce type de diagramme pour l'ensemble du jeu de données.

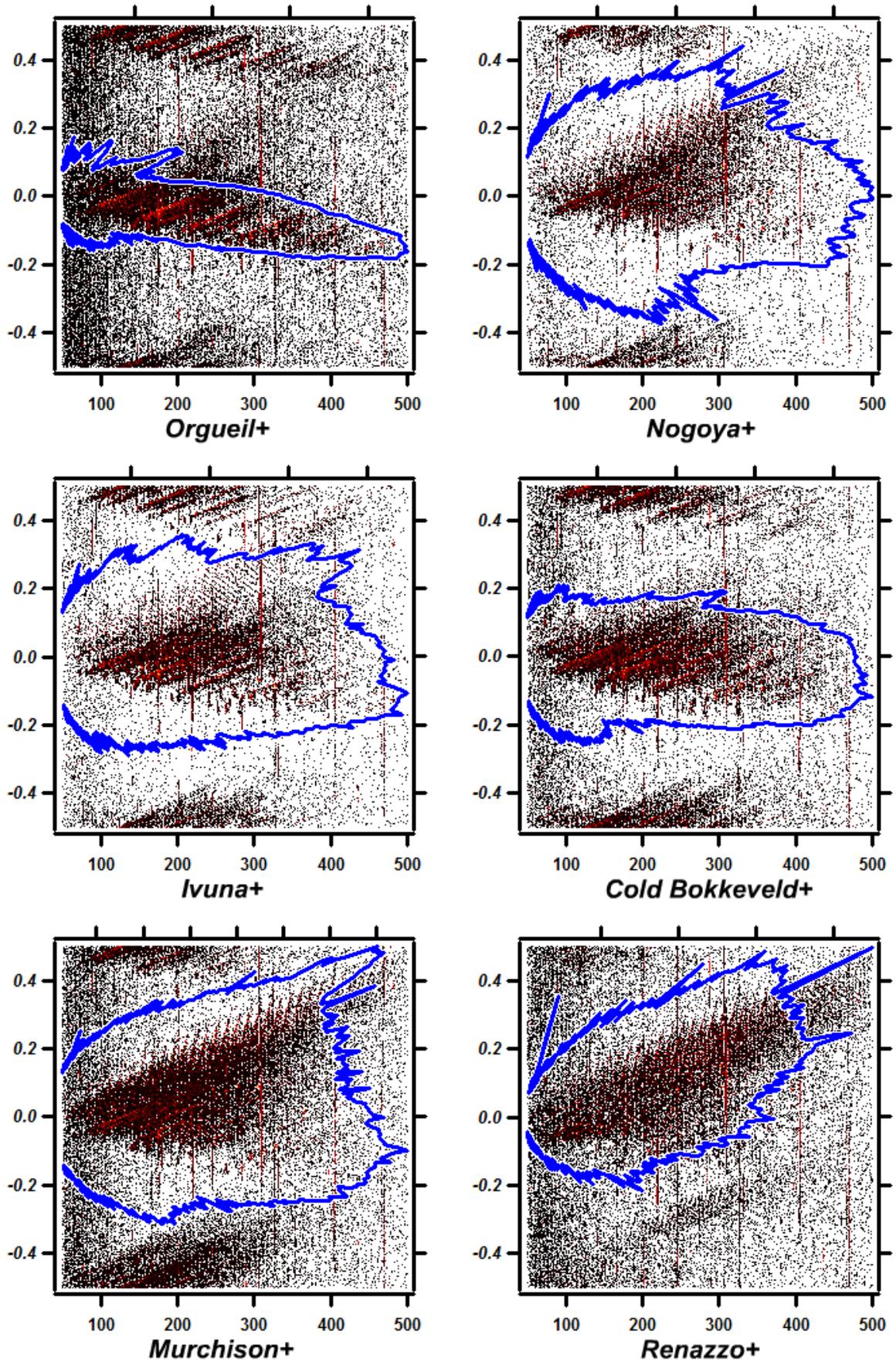


Figure 5.1.2-5 : MDvM des spectres des six chondrites analysées en mode positif.

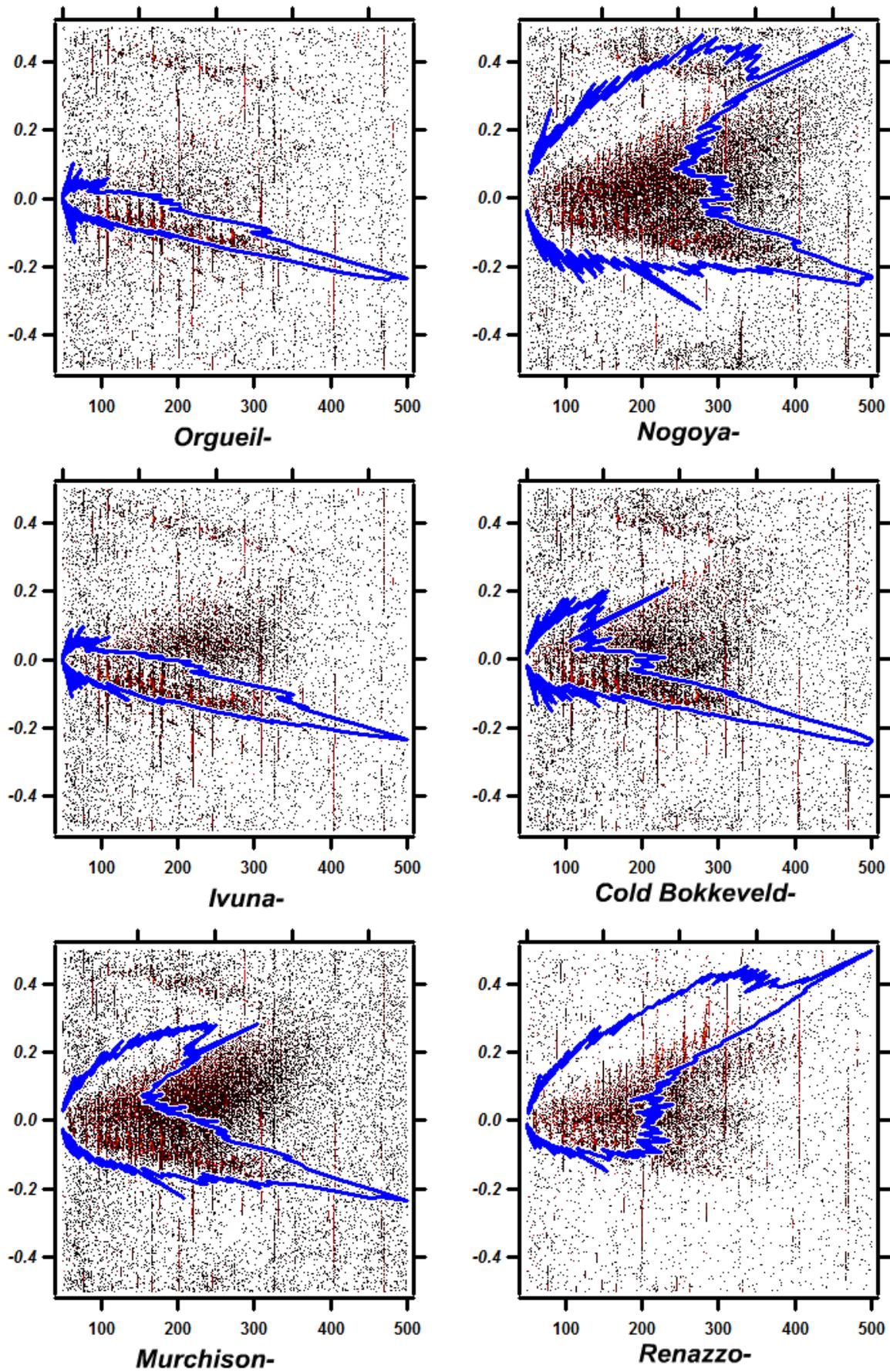


Figure 5.1.2-6 : MDvM des spectres des six chondrites analysées en mode négatif.

Les histogrammes des pentes montrent la diversité d'une météorite à l'autre. Dans le mode positif, on remarquera deux échantillons pour leur homogénéité quant au signe dominant les pentes entre deux points. Orgueil montre un histogramme écrasé par une pente négative alors que Renazzo est dominé par une fréquence de pente positive. Cette ségrégation est retrouvée dans les *MDvM* et les histogrammes dans le mode négatif. Les autres échantillons, hormis Ivuna en mode négatif, semblent montrer à la fois des pentes négatives et positives. L'identification précise des valeurs de pentes se heurte à la multitude de combinaisons possibles. Cependant, il est possible de tracer les directions correspondant à des groupements notables et de les comparer aux histogrammes des pentes mesurées. La pente d'un segment générée par l'addition ou la soustraction d'un groupement chimique est calculée comme suit :

$$\rho_{combi} = 1 - \frac{E\left(m + \sum_{\chi} n_{\chi} m_{\chi} + \frac{1}{2}\right) - E\left(m + \frac{1}{2}\right)}{m + \sum_{\chi} n_{\chi} m_{\chi} - m} = 1 - \frac{E\left(\sum_{\chi} n_{\chi} m_{\chi} + \frac{1}{2}\right)}{\sum_{\chi} n_{\chi} m_{\chi}}$$

Avec : ρ_{combi} , pente associée à la combinaison élémentaire ; $\sum_{\chi} n_{\chi} m_{\chi}$, masse associée à la combinaison ; n et m , coefficient stoechiométrique et masse de l'élément χ , respectivement entier relatif et réel et E , opérateur partie entière. Prenons l'exemple de la différence entre deux points correspondant respectivement au méthanol CH_4O et à l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. La différence chimique entre ces deux formules et CH_2 , le segment liant les points correspondant aurait une pente de :

$$\rho_{\text{CH}_2} = 1 - \frac{E\left(m_{\text{CH}_4\text{O}} + m_{\text{CH}_2} + \frac{1}{2}\right) - E\left(m_{\text{CH}_4\text{O}} + \frac{1}{2}\right)}{m_{\text{CH}_4\text{O}} + m_{\text{CH}_2} - m_{\text{CH}_4\text{O}}} = 1 - \frac{E\left(m_{\text{CH}_2} + \frac{1}{2}\right)}{m_{\text{CH}_2}} = 0.00112$$

Dans l'hypothèse où un mélange contiendrait plusieurs molécules ne différant les unes des autres que par un multiple de CH_2 (par exemple les alcanes), on mesurerait une occurrence importante des segments alignés sur une pente de 0.00112. De cette façon, on peut générer une grille de lecture de l'histogramme des pentes, basée sur les différences chimiques attendues dans un mélange donné. Poursuivons l'illustration par l'analyse d'un mélange aléatoire de molécules d'hydrocarbures. Les formules de ces molécules sont générées par le choix aléatoire d'un nombre de carbone n_C et d'hydrogène n_H . La règle suivante garantit que la formule est chimiquement réalisable :

$$\forall n_C, n_H \leq 2n_C + 2$$

La Figure 5.1.2-7 montre un espace *MDvM* avec les positions de ces molécules calculées, l'histogramme des pentes correspondant ainsi que des repères pour des groupements permutants attendus.

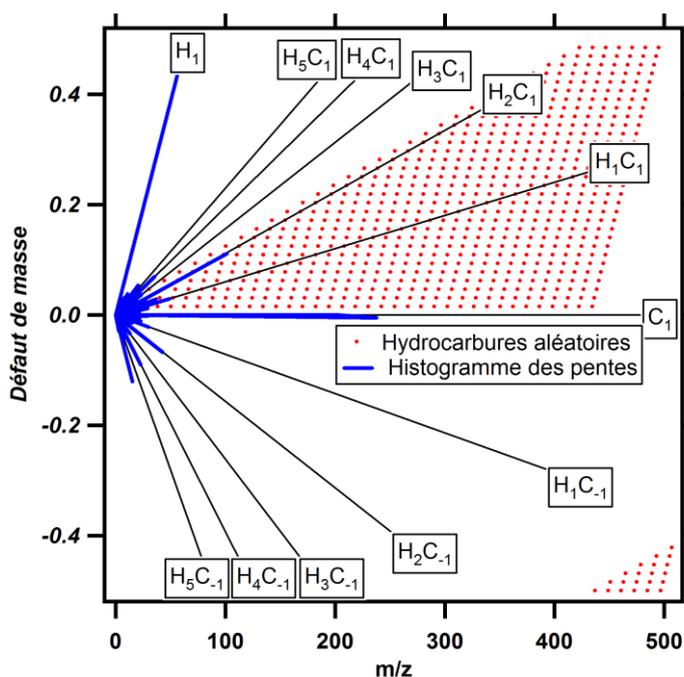


Figure 5.1.2-7 : Diagramme $MDvM$ complet d'un tirage aléatoire de 88058 combinaisons de C et H. La courbe bleue représente l'histogramme des pentes de toutes les paires de points. On note que les règles chimiques appliquées sur la stœchiométrie génèrent naturellement des structures étroites dans ce diagramme.

On notera que l'espace des pentes n'a pas une densité homogène. Le calcul d'un grand nombre de pentes montre que les combinaisons

aboutissant à des équivalents de pentes de C, CH_2 , C_1H_2 et H sont plus fréquentes que celles aboutissant à des équivalents de CH_3 et CH_5 par exemple. On se rend compte que les règles chimiques de composition d'un hydrocarbure font apparaître une surreprésentation des différences multiples de CH_2 , C et C_1H_2 directement liées aux conditions de parité du nombre d'hydrogènes. Les structurations de l'espace (défaut de masse \times m/z) dues à des contraintes chimiques peuvent être évaluées et comparées d'un mélange à l'autre grâce à l'histogramme des pentes. Cependant, il ne permet pas de décrire complètement le contenu d'un mélange mais seulement les différences entre les molécules de ce mélange. Il permet aussi de faire quelques hypothèses quant au contenu de l'échantillon pour la sélection des éléments à inclure dans le calcul des formules brutes. Par exemple, des différences chimiques correspondant aux atomes plus lourds que l'azote conduisent à l'augmentation de l'occurrence des pentes négative.

Le dernier outil utilisé pour identifier le contenu d'un spectre de masse à haute résolution concerne les signatures isotopiques élémentaires. Certains éléments présentent de fortes signatures isotopiques. Elles se traduisent par des abondances relatives caractéristiques de leurs isotopes au sein des molécules du mélange. Les différences de masse entre ces isotopes sont résolues par le pouvoir séparateur de l'Orbitrap. Ainsi pour une masse entière M , la population des masses entières à $M+1$ et $M+2$ associée à la présence d'un isotope d'un élément de la molécule de masse M est identifiable. Ainsi, en mesurant les différences de masses entre deux points du spectre et en comparant aux valeurs tabulées dans la base de données du *NIST (National Institute for Science and Technology)*, on peut mettre en valeur la présence d'un élément donné. Les masses exactes élémentaires et isotopiques sont connues avec une précision qui dépasse de loin celle rencontrée couramment en FTMS (Mohr et al., 2008). La Figure 5.1.2-8 illustre le cas favorable du magnésium, pour lequel les abondances relatives des isotopes naturels à $M+1$ et $M+2$ représentent respectivement à 10% et 11% du magnésium total.

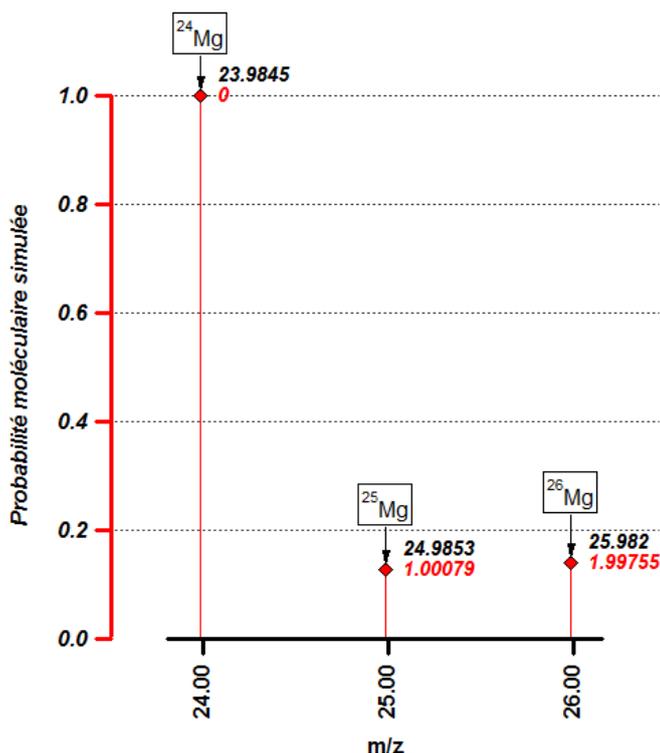


Figure 5.1.2-8 : Simulation du spectre de masse du magnésium avec les abondances relatives terrestres et les masses exactes telles que décrites par la base de données du *NIST*. Les chiffres en noir donnent la masse exacte de chaque isotope. Les chiffres en rouge donnent l'écart en masse de chaque isotope par rapport à l'isotope le plus abondant.

Au contraire de l'étude de l'histogramme des pentes, cet outil est valable pour décrire directement les molécules d'un mélange. L'examen préliminaire d'un spectre permet de repérer manuellement certains éléments grâce à leur signature particulière.

