



**HAL**  
open science

# Origines et évolutions de l'azote sur les planétésimaux du système solaire : étude de la nature et de la composition isotopique des phases azotées des chondrites carbonées

Lucie Laize-Generat

## ► To cite this version:

Lucie Laize-Generat. Origines et évolutions de l'azote sur les planétésimaux du système solaire : étude de la nature et de la composition isotopique des phases azotées des chondrites carbonées. Planétologie. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2024. Français. NNT : 2024GRALU036 . tel-04953909

**HAL Id: tel-04953909**

**<https://theses.hal.science/tel-04953909v1>**

Submitted on 18 Feb 2025

**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 GRENOBLE ALPES

École doctorale : STEP - Sciences de la Terre de l'Environnement et des Planètes

Spécialité : Planétologie

Unité de recherche : Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble

## **Origines et évolutions de l'azote sur les planétésimaux du système solaire : étude de la nature et de la composition isotopique des phases azotées des chondrites carbonées**

## **Origins and evolution of nitrogen on the planetesimals of the solar system : study of the nature and isotopic composition of nitrogen-bearing phases in carbonaceous chondrites**

Présentée par :

**LUCIE LAIZE-GENERAT**

#### Direction de thèse :

**Lydie BONAL**  
ASTRONOME, Université Grenoble Alpes  
**Olivier POCH**  
CHARGE DE RECHERCHE, CNRS  
**Joël SAVARINO**  
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS

Directrice de thèse  
Co-encadrant de thèse  
Co-directeur de thèse

#### Rapporteurs :

**Evelyn FÜRI**  
DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS – Délégation Centre Est  
**Laurent RÉMUSAT**  
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS - Délégation Ile de France

#### Thèse soutenue publiquement le **24 octobre 2024**, devant le jury composé de :

**Lydie BONAL**,  
ASTRONOME, Université Grenoble Alpes  
**Joël SAVARINO**,  
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS  
**Evelyn FÜRI**,  
DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS – Délégation Centre Est  
**Laurent RÉMUSAT**,  
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS - Délégation Ile de France  
**Matthieu GOUNELLE**,  
PROFESSEUR, MNHN  
**Eric QUIRICO**,  
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Directrice de thèse  
Co-directeur de thèse  
Rapporteuse  
Rapporteur  
Examineur  
Président

#### Invités :

**Olivier Poch**  
CHARGE DE RECHERCHE, CNRS









« S'il y a une chose où on était sûr, c'est que c'était faux »

*Devise Shadock*



# Remerciements

Eh bah voilà. On y est. C'est l'heure des remerciements !

Mes remerciements vont tout d'abord à Evelyn Fûri et Laurent Rémusat, les rapporteur.trice.s de cette thèse. Merci pour l'intérêt que vous avez porté à ma thèse et d'avoir lu avec attention ces plus de 300 pages de manuscrit. Merci également à Matthieu Gounelle pour avoir accepté d'être membre du jury de thèse mais également de m'avoir invitée au Muséum pour m'aider à faire parler les météorites. Et enfin merci à toi Eric Quirico d'avoir endossé le rôle de président de jury et pour ton accompagnement et ta bienveillance pendant ces 3 ans.

J'aimerais également remercier mes directeur.trice.s de thèse sans qui il n'y aurait tout simplement pas eu de thèse. Merci Olivier pour ta constante disponibilité, ta patience et ton expertise expérimentale et scientifique. À tes côtés j'ai pu apprendre la rigueur scientifique, à prendre le temps de discuter mes résultats plutôt que de les interpréter un peu trop vite et à bien rédiger : « 1/ pourquoi, 2/ comment » et jamais l'inverse ! Merci Lydie d'avoir supervisé cette thèse, de m'avoir beaucoup rassurée et de m'avoir poussée à aller chercher par moi-même et prendre confiance en moi. J'ai toujours cette phrase en tête « à la prochaine réunion, tu présentes ce que tu veux, sauf Orgueil ». Ça m'a redonné un souffle dans ma recherche et m'a permis de trouver plein de nouveaux résultats supers chouettes. Merci. Et enfin merci à toi Joël d'avoir également supervisé cette thèse. Nos discussions scientifiques orientées chimie plutôt qu'astro ont été primordiales dans ce travail de recherche bi-disciplinaire.

Mes remerciements vont également à toutes les collègues avec qui j'ai pu travailler à l'IPAG, l'IGE et l'IUT. Merci notamment à toutes les membres de l'équipe planéto et au groupe classolarys, et particulièrement Laurène et Lionel pour votre disponibilité au labo et les discussions scientifiques enrichissantes. Du côté IGE, merci à Nicolas, Patrick, Alexis, Anthony, Elsa, Rhabira et Sarah pour m'avoir formée, aidée et conseillée au laboratoire. Enfin à l'IUT, merci à toi Valérie, pour m'avoir épaulée dans l'enseignement comme dans la vie. J'espère pouvoir continuer à bavarder avec toi dans de nouveaux restaurants tests si un jour on est amenées à être collègues à long terme ;)

Maintenant au tour des copains ! Ces années auraient été vachement plus ternes sans vous. Vous m'avez toutes soutenue tout du long et j'ai vraiment passé de très bonnes années à vos côtés. Ça mérite bien des remerciements !