5.1.3. Procédure d'attribution des formules brutes.

L'attribution d'une formule brute à une masse exacte extraite du spectre est rendue possible par la combinaison de la résolution en masse et de la précision qui réduisent les gammes de recouvrement des isobares. Une formule brute est virtuellement associée à une masse exacte unique. En effet, la N -combinaison linéaire des éléments d'une base de masses élémentaires définit un espace discret et dénombrable. Trouver la formule brute inconnue dont la masse exacte est connue est un problème typique de la classe NP, non-déterministe polynomial. L'algorithme développé ici est de type « force brute », c'est-à-dire qu'il parcourt l'ensemble des solutions possibles pour choisir *a posteriori* la formule brute dont la masse exacte satisfait un certain nombre de critères, le plus important étant d'être le plus proche de la masse exacte mesurée. Cette procédure se décompose en deux opérations successives :

- La génération d'un ensemble de solutions possibles dont la taille varie exponentiellement en fonction des paramètres d'entrée.
- La sélection de la meilleure proposition après un nombre de comparaisons qui varie linéairement en fonction du nombre de solutions possibles.

La stratégie utilisée pour construire l'ensemble des solutions possibles est de générer toutes les combinaisons d'éléments qui satisfont l'équation suivante, basée sur les masses entières, dites nominales :

$$\underbrace{\sum_{\chi=\chi_1, \chi_2 \dots \chi_k} n_\chi M_\chi}_{\text{Masse de la molécule}} - \underbrace{z \times m_{e^-}}_{\text{Masse des électrons}} = \underbrace{M_{mes}}_{\text{Masse exacte de l'ion}}$$

Avec $n_\chi \in \mathbb{N}^k$, coefficients stœchiométriques inconnus des éléments χ ; M_χ , masse entière de l'élément χ et M_{mes} , masse entière de la molécule dont on cherche la formule brute. Le fait de résoudre l'équation dans \mathbb{N}^k permet d'utiliser l'astuce suivante, qui réduit la dimension de l'espace à parcourir en même temps qu'elle teste la validité d'une solution :

$$\Leftrightarrow \sum_{\chi=\chi_1, \chi_2 \dots \chi_{k-1}} n_\chi M_\chi - z \times m_{e^-} = M_{mes} - n_{\chi_k} M_{\chi_k}$$

$$\Leftrightarrow n_{\chi_k} = \frac{M_{mes} - \sum_{\chi=\chi_1, \chi_2 \dots \chi_{k-1}} n_\chi M_\chi + z \times m_{e^-}}{M_{\chi_k}}$$

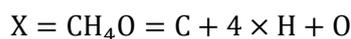
Ainsi, on parcourt l'espace des $n_{\chi_1} \dots n_{\chi_{k-1}}$ et les n_χ sont solutions si et seulement si on trouve un n_{χ_k} vérifiant la condition ci-dessus. Il n'existe pas, à l'heure actuelle et à notre connaissance, d'algorithme permettant de trouver une formule brute en un temps polynomial.

La seconde étape dans l'attribution d'une formule brute à une masse exacte concerne le choix des n_χ telle que la masse calculée soit la plus proche de la masse exacte mesurée. La différence entre la masse mesurée sur un point du spectre et celle calculée est exprimée en écart relatif au millionième de la masse mesurée (en Δppm), comme suit :

$$\Delta ppm = \frac{\sum_\chi n_\chi m_\chi - m_{mes}}{m_{mes}} \times 10^6$$

Avec : $\sum_\chi n_\chi m_\chi$, masse calculée par somme des masses exactes pondérées des coefficients stœchiométriques et m_{mes} , masse mesurée par la position du centroïde d'un pic. La précision nominale de l'instrument en masse, c'est-à-dire le Δppm maximal d'un standard, est comprise entre -2 et +2 ppm pour des m/z allant de 200 à 2000, d'après le constructeur. Plus la masse à attribuer m_{mes} est grande, plus le nombre de combinaisons avec $|\Delta ppm| < 2$ est important. Le nombre de masses

exactes M_χ utilisées pour l'attribution augmente considérablement le nombre de n_χ solutions. Cela est dû à la densité de l'espace accessible par N-combinaison au voisinage de la masse à attribuer (Kunenkov et al., 2009). Pour contourner cette difficulté, nous avons décidé d'utiliser une approche novatrice qui consiste à considérer des combinaisons d'ensembles d'atomes prédéfinies (groupements) au lieu de combiner directement les éléments seuls. Cela revient à définir un nouvel ensemble de groupements X construit par combinaison des éléments de l'ensemble des χ , illustré avec l'exemple du méthanol :



$$m_X = m_{\text{CH}_4\text{O}} = \sum_{\chi=\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k} n_\chi m_\chi = m_C + 4m_H + m_O$$

Les groupements ont des masses exactes plus élevées que les atomes qui les composent. La densité de l'espace accessible par combinaison linéaire est donc plus faible. Ainsi, dans le cas où certains groupements chimiques peuvent être repérés grâce aux outils précédemment développés, il est plus rapide de trouver une formule brute en les considérant plutôt que leurs constituants.

Les critères de sélection pour la formule brute font appel à une autre information calculable et vérifiable sur le spectre qui est l'intensité des pics dus aux permutations isotopiques. En effet, une formule brute est calculée avec l'hypothèse que la masse exacte mesurée est celle d'une molécule mono-isotopique. Or, à partir d'une formule brute, il est possible de prévoir l'intensité des pics dus aux combinaisons isotopiques si on connaît les abondances relatives des différents isotopes. Sur Terre, pour chaque élément, la masse exacte, le nombre d'isotopes et leurs abondances naturelles sont connus. Dans le cas des météorites, les compositions isotopiques sont différentes et varient d'une phase à l'autre ($\delta^{13}\text{C} = -10\text{‰}$ dans l'IOM et $+40\text{‰}$ dans les acides aminés (Botta and Bada, 2002)) et d'une chondrite à l'autre (Alexander et al., 2007). Pour la suite de cette étude, nous utiliserons les rapports d'abondances isotopiques terrestres en gardant à l'esprit que l'erreur commise est majorée par l'amplitude de l'anomalie isotopique (i.e. 5% dans le cas du ^{13}C). Avec l'hypothèse que les molécules de l'échantillon incorporent de façon homogène des isotopes avec des probabilités d'occurrence égale à leur abondance relative, on peut dénombrer les combinaisons isotopiques possibles et calculer leurs probabilités (abondance relative) pour simuler un spectre de masse à partir d'une formule brute. On a pour chaque élément chimique présent n -fois dans la molécule et ayant i isotopes, le nombre de n -combinaisons avec répétitions permises :

$$\Gamma_i^n = \binom{n+i-1}{n} = \frac{(n+i-1)!}{n! \times (i-1)!}$$

Ce nombre est égal au nombre de combinaisons isotopiques possibles pour n occurrences d'un même atome. Par exemple, une molécule monoatomique de C_{60} possède 60 occurrences de carbone,

chacune pouvant être occupée par un ^{12}C ou un ^{13}C , le nombre de combinaisons de ^{12}C et ^{13}C , c'est-à-dire de masses exactes différentes pour une molécule de C_{60} est :

$$\Gamma_2^{60} = 61$$

Une molécule d'ozone O_3 , combinaison de 3 isotopes ^{18}O , ^{17}O , ^{16}O peut avoir $\Gamma_3^3 = 9$ masses différentes.

La probabilité d'occurrence d'une combinaison isotopique donnée est le produit de la probabilité d'occurrence de chacun des isotopes pondéré du nombre de molécules possibles avec cette combinaison isotopique. En d'autres termes, pour chaque composition isotopique, on calcule le nombre de permutations avec répétition possible. On a donc pour k_j occurrences de l'isotope j d'un élément à i isotopes et présent n fois :

$$\sum_{j=1}^i k_j = n$$

Et avec :

$$\mathcal{P} = \{k_1, k_2, \dots, k_i\} \in \mathbb{N}^i, \text{card}(\mathcal{P}) = \prod_{j=1}^i \binom{\sum_j k_j}{k_j} = \frac{n!}{k_1! \times k_2! \times \dots \times k_i!}$$

La probabilité d'occurrence de chaque composition isotopique $\{k_1, k_2, \dots, k_i\}$:

$$p(\{k_1, k_2, \dots, k_i\}) = \prod_{j=1}^i \binom{\sum_j k_j}{k_j} \times p_j^{k_j}$$

Avec : p_j , probabilité d'occurrence de chaque isotope pour une occurrence élémentaire, égale à l'abondance relative avec l'hypothèse d'homogénéité.

Pour calculer le spectre de masse d'une molécule, les combinaisons isotopiques de chaque élément sont calculées séparément par une méthode de crible intégral ainsi que la probabilité d'occurrence de chacune d'elle. Le spectre de masse simulé est assemblé par calcul de la masse de toutes les combinaisons des différentes masses isotopiques, associées aux produits des probabilités isotopiques pour chaque élément. On a potentiellement un nombre de masses différentes qui diverge très vite à mesure que le nombre d'éléments χ augmente :

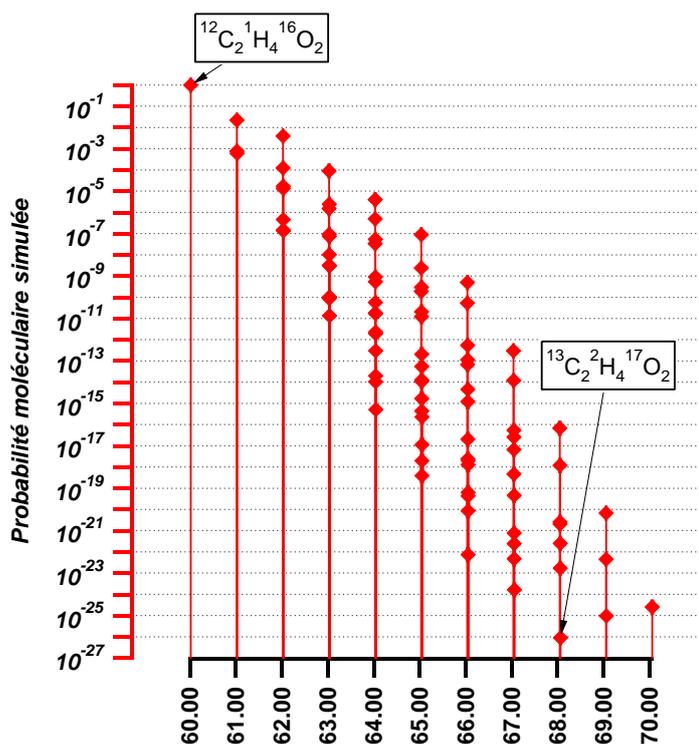
$$\prod_{\chi} \Gamma_{i_{\chi}}^{n_{\chi}}$$

Pour une molécule d'acide éthanoïque $C_2H_4O_2$ à virtuellement 90 masses différentes. Pour limiter les temps de calcul, un seuil de tolérance peut être appliqué pour éliminer les combinaisons isotopiques élémentaires les moins probables. Habituellement, nous ne prenons en compte que les combinaisons isotopiques représentant plus de 1% de l'abondance relative pour chaque élément. En d'autres termes, parmi les $\Gamma_{i,\chi}^{n,\chi}$ combinaisons isotopiques ($\{k_1, k_2, \dots, k_i\}$) générées par un seul élément χ , nous ne considérons que celles pour lesquelles on a :

$$p(\{k_1, k_2, \dots, k_i\}) = \prod_{j=1}^i \binom{\sum_j^i k_j}{k_j} \times p_j^{k_j} \geq 0.01$$

En effet, la dynamique et la précision en intensité de l'instrument n'est pas adaptée pour la détection exhaustive des ultra-traces isotopiques. Les ordres de grandeurs concernant les rapports isotopiques dus aux combinaisons moléculaires sont illustrés sur la Figure 5.1.3-1.

Figure 5.1.3-1 :
Masses simulées pour une formule brute de l'acide éthanoïque. Deux compositions isotopiques remarquables : la plus fréquente composée uniquement des isotopes majeurs et celle composée uniquement des isotopes les plus rares, à 26 ordres de grandeur au dessous de la première.



Ces simulations permettent d'établir un critère supplémentaire pour la sélection d'une formule brute associée à un point du spectre. Lors des tentatives d'attribution et après le calcul d'une série de formules

brutes classées par $|\Delta ppm|$ croissant, chaque proposition de formule est simulée par cette méthode et confrontée au spectre dans l'espace (intensité \times m/z). L'écart entre la simulation et les points du spectre permet de rendre compte de la présence des molécules aux masses M+1, M+2, etc. et permet d'éliminer des formules brutes dont les combinaisons isotopiques sont absentes du spectre. Lors de notre étude, cet outil s'est révélé particulièrement utile pour isoler de manière automatique les composés avec des signatures isotopiques discriminantes.

5.2. Résultat : attribution des formules brutes.

5.2.1. Identification des composés inorganiques dans Orgueil.

Le but de l'étude des composés solubles par Orbitrap-MS est avant tout de pouvoir décrire les molécules organiques des chondrites. Les diagrammes $MDvM$ de la Figure 5.1.2-5 et de la Figure 5.1.2-6 montrent qu'il existe des différences majeures entre les spectres des différentes chondrites. Nous avons vu qu'Orgueil et Renazzo sont deux chondrites avec un histogramme de pente très différent et relativement simple. En effet, Orgueil montre un histogramme essentiellement bimodal avec beaucoup de pentes négatives et une légère surfréquence dans les pentes positives. Renazzo en revanche ne montre pratiquement que des pentes positives. Les autres météorites semblent présenter une combinaison de ces deux caractéristiques. La Figure 5.1.2-7 montre les pentes générées par certains groupements où on peut voir que les pentes négatives sont généralement dues à la présence d'hétéroatomes. Ainsi, un spectre dominé par les pentes négatives tel que celui d'Orgueil est probablement pauvre en molécules organiques où les groupements générant des pentes positives sont très fréquemment permutés, générant des surreprésentations positives caractéristiques. Le diagramme $MDvM$ d'Orgueil, en mode positif en particulier, montre également une pente positive surimposée à une pente négative très dominante. On retrouve ces tendances directement sur les alignements de points avec des segments de pentes positives espacés les uns des autres par une translation de pente positive. La grille de lecture indique que la pente négative dominante correspond à un groupement très riche en oxygène et la pente positive semble être très riche en hydrogène.

La stratégie employée pour l'identification se résume à tenter d'attribuer des formules brutes en se basant sur les groupements les plus gros possibles, pour minimiser le temps de calcul. Les premières étapes, non montrées ici, consistent à tenter des attributions sur les pics les plus intenses en choisissant les masses exactes des groupements identifiables sur la base de l'histogramme des pentes et de l'examen minutieux de certains points du spectre. Ces premières investigations permettent de trouver quels sont les éléments ou groupements évidemment présents.

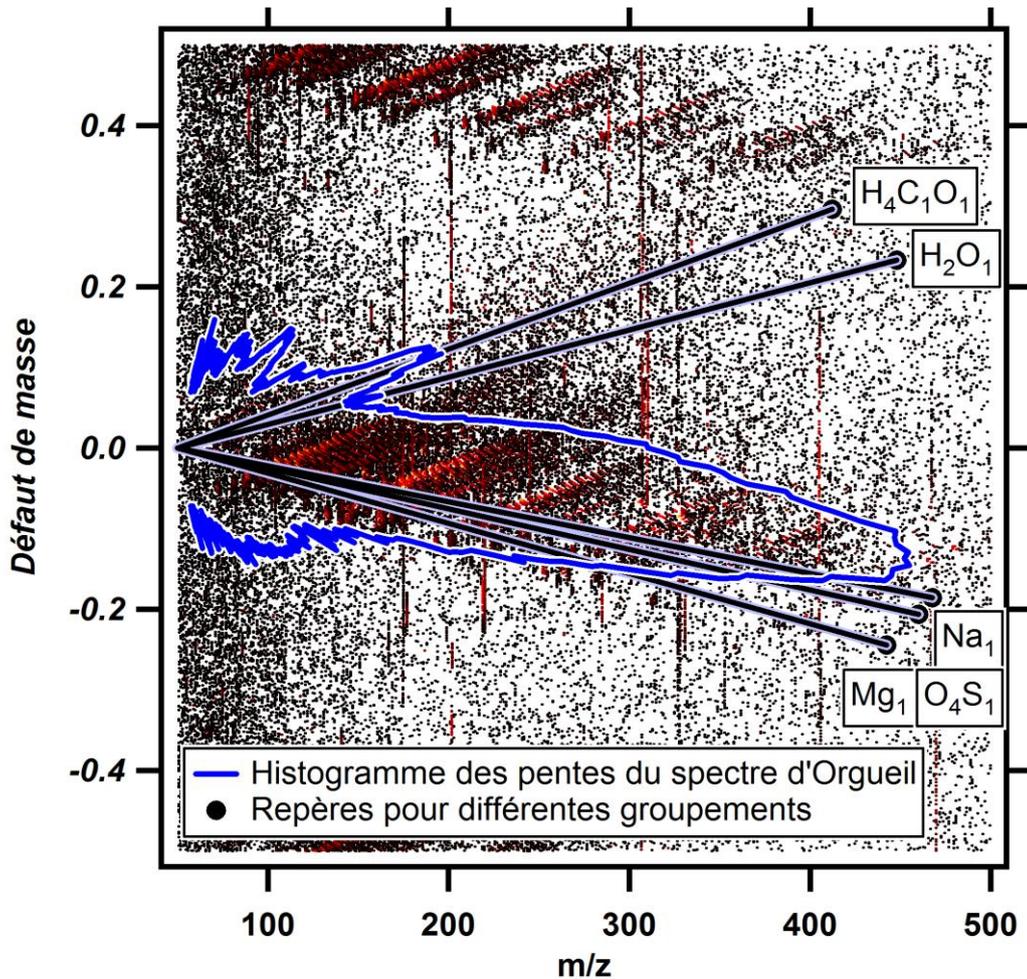


Figure 5.2.1-1 : Histogramme des pentes du spectre d'Orgueil+ (en mode positif) représenté sur un diagramme $MDvM$ avec les pentes générées par addition de certains groupes chimiques.

Une étude minutieuse du spectre révèle une signature fréquente sur les pics les plus intenses. Cette signature est caractérisée par deux pics à $M+1$ et $M+2$, identifiés comme étant dus aux combinaisons isotopiques du magnésium. Une même signature dans l'espace (intensité \times m/z) semble se répéter plusieurs fois sur le spectre. On remarquera la présence de ce motif à $M+1/2$ et $M+1$, correspondant à la présence de magnésium dans un ion doublement chargé. La comparaison des écarts de masse mesurés sur le spectre (Figure 5.2.1-2) avec la base de données du *NIST* Figure 5.1.2-8 (p.121) permet d'identifier la présence du magnésium dans ces ions.

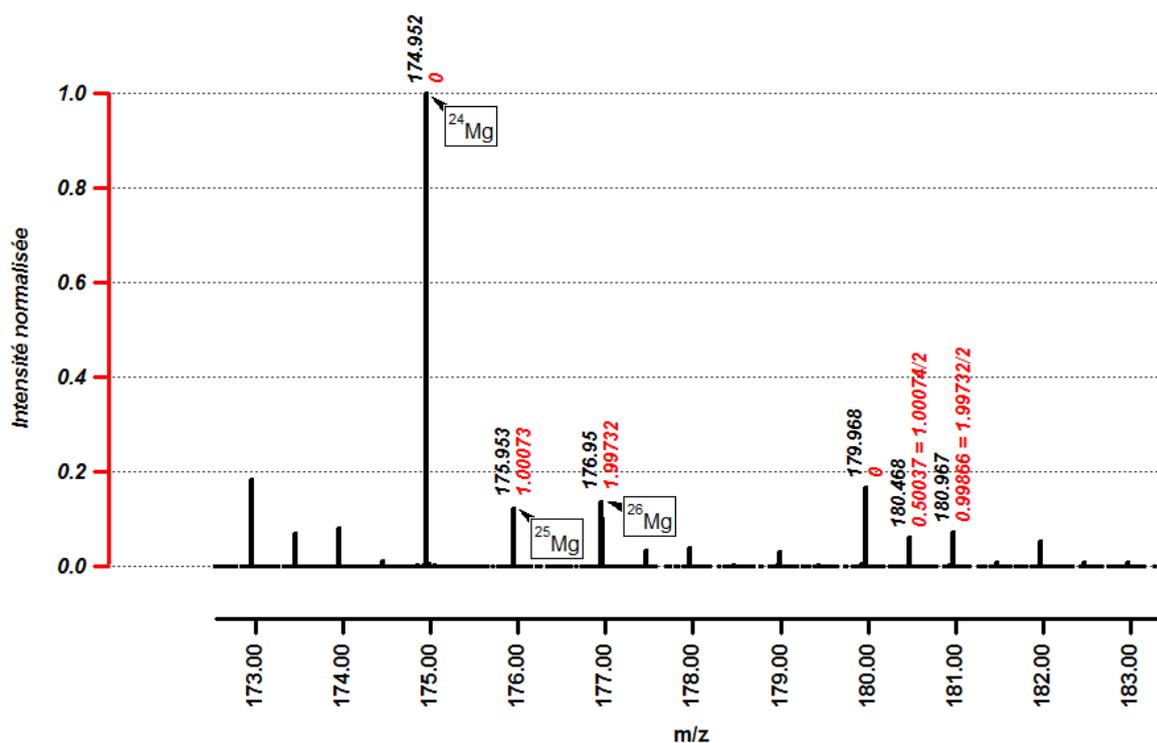


Figure 5.2.1-2 : Spectre de centroïdes d'Orgueil+ représenté en échelle linéaire dans l'espace (intensité \times m/z). L'intensité est normalisée au maximum du spectre, ici à la masse entière 175. Les étiquettes noires indiquent la masse exacte mesurée au pic considéré. Les chiffres en rouge mesurent l'écart en masse entre M, M+1 et M+2 pour le pic à M=175 et entre M, M+1/2 et M+1 pour le pic à M=180. Ils correspondent aux écarts en masse des différents isotopes du magnésium.

La présence de magnésium trahit la présence d'une espèce inorganique dans le mélange d'Orgueil. Les écartements entre les structures bien définies dans le $MDvM$ correspondent à des ajouts successifs de groupements relativement lourds ($>50u$) ou à la permutation de deux groupements de masses très différentes. Ces écartements entre les structures sont mis en valeur sur la Figure 5.2.1-1 et correspondent aux plus fortes intensités du spectre (en rouge). Les pentes positives sont générées par la permutation de molécules de méthanol et d'eau sous forme d'adduits. Cette abondance non négligeable de matériel inorganique s'accompagne du phénomène d'adduction sodée, lors duquel les ions sodium Na^+ participent à la production des ions dans l'électrospray. En effet, la méthode d'ionisation en mode positif est connue pour adjoindre parfois un cation alcalin aux molécules neutres et ainsi produire des ions analysables par l'Orbitrap. Certaines molécules d'intérêt biologique ont une affinité supérieure pour le sodium par rapport à l'hydrogène et se retrouvent ionisées par adduction de Na^+ dont la source est inconnue et probablement liée à la verrerie utilisée. Dans un contexte de roche totale broyée, il est impossible d'exclure la présence de Na^+ et à plus forte raison lorsqu'un ion inorganique est fortement présent dans le spectre. La présence de sulfate de magnésium sous forme

d'adduit sodé au méthanol utilisé lors de l'extraction est confirmée par la série d'attributions possibles avec les éléments répertoriés dans le Tableau 5.2.1-1 :

Tableau 5.2.1-1 : Tableau récapitulatif des groupements utilisés pour attribuer les pics les plus intenses du spectre d'Orgueil en mode positif.

Groupe	Masse exacte (u)
Na	22.9898
Mg	23.9850
CH ₄ O	32.0262
SO ₄	95.9517
H ₂ O	18.0106

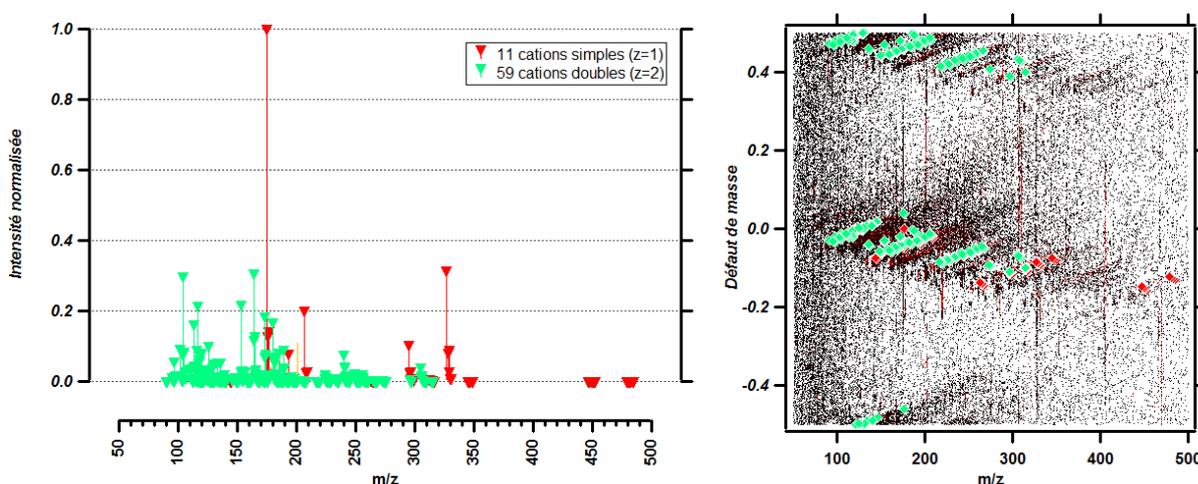


Figure 5.2.1-3 : Spectre et diagramme *MDvM* d'Orgueil+ permettant de localiser les spectres des formules brutes simulées et sélectionnées sur des critères de qualité d'ajustement. La forte signature isotopique du magnésium et la forte structuration ont permis de limiter le nombre de groupes permutant. On remarque l'abondance d'ions doublement chargés. Notons également l'attribution de série à l'intérieur de chaque structure.

Les pics attribués en combinant ces groupements représentent $80\pm 5\%$ de l'intensité du spectre d'Orgueil en mode positif. L'ensemble des pics ayant fait l'objet d'une tentative d'attribution représentait 90% de l'intensité, soit 256 points. Toutes les attributions sont faites en limitant l'erreur relative sur la masse entre +2 et -2 ppm. La stratégie d'attribution consiste à générer une série de solutions possibles et à choisir parmi elles celle qui minimise l'écart au spectre comme expliqué à la section 5.1.3. 70 simulations sur les 256 tentées ont été sélectionnées, dont 59 correspondant à des ions doublement chargés. La Figure 5.2.1-3 montre leur disposition sur le spectre et dans un diagramme *MDvM*.

Le maintien d'un taux de succès d'attribution, à l'intérieur des limites fixées, pour l'ensemble des structures repérées précédemment est gage de la cohérence et de la simplicité du mélange. Le

spectre d'Orgueil peut être décrit avec peu de groupements différents. L'étude du groupe des molécules attribuées permet de calculer une formule brute moyenne en tenant compte des intensités relatives de chaque contribution identifiée. On trouve la stœchiométrie suivante :



Soit, en ôtant d'éventuelles contributions alcalines du sodium et de l'hydrogène et en représentant sous forme de combinaisons des groupements utilisés lors de l'attribution :



Les coefficients stœchiométriques sont donnés avec une incertitude de 5% maximum. On note que la formule n'est pas celle d'un sulfate minéral, ce qui dénote certainement une remobilisation du minéral par le méthanol utilisé comme solvant.

Peu de pics représentent l'essentiel de l'intensité cumulative. De plus, il n'existe pratiquement pas de pics (un seul) non-attribués qui soient plus intenses que le moins intense des ions magnésiens, à trois ordres de grandeurs par rapport à l'intensité maximale. Cela revient à examiner un éventuel signal organique dans les deux derniers ordres de grandeur de la dynamique de détection de l'Orbitrap. Cet état de fait conduit à estimer que la présence d'adduits magnésiens constitue un artefact obstacle à la détection des organiques. Les effets de cette forte présence inorganique sont indépassables à l'heure où nous rédigeons et concentre tous les efforts de développement analytique. Seule l'élimination moléculaire des espèces magnésiennes permettra d'accéder aux molécules organiques des météorites considérées.

5.2.2. Identification des composés organiques dans Renazzo.

Le spectre de Renazzo ainsi que l'histogramme des pentes dans le diagramme $MDvM$ est très différent de celui d'Orgueil. En effet, celui-ci semble moins structuré et exempt de la domination des pentes négatives attribuées à la contribution inorganique dans la section précédente. La Figure 5.2.2-1 illustre l'histogramme des pentes sur une grille de lecture traçant certaines pentes notables.

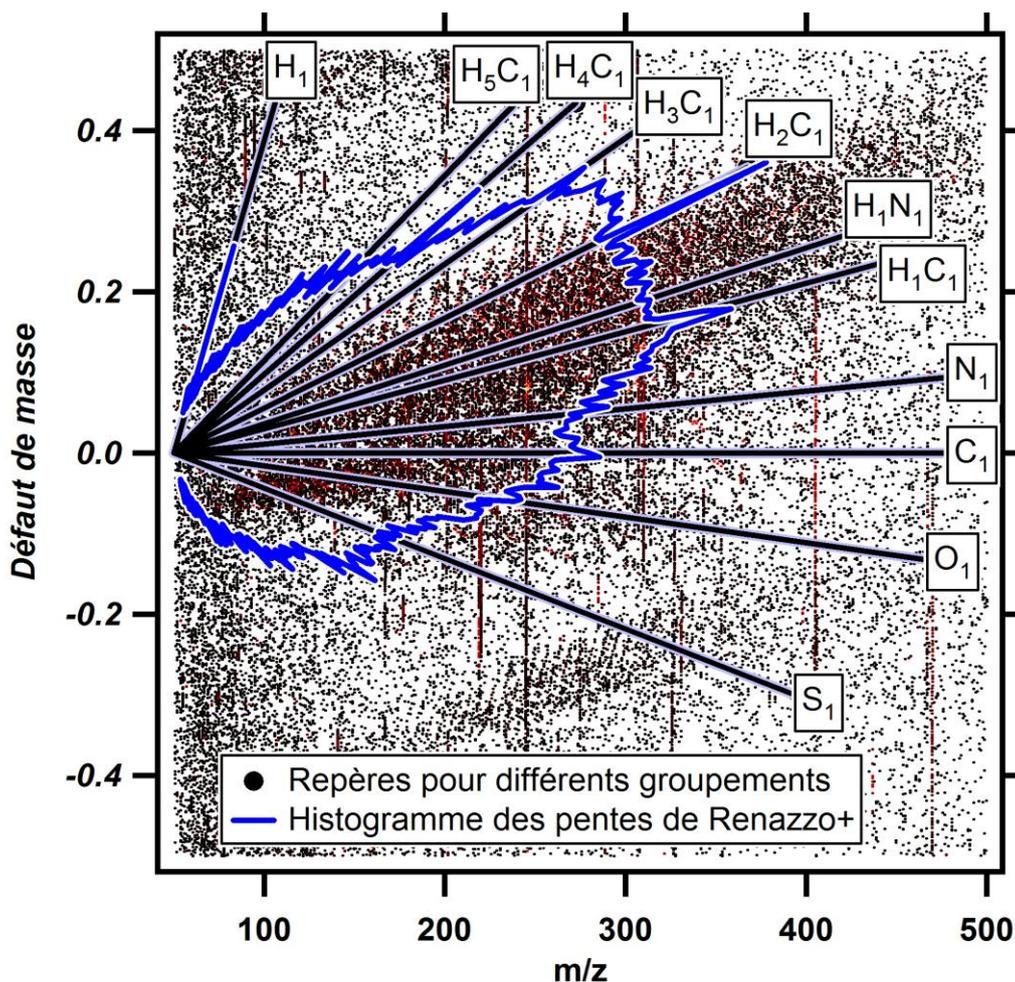


Figure 5.2.2-1 : Histogramme des pentes du spectre de Renazzo en mode positif, augmenté des pentes de certains motifs organiques communs.

On note la fréquence supérieure de permutation impliquant C et H. Les pentes associées à l'ajout de motifs typiquement organiques sont clairement identifiables. Il semble donc que les molécules organiques dominent le contenu du mélange mesuré dans Renazzo. La tendance se retrouve dans le diagramme *MDvM* de Renazzo en mode négatif, visible sur la Figure 5.1.2-6, où la chondrite Renazzo présente la plus forte contribution de pentes positives dues principalement aux permutations C et H.

La stratégie d'attribution des formules brutes pour ce spectre se base donc sur la combinaison de groupements à même de générer une formule brute de molécule organique. Le but est de trouver le plus petit nombre de groupements qui, combinés les uns aux autres, forment une formule brute. Pour cela, il est possible d'utiliser certaines règles de chimie et leur transcription sous forme de blocs élémentaires à combiner.

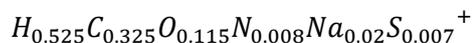
- Le processus de formation des ions dans l'électrospray impose la présence d'un proton ou d'un ion Na⁺.
- Le degré d'insaturation d'une molécule neutre est un nombre entier. Il est donc impossible d'ajouter un nombre impair de groupements dont la valence est impaire. Cette règle ne concerne pas H⁺ et Na⁺.
- Le nombre d'hydrogènes apporté par un atome de carbone est limité : $n_H \leq 2n_C + 2$.
- De même, par un atome d'azote : $n_H \leq n_N$.
- L'objectif est de générer une formule chimique pouvant contenir les atomes H, C, N, O et S.

En accord avec ces contraintes, nous proposons une série de groupements récapitulée dans le Tableau 5.2.2-1 :

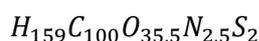
Tableau 5.2.2-1 : Récapitulatif des groupements utilisés pour trouver les combinaisons approchant les masses exactes des pics du spectre de Renazzo en mode positif.

Groupe X	Masse exacte (u)	Limitation
NH	15.0109	
CH3	15.0235	≤1
O	15.9949	
CH4	16.0313	
Na	22.9898	≤1
C2	24	
S	31.9721	
CH2	14.0157	

La tentative d'attribution concerne les 457 pics les plus intenses, pour 90% de l'intensité cumulative. Elle a permis d'attribuer des formules pour 240 pics, soit 75% de l'intensité cumulative. La formule brute résultante respecte la stœchiométrie suivante :



Soit, en retirant les contributions de Na⁺ et H⁺ dus à la production des ions et en rapportant à la quantité de carbone :



Sur les 457 pics scrutés, 240 trouvent une attribution soit environ la moitié. Cela s'explique volontiers par le fait que, dans cette gamme de masse et pour chaque molécule organique, il existe deux pics majeurs, celui qui n'est composé que de ¹²C et celui qui porte un seul ¹³C. Le fait qu'un nombre très proche de la moitié des pics ne soit pas attribuable est en faveur de la validation des

critères basés sur les simulations isotopiques. Les différents types de combinaison des hétéroatomes sont récapitulés dans le Tableau 5.2.2-2 et la Figure 5.2.2-2 :

Tableau 5.2.2-2 : Répartition des différents types de combinaisons hétéroatomiques attribuées dans le spectre de Renazzo en mode positif.