D'abord en dehors du labo :

Merci à la colloc extended version – Hugo, Félix, Clément, Joseph – de m'avoir accueillie dans vos quartiers. Nico a déjà rédigé dans ses remerciements tous les us et coutumes que vous

partagiez et c'était trop bien de faire partie de cette super ambiance pendant mon M2-zoom puis les week-ends de la thèse.

Merci à la fanfare option Grenoble – Léo, Sylvain, Victor, Émile, RBK – et à la future fanfare option Grenoble – Nico jeune, Quentin (merci à ta grand-mère de m'avoir appris à couper le pain), Eva – pour les verres, les restos, les jeux, les raclettes et vos concerts !

Merci Nono d'avoir partagé avec moi des recettes de grand-mère, des défis grand écart en 3 semaines, des astuces pour faire les meilleurs yaourts maison et des randos papote où on a pu bitcher sur l'EN. Je te souhaite tout le courage du monde pour finir cette p\*tain de thèse tout en entamant ta 2<sup>e</sup> année d'enseignement à l'autre bout de l'académie. Force !

Merci la CREATeam d'avoir partagé des soirées mémorables et un peu de votre quotidien au labo. Entre nous on ne va pas se mentir : Domus c'est quand même meilleur que le pied du Saule. Et surtout, une big dédicace à Sophie, best date ever :)

Maintenant au labo : j'ai eu la chance de rencontrer une équipe doctorante avec des gens absolument formidables. Il y a beaucoup de personnes à remercier alors continuons par groupe :

Merci à la team RU 1 (best team ever of course) – les vieux : Julien, Thibault, Maxime P., Maxime G., Thomas, Léopold, Benjamin ; les moins vieux : Filip, Maxime T., Pierre, Tamara ; et les jeunes : Simon C., Léa, Audrey, Vincent, Rémi. Je pense qu'on partage toutes un côté maso vu qu'on s'est constamment retrouvés à 12h25 pour manger « des plats qui sont vraiment des expériences... surprenantes, avec des saveurs que l'on ne rencontre pas souvent » (Chatgpt 2024, *L'Internet*). J'ai tissé des liens avec vous à base de plaintes et de rage, mais aussi de rigolades débiles. Vous êtes mes maso préféré.e.s, j'espère qu'on se RUtrouvera vite ;)

Merci à la team kfet D – Jonah, Adrien, Marc, Myriam, Simon D., Enzo, Noémie, Valentina, Clément, John – avec qui j'aimais bien jouer les prolongations après le RU. Marc : merci pour la voiture, l'initiation au jdr et récemment à Minecraft (mes meilleurs 30 € jamais dépensés), on se revoit vite sur le serveur (et ptête en Allemagne ?). Simon : Ohlala merci ! Merci pour ton écoute, ta patience, ta bienveillance. T'es une personne formidable.

Merci à la team « Faut gagner » – Thomas, Julien, Dorian, Thibault, Célia (Go girl !), Maxime P., Maxime G. – pour m'avoir fait découvrir l'escalade, mais pas pour l'acquisition de ma nouvelle peur du vide mdr. Julien : t'as géré, tu gères, tu vas gérer. C'était un grand honneur de faire partie des « valeureux membres de la communauté du “Bonk” » (Julien 2023, *Remerciements de thèse*). A ma coloc préférée, Thibault et Maxime G., merci pour tous les repas du soir partagés, les trocs et prêts et les après-midi jeux. Hâte de remettre ça bientôt cet hiver !

Merci à la team du bâtiment A – Tituan et les autres doctorants (j'espère que vous appréciez la rime). Merci Tituan pour m'avoir offert le meilleur cadeau de Noël ever et pour avoir chassé les trésors avec moi. Je pense que nos performances ne seront jamais égalées et qu'elles méritent d'être consignées dans les registres de l'IPAG. Bon courage pour la fin de thèse !

Et enfin merci à mes différents co-bureaux – Alice et Basile (génération 1), Rémi (génération 2), Filip et Yoran (génération 3), Filip et Salma (génération 4). Thank you to you Filip, my longest co-bureau. Thank you for having putting up with me: the constant singing, my unwillingness to work, my stomach noises morning and night (you're also a very good player at this game ;) ) and my frequent hiccups. Thank you for all our discussions on everything and anything and for having supported me “on the times I was losing my shit” (Filip a random

day, *oral expression*). Without you, I would never have learnt that the real lyrics were "I want to break free" (but I will keep singing it my way hihi). I know your mantra is "publish or perish", but relax and enjoy, there is no job in the end anyway. lol. Long life to the jungle D323! (don't forget to water the plants ;)).