Combinaison	Fraction en occurrence (%)	Fraction en intensité (%)
CHNOS	7.91	4.55
CHNO	17.91	13.55
CHOS	9.16	7.52
CHNS	1.67	0.35
CHS	0	0
CHO	33.34	64.63
CHN	30	9.38

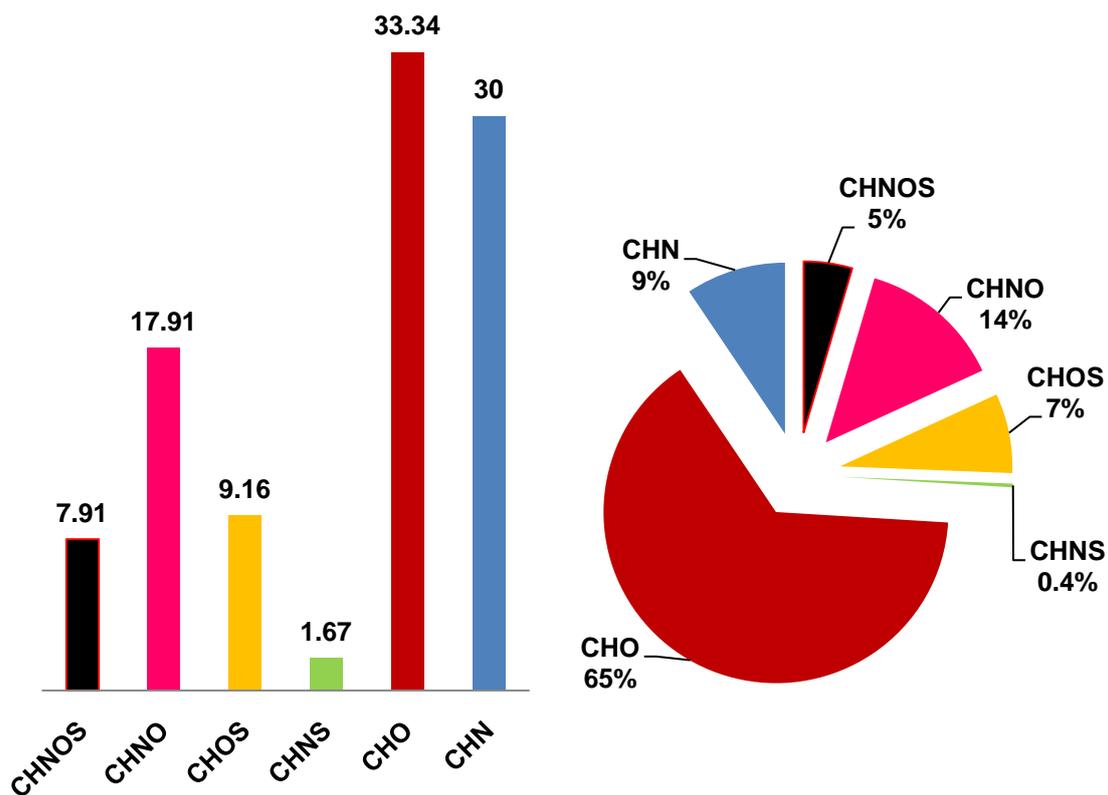


Figure 5.2.2-2 : Représentation graphique du tableau précédent illustrant la répartition du nombre de chaque combinaison élémentaire (à gauche). Le diagramme de droite représente l'intensité cumulée pour chaque combinaison, rapporté à l'intensité cumulée totale attribuée à une formule brute.

Leur disposition dans le diagramme $MDvM$ est illustrée sur la Figure 5.2.2-3 :

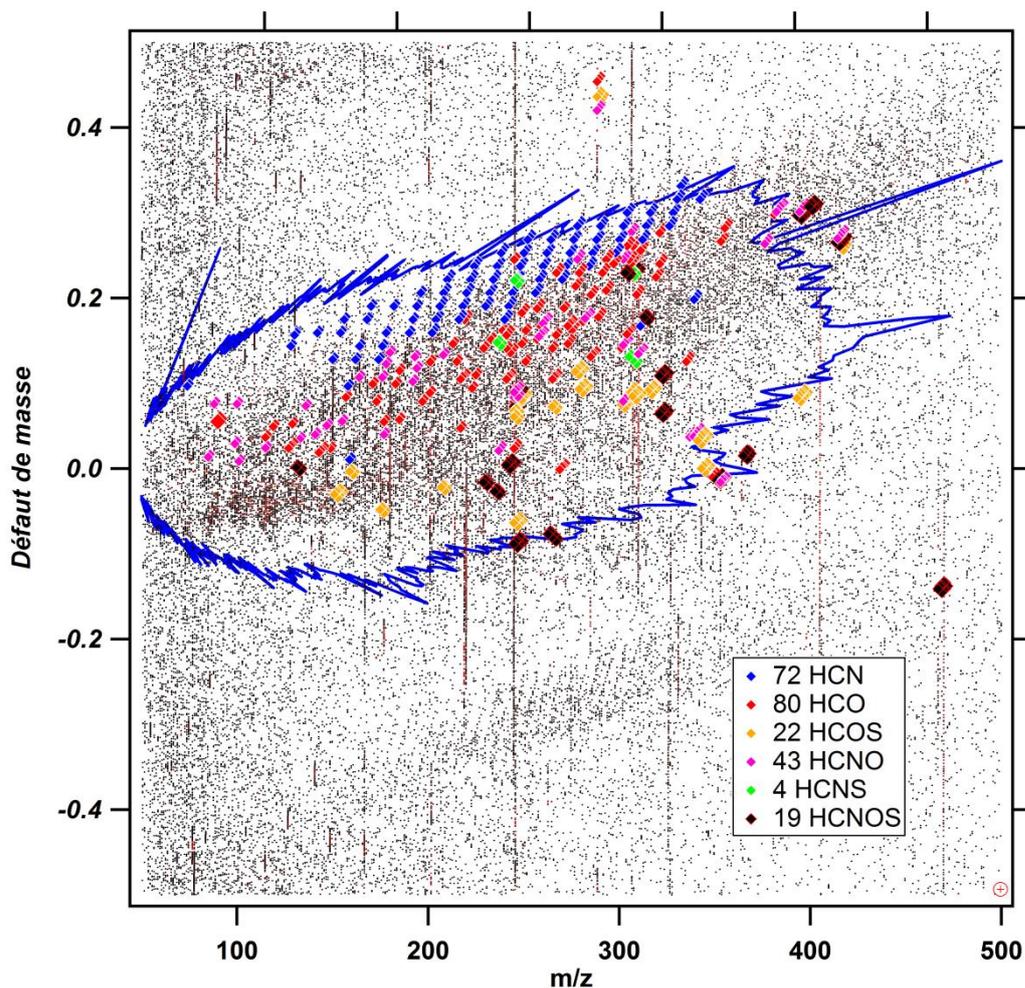


Figure 5.2.2-3 : Diagramme $MDvM$ augmenté du marquage des attributions et de leur occurrence.

5.3. Discussion : caractérisation moléculaire.

5.3.1. Provenance des sulfates de magnésium.

Les sulfates de magnésium qui sont présents dans les spectres de la plupart des météorites proviennent certainement de l'échantillon lui-même. La présence de sulfate de magnésium fait l'objet de nombreuses études concernant les CI (Endress and Bischoff, 1996; Fredriksson and Kerridge, 1988; Gounelle and Zolensky, 2001; Morlok et al., 2006). Leur présence dans des veines a été longtemps interprétée comme le résultat de l'altération aqueuse avant d'être mise sur le compte d'une remobilisation terrestre. Leur présence dans les CM est également constatée (Brearley, 2006; Burgess et al., 1991; Dreibus et al., 1995). Les CR semblent en revanche bien plus pauvres en sulfates que les

autres chondrites carbonées de type 1 et 2. Le fait que les abondances relatives en sulfate semblent croître avec l'impact de cette contamination dans les spectres (en se basant sur la lecture des histogrammes des pentes) tend à prouver que l'extraction au méthanol dissout une partie des minéraux présents dans la roche totale.

Les méthodes de désalinisation pour des solutions dans le méthanol pur nous sont inconnues. Néanmoins, de très récents développements effectués au laboratoire par Mailys Mespouledé, sous la direction de Roland Thissen, semblent ouvrir certaines pistes. Il s'agit d'une méthode de traitement chimique basée sur la précipitation des ions sulfates sous l'action d'une charge ionique sodée (apportée sous forme de NaCl) entraînant la formation de Na_2SO_4 , insoluble dans le méthanol. Le chlore résiduel semble rester en solution et constituer un autre artefact. Cependant, les quantités de Cl- introduites sont contrôlées, au contraire des quantités de sulfates météoritiques. Les futurs développements concernant l'élimination des sulfates devraient porter sur leur solubilité différentielle vis-à-vis de différents solvants tels que l'acétone ou le DMSO. En effet, ces deux solvants sont différents du méthanol par leur absence d'hydrogène partiellement chargé (comme le H de la fonction alcool du méthanol). Les liaisons faibles favorisées par ce type d'hydrogène sont potentiellement responsables de la dissolution des sulfates dans le méthanol. Leur utilisation pourrait limiter la quantité de sulfate de magnésium solvaté. Une méthode alternative consiste à faire passer les solutions sulfatées à travers une colonne de résine échangeuse d'ion. Les protocoles associés peuvent nécessiter des adaptations pour travailler avec de petites quantités (~1mL).

5.3.2. Composition élémentaire différente de celle de l'IOM.

Les organiques tels qu'ils sont attribués dans le spectre de Renazzo en mode positif montrent une quantité relative d'hydrogène très largement supérieure à celle mesurée dans les IOM (Alexander et al., 2007). En effet, on observe ici un rapport H/C voisin de 1.5 quand il est de l'ordre de 0.5 dans les IOM. Cette saturation plus importante des molécules solubles est cohérente avec l'idée que la partie accessible au solvant n'a pas la même structure que la fraction solide et insoluble. Cela est cohérent avec ce qu'on sait des molécules de faibles poids moléculaires présentes dans les météorites qui sont décrites comme des séries de chaînes carbonées relativement courtes et fonctionnalisées (Botta and Bada, 2002; Cooper and Cronin, 1995; Cronin and Pizzarello, 1983; Pizzarello et al., 2001). L'étude HR-MS de Schmitt-Kopplin et al. (2010) aboutit à une formule semblable quant à la quantité relative d'hydrogène par rapport au carbone. Cela dit, nous divergeons grandement quand il s'agit d'évaluer la quantité relative d'oxygène par rapport à l'azote. En effet, en bornant leur quantité d'azote à 3 atomes par molécule, ces auteurs trouvent des rapports O/C=0.2 et N/C=0.03 quand nous trouvons O/C=0.36 et N/C=0.03 sans contraintes sur les compositions. Nous trouvons donc une quantité d'oxygène bien supérieure à la leur et bien supérieure à celle qu'on peut trouver dans les IOM

(O/C~0.2 et N/C~0.03)(Alexander et al., 2007). Les études préliminaires que nous avons menées nous avaient conduits à présenter une formule différente au Meteoritical Society Meeting en 2010, qui présentait les rapports O/C=0.23 et N/C=0.06, soit une quantité relative en oxygène comparable à celle donnée par (Alexander et al., 2007) et semblable à celle des *IOM* mais avec une abondance supérieure en azote.

L'erreur de sous estimation du rapport N/C faite lors des études préliminaires a été corrigée pour révéler une forte teneur en oxygène. Les corrections ont concerné l'introduction de règles chimiques dans les tentatives d'attribution de formules brutes. En effet, une approche purement arithmétique se heurte au fait qu'il existe des combinaisons d'atomes dont les masses sont très proches, quasiment isobares, à la résolution des instruments disponibles. Par exemple, les groupes CO_5H_6 et N_7 ont des masses exactes de 98.021525 et 98.021518, respectivement, soit une différence de 72 ppb. Le pouvoir séparateur minimal requis pour pouvoir différencier deux permutations éventuelles de ces combinaisons est donc de 1400000, soit 10 fois celui de l'Orbitrap à la masse 150. Or, les molécules susceptibles de souffrir d'une mauvaise attribution résultante d'un manque de résolution sont toutes détectées à des masses supérieures à 250. En conséquence, la levée de l'incertitude concernant cet isobarisme nécessiterait une résolution de 3500000, soit 3 fois supérieure à celle décrite par Schmitt-Kopplin et al. Les machines de type FT-ICR avec des champs magnétiques supérieurs à 12T seraient à même de fournir le pouvoir de séparation suffisant pour identifier chacune des combinaisons. Notre avons contourné notre limitation instrumentale par l'introduction des règles chimiques permettant de limiter le risque de permutation de ce type de groupes. En effet, les groupements CO_5H_6 et N_7 ont des parités de valence différentes (paire et impaire, respectivement). Il est impossible de les permuter dans une formule chimique sans violer la règle « Le degré d'insaturation d'une molécule neutre est un nombre entier. Il est donc impossible d'ajouter un nombre impair de groupements dont la valence est impaire ». Dès lors, des deux formules isobares, une comportant CO_5H_6 et l'autre comportant N_7 , une seule peut être générée sans violer la règle précédente. Cet exemple d'isobare est certainement la raison de notre surestimation du rapport N/C. Notons que le problème est alors repoussé aux plus hautes masses où $(\text{CO}_5\text{H}_6)_2$ et $(\text{N}_7)_2$ sont cette fois isobares et de parité de valence identique.

La surreprésentation des molécules hétéroatomiques ne doit pas être prise pour une description de la partie soluble en général. En effet, le mode d'ionisation (electrospray) procède par adduction d'un ion alcalin et tire parti de l'affinité protonique de la molécule. Or ces affinités sont en général bien supérieures dans les fonctions hétéroatomiques que dans les chaînes carbonées pures. Les gains ou pertes de charges sont d'autant plus probables qu'il existe des sites à même de les stabiliser au sein de l'ion. Ce n'est pas le cas des chaînes pauvrement fonctionnalisées telles que les hydrocarbures ou les *PAH* qui n'ont que peu de sites accepteurs ou donneurs de protons. Pour sonder cette partie d'un mélange, il est préférable d'utiliser des techniques ionisantes à base de transfert d'électrons plutôt que

de protons. En effet, les appareils disposant de sources d'ionisation laser de type *LDI* (*Laser desorption ionization*) et *MALDI* (*Matrix Assisted LDI*) peuvent produire des espèces chargées sans fonctions hétéroatomiques. Des études préliminaires sont en cours pour adapter ces techniques à la recherche d'hydrocarbures purs dans la partie libre de la matière organique des chondrites. La contrepartie de cette façon de faire est un nombre important d'artefacts potentiels conduisant à la formation de nouvelles espèces après dépôt d'une grande quantité d'énergie par le laser. Enfin, l'étude des spectres de masse des ions négatifs en ESI-MS fournit une information complémentaire en sélectionnant les espèces donneuses de protons. Cependant, dans le cadre des solutions de roches brutes, les spectres d'anions semblent d'avantage dominés par la présence de composés inorganiques.

5.3.3. Présences et absences remarquées, problème de contamination.

Les stratégies mises en œuvre pour décrire les mélanges complexes ont été basées la plupart du temps sur des tentatives d'attribution des pics suivant leur intensité décroissante. Le but étant d'assigner une formule brute à une grande partie du mélange et ainsi approcher une formule globale pour la fraction soluble mesurée en mode positif. La recherche de molécules d'intérêt telles que les molécules biologiques potentiellement traceurs de contamination fait appel à une autre approche non mise en œuvre durant le temps consacré à la spectrométrie de masse au cours de cette thèse. Si les algorithmes de calculs pour chercher une molécule connue dans un mélange complexe sont beaucoup plus simples que ceux présentés ici, l'interprétation du résultat est sujette à caution. En effet, la vérification de la présence d'une molécule ne peut se baser que sur la masse exacte et se heurte à la possibilité d'isomérisie qui empêche l'identification d'une structure donnée. De plus, les effets d'ionisabilité et de fonctions instrumentales pour ces molécules requièrent une meilleure connaissance des conditions de mesures nécessaires à leur détection. Il s'agit de pouvoir garantir qu'on peut détecter telle ou telle molécule dans un mélange et de donner un ordre de grandeur de sa concentration relative le cas échéant. Pour ce faire, la stratégie à adopter serait de constituer une base de données correspondant aux molécules recherchées, ainsi qu'une fiche détaillée de leur comportement vis-à-vis des techniques de caractérisation structurale (MS^2 par exemple). Ensuite, et pour chaque molécule, procéder à sa recherche dans les spectres acquis dans des conditions garantissant leur détection à une limite basse connue, puis à une technique de caractérisation structurale ciblée semble être, si possible, la voie que nous privilégierions. Cette stratégie est déjà mise en œuvre au laboratoire pour des échantillons en relation avec l'étude de la chimie azotée pour des analogues planétaires, avec une base de données d'une vingtaine de molécules. Les acides aminés biotiques sont au nombre de 21 et semblent devoir faire l'objet d'un intérêt prioritaire, pour écarter les contaminations biologiques directes. Il en va de même pour les autres molécules d'intérêt exobiologique comme les sucres, les bases azotées ou les nucléotides.