Et enfin les remerciements à la famille – Papa, Maman, Pauline, Jeff, Clemence, Antoine, Romane et Bébé à venir. Papa et Maman, vous m'avez toujours donné toutes les clés pour réussir, merci. Pauline, merci pour ton soutien inconditionnel, pour avoir toujours été là pour prendre soin de nous, de moi. Antoine, c'est ta croyance en moi qui m'a portée tout du long et je suis super contente que tu puisses être là à la concrétisation de toutes ces années d'études. Une docteure de plus chez les Laize-Gendra !  
Merci Nico, mon cœur, ma moitié, ma vie, ma lanterne, meine Zukunft (t'as cru t'allais échapper aux trucs cuculs ? ^^). Ensemble, on est focuss. Je t'aime.

Bon bah voilà, j'espère que je n'ai oublié personne. Merci encore à tout le monde, vraiment.



## Résumé

L'incorporation et l'évolution de l'azote (N) dans le système solaire jeune, ainsi que sur la Terre primitive, demeurent des processus encore mal compris. Des questions persistent quant à la nature et à la distribution des phases azotées qui étaient présentes dans le disque protoplanétaire, et qui sont aujourd'hui présentes sur les petits corps, vestiges du disque protoplanétaire, et par extension, dans les cosmomatériaux. Actuellement dans la littérature, il est communément admis que dans les chondrites carbonées et les comètes, la majorité de l'azote se trouve sous forme de matière organique réfractaire. Cependant, de l'azote sous forme d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) a été identifié par spectroscopie sur divers objets et récemment quantifié dans les échantillons de Ryugu rapportés sur Terre par la mission Hayabusa2. Les chondrites carbonées étant les météorites primitives les plus riches en matières volatiles, la nature et la composition isotopique de leurs phases azotées sont des données clés pour étudier l'origine et l'évolution de l'azote dans le système solaire jeune. Quelles sont les phases azotées présentes dans les chondrites carbonées ? L'ammonium fait-il partie de ces phases ? Comment l'azote est-il réparti entre  $\text{NH}_4^+$ , la matière organique soluble et insoluble ? Ces phases azotées ont-elles été formées et/ou incorporées au même endroit dans le disque protoplanétaire et/ou au même moment dans les corps parents des chondrites carbonées ?

Pour répondre à ces questions, l'objectif de mes travaux de thèse était de développer un protocole expérimental permettant l'analyse des abondances et compositions isotopiques de l'azote du bulk, de la matière organiques insoluble (IOM) et de l'ammonium de chondrites carbonées. J'ai sélectionné 3 chondrites CI, 2 C2-ung, 7 CM et 6 CR en choisissant majoritairement des chutes, à forte concentration en N et en balayant divers degrés d'altération aqueuse et terrestre.

Dans les chondrites étudiées, l'azote total est réparti principalement entre deux fractions : l'IOM (42 % de l'azote total en moyenne) et une fraction d'azote non-analysée, probablement composée d'azote soluble dans les acides et/ou d'IOM perdue (43 % de l'azote total en moyenne). Si l'azote de la fraction non-analysée n'est pas majoritairement de l'IOM perdue, l'IOM n'apparaît pas comme étant le réservoir dominant d'azote, contrairement à ce qui est évoqué dans la littérature. Les CIs semblent être les chondrites les plus riches en  $\text{NH}_4^+$ , avec 1/4 de leur azote total présent dans cette phase. Le  $\text{NH}_4^+$  extrait a un  $\delta^{15}\text{N}$  de  $+72 \pm 9$  ‰ dans Orgueil et entre +49 ‰ et +237 ‰ dans Ivuna and Alais, confirmant son origine extraterrestre. Pour les CMs et CRs, le protocole s'est révélé inefficace à extraire la totalité du  $\text{NH}_4^+$  soluble dans l'eau. En moyenne, au moins 4 % de l'azote total de ces chondrites serait contenu dans cette phase. Le  $\delta^{15}\text{N}$  du  $\text{NH}_4^+$  n'a pas pu être contraint avec précision et pourrait être compris entre -4 ‰ et +184 ‰ dans les CMs et entre +121 ‰ et +1000 ‰ dans les CRs. Le  $\text{NH}_4^+$  extrait des CIs, C2-ung, CMs et CRs pourrait être présent sous formes de sels et/ou dans des sites minéraux organiques et/ou inorganiques, comme des phyllosilicates. Le  $\text{NH}_4^+$  pourrait potentiellement provenir de la décomposition d'IOM et/ou d'acides aminés et/ou pourrait être le traceur des glaces et hydrates de  $\text{NH}_3$  accrétés sur les corps parents des chondrites carbonées.