Conclusion

L'objet de trois campagnes de mesure menées durant ce travail de thèse a été la caractérisation des molécules de la matière organique contenue dans une sélection de chondrites de type 1 et 2. Cette caractérisation comprend : la spéciation du soufre dans l'*IOM* par spectroscopie Xanes et l'évaluation de la structure des chaînes carbonées et de la spéciation de l'oxygène dans l'*IOM* par spectroscopie infrarouge. Les chondrites analysées font partie des classes les plus primitives et riches en carbone : CI, CM et CR. Hors de ces classes, les chondrites Tagish Lake et Semarkona ont également été incluses dans les études comparatives. L'analyse de la fraction organique soluble par spectrométrie de masse à très haute résolution n'a été possible que pour la chondrite Renazzo.

Nous avons isolé une série de paramètres moléculaires dans la fraction insoluble permettant de délimiter des groupes de chondrites. Ces groupes coïncident en grande partie avec les classes chimiques, en particulier la discrimination entre CI et CM. En revanche, ils ne rendent pas compte des hiérarchies définies à l'intérieur de chaque type pétrologique. En particulier, la classification fine ordonnant les chondrites des CM de 2.0 à 2.6 ne correspond à aucune échelle de variabilité moléculaire. Nous en déduisons que la diversité moléculaire des *IOM* de chondrites de type 1 et 2 trouve moins son origine dans la variabilité des processus hydrothermaux que dans une hétérogénéité des précurseurs organiques.

L'abondance et la ramification des chaînes aliphatiques des *IOM* ont permis d'établir deux groupes. Les mesures IR ont apporté une analyse fine qui était alors inaccessible par d'autres techniques. Nous avons déterminé que la différence majeure entre les *IOM* était la ramification des chaînes aliphatiques, mesurée à travers le rapport des absorptions des groupes CH₂ et CH₃. Les chondrites CI et la chondrite Murchison montrent un enrichissement minimum de 20% en groupement CH₃ par rapport aux autres *IOM*. Ce groupe (Murchison + CI) se révèle particulièrement invariant pour ce qui concerne ce critère, quand l'ensemble des autres chondrites montrent d'importantes variations du rapport CH₂/CH₃. Nous associons l'abondance relative en groupement méthyle à la préservation d'un caractère moléculaire primitif.

La spéciation du soufre et de l'oxygène dans l'*IOM* ont été décrites d'après des mesures S-Xanes et IR dans le but de vérifier l'hypothèse d'une oxydation progressive

sous l'action de l'hydrothermalisme. La spéciation du soufre délimite les groupes C1 et C2 sans faire apparaître de variabilité en accord avec les classifications fines. La différence majeure entre C1 et C2 est la présence des acides sulfoniques détectés uniquement dans les C1. Les mesures IR révèlent que les atomes d'oxygène sont très majoritairement sous forme de cétones dans toutes les *IOM* de l'étude. La variabilité moléculaire de ce groupement ne permet pas de former des groupes de chondrites en relation avec un gradient d'intensité hydrothermale. Seule PCA91008 montre un déficit en fonctions oxygénées. Nous déduisons que l'hydrothermalisme n'est pas le processus qui contrôle l'état d'oxydation de la matière organique au niveau des éléments majeurs. L'accrétion de précurseurs hétérogènes et la préservation de leurs caractères primitifs sont plus à même de rendre compte de la variabilité observée.

Enfin, l'analyse de la fraction soluble par spectrométrie de masse Orbitrap n'a permis de décrire les molécules organiques que d'une seule météorite : Renazzo. Même si l'étude comparative est compromise, la diversité de la phase soluble a été mise en valeur ainsi que certaines caractéristiques chimiques. Ces molécules sont de façon générale beaucoup plus saturées que l'*IOM* et présentent une grande variété de combinaisons hétéroatomiques. Nous remarquons la cohérence de ces observations avec les études antérieures et requérons l'obtention de données comparatives pour évaluer les effets de l'activité hydrothermale sur la phase organique soluble.

Ce travail de thèse a également été l'occasion de conduire plusieurs développements méthodologiques. L'amélioration des protocoles de déminéralisation a abouti à la construction d'un déminéralisateur adapté aux petites quantités de météorites. Le travail sur les données de spectrométrie de masse à très haute résolution a permis le développement d'un logiciel de traitement des données adapté aux besoins des thématiques abordées au laboratoire. Ces outils sont autant de bases pour les développements futures.

Perspectives

A court terme

Le travail effectué durant cette thèse a été confronté à deux problèmes inattendus : la difficulté de mesurer des spectres infrarouge et la présence de sulfates de magnésium

dans les solutions analysées par spectrométrie de masse Orbitrap. Nous proposons ici des pistes pour améliorer la qualité des données par rapport à celles exposées dans ce manuscrit.

Les spectres IR des *IOM* présentent des signatures de phénomènes tels que l'absorption électronique ou la diffusion. L'identification du phénomène dominant permettrait de mettre en œuvre une méthode pour réduire ses effets sur les spectres. L'épaisseur de l'échantillon préparé est un paramètre difficile à contrôler et dont la mesure pourrait mettre en évidence la nature du phénomène dominant. En effet, la dépendance du phénomène d'absorption électronique à l'épaisseur de l'échantillon a déjà été utilisée comme critère d'identification dans le manuscrit de thèse de Anh Tuan Cao. Cette mesure d'épaisseur requiert le dessin d'une cellule d'écrasement adaptée à des serrages de l'ordre de quelques μm . Ce type de précision fait appel à des technologies nécessitant une collaboration avec un mécanicien spécialiste. Dans le cas d'une absorption électronique dominante, des mesures en cellule cryogénique pourraient apporter des éléments diagnostiques.

Les molécules de sulfates présentes dans les solutions au méthanol pur gênent considérablement l'interprétation des spectres de masse des molécules organiques. La purification de ces solutions semble être une étape incontournable. La méthode actuellement à l'étude est l'adjonction d'un composé précipitant les sulfates dans une phase séparable par centrifugation. Un procédé alternatif consiste à utiliser des résines échangeuses d'ions adaptées au dessalage. Ces méthodes requièrent un nombre conséquent de tests et n'ont pas reçu l'attention méritée durant ce travail de thèse, par manque de temps.

Enfin, l'exploitation des spectres de masse à haute résolution dans le cadre de l'étude des chondrites a mis en valeur le besoin d'outils de traitements mathématiques encore inexistant. L'étude statistique des variabilités moléculaires intra-échantillon doit être approfondie dans le but de générer des formules brutes de manière robuste et munies d'une incertitude. Ces développements font l'objet d'une collaboration naissante avec des mathématiciens spécialistes des structures de données et nuages de points.

A plus long terme

Le phosphore est un élément mineur dans la matière organique. Il semblerait néanmoins qu'il soit fortement remobilisé lors des épisodes hydrothermaux. De plus, des

fonctions phosphorées ont été détectées sous forme de trace dans la fraction soluble de Murchison. Cet élément présente une spéciation organique comparable à celle du soufre et constituerait un traceur supplémentaire des effets d'hétérogénéités du précurseur organique. Cet élément est également présent sous forme de phosphate organique dans bon nombre de molécules biotiques. Sa détection ou son absence sous cette forme dans les météorites apporterait une contrainte forte sur l'implication des molécules extraterrestres dans la chimie prébiotique. La mesure de sa spéciation par P-Xanes est possible mais est actuellement à la limite des détections possibles sur la plupart des lignes de lumière et demanderait des tests de faisabilité.

Enfin, la relation entre la matière organique et les phases minérales est encore relativement mal connue. L'étude *in situ* des réactions chimiques impliquant des hétéroatomes inorganiques et la matière carbonée apporterait un nouvel éclairage sur l'origine de la fonctionnalisation des molécules. En effet, la sulfurisation des molécules organiques des sédiments terrestres par contact avec des sulfures a été mise en évidence sur des critères isotopiques. Une étude combinée isotopique (par *SIMS Secondary Ion Mass Spectrometry*) et moléculaire (par *STXM, Scanning Transmission X-Ray Microscope* ou *SAM, Scanning Auger Microscopy*) du soufre et de l'oxygène pourrait révéler un éventuel lien génétique. Cette étude se heurte aux difficultés analytiques inhérentes aux deux méthodes : nécessité d'amincir l'échantillon à l'extrême pour le *STXM* et incertitudes liées aux fractionnements matriciels de la *SIMS*. Des tests préliminaires ont déjà été menés concernant la faisabilité des mesures à la *NanoSIMS* et ont révélé la nécessité de développements futurs incluant le choix de standards de composés modèles pour l'*IOM*. La spectroscopie électronique Auger pourrait fournir une description moléculaire avec une résolution latérale comparable à celle de la *NanoSIMS*. Elle serait donc à la fois un moyen d'analyse appréciable et une piste à explorer pour résoudre les problèmes causés par les fractionnements isotopiques d'origine matricielle.

REFERENCES

Bibliographie

- Adam, P., et al., 1998. Photochemical sulfurization of sedimentary organic matter: A widespread process occurring at early diagenesis in natural environments? *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 265-271.
- Alexander, C. M. O. D., et al., 1989. The microstructure of Semarkona and Bishunpur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 3045-3057.
- Alexander, C. M. O. D., et al., 2007. The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 4380-4403.
- Alexander, C. M. O. D., et al., 1998. The origin of chondritic macromolecular organic matter: A carbon and nitrogen isotope study. *Meteoritics & Planetary Science* **33**, 603-622.
- Alexander, C. M. O. d. and Wang, J., 2010. What was the source of the water in chondrites? *Meteoritics & Planetary Science* **45**, 5370.
- Allamandola, L. J., et al., 1985. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - Auto exhaust along the Milky Way. *Astrophys. J. Lett.* **290**, L25-L28.
- Amari, S., et al., 1994. Interstellar grains in meteorites. 1. Isolation of SiC, graphite, and diamond - size distributions of SiC and graphite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 459-470.
- Amelin, Y., et al., 2002. Lead isotopic ages of chondrules and Calcium-Aluminum-Rich inclusions. *Science* **297**, 1678-1683.
- Amelin, Y. and Rotenberg, E., 2004. Sm-Nd systematics of chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* **223**, 267-282.
- Anders, E. and Grevesse, N., 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197-214.
- Anders, E., et al., 1973. Organic compounds in meteorites. *Science* **182**, 781-789.
- Bagiyan, G. A., et al., 2003. Oxidation of thiol compounds by molecular oxygen in aqueous solutions. *Russian Chemical Bulletin* **52**, 1135-1141.
- Baker, L., et al., 2002. The oxygen isotopic composition of water from Tagish Lake: Its relationship to low-temperature phases and to other carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* **37**, 977-985.
- Baptista, L., et al., 2008a. Oxidation mechanism of dimethyl sulfoxide (DMSO) by OH radical in liquid phase. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 6867-6879.

- Baptista, L., et al., 2008b. Theoretical investigation of the gas phase oxidation mechanism of dimethyl sulfoxide by OH radical. *Journal of Molecular Structure-Theochem* **851**, 1-14.
- Bassan, P., et al., 2009. Resonant Mie scattering in infrared spectroscopy of biological materials - understanding the 'dispersion artefact'. *Analyst* **134**, 1586-1593.
- Beck, P., et al., 2010. Hydrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4881-4892.
- Benedix, G. K., et al., 2003. Carbonates in CM2 chondrites: Constraints on alteration conditions from oxygen isotopic compositions and petrographic observations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1577-1588.
- Bernstein, M. P., et al., 1999. UV irradiation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ices: Production of alcohols, quinones, and ethers. *Science* **283**, 1135-1138.
- Bianconi, A., et al., 1982. Multiple-scattering resonances and structural effects in the X-ray-absorption near-edge spectra of Fe-II and Fe-III hexacyanide complexes. *Physical Review B* **26**, 6502-6508.
- Binet, L., et al., 2004. Diradicaloids in the insoluble organic matter from the Tagish Lake meteorite: Comparison with the Orgueil and Murchison meteorites. *Meteoritics & Planetary Science* **39**, 1649-1654.
- Birck, J. L., 1999. ⁵³Mn-⁵³Cr evolution of the early Solar System. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 4111-4117.
- Bischoff, A., 1998. Aqueous alteration of carbonaceous chondrites: Evidence for preaccretionary alteration - A review. *Meteoritics & Planetary Science* **33**, 1113-1122.
- Bonal, L., et al., 2007. Organic matter and metamorphic history of CO chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1605-1623.
- Bonal, L., et al., 2006. Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1849-1863.
- Botta, O. and Bada, J. L., 2002. Extraterrestrial organic compounds in meteorites. *Surveys in Geophysics* **23**, 411-467.
- Bouguer, P., 1729. *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*. Claude Jombert, Paris.
- Brearley, A. J., 2006. The action of water, *Meteorites and the Early Solar System*. University of Arizona Press, Tucson.
- Brearley, A. J. and Jones, R. H., 1998. Chondritic meteorites, *Planetary Materials*. Mineralogical Soc America, Washington.
- Brown, P. D. and Millar, T. J., 1989. Models of the gas-grain interaction - Deuterium chemistry. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **237**, 661-671.
- Brownlee, D., et al., 2006. Comet 81P/Wild 2 under a microscope. *Science* **314**, 1711-1716.
- Brownlee, D. E., 1985. Cosmic dust - Collection and research. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **13**, 147-173.

- Bullock, E. S., et al., 2005. Mineralogy and texture of Fe-Ni sulfides in CI1 chondrites: Clues to the extent of aqueous alteration on the CI1 parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 2687-2700.
- Burgess, R., et al., 1991. Determination of sulfur-bearing components in C1 and C2 carbonaceous chondrites by stepped combustion. *Meteoritics* **26**, 55-64.
- Busemann, H., et al., 2006. Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites. *Science* **312**, 727-730.
- Butchart, I., et al., 1986. Three micron spectroscopy of the galactic centre source IRS 7. *Astronomy and Astrophysics* **154**, L5-L7.
- Muñoz Caro, G. M. M., et al., 2008. Characterization of the carbon component in cometary Stardust samples by means of infrared and Raman spectroscopy. *Astronomy and Astrophysics* **485**, 743-751.
- Muñoz Caro, G. M. M., et al., 2006. Nature and evolution of the dominant carbonaceous matter in interplanetary dust particles: Effects of irradiation and identification with a type of amorphous carbon. *Astronomy and Astrophysics* **459**, 147-159.
- Ceccarelli, C. and Dominik, C., 2005. Deuterated H₃⁺ in proto-planetary disks. *Astronomy and Astrophysics* **440**, 583-593.
- Chick, K. M. and Cassen, P., 1997. Thermal processing of interstellar dust grains in the primitive solar environment. *Astrophys. J.* **477**, 398-409.
- Ciesla, F. J., 2009. Two-dimensional transport of solids in viscous protoplanetary disks. *Icarus* **200**, 655-671.
- Ciesla, F. J., et al., 2003. A nebular origin for chondritic fine-grained phyllosilicates. *Science* **299**, 549-552.
- Clayton, R. N., 2005. Oxygen isotopes in meteorites, *Meteorites, Comets, and Planets*. Elsevier Science Bv, Amsterdam.
- Clayton, R. N. and Mayeda, T. K., 1999. Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2089-2104.
- Cody, G. D. and Alexander, C. M. O. D., 2005. NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1085-1097.
- Cody, G. D., et al., 2002. Solid-state (¹H and ¹³C) nuclear magnetic resonance spectroscopy of insoluble organic residue in the Murchison meteorite: A self-consistent quantitative analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1851-1865.
- Cooper, G. W. and Cronin, J. R., 1995. Linear and cyclic aliphatic carboxamides of the Murchison meteorite: Hydrolyzable derivatives of amino acids and other carboxylic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1003-1015.
- Cooper, G. W., et al., 1992. Alkyl phosphonic acids and sulfonic acids in the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 4109-4115.

- Cooper, G. W., et al., 1997. Sulfur and hydrogen isotope anomalies in meteorite sulfonic acids. *Science* **277**, 1072-1074.
- Cronin, J. R. and Chang, S., 1993. Organic matter in meteorites: Molecular and isotopic analyses of the Murchison meteorite. In: Greenberg, J. M., Mendoza-Gomez, C. X., and Pirronello, V. Eds.), *The chemistry of life's origin*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- Cronin, J. R. and Pizzarello, S., 1983. Amino acids in meteorites. *Advances in Space Research* **3**, 5-18.
- Cronin, J. R. and Pizzarello, S., 1990. Aliphatic hydrocarbons of the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2859-2868.
- Cronin, J. R., et al., 1993. Molecular and isotopic analyses of the hydroxy acids, dicarboxylic acids, and hydroxydicarboxylic acids of the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4745-4752.
- Cronin, J. R., et al., 1987. ¹³C NMR spectroscopy of the insoluble carbon of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 299-303.
- D'Hendecourt, L. and Ehrenfreund, P., 1997. Spectroscopic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) and astrophysical implications. *Advances in Space Research* **19**, 1023-1032.
- Darcy, H., 1856. *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Dalmont, Paris.
- Dartois, E., et al., 2004a. Diffuse interstellar medium organic polymers. *Astronomy and Astrophysics* **423**, L33-L36.
- Dartois, E., et al., 2005. Ultraviolet photoproduction of ISM dust. *Astronomy and Astrophysics* **432**, 895-908.
- Dartois, E., et al., 2004b. Organic matter in Seyfertuclei: Comparison with our galactic center lines of sight. *Astronomy and Astrophysics* **423**, 549-558.
- de Leuw, S., et al., 2009. Mn-53-Cr-53 systematics of carbonates in CM chondrites: Implications for the timing and duration of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 7433-7442.
- de Leuw, S., et al., 2010. Carbonates in CM chondrites: Complex formational histories and comparison to carbonates in CI chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* **45**, 513-530.
- Derenne, S., et al., 2005. Size discontinuity between interstellar and chondritic aromatic structures: A high-resolution transmission electron microscopy study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3911-3917.
- Dischler, B., et al., 1983. Bonding in hydrogenated hard carbon studied by optical spectroscopy. *Solid State Communications* **48**, 105-108.
- Dreibus, G., et al., 1995. Sulfur and selenium in chondritic meteorites. *Meteoritics* **30**, 439-445.
- Duprat, J., et al., 2010. Extreme deuterium excesses in ultracarbonaceous micrometeorites from central antarctic snow. *Science* **328**, 742-745.
- Durand, B., 1980. *Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Technip, Paris.

- Eglinton, T. I., et al., 1994. Formation and diagenesis of macromolecular organic sulfur in Peru margin sediments. *Organic Geochemistry* **22**, 781-799.
- Ehrenfreund, P., et al., 1991. Comparison of interstellar and meteoritic organic-matter at 3.4 μm . *Astronomy and Astrophysics* **252**, 712-717.
- Eiler, J. M. and Kitchen, N., 2004. Hydrogen isotope evidence for the origin and evolution of the carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1395-1411.
- Elsila, J. E., et al., 2005. Alkylation of polycyclic aromatic hydrocarbons in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1349-1357.
- Endress, M. and Bischoff, A., 1996. Carbonates in CI chondrites: Clues to parent body evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 489-507.
- Eugster, O. H., G. F.; Marti, K.; Caffee, M. W., 2006. Irradiation records, cosmic-ray exposure ages, and transfer times of meteorites, *Meteorites and the Early Solar System*. University of Arizona Press, Tucson.
- Fleet, M. E., 2005. Xanes spectroscopy of sulfur in Earth materials.
- Floss, C., et al., 2006. Identification of isotopically primitive interplanetary dust particles: A NanoSIMS isotopic imaging study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2371-2399.
- Flynn, G. J., et al., 2003. The origin of organic matter in the solar system: evidence from the interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4791-4806.
- Flynn, G. J., et al., 2001. FTIR and Carbon-Xanes examination of organic carbon in Tagish Lake: Evidence for a moderately volatile organic component. *32nd Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts* **1593**.
- Fredriksson, K. and Kerridge, J. F., 1988. Carbonates and sulfates in CI chondrites - Formation by aqueous activity on the parent body. *Meteoritics* **23**, 35-44.
- Galy, A., et al., 2004. $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ of the solar nebula inferred from Al-Mg systematic in bulk CAIs from CV3 chondrites. *35th Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts* **1790**.
- Galy, A., et al., 2000. The formation of chondrules at high gas pressures in the solar nebula. *Science* **290**, 1751-1753.
- Gardinier, A., et al., 2000. Solid state CP/MAS C-13 NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites: Quantitative study. *Earth and Planetary Science Letters* **184**, 9-21.
- Geballe, T., et al., 1994. Detection of the overtone of the 3.3 micron emission feature in IRAS 21282+5050. *Astrophys. J.* **434**, L15-L18.
- Geiss, J. and Reeves, H., 1972. Cosmic and Solar System abundances of deuterium and helium-3. *Astronomy and Astrophysics* **18**, 126-132.
- Gerakines, P. A., et al., 1996. Ultraviolet processing of interstellar ice analogs I. Pure ices. *Astronomy and Astrophysics* **312**, 289-305.

- Gilmour, I. and Pillinger, C. T., 1994. Isotopic compositions of individual polycyclic aromatic-hydrocarbons from the Murchison meteorite. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **269**, 235-240.
- Glavin, D. P. and Dworkin, J. P., 2009. Enrichment of the amino acid L-isovaline by aqueous alteration on CI and CM meteorite parent bodies. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**, 5487-5492.
- Gounelle, M. and Russell, S. S., 2005. On early solar system chronology: Implications of an heterogeneous spatial distribution of ^{26}Al and ^{53}Mn . *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3129-3144.
- Gounelle, M. and Zolensky, M. E., 2001. A terrestrial origin for sulfate veins in CII chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* **36**, 1321-1329.
- Gourier, D., et al., 2008. Extreme deuterium enrichment of organic radicals in the Orgueil meteorite: Revisiting the interstellar interpretation? *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1914-1923.
- Greenberg, M. J., 1984. The structure and evolution of interstellar grains. *Scientific American* **250**, 96-107.
- Grevesse, N. and Anders, E., 1989. Solar-system abundances of the elements: A new table. *AIP Conference Proceedings* **183**, 1-8.
- Guimon, R. K., et al., 1995. Chemical and physical studies of type-3 chondrites. 12. The metamorphic history of CV chondrites and their components. *Meteoritics* **30**, 704-714.
- Guo, W. and Eiler, J. M., 2007. Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5565-5575.
- Hapke, B., 1993. *Theory of reflectance and emittance spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Hayatsu, R. and Anders, E., 1981. Organic compounds in meteorites and their origins. *Topics in Current Chemistry* **99**, 1-37.
- Hayatsu, R., et al., 1977. Origin of organic matter in the early Solar System. VII The organic polymer in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 1325-1339.
- Hayatsu, R., et al., 1980. Phenolic ethers in the organic polymer of the Murchison meteorite. *Science* **207**, 1202-1204.
- Heinen, W. and Lauwers, A. M., 1996. Organic sulfur compounds resulting from the interaction of iron sulfide, hydrogen sulfide and carbon dioxide in an anaerobic aqueous environment. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **26**, 131-150.
- Hoppe, P., et al., 1994. Carbon, nitrogen, magnesium, silicon, and titanium isotopic compositions of single interstellar silicon carbide grains from the Murchison carbonaceous chondrite. *Astrophys. J.* **430**, 870-890.
- Howard, K. T., et al., 2009. Modal mineralogy of CM2 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). Part 1: Total phyllosilicate abundance and the degree of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4576-4589.

- Howard, K. T., et al., 2010. Modal mineralogy of CV3 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 5084-5097.
- Hughes, A. L. H. and Philip, J. A., 2010. Particle transport in evolving protoplanetary disks: Implications for results from Stardust. *Astrophys. J.* **719**, 1633-1653.
- Hulst, H. C. v. d., 1957. *Light scattering by small particles*. John Wiley and sons, New York.
- Huss, G. R. and Lewis, R. S., 1994. Noble-gases in presolar diamonds. 1. 3 distinct components and their implications for diamond origins. *Meteoritics* **29**, 791-810.
- Ivanova, M. A., et al., 2002. The first known natural occurrence of calcium monoaluminate, in a calcium-aluminum-rich inclusion from the CH chondrite Northwest Africa 470. *Meteoritics & Planetary Science* **37**, 1337-1344.
- Jefferson, A., et al., 1998. OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal Antarctic boundary layer. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **103**, 1647-1656.
- Joblin, C., et al., 2008. Carriers of the mid-IR emission bands in PNe reanalysed. *Astronomy and Astrophysics* **490**, 189-196.
- Joly, Y., 2001. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Physical Review B* **63**, 125120.
- Jones, A. P., 2000. Depletion patterns and dust evolution in the interstellar medium. *Journal of Geophysical Research* **105**, 10257-10268.
- Kao, S. J., et al., 2004. Carbon-sulfur-iron relationships in sedimentary rocks from southwestern Taiwan: Influence of geochemical environment on greigite and pyrrhotite formation. *Chemical Geology* **203**, 153-168.
- Kelemen, S. R., et al., 2007. Direct characterization of kerogen by X-ray and solid-state C-13 nuclear magnetic resonance methods. *Energy & Fuels* **21**, 1548-1561.
- Keller, L. P., et al., 2004. The nature of molecular cloud material in interplanetary dust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2577-2589.
- Kerridge, J., 1999. Formation and processing of organics in the early solar system. *Space Science Reviews* **90**, 275-288.
- Kerridge, J. F., 1985. Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Carbonaceous Chondrites - Abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1707-1714.
- Kerridge, J. F., 1993. What can meteorites tell us about nebular conditions and processes during planetesimal accretion? *Icarus* **106**, 135-150.
- Kerridge, J. F., 1995. Nitrogen and its isotopes in the early Solar System. In: Farley, K. (Ed.), *Volatiles in the Earth and Solar System*. AIP Conference Proceedings, Pasadena, CA.
- Kitajima, F., et al., 2002. Evaluating the thermal metamorphism of CM chondrites by using the pyrolytic behavior of carbonaceous macromolecular matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 163-172.

- Kohler, A., et al., 2008. Estimating and correcting Mie scattering in synchrotron-based microscopic Fourier transform infrared spectra by extended multiplicative signal correction. *Applied Spectroscopy* **62**, 259-266.
- Komiya, M. and Shimoyama, A., 1996. Organic compounds from insoluble organic matter isolated from the Murchison carbonaceous chondrite by heating experiments. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **69**, 53-58.
- Kress, M. and Tielens, A., 2001. The role of Fischer-Tropsch catalysis in the solar nebula chemistry. *Meteoritics & Planetary Science* **36**, 75-91.
- Krot, A., et al., 2002. The CR chondrite clan: Implications for early Solar System processes. *Meteoritics & Planetary Science* **33**, 1065-1085.
- Kunenkov, E. V., et al., 2009. Total mass difference statistics algorithm: A new approach to identification of high-mass building blocks in electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron mass spectrometry data of natural organic matter. *Analytical Chemistry* **81**, 10106-10115.
- Kvenvolden, K., et al., 1970. Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Nature* **228**, 923-926.
- Lawless, J. G., et al., 1972. Physical Sciences: Evidence for amino-acids of extraterrestrial origin in the Orgueil meteorite. *Nature* **236**, 66-67.
- Lee, J., et al., 2007. Optical artefacts in transflection mode FTIR microspectroscopic images of single cells on a biological support: The effect of back-scattering into collection optics. *Analyst* **132**, 750-755.
- Lee, K., et al., 1995. Reflectance of conducting polypyrrole: Observation of the metal-insulator transition driven by disorder. *Physical Review B* **52**, 4779.
- Licandro, J., et al., 2011. (65) Cybele: Detection of small silicate grains, water-ice, and organics. *Astronomy and Astrophysics* **525**, A34-A40.
- Liotta, R., et al., 1983. Oxidative weathering of Illinois No.6 coal. *Fuel* **62**, 781-791.
- Lodders, K., 2003. Solar System abundances and condensation temperatures of the elements. *Astrophys. J.* **591**, 1220-1247.
- Lynden-Bell, D., 1974. The evolution of viscous discs and the origin of the nebular variables. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **168**, 603-637.
- Maccougall, J. D., et al., 1984. Early Solar System aqueous activity: Sr isotope evidence from the Orgueil CI meteorite. *Nature* **307**, 249-251.
- MacPherson, G. J. W., D. A.; Armstrong, John T., 1988. Primitive material surviving in chondrites - Refractory inclusions, *Meteorites and the early solar system*. University of Arizona Press, Tucson, AZ.
- Makarov, A., 2000. Electrostatic axially harmonic orbital trapping: A high-performance technique of mass analysis. *Analytical Chemistry* **72**, 1156-1162.
- Makarov, A., et al., 2006. Performance evaluation of a hybrid linear ion trap/orbitrap mass spectrometer. *Analytical Chemistry* **78**, 2113-2120.

- Matrajt, G., et al., 2004. FTIR and Raman analyses of the Tagish Lake meteorite: Relationship with the aliphatic hydrocarbons observed in the Diffuse Interstellar Medium. *Astronomy and Astrophysics* **416**, 983-990.
- Matrajt, G., et al., 2005. FTIR analysis of the organics in IDPs: Comparison with the IR spectra of the Diffuse Interstellar Medium. *Astronomy and Astrophysics* **433**, 979-995.
- McSween, H. Y., Jr.; Sears, Derek W. G.; Dodd, Robert T., 1988. Thermal metamorphism, *Meteorites and the early solar system*. University of Arizona Press, Tucson.
- Messenger, S., 2000. Identification of molecular-cloud material in interplanetary dust particles. *Nature* **404**, 968-971.
- Metzler, K., et al., 1992. Accretionary dust mantles in CM chondrites: Evidence for solar nebula processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2873-2897.
- Mie, G., 1908. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik* **330**, 377-445.
- Mohlenhoff, B., et al., 2005. Mie-type scattering and non-Beer-Lambert absorption behavior of human cells in infrared microspectroscopy. *Biophysical Journal* **88**, 3635-3640.
- Mohr, P. J., et al., 2008. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006. *Reviews of Modern Physics* **80**, 633-730.
- Morfill, G. E. and Volk, H. J., 1984. Transport of dust and vapor and chemical fractionation in the early protosolar cloud. *Astrophys. J.* **287**, 371-395.
- Morlok, A., et al., 2006. Brecciation and chemical heterogeneities of CI chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 5371-5394.
- Mostefaoui, S., et al., 2002. The relative formation ages of ferromagnesian chondrules inferred from their initial aluminum-26/aluminum-27 ratios. *Meteoritics & Planetary Science* **37**, 421-438.
- Nakamura, T., et al., 2003. Mineralogy and noble-gas signatures of the carbonate-rich lithology of the Tagish Lake carbonaceous chondrite: Evidence for an accretionary breccia. *Earth and Planetary Science Letters* **207**, 83-101.
- Newville, M., 2004. *Fundamentals of XAFS*. University of Chicago, Chicago.
- Nittler, L. R., et al., 1995. Silicon nitride from supernovae. *Astrophys. J. Lett.* **453**, L25-L28.
- Noguchi, T., et al., 2002. Variety of mineralogy among antarctic micrometeorites: Comparison with hydrated carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* **37**, A111-A111.
- Painter, P. C., et al., 1981. Concerning the application of FT-IR to the study of coal - A critical-assessment of band assignments and the application of spectral-analysis programs. *Applied Spectroscopy* **35**, 475-485.
- Palme, H. and Jones, A., 2005. Solar system abundances of the elements, *Meteorites, Comets, and Planets*. Elsevier Science Bv, Amsterdam.
- Papoular, R., 2001. The use of kerogen data in understanding the properties and evolution of interstellar carbonaceous dust. *Astronomy and Astrophysics* **378**, 597-607.

- Papoular, R., et al., 1989. A coal model for the carriers of the unidentified IR bands. *Astronomy and Astrophysics* **217**, 204-208.
- Patterson, C., 1956. Age of meteorites and the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **10**, 230-237.
- Patterson, C. C., 1955. The Pb207/Pb206 ages of some stone meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 151-153.
- Peltzer, E. T., et al., 1984. The chemical conditions on the parent body of the murchison meteorite: Some conclusions based on amino, hydroxy and dicarboxylic acids. *Advances in Space Research* **4**, 69-74.
- Pendleton, Y. J., et al., 1994. Near-infrared absorption-spectroscopy of interstellar hydrocarbon grains. *Astrophys. J.* **437**, 683-696.
- Pizzarello, S. and Cronin, J. R., 2000. Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 329-338.
- Pizzarello, S., et al., 2001. The organic content of the Tagish Lake meteorite. *Science* **293**, 2236-2239.
- Pizzarello, S. C., G. W.; Flynn, G. J., 2006. The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles, *Meteorites and the Early Solar System*. University of Arizona Press, Tucson.
- Pollack, J. B., et al., 1994. Composition and radiative properties of grains in molecular clouds and accretion disks. *Astrophys. J.* **421**, 615-639.
- Prietzl, J., et al., 2003. Speciation of sulphur in soils and soil particles by X-ray spectromicroscopy. *European Journal of Soil Science* **54**, 423-433.
- Quirico, E., et al., 2009. Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals. *Earth and Planetary Science Letters* **287**, 185-193.
- Quirico, E., et al., 2003. Metamorphic grade of organic matter in six unequilibrated ordinary chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* **38**, 795-811.
- Remusat, L., et al., 2005a. New insight on aliphatic linkages in the macromolecular organic fraction of Orgueil and Murchison meteorites through ruthenium tetroxide oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 4377-4386.
- Remusat, L., et al., 2005b. New pyrolytic and spectroscopic data on Orgueil and Murchison insoluble organic matter: A different origin than soluble? *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3919-3932.
- Remusat, L., et al., 2010. Accretion and preservation of D-rich organic particles in carbonaceous chondrites: Evidence for important transport in the early Solar System nebula. *Astrophys. J.* **713**, 1048-1058.
- Remusat, L., et al., 2008. Molecular study of insoluble organic matter in Kainsaz CO3 carbonaceous chondrite: Comparison with CI and CM IOM. *Meteoritics & Planetary Science* **43**, 1099-1111.
- Remusat, L., et al., 2006. Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites: A solar system origin? *Earth and Planetary Science Letters* **243**, 15-25.