De même que présenté dans la littérature, je trouve que l'IOM des CMs semble perdre un des composés riches en  $^{15}\text{N}$  suite à l'altération aqueuse subie sur le corps parent. En

revanche, ni l'IOM des CRs, ni l'abondance et la composition isotopique de  $\text{NH}_4^+$  des CMs et CRs ne semblent être affectées par cette altération secondaire.

Malgré les limitations expérimentales, il semblerait que la CM Winchcombe et la CI Orgueil possèdent un  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  et des abondances en matrice et phyllosilicates similaires. Cela suggère que les corps parents de ces météorites ont pu incorporer leur ammonium d'un même réservoir dans le système solaire, et/ou que de la matière CI ait été mélangée avec de la matière CM lors de l'évolution du système solaire. Les CRs semblent se distinguer des CIs, C2-ung et CMs, notamment par un enrichissement en  $^{15}\text{N}$  des phases azotées étudiées. Les compositions isotopiques de l'azote des CRs se rapprochent de celles des objets du système solaire externe, suggérant une potentielle origine cométaire de ces météorites. J'ai identifié de nouveaux développements expérimentaux qui permettront d'affiner ces recherches et d'apporter de nouveaux éléments de réponse sur les processus d'incorporation et d'évolution de l'azote dans le système solaire.

# Abstract

The incorporation and evolution of nitrogen (N) in the early solar system, as well as on the primitive earth, are still not completely understood. Questions remain concerning the nature and distribution of N-bearing phases that were present in the protoplanetary disk and are now present in small bodies, remnants of the protoplanetary disk, and by extend in cosmomaterials. At this time in the literature, it is commonly assumed that in carbonaceous chondrites and comets, most of the total nitrogen is present in the refractory organic material. However, nitrogen in the form of ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) has been identified by spectroscopy on various objects and recently has been quantified in the Ryugu samples returned on Earth by the Hayabusa2 mission. Because carbonaceous chondrites are the most volatile-rich of primitive meteorites, studying the nature and isotopic compositions of the N-bearing phases present in these meteorites are key data for exploring the origin and evolution of nitrogen in the young solar system. What are the N-bearing phases present in carbonaceous chondrites? Is  $\text{NH}_4^+$  part of these phases? How is the nitrogen distributed between  $\text{NH}_4^+$ , soluble and insoluble organic matter? Were these N-bearing phases incorporated at the same location and/or time in the parent bodies of carbonaceous chondrites?

To answer these questions, the aim of my doctoral work was to develop a protocol to analyse the nitrogen abundances and isotopic compositions of the bulk, insoluble organic matter (IOM) and  $\text{NH}_4^+$  N-bearing phases present in carbonaceous chondrites. I selected 3 CI, 2 C2-ung, 7 CM and 6 CR chondrites, mainly falls with important concentrations of N, and covering a wide range of degrees of aqueous and terrestrial alteration.

In the studied chondrites, N is mainly distributed between two fractions: IOM (42 % of the total N in average) and an unanalysed N-bearing fraction, probably acid-soluble N and/or lost IOM (43 % of the total N in average). If the nitrogen of the unanalysed N-bearing fraction is not mainly lost IOM, IOM would therefore not be the dominant reservoir of N as previously thought in the literature. CI chondrites appear to be the richest in water-soluble  $\text{NH}_4^+$ , with about 1/4 of their total nitrogen being in this phase. The extracted ammonium has a  $\delta^{15}\text{N}$  of  $+72 \pm 9$  ‰ in Orgueil and between  $+49$  ‰ and  $+237$  ‰ in Ivuna and Alais, confirming its extraterrestrial origin. For CM and CR chondrites, the protocol was not entirely effective in extracting water-soluble  $\text{NH}_4^+$ , and I determined that at least approximately 4 % of their total N is present in this phase in average. The  $\delta^{15}\text{N}$  of the extracted  $\text{NH}_4^+$  could not be precisely constrained but might range between  $-4$  ‰ and  $+184$  ‰ in CMs and  $+121$  ‰ and  $+1000$  ‰ in CRs. The water-soluble  $\text{NH}_4^+$  extracted from CIs, C2-ung, CMs and CRs could be under the form of salts and/or present in organic and/or inorganic minerals as phyllosilicates. The water-soluble  $\text{NH}_4^+$  could potentially originate from the decomposition of IOM and/or amino acids et/or could be the tracer of  $\text{NH}_3$  ices and hydrates accreted on the parent bodies of carbonaceous chondrites.

As presented in the literature, I find that the IOM of CMs seems to lose one or several  $^{15}\text{N}$ -rich compounds due to aqueous alteration on the parent body. However, neither the IOM of CRs nor the abundance and isotopic composition of  $\text{NH}_4^+$  in CMs and CRs seem to be affected by this secondary alteration.