- Remusat, L., et al., 2007. The insoluble organic matter in carbonaceous chondrites: Chemical structure, isotopic composition and origin. *Comptes Rendus Geoscience* **339**, 895-906.
- Remusat, L., et al., 2009. Proto-planetary disk chemistry recorded by D-rich organic radicals in carbonaceous chondrites. *Astrophys. J.* **698**, 2087-2092.
- Ristein, J., et al., 1998. A comparative analysis of a-C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion. *Journal of Applied Physics* **84**, 3836-3847.
- Rivkin, A. S. and Emery, J. P., 2010. Detection of ice and organics on an asteroidal surface. *Nature* **464**, 1322-1323.
- Robert, F., 2002. Water and organic matter D/H ratios in the Solar System: A record of an early irradiation of the nebula? *Planetary and Space Science* **50**, 1227-1234.
- Robert, F. and Epstein, S., 1982. The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 81-95.
- Robert, F., et al., 2000. The Solar System D/H ratio: Observations and theories. *Space Science Reviews* **92**, 201-224.
- Rodgers, S. D. and Millar, T. J., 1996. The chemistry of deuterium in hot molecular cores. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **280**, 1046-1054.
- Romeo, M. and Diem, M., 2005. Correction of dispersive line shape artifact observed in diffuse reflection infrared spectroscopy and absorption/reflection (transflection) infrared micro-spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* **38**, 129-132.
- Romeo, M., et al., 2006. Infrared micro-spectroscopy of human cells: Causes for the spectral variance of oral mucosa (buccal) cells. *Vibrational Spectroscopy* **42**, 9-14.
- Rubin, A. E., 1995. Petrologic evidence for collisional heating of chondritic asteroids. *Icarus* **113**, 156-167.
- Rubin, A. E., et al., 2007. Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2361-2382.
- Russell, S. S., et al., 1996. Evidence for widespread Al-26 in the solar nebula and constraints for nebula time scales. *Science* **273**, 757-762.
- Sakata, A., et al., 1987. Infrared-spectrum of quenched carbonaceous composite (QCC). 2. A new identification of the 7.7 and 8.6 micron unidentified infrared emission bands. *Astrophys. J.* **320**, L63-L67.
- Salama, F., et al., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the diffuse interstellar bands: A survey. *Astrophys. J.* **526**, 265-273.
- Sandford, S. A., et al., 2006. Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. *Science* **314**, 1720-1724.
- Sandford, S. A., et al., 1998. Organic chemistry: From the interstellar medium to the Solar System. In: Woodward, C. E., Shull, J. M., and Harley A. Thronson, J. Eds.) *Origins*. ASP Conference Series.

- Sandford, S. A., et al., 1991. The interstellar C-H stretching band near 3.4 microns - Constraints on the composition of organic material in the Diffuse Interstellar Medium. *Astrophys. J.* **371**, 607-620.
- Sandford, S. A., et al., 1995. The galactic distribution of aliphatic-hydrocarbons in the Diffuse Interstellar Medium. *Astrophys. J.* **440**, 697-705.
- Sarret, G., et al., 1999. Chemical forms of sulfur in geological and archeological asphaltenes from Middle East, France, and Spain determined by sulfur K- and L-edge X-ray absorption near-edge structure spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3767-3779.
- Schimmelmann, A., et al., 1999. D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil, and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS, and III. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3751-3766.
- Schimmelmann, A., et al., 2006. Hydrogen isotopic (D/H) composition of organic matter during diagenesis and thermal maturation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **34**, 501-533.
- Schmitt-Kopplin, P., et al., 2010. High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **107**, 2763-2768.
- Schulte, M. and Shock, E., 2004. Coupled organic synthesis and mineral alteration on meteorite parent bodies. *Meteoritics & Planetary Science* **39**, 1577-1590.
- Scott, E., R. D. and Krot, A., N., 2005. Thermal processing of silicate dust in the Solar Nebula: Clues from primitive chondrite matrices. *Astrophys. J.* **623**, 571-578.
- Scott, E. and Rajan, R., 1981. Metallic minerals, thermal histories and parent bodies of some xenolithic, ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 53-61.
- Scott, E. R. D., 2007. Chondrites and the protoplanetary disk. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **35**, 577-620.
- Sears, D. W. G. D., Robert T., 1988. Overview and classification of meteorites, *Meteorites and the early Solar System*. University of Arizona Press, Tucson.
- Sephton, M. and Gilmour, I., 2001. Pyrolysis-gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry of macromolecular materials in meteorites. *Planetary and Space Science* **49**, 465-471.
- Sephton, M. A. and Gilmour, I., 2000. Aromatic moieties in meteorites: Relics of interstellar grain processes? *Astrophys. J.* **540**, 588-591.
- Sephton, M. A., et al., 1998. $\delta^{13}\text{C}$ of free and macromolecular aromatic structures in the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1821-1828.
- Sephton, M. A., et al., 2000. Aromatic moieties in meteoritic macromolecular materials: Analyses by hydrous pyrolysis and $\delta^{13}\text{C}$ of individual compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 321-328.
- Sephton, M. A., et al., 2003. Investigating the variations in carbon and nitrogen isotopes in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2093-2108.

- Shimoyama, A., et al., 1989. Search for nucleic acid bases in Antarctic carbonaceous chondrites. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **19**, 469-470.
- Shon, Z. H. and Kim, K. H., 2006. Photochemical oxidation of reduced sulfur compounds in an urban location based on short time monitoring data. *Chemosphere* **63**, 1859-1869.
- Shu, F., et al., 2001. The origin of chondrules and refractory inclusions in chondritic meteorites. *Astrophys. J.* **548**, 1029-1050.
- Shu, F. H., et al., 1996. Toward an astrophysical theory of chondrites. *Science* **271**, 1545-1552.
- Simonelli, D. P., et al., 1997. Radiative heating of interstellar grains falling toward the solar nebula: 1-D diffusion calculations. *Icarus* **125**, 261-280.
- Sinninghe Damste, J. S. and De Leeuw, J. W., 1990. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. *Organic Geochemistry* **16**, 1077-1101.
- Soifer, B. T., et al., 1976. 2.4 micron spectrophotometric observations of galactic-center. *Astrophys. J.* **207**, L83-L85.
- Stolper, E. and Paque, J. M., 1986. Crystallization sequences of Ca-Al-rich inclusions from Allende: The effects of cooling rate and maximum temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1785-1806.
- Susini, J., et al., 2002. The scanning X-ray microprobe at the ESRF "x-ray microscopy" beamline. *Surface Review and Letters* **9**, 203-211.
- Thiemens, M. H., 2006. History and applications of mass-independent isotope effects. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **34**, 217-262.
- Tielens, A. G. G. M., 1997. Circumstellar PAHs and carbon stardust. *Astrophysics and Space Science* **251**, 1-13.
- Tissandier, L., et al., 2002. Gas-melt interactions and their bearing on chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science* **37**, 1377-1389.
- Tomeoka, K. and Buseck, P. R., 1985. Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites: Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2149-2163.
- Tomeoka, K. and Buseck, P. R., 1988. Matrix mineralogy of the Orgueil CI carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1627-1640.
- Urey, H. C. and Craig, H., 1953. The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **4**, 36-82.
- Vairavamurthy, M. A., et al., 1997. Characterization of sulfur-containing functional groups in sedimentary humic substances by X-ray absorption near-edge structure spectroscopy. *Energy & Fuels* **11**, 546-553.
- Van Kaam-Peters, H. M. E., et al., 1998. Controls on the molecular and carbon isotopic composition of organic matter deposited in a Kimmeridgian euxinic shelf sea: Evidence for preservation of carbohydrates through sulfurisation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3259-3283.

- Van Schmus, W. R. and Wood, J. A., 1967. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 747-765.
- VanKrevelen, D. W., 1993. *Coals*. Elsevier Science, Amsterdam.
- Villeneuve, J., et al., 2009. Homogeneous distribution of ^{26}Al in the Solar System from the Mg isotopic composition of chondrules. *Science* **325**, 985-988.
- Wadhwa, S. S., 2006. Photometric analysis of southern contact binary stars III: NSV 3497 and NSV 13890. *Astrophysics and Space Science* **301**, 195-197.
- Walstra, P., 1964. Approximation formulae for the light scattering coefficient of dielectric spheres. *British Journal of Applied Physics* **15**, 1545-1552.
- Wang, Y., et al., 2005. Molecular and compound-specific hydrogen isotope analyses of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3711-3721.
- Wasserburg, G. J., 1987. Isotopic abundances: Inferences on Solar System and planetary evolution. *Earth and Planetary Science Letters* **86**, 129-173.
- Wasson, J. T. and Kallemeyn, G. W., 1988. Compositions of chondrites. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A-Math. Phys. Eng. Sci.* **325**, 535-544.
- Wdowiak, T. J., et al., 1988. Insoluble organic material of the Orgueil carbonaceous chondrite and the unidentified infrared bands. *Astrophys. J.* **328**, L75-L79.
- Weisberg, M. K., et al., 1993. The CR (Renazzo-Type) carbonaceous chondrite group and its implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1567-1586.
- Werne, J. P., et al., 2008. Investigating pathways of diagenetic organic matter sulfurization using compound-specific sulfur isotope analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 3489-3502.
- Wiltfong, R., et al., 2005. Sulfur speciation in different kerogens by XANES spectroscopy. *Energy & Fuels* **19**, 1971-1976.
- Xia, K., et al., 1998. Xanes studies of oxidation states of sulfur in aquatic and soil humic substances. *Soil Science Society of America Journal* **62**, 1240-1246.
- Yabuta, H., et al., 2010. A molecular and isotopic study of the macromolecular organic matter of the ungrouped C2 WIS 91600 and its relationship to Tagish Lake and PCA 91008. *Meteoritics & Planetary Science* **45**, 1446-1460.
- Yoneda, S. and Grossman, L., 1995. Condensation of $\text{CaOMgOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ liquids from cosmic gases. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3413-3444.
- Young, E. D., et al., 2005. Supra-canonical $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ and the residence time of CAIs in the solar protoplanetary disk. *Science* **308**, 223-227.
- Yurimoto, H. and Kuramoto, K., 2004. Molecular cloud origin for the oxygen isotope heterogeneity in the Solar System. *Science* **305**, 1763-1766.
- Zanda, B., 2004. Chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* **224**, 1-17.

- Zinner, E., 1988. Interstellar cloud material in meteorites, *Meteorites and the early solar system*. University of Arizona Press, Tucson.
- Zinner, E., et al., 2003. Presolar spinel grains from the Murray and Murchison carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 5083-5095.
- Zolensky, M. E., et al., 1989. Aqueous alteration on the hydrous asteroids: Results of EQ3/6 computer simulations. *Icarus* **78**, 411-425.
- Zolensky, M. E., et al., 2002. Mineralogy of Tagish Lake: An ungrouped type 2 carbonaceous chondrite. *Meteoritics & Planetary Science* **37**, 737-761.

Index des figures

- Figure 1.1.1-1 : Composition isotopique en oxygène des chondrites carbonées (à droite) en unité δ_{SMOW} d'après (Scott, 2007). La ligne « terrestrial fractionation » repère les compositions isotopiques possibles par fractionnement de masse à partir d'un réservoir de composition terrestre. Tout alignement selon un segment non parallèle à cette droite dénote un mécanisme de fractionnement qui ne dépend pas uniquement de la masse de l'isotope impliqué. 10
- Figure 1.1.1-2 : Schéma illustrant les origines supposées des différents composants dont l'abondance relative définit la classe chimique d'une chondrite carbonée, (Scott, 2007). 11
- Figure 1.1.2-1 : Image de microscopie électronique en transmission montrant la texture des magnétites framboïdales de la matrice de la chondrite CI Ivuna (d'après Brearley (2006)) 13
- Figure 1.1.2-2 : Image de microscopie électronique en transmission illustrant la présence de tochilinite dans la matrice de la chondrite CM2 Murray, d'après (Tomeoka and Buseck, 1985). 15
- Figure 1.1.2-1 : Catégories de matières organiques selon Sephton et al. (2003) avec a) la description entière en matière libre ou soluble, labile et réfractaire et b) la description de la matière insoluble avec le distinguo entre labile et réfractaire. 16
- Figure 1.2.1-1 : Archétype de formule structurale d'IOM d'après (Remusat et al., 2007), illustrant les domaines aromatique condensés, fortement substitués par des chaînes carbonées ramifiées. Les atomes de soufre et d'azote semblent concentrés dans des cycles tandis que l'oxygène est inséré dans les ponts entre domaines aromatiques. 19
- Figure 1.3.2-1 : Spectre ^{13}C RMN des quatre IOM analysés dans Cody and Alexander (2005). Les mesures sont faites en mode CP-MAS (12 kHz). Les variations majeures d'un spectre à l'autre correspondent aux attributions « Aromatic », « CH_3 » et « $CH+CH_2$ ». 24
- Figure 1.3.2-2 : Mécanisme chimique hypothétique expliquant à la fois l'augmentation du degré d'oxydation moyen du carbone et la perte de chaînes aliphatiques d'après (Cody and Alexander, 2005). 25
- Figure 2.1.2-1 : Ici, Q est le flux à l'état stationnaire, C_i la concentration dans le fluide entrant, V le volume résiduel dans la chambre de réaction et C la concentration dans le volume résiduel, égale à celle dans le fluide sortant par hypothèse de mélange total et instantané. 31
- Figure 2.1.2-2 : Profil en entonnoir de la paroi du corps du réacteur..... 32

Figure 2.1.2-3 : Hauteur du fluide en fonction du volume dans le corps du réacteur.....	32
Figure 2.1.3-1 : Schéma fonctionnel du déminéralisateur. Le changement de réactif se fait par remplacement du réservoir « réactifs ». Cette opération oblige à remettre à l'air ce dernier. La chambre reste cependant en amont de la chaîne de contrôle de l'atmosphère si l'opérateur prend soin de stopper le pompage le temps que le bullage reprenne dans le réactif nouveau. .	33
Figure 2.1.3-2 : Rendu du déminéralisateur et détail du choix des matériaux.	34
Figure 2.2.1-1 : Energie de seuil K de différents éléments dont celui du soufre.....	35
Figure 2.2.1-2 : Illustration du sondage des états électroniques de la bande de valence par spectroscopie XANES. Les orbitales de la couche de valence sont occupées partiellement ; l'orbitale la plus haute occupée (H. occupée) est la dernière sous le niveau de Fermi, avant l'orbitale la plus basse inoccupée (B. vacante). La densité d'état des orbitales vacantes correspond à la raie blanche (R. blanche). Le pré-seuil est inexistant pour le soufre.....	36
Figure 2.2.2-1 : Schéma de fonctionnement général de la ligne de lumière <i>ID21</i> . L'onduleur génère un faisceau par freinage des électrons de l'anneau de stockage de l' <i>ESRF</i> . La forte brillance des ondulateurs est due à un phénomène de pompage énergétique qui génère des harmoniques, filtrées par un système de doubles miroirs et de collimateur. Le faisceau dit « rose » est ensuite guidé vers le monochromateur. La conception en sortie fixe des deux cristaux de silicium, combinée à un diaphragme en or, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau monochromatique de 50 microns de diamètre. Le détecteur à fluorescence est placé avec un angle de 60° par rapport à l'axe optique du faisceau incident. Le segment de mesure est pompé jusqu'à 10 ⁻⁸ mbar.	37
Figure 2.2.2-2 : Rendu du porte-échantillon adapté sur la platine de mesure du microscope X.	38
Figure 2.3.1-1 : Modèle de l'oscillateur harmonique quantique.	40
Figure 2.3.2-1 : Schéma de fonctionnement du microscope Bruker Hypertion 3000.	42
Figure 2.3.2-2 : Génération du faisceau modulé par l'interféromètre de Michelson.....	43
Figure 2.3.3-1 : Dispositif utilisé pour la mise en forme des échantillons. Les deux mâchoires d'inoc sont actionnées manuellement pour appliquer une force entre les fenêtres en diamant (en bleu).	44
Figure 2.3.3-2 : Schéma de la cellule environnementale conçue par Olivier Brissaud. Le faisceau traverse l'enceinte par deux fenêtres transparentes aux rayons infrarouge.	45
Figure 2.4.1-1 : Les solutions contenant l'échantillon arrivent par action d'un pousse-seringue dans la chambre d'ionisation. Les ions sont générés à pression atmosphérique par échange de protons avec le solvant (Méthanol). Leur charge les rend susceptibles aux champs électrostatiques et ils sont guidés dans la chambre à vide jusqu'à l'Orbitrap.	46
Figure 2.4.1-2 : Rendu de la géométrie de l'électrode-détecteur. Le mouvement oscillant des molécules chargées modifie la répartition des charges selon l'axe de symétrie (ζ). Ces variations sont collectées par une mesure précise de la tension aux bornes de la partie externe de la trappe.....	47
Figure 2.4.1-3 : Masse exacte <i>m</i> , masse unitaire <i>M</i> et défaut de masse de quelques éléments.	48
Figure 3.1.1-1 : Chondrites carbonées sélectionnées et classées selon leur type pétrologique déterminé, en outre, par le degré d'altération des minéraux de la matrice.	49
Figure 3.1.2-1 : Spectre Xanes normalisé, résultat de la moyenne de 10 spectres. La zone grise correspond à la dispersion relative (1σ) calculée à partir de chacun des spectres individuels. 51	
Figure 3.1.3-1 : Spectres de composés standards (en noir) et ajustements (en rouge) de la raie blanche. On note que la description d'un composé pur par sa seule raie blanche associée à un saut ne rend compte que des pics principaux du spectre.....	54