Despite the experimental limitations, it would appear that the CM Winchcombe and the CI Orgueil have similar  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  values and matrix and phyllosilicate abundances. This suggests that the parent bodies of these meteorites may have incorporated their  $\text{NH}_4^+$  from the same reservoir in the solar system, and/or that CI material was mixed with CM material during the evolution of the solar system. CRs appear to be distinguished from CIs, C2-ung and CMs, notably by an enrichment of the studied N-bearing phases in  $^{15}\text{N}$ . The N-isotopic compositions of CRs are close to those of outer solar system objects, suggesting a potential cometary origin for these meteorites. I propose new experimental developments that will enable us to refine this research and provide new insights into the incorporation and evolution of nitrogen in the solar system.





# Table des matières

<b>1. De la formation du système solaire à l'étude de l'azote dans les chondrites carbonées</b>	<b>23</b>
<b>1.1. Héritage du milieu interstellaire</b>	<b>24</b>
1.1.1. Nucléosynthèse de l'azote	24
1.1.2. Rapports isotopiques de l'azote	25
1.1.3. Molécules azotées présentes dans les environnements préstellaires	26
<b>1.2. L'azote dans le système solaire</b>	<b>28</b>
1.2.1. De la nébuleuse protosolaire au système solaire actuel	28
1.2.2. Les témoins de la naissance du système solaire	30
1.2.3. Observations de la distribution de l'azote dans le système solaire	35
<b>1.3. Étude des cosmomatériaux</b>	<b>44</b>
1.3.1. Les météorites	45
1.3.2. L'azote dans les chondrites carbonées	50
<b>1.4. Problématiques et objectifs de la thèse</b>	<b>58</b>
<b>2. Méthodologie</b>	<b>61</b>
<b>2.1. Échantillons étudiés</b>	<b>63</b>
2.1.1. Des chondrites CI, CM, CR et non-groupées	63
2.1.2. Différents échantillons d'Orgueil	65
2.1.3. Analyses effectuées sur les échantillons	67
<b>2.2. Extraction des phases azotées</b>	<b>69</b>
2.2.1. Extraction de l'ammonium et des solubles dans l'eau	70
2.2.2. Extraction de l'IOM	76
<b>2.3. Analyses élémentaires et isotopiques du bulk et de l'IOM</b>	<b>80</b>
2.3.1. Principe de fonctionnement de l'EA-IRMS	80
2.3.2. Séquence analytique	81
<b>2.4. Quantification des ions solubles dans l'eau</b>	<b>84</b>
2.4.1. Principe de fonctionnement de l'IC	84
2.4.2. Séquence analytique	85
2.4.3. Détermination des concentrations des ions solubles dans l'eau	87
2.4.4. Données molaires	88
2.4.5. Contaminations	89
<b>2.5. Analyse de la composition isotopique de l'azote de l'ammonium</b>	<b>89</b>
2.5.1. Principe de fonctionnement de l'IRMS	90
2.5.2. Méthode azide : conversion du $\text{NH}_4^+$ en $\text{N}_2\text{O}$	91
2.5.3. Isolation de l'ammonium sur colonne cationique	92
2.5.4. Séquence analytique	95

2.5.5. Corrections du fractionnement isotopique.....	96
<b>3. Étude élémentaire et isotopique des phases azotées et carbonées présentes dans les chondrites CI et C2-ung.....</b>	<b>103</b>
<b>3.1. Résultats des analyses élémentaires et isotopiques.....</b>	<b>104</b>
3.1.1. Quantifications et compositions isotopiques de l'azote et du carbone bulk et IOM .....	104
3.1.2. Quantifications de l'ammonium et autres solubles dans l'eau .....	108
3.1.3. Composition isotopique de l'azote de l'ammonium.....	113
<b>3.2. Suspensions de contaminations.....</b>	<b>117</b>
3.2.1. Une origine endogène des nitrates ? .....	118
3.2.2. Les nitrites proviendraient-ils de contaminations ?.....	122
3.2.3. Origine extraterrestre de l'ammonium .....	123
<b>3.3. Effets de l'altération terrestre sur l'abondance et la composition isotopique des phases azotées.....</b>	<b>123</b>
3.3.1. Remobilisation des ions solubles dans l'eau .....	123
3.3.2. Appauvrissement en <sup>15</sup> N de l'ammonium .....	125
<b>3.4. Distribution de l'azote et du carbone.....</b>	<b>127</b>
3.4.1. L'azote soluble dans l'eau .....	130
3.4.2. Parts d'azote et de carbone dans l'IOM.....	133
3.4.3. La fraction non-analysée .....	135
<b>3.5. Recherche de la.des phase.s porteuse.s de l'ammonium.....</b>	<b>136</b>
3.5.1. Sous formes de sels ?.....	137
3.5.2. Adsorbé sur des sites minéraux et/ou organiques ?.....	140
<b>3.6. Incorporation et évolution de l'azote dans les CIs et C2-ung.....</b>	<b>142</b>
3.6.1. Les CIs pourraient-elles être issues de différents corps parents ? .....	143
3.6.2. De potentielles traces du système solaire primitif.....	144
3.6.3. Une origine commune aux phases azotées des CIs et C2-ung ?.....	147
3.6.4. Recherche du.des corps parent.s des chondrites CIs .....	147
<b>3.7. Conclusions .....</b>	<b>150</b>
<b>4. Étude élémentaire et isotopique des phases azotées et carbonées présentes dans les chondrites CM et CR.....</b>	<b>153</b>
<b>4.1. Analyses élémentaires et isotopiques .....</b>	<b>154</b>
4.1.1. Compositions élémentaires et isotopiques de l'azote et du carbone bulk et IOM	154
4.1.2. Quantification de l'ammonium et autres solubles dans l'eau.....	161
4.1.3. Composition isotopique de l'azote de l'ammonium.....	166
<b>4.2. Les nitrites et nitrates : des contaminations ?.....</b>	<b>170</b>
4.2.1. Les nitrates : une potentielle contamination .....	170
4.2.2. Les nitrites : des contaminations lors du protocole expérimental .....	173

<b>4.3. Effets de l'altération terrestre sur l'abondance et la composition isotopique des phases azotées.....</b>	<b>174</b>
4.3.1. Altération de la.des phase.s porteuse.s de l'ammonium des CMs.....	174
4.3.2. Effets de l'oxydation des météorites CRs.....	175
<b>4.4. Distribution de l'azote et du carbone.....</b>	<b>179</b>
4.4.1. Azote soluble dans l'eau.....	182
4.4.2. Parts d'azote et de carbone dans l'IOM.....	183
4.4.3. La fraction non-analysée .....	186
<b>4.5. Recherche de la.des phase.s porteuse.s de l'ammonium .....</b>	<b>188</b>
4.5.1. Sous formes de sels ?.....	188
4.5.2. Adsorbé sur des sites minéraux et/ou organiques ?.....	190
4.5.3. Une phase porteuse prédominante ? .....	192
<b>4.6. Incorporation et évolution de l'azote dans les CMs et CRs.....</b>	<b>194</b>
4.6.1. Effets de l'altération aqueuse du.des corps parent.s des CMs et CRs sur les phases azotées .....	194
4.6.2. Une origine commune de l'ammonium des CIs et de Murchison et Winchcombe ? .....	198
4.6.3. Un potentiel lien entre le.s corps parent.s des CRs et les comètes ?.....	198
<b>4.7. Conclusions .....</b>	<b>201</b>
<b>5. Étude comparative entre CIs, C2-ung, CMs et CRs .....</b>	<b>203</b>
<b>5.1. Origine.s de l'ammonium des chondrites carbonées.....</b>	<b>204</b>
5.1.1. L'ammonium comme produit de dégradation de la matière organique macromoléculaire ?.....	204
5.1.2. De potentiels liens entre l'ammonium et les acides aminés et amines.....	210
5.1.3. L'ammonium comme traceur des glaces et/ou des hydrates accrétés sur les corps parents des chondrites carbonées ?.....	213
<b>5.2. CIs, C2-ung, CMs et CRs : des histoires d'accrétion et d'évolutions différentes</b>	<b>216</b>
<b>5.3. Perspectives analytiques .....</b>	<b>221</b>
<b>5.4. Conclusions .....</b>	<b>222</b>
<b>6. Perspectives expérimentales .....</b>	<b>225</b>
<b>6.1. Mesure de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium .....</b>	<b>225</b>
<b>6.2. Amélioration de l'efficacité d'extraction des solubles dans l'eau .....</b>	<b>228</b>
6.2.1. Étape de broyage .....	229
6.2.2. Isoler la matrice .....	231
6.2.3. Favoriser la solubilisation de l'ammonium par échanges cationiques .....	232
<b>6.3. Sonder les sources de contaminations en nitrates et nitrites .....</b>	<b>233</b>
<b>6.4. Analyse de la fraction non-identifiée .....</b>	<b>234</b>
<b>6.5. Vers l'analyse de matériaux astéroïdaux rapportés sur Terre.....</b>	<b>236</b>