Figure 3.1.3-2 : Courbe de calibration des intensités de raies blanches des composés standards mesurés pour cette étude.	55
Figure 3.1.3-3 : Le spectre acquis à partir de l' <i>IOM</i> de la météorite Alais. La fonction arctangente a un point d'inflexion à 2476.7 eV. Seules les intensités des fonctions gaussiennes sont libres.	57
Figure 3.1.3-4 : Spectres S_K -Xanes des <i>IOM</i> des chondrites carbonées sectionnées, présentés de front ainsi que la fonction d'ajustement en noir.	58
Figure 3.2.2-1 : Histogrammes des abondances relatives des atomes des soufres appartenant à des composés classés selon cinq catégories.	63
Figure 3.2.2-2 : Répartition des abondances relatives par rapport à la moyenne du jeu de données. ...	65
Figure 4.1.1-1 : Les chondrites utilisées dans cette étude sont classées selon le degré d'altération aqueuse perçue par la composante minérale de la matrice.	71
Figure 4.1.2-1 : Spectres infrarouge acquis selon les conditions indiquées dans la charte d'acquisition. L'origine en absorption est différente pour chaque spectre et choisie arbitrairement pour faciliter leur représentation sur un seul graphe.	73
Figure 4.1.2-2 : Spectres acquis selon la charte rappelée précédemment avec deux valeurs de température et pression différentes. Le spectre en position supérieure correspond à l'échantillon en condition ambiante, le spectre immédiatement en dessous correspond à l'échantillon aux conditions typiques (50°C, 10 ⁻⁷ mbar). La légende « différence ×2 » désigne la soustraction du spectre pris en condition typique à celui pris en condition ambiante et multiplié par 2 par convenance.	75
Figure 4.1.2-3 : Spectres d'absorption d' <i>IOM</i> numérisés d'après la figure disponible dans Gardinier et al. (2001).	76
Figure 4.1.3-1 : Détail des éléments de corrections de ligne de base pour le spectre de l' <i>IOM</i> d'Orgueil, faisant apparaître la pente approximée par la formule de Van de Hulst et le polynôme complémentaire. La valeur du paramètre <i>A1</i> qui gouverne la pente principale est de 0.000177.	79
Figure 4.1.3-2 : Spectres Infrarouge en transmission représentés avec la ligne de base calculée pour chacun.	80
Figure 4.1.3-3 : Spectres Infrarouge en transmission représentés avec la ligne de base calculée pour chacun (suite).	81
Figure 4.1.3-4 : Ensemble du jeu de données après correction de la ligne de base et normalisation.	82
Figure 4.1.3-5 : Exemple d'ajustement utilisé dans l'étude de la région associée aux étirements CH dans les <i>IOM</i>	86
Figure 4.1.3-6 : Illustration d'un ajustement dans la région 2000 cm ⁻¹ à 800 cm ⁻¹	86
Figure 4.2.1-1 : Absorption intégrée relative des bandes associée aux groupements CH ₃ et CH ₂ . Les barres d'erreur représentent la majoration de l'incertitude par la totalité de l'absorption intégrée résiduelle.	89
Figure 4.2.1-2 : Représentation de l'absorption intégrée relative de la bande associée aux étirements CH ₃ en fonction de l'absorption intégrée totale ajustée.	90
Figure 4.2.2-1 : Figure représentant la fraction de surface attribuée aux étirements du groupe carbonyl en fonction de la surface totale des deux bandes insaturées. La valeur de l'incertitude représentée par les barres d'erreur est l'intégrale de l'absorption intégrée résiduelle entre 2000 et 1515 cm ⁻¹	92
Figure 4.2.2-2 : Représentation de la variabilité en position de la bande des carbonyl. La valeur de l'incertitude représentée par les barres d'erreur est l'intégrale de l'absorption intégrée résiduelle entre 2000 et 1515 cm ⁻¹	93

- Figure 4.2.3-1 : Diagramme comparable à la figure précédente montrant la variabilité de la fraction insaturée liée à C=O en fonction de l'absorption des modes aliphatiques. 94
- Figure 4.2.3-2 : Fraction d'absorption intégrée de la région insaturée due à la bande C=O en fonction de la fraction saturée due aux groupements CH₃, pour chacun des échantillons. 95
- Figure 4.2.3-3 : Diagramme présentant les absorbance intégrées des modes aliphatiques (correspondant à des liaisons saturées) en fonction des absorptions intégrées attribuées aux liaisons C=C aromatiques (insaturées). 96
- Figure 4.3.1-1 : Diagramme montrant l'absorption due aux chaînes aliphatiques rapportée à celle des cycles aromatiques en fonction du rapport H/C pour chaque météorite. En rouge, la droite de régression linéaire, minimisant le carré des distances de la droite aux points de mesures. 101
- Figure 5.1.1-1 : Les six chondrites sélectionnées pour cette étude font partie des objets ayant subi les altérations aqueuses les plus intenses. 109
- Figure 5.1.1-2 : Diagramme illustrant la densité des points (à droite) en fonction de l'intensité en échelle logarithmique pour un spectre de masse (à gauche) représentatif. La partie rouge représente les points d'intensité plus faibles que 1.50684. Cette valeur correspond au premier point d'inflexion dans la distribution des points en partant des hautes intensités. 111
- Figure 5.1.1-3 : Eléments de statistique cumulative sur un spectre représentatif. 112
- Figure 5.1.1-4 : Diagramme illustrant la façon dont sont sélectionnés les points utilisés dans la suite de l'étude, au détriment de la description complète de la fonction gaussienne calculée par l'instrument. 113
- Figure 5.1.2-1 : Spectre de masse illustratif de la multitude de pics et de la dynamique de détection. 114
- Figure 5.1.2-2 : Diagramme *MDvM* du même spectre de masse. En ordonnée : l'écart à la masse entière la plus proche ; en abscisse : la masse exacte. Le code couleur est le même que dans la figure précédente et donne une indication qualitative de l'intensité d'un pic. 114
- Figure 5.1.2-3 : Histogramme des pentes entre chaque paire de points dans le diagramme *MDvM*. L'histogramme est restreint dans une fenêtre choisie arbitrairement et couvrant les régions d'intérêt. Rappelons qu'une pente de 0 correspond à une droite horizontale dans le diagramme *MDvM*. 116
- Figure 5.1.2-4 : Diagramme *MDvM* augmenté de l'histogramme des pentes représenté dans un repère polaire mis à l'échelle de la gamme de masse du spectre étudié. 116
- Figure 5.1.2-5 : *MDvM* des spectres des six chondrites analysées en mode positif. 117
- Figure 5.1.2-6 : *MDvM* des spectres des six chondrites analysées en mode négatif. 118
- Figure 5.1.2-7 : Diagramme *MDvM* complet d'un tirage aléatoire de 88058 combinaisons de C et H. La courbe bleue représente l'histogramme des pentes de toutes les paires de points. On note que les règles chimiques appliquées sur la stoechiométrie génèrent naturellement des structures étroites dans ce diagramme. 120
- Figure 5.1.2-8 : Simulation du spectre de masse du magnésium avec les abondances relatives terrestres et les masses exactes telles que décrites par la base de données du *NIST*. Les chiffres en noir donnent la masse exacte de chaque isotope. Les chiffres en rouge donnent l'écart en masse de chaque isotope par rapport à l'isotope le plus abondant. 121
- Figure 5.1.3-1 : Masses simulées pour une formule brute de l'acide éthanoïque. Deux compositions isotopiques remarquables : la plus fréquente composée uniquement des isotopes majeurs et celle composée uniquement des isotopes les plus rares, à 26 ordres de grandeur au dessous de la première. 125
- Figure 5.2.1-1 : Histogramme des pentes du spectre d'Orgueil+ (en mode positif) représenté sur un diagramme *MDvM* avec les pentes générées par addition de certains groupes chimiques. 127

- Figure 5.2.1-2 : Spectre de centroïdes d'Orgueil+ représenté en échelle linéaire dans l'espace (intensité $\times m/z$). L'intensité est normalisée au maximum du spectre, ici à la masse entière 175. Les étiquettes noires indiquent la masse exacte mesurée au pic considéré. Les chiffres en rouge mesurent l'écart en masse entre M, M+1 et M+2 pour le pic à M=175 et entre M, M+1/2 et M+1 pour le pic à M=180. Ils correspondent aux écarts en masse des différents isotopes du magnésium. 128
- Figure 5.2.1-3 : Spectre et diagramme *MDvM* d'Orgueil+ permettant de localiser les spectres des formules brutes simulées et sélectionnées sur des critères de qualité d'ajustement. La forte signature isotopique du magnésium et la forte structuration ont permis de limiter le nombre de groupes permutant. On remarque l'abondance d'ions doublement chargés. Notons également l'attribution de série à l'intérieur de chaque structure. 129
- Figure 5.2.2-1 : Histogramme des pentes du spectre de Renazzo en mode positif, augmenté des pentes de certains motifs organiques communs..... 131
- Figure 5.2.2-2 : Représentation graphique du tableau précédent illustrant la répartition du nombre de chaque combinaison élémentaire (à gauche). Le diagramme de droite représente l'intensité cumulée pour chaque combinaison, rapporté à l'intensité cumulée totale attribuée à une formule brute. 133
- Figure 5.2.2-3 : Diagramme *MDvM* augmenté du marquage des attributions et de leur occurrence.. 134

Publications

Revue à comité de lecture

- Orthous-Daunay, F.-R.**; Quirico, E.; Lemelle, L.; Beck, P.; DeAndrade, V.; Simionovici, A.; Derenne, S., 2010. Speciation of Sulfur in the insoluble organic matter from carbonaceous chondrites by XANES spectroscopy. *Earth and Planetary Science Letters* 300(3-4) : 321-328
- Beck, P.; Quirico, E.; Montes-Hernandez, G.; Bonal, L.; Bollard, J.; **Orthous-Daunay, F. R.**; Howard, K. T.; Schmitt, B.; Brissaud, O.; Deschamps, F.; Wunder, B.; Guillot, S., 2010. Hydrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(16) : 4881-4892

Abstracts de conférences

- Orthous-Daunay, F.-R.**; Thissen, R.; Vuitton, V.; Somogyi A.; Mespouledé M.; Beck, P.; Bonnet, J.-Y.; Dutuit, O.; Schmitt, B.; Quirico, E. *Orbitrap-MS and FT-ICR-MS of free and labile organic matter from carbonaceous chondrites*. 42nd Lunar and Planetary Science Conference (L.P.S.C.), held March 7-11, 2011 in The Woodlands, Texas.
- Orthous-Daunay, F.-R.**; Thissen, R.; Vuitton, V.; Beck, P.; Bonnet, J.-Y.; Dutuit, O.; Schmitt, B.; Quirico, E. *Very High Resolution FT-MS of the Methanol Extracts from Six Carbonaceous Chondrites*. 73rd Annual Meeting of the Meteoritical Society (A.M.M.S.), held July 26-30, 2010 in New York, New York. Published in *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, p.5204
- Orthous-Daunay, F.-R.**; Quirico, E.; Beck, P.; Brissaud, O.; Schmitt, B. *Structural and Functional Micro-Infrared Survey of Pristine Carbonaceous Chondrites Insoluble Organic Matter*. 41st L.P.S.C., held March 1-5, 2010 in The Woodlands, Texas. LPI Contribution No. 1533, p.1803

- Beck, P.; Quirico, E.; Montes-Hernandez, G.; Bonal, L.; Bollard, J.; **Orthous-Daunay, F.-R.**; Howard, K.; Schmitt, B.; Brissaud, O. *Hydrous Mineralogy of CM and CI Chondrites from Infrared Spectroscopy and Their Relationship with Low Albedo Asteroids*. 41st L.P.S.C., LPI Contribution No. 1533, p.1586
- Orthous-Daunay, F.-R.**; Quirico, E.; Lemelle, L.; Beck, P.; de Andrade, V.; Simionovici, A.; Derenne, S.; Schmitt, B. *Oxidation Degree of Sulfur and Oxygen Organic Function in the IOM of Aqueously Altered Chondrites*. 72nd A.M.M.S., held July 13-18, 2009 in Nancy, France. Published in *Meteoritics and Planetary Science Supplement.*, p.5211
- Quirico, E.; Bourot-Denise, M.; Bonal, L.; **Orthous-Daunay, F.-R.**; Beck, P.; Montagnac, G. *Structural and Chemical Characterization of the Organic Matter in Metamorphosed CM Carbonaceous Chondrites*. 72nd A.M.M.S., in *Meteoritics and Planetary Science Supplement.*, p.5208
- Beck, P.; Quirico, E.; Bollard, J.; Montes-Hernandez, G.; Bonal, L.; **Orthous-Daunay, F.-R.**; Schmitt, B. *Water Related Features in the IR Spectra of Carbonaceous Chondrites Matrix*. 72nd A.M.M.S. and Planetary Science Supplement., p.5200
- Orthous-Daunay, F. R.**; Quirico, E.; Lemelle, L.; Beck, P.; de Andrade, V.; Simionovici, A.; Derenne, S.; Schmitt, B. *S and O functional analysis of aqueously altered carbonaceous chondrites IOM*. 19th Annual VM Goldschmidt Conference, held June 21, 2009 in Davos, Switzerland. Published in *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement, Volume 73*, p.A975
- Orthous-Daunay, F. R.**; Quirico, E.; Lemelle, L.; Beck, P.; de Andrade, V.; Simionovici, A.; Derenne, S. *Sulfur Speciation in Carbonaceous Chondrites HF/HCl Residues by S K-Edge XANES Microspectrometry*. 40th L.P.S.C., held March 23-27, 2009 in The Woodlands, Texas, id.1777
- Davidson, J.; Busemann, H.; Alexander, C. M. O'D.; Nittler, L. R.; Schrader, D. L.; **Orthous-Daunay, F. R.**; Quirico, E.; Franchi, I. A.; Grady, M. M. *Presolar SiC Abundances in Primitive Meteorites by NanoSIMS Raster Ion Imaging of Insoluble Organic Matter*. 40th L.P.S.C., id.1853
- Orthous-Daunay, F. R.**; Quirico, E.; Brissaud, O.; Schmitt, B. *Micro-Infrared Spectroscopy of Insoluble Organic Matter Extracted from Primitive Chondrites*. 71st A.M.M.S., held July 28-August 1, 2008 in Matsue, Japan. Published in *Meteoritics and Planetary Science Supplement, Vol. 43*, paper id. 5206 ; also presented in Paneth Kolloquium, held October 2008 in Nördlingen, Germany.

Empreinte moléculaire des processus post-accrétionnels dans la matière organique des chondrites carbonées.

François-Régis Orthous-Daunay

Résumé :

Les chondrites carbonées de type 1 et 2 comprennent les météorites les plus primitives d'un point de vue chimique et pétrologique. Ce caractère primitif est associé à l'abondance de matière organique qui est une phase privilégiée pour l'étude des phénomènes concernant l'héritage du matériel présolaire et sa transformation dans la nébuleuse puis sur les premiers corps. L'objet de cette thèse est l'étude de l'influence des processus post-accrétionnels sur les caractéristiques moléculaires de la matière organique et en particulier la mesure des effets d'oxydation dus à l'altération aqueuse. Nous avons mené une étude comparative basée sur la structure carbonée et l'analyse des fonctions oxygénées et soufrées d'une dizaine de météorites dont les histoires géologiques ont été déterminées par ailleurs. Le degré d'oxydation du soufre, hétéroatome mineur dans la fraction insoluble, a été mesuré par micro-spectrométrie S_K -Xanes. La spectroscopie FT-IR a permis la description des structures fines des chaînes carbonées et des fonctions riches en oxygène, hétéroatome majeur. La spectrométrie de masse à très haute résolution Orbitrap a été utilisée pour décrire la diversité hétéroatomique des molécules solubles de la chondrite Renazzo (CR2). Les chaînes carbonées des chondrites de classe CI et Murchison se différencient de celle des autres météorites par une abondance en groupements terminaux méthyles à la fois supérieure et invariable. Les chondrites de type 1 sont les seules porteuses de fonctions soufrées oxydées acides alors que la spéciation du soufre dans les chondrites de type 2 est invariable. De la même façon, et cette fois pour l'ensemble des chondrites étudiées, les groupements carbonyles sont majoritairement dans les fonctions cétones, en proportion indépendante du degré d'altération aqueuse. Tous les paramètres mesurés dans cette étude nous poussent à conclure que la variabilité moléculaire au sein des chondrites carbonées de type 1 et 2 trouve moins son origine dans l'empreinte de l'hydrothermalisme que dans une hétérogénéité du précurseur organique accreté par chaque corps parent. En particulier, nos mesures invalident l'hypothèse selon laquelle l'altération serait à l'origine d'une conversion oxydative des chaînes carbonées en fonctions acides carboxyliques.

Mots clés : Chondrite, Matière organique, Altération aqueuse, Infrarouge, Xanes, Orbitrap

Abstract:

Type 1 and 2 carbonaceous chondrites include the most chemically and petrologically pristine meteorites. This intactness goes along with the abundance of organic matter which is a phase of choice to investigate the presolar material processing in the nebula and then on the first bodies. The purpose of this thesis is to study the influence of post-accretion processes on the molecular characteristics of organic matter and in particular the extent of oxidation effects due to aqueous alteration. We have carried out a comparative study based on the carbon structure and functional analysis of more than ten meteorites whose geologic histories were independently determined. The redox degree of sulfur in the insoluble fraction was measured by S_K -Xanes spectroscopy. FT-IR spectroscopy gave access to the fine structures of aliphatic chains and oxygen-rich functions. Orbitrap very high resolution mass spectrometry was used to describe the heteroatomic diversity of soluble molecules in the Renazzo (CR2) chondrite. The aliphatic chains of CI chondrites and Murchison differ from others by a higher and unchanging abundance of methyl groups. Type 1 chondrites are the only carriers of oxidized sulfur functions whereas the sulfur speciation in type 2 chondrites is invariable. For all studied chondrites, the carbonyl groups are mainly under the form of ketones and their abundance can't be related to the degree of aqueous alteration. Any parameters we have measured in this study lead us to conclude that the molecular variability among type 1 and 2 carbonaceous chondrites are less due to the footprint left by the hydrothermal activity than due to the heterogeneity of an organic precursor accreted by each parent body. In particular, our measurements invalidate the hypothesis that the alteration would cause an oxidative conversion of aliphatic chains to carboxylic acid functions.

Keywords: Chondrite, Organic matter, Aqueous alteration, Infrared, Xanes, Orbitrap