6.6. Conclusions .....	238
7. Conclusions et perspectives .....	241
8. Bibliographie.....	245
9. Annexes.....	269
9.1. Protocole de lessivage : extractions des ions solubles dans l'eau .....	270
9.2. Protocole : mesure de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium .....	275
9.3. Spectres en réflectance de la surface des échantillons d'Orgueil.....	284
9.4. Mesures IRMS bulk et IOM .....	284
9.5. Données de la littérature sur les abondances et compositions isotopiques de l'azote et du carbone bulk et IOM .....	286
9.6. Données de la littérature sur les acides aminés et amines .....	290
9.7. Images MEB des poudres d'IOM d'Orgueil et Winchcombe .....	291
9.8. Contaminations lors du protocole de lessivage destiné à extraire l'ammonium .....	292
9.9. Pourcentages d'extraction lors des extractions secondaires.....	294
9.10. Évolutions des taux d'extractions des ions solubles dans l'eau .....	295
9.11. Concentrations et fractions molaires des ions solubles dans l'eau.....	297
9.12. Concentration totale en ions vs abondance en matrice .....	300
9.13. Évolution des fractions molaires de $\text{NH}_4^+$ au cours des extractions en fonction des autres solubles dans l'eau .....	301
9.14. Fraction molaire de $\text{NH}_4^+$ vs fractions molaires des solubles dans l'eau.....	305
9.15. $\delta^{15}\text{N}$ bulk, IOM et $\text{NH}_4^+$ vs autres paramètres .....	306
9.16. $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ vs fractions molaires .....	307
9.17. Publications et communications relatives aux travaux de thèse .....	308

# Préambule

En ouvrant la page Wikipédia francophone de l'azote, on peut y lire que ce dernier est l'élément chimique de numéro atomique 7 et de symbole N provenant du nom latin *nitrogenium* signifiant « formateur de salpêtre », un minéral au nom divertissant formé de potassium et de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ). Il est précisé dans cet article que c'est Antoine Lavoisier qui choisit le nom français « azote », à partir du préfixe privatif a- et du grec « vivant ». « Azote » signifie donc « privé de vie », par opposition à l'oxygène qui est reconnu à l'époque pour entretenir la vie.

Il est intéressant de noter que le nom même de l'azote s'oppose à la vie alors que cet élément chimique est l'un des constituants des acides aminés ; molécules organiques briques du vivant comme l'ADN (Acide DésoxyriboNucléique), l'ARN (Acide RiboNucléique) et les protéines. Sur Terre, l'azote est également l'acteur principal du cycle biogéochimique éponyme, permettant la conversion de l'azote en ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrates et nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) pour assimilation par les organismes vivants (Zerkle & Mikhail, 2017). En plus de jouer un rôle fondamental dans le maintien de la vie sur Terre, l'azote est également le constituant majeur de l'atmosphère terrestre, à hauteur de 78 % en nombre. Pourtant, pour des raisons encore inconnues à ce jour, la Terre est significativement appauvrie en azote comparée aux planètes géantes et au Soleil (Marty, 2012 ; Pontoppidan et al., 2014 ; Bergin et al., 2015).

Dans le système solaire, peu d'objets possèdent une atmosphère (Coustenis et al., 2010). Si présente, celle-ci peut être dominée par différentes espèces comme l'hydrogène et l'hélium (Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune), le dioxyde de carbone (Vénus, Mars), l'oxygène (Europe, Ganymède), la vapeur d'eau (Encelade) ou encore du dioxyde de soufre (Io) (Scherf et al., 2020 et références mentionnées). À ce jour, trois autres corps en plus de la Terre possèdent une atmosphère dominée par l'azote : Titan, Triton et Pluton (Scherf et al., 2020). Titan possède de plus un océan interne, dont l'eau pourrait être présente à l'état liquide potentiellement grâce à la présence d'azote sous forme de sels d'ammonium (Sotin et al., 2021).

Le Soleil représentant plus de 99 % de la masse du système solaire et ne produisant/consommant que très peu d'azote, sa composition en azote n'a a priori que peu évolué depuis sa formation. Les comètes proviennent des régions externes et froides du système solaire et sont considérées parmi les objets les plus primitifs. Il est donc possible qu'elles aient incorporé de la matière présente dans le système solaire jeune, sans perte de volatils. Dans ce cas, il serait attendu que les comètes aient une abondance en azote similaire à celle du Soleil. Cependant, de même que pour la Terre, les comètes semblent elles aussi appauvries en azote par rapport au Soleil (Fray et al., 2017 ; Lodders, 2010).

À partir des observations décrites ci-dessus, plusieurs questions restent donc en suspens. Pourquoi la Terre et les comètes sont-elles appauvries en azote par rapport au Soleil ? Pourquoi quatre objets dans le système solaire possèdent des atmosphères riches en azote ? Comment est arrivé l'azote sur Terre et sur les autres corps du système solaire ? Mais encore plus largement : comment les objets du système solaire se sont-ils formés et comment le système solaire s'est-il lui-même formé ? Comment est apparue la vie et pourquoi la vie telle qu'on la connaît ne semble présente (jusqu'à preuve du contraire) que sur Terre ? Pour apporter des éléments de réponses à ces grandes questions, de nombreux projets de recherches (observations, expériences en laboratoire, etc.) et de missions spatiales (rendez-vous avec des comètes, télescopes spatiaux, etc.) ont été réalisés, sont en cours et sont programmés dans le futur. C'est dans ce cadre que s'inscrivent mes travaux de recherche, centrés sur l'incorporation et l'évolution de l'azote dans le système solaire par l'étude de cosmomatériaux en laboratoire.



# Chapitre 1

## De la formation du système solaire à l'étude de l'azote dans les chondrites carbonées

<b>1.1. Héritage du milieu interstellaire .....</b>	<b>24</b>
1.1.1. Nucléosynthèse de l'azote .....	24
1.1.2. Rapports isotopiques de l'azote .....	25
1.1.3. Molécules azotées présentes dans les environnements préstellaires .....	26
<b>1.2. L'azote dans le système solaire.....</b>	<b>28</b>
1.2.1. De la nébuleuse protosolaire au système solaire actuel.....	28
1.2.2. Les témoins de la naissance du système solaire .....	30
1.2.2.1. Les comètes .....	30
1.2.2.2. Les astéroïdes .....	32
1.2.3. Observations de la distribution de l'azote dans le système solaire.....	35
1.2.3.1. Abondances en azote dans les objets du système solaire .....	35
1.2.3.1.1. Déplétion en azote .....	35
1.2.3.1.2. Observations de l'ammonium dans le système solaire.....	36
1.2.3.2. Composition isotopique de l'azote des objets du système solaire.....	39
1.2.3.3. Processus de fractionnements isotopiques.....	42
<b>1.3. Étude des cosmomatériaux .....</b>	<b>44</b>
1.3.1. Les météorites.....	45
1.3.1.1. Classification .....	45
1.3.1.2. Caractéristiques principales des CIs, CMs, CRs et C2-ung .....	48
1.3.2. L'azote dans les chondrites carbonées.....	50
1.3.2.1. Matière organique insoluble - IOM .....	51
1.3.2.2. Matière organique soluble - SOM .....	54
1.3.2.3. À la recherche d'ammonium .....	55
<b>1.4. Problématiques et objectifs de la thèse .....</b>	<b>58</b>

Ce premier chapitre introduit le contexte scientifique de mes travaux de thèse. Il est structuré autour du cycle de l'azote dans l'univers, de sa formation dans les étoiles jusqu'à son analyse dans les météorites en laboratoire. La première partie se concentre sur la synthèse de l'azote dans l'univers. La seconde partie aborde la formation du système solaire, la description des objets qui le composent, ainsi que la distribution de l'azote et de sa composition isotopique dans les objets du système solaire. La troisième partie porte sur l'étude des météorites en laboratoire. Enfin, la dernière partie présente les questions scientifiques et les objectifs de mes travaux de thèse.

La rédaction de ce chapitre s'appuie sur de nombreuses références bibliographiques qui ont servi de support à la rédaction des connaissances générales de mon sujet de recherche, dont notamment les livres *Meteorites, comets, and planets* (Davis, 2005) ; *Cosmochemistry* (McSween & Huss, 2010) ; *Protostars and Planets VI* (Beuther et al., 2014) ; *Protostars and Planets VII* (Inutsuka et al., 2023) ; et les reviews de Morbidelli et al., 2012 ; Füri et Marty, 2015 ; Alexander et al., 2017.

## 1.1. Héritage du milieu interstellaire

### 1.1.1. Nucléosynthèse de l'azote

L'hydrogène, l'hélium et le lithium sont les premiers atomes à avoir été créés dans l'univers au moment du Big Bang (McSween & Huss, 2010, chapitre 3). Il faut attendre la formation des premières étoiles et l'explosion de supernovæ pour voir apparaître l'azote et les autres 90 éléments naturels connus à ce jour. En effet, ces éléments lourds sont produits par réactions de fusions successives dans les étoiles massives et en fin de vie à l'exception de l'azote, qui est lui majoritairement synthétisé par le cycle carbone-azote-oxygène (CNO) (Adelberger et al., 2011, Figure 1.1). Avec la chaîne proton-proton (PP), ce cycle permet la fusion de l'hydrogène en hélium dans le cœur des étoiles.

Contrairement à la chaîne PP qui consomme totalement ses réactifs, le cycle CNO est un cycle catalytique permettant la fusion de 4 atomes d'hydrogène en un atome d'hélium. Il fait intervenir comme catalyseurs les isotopes du carbone, de l'azote et de l'oxygène. Au cours du cycle CNO, le  $^{13}\text{N}$  est produit par fusion du  $^{12}\text{C}$  avec un atome d'hydrogène, le  $^{14}\text{N}$  par fusion du  $^{13}\text{C}$  avec de l'hydrogène et le  $^{15}\text{N}$  par décroissance radioactive du  $^{15}\text{O}$ .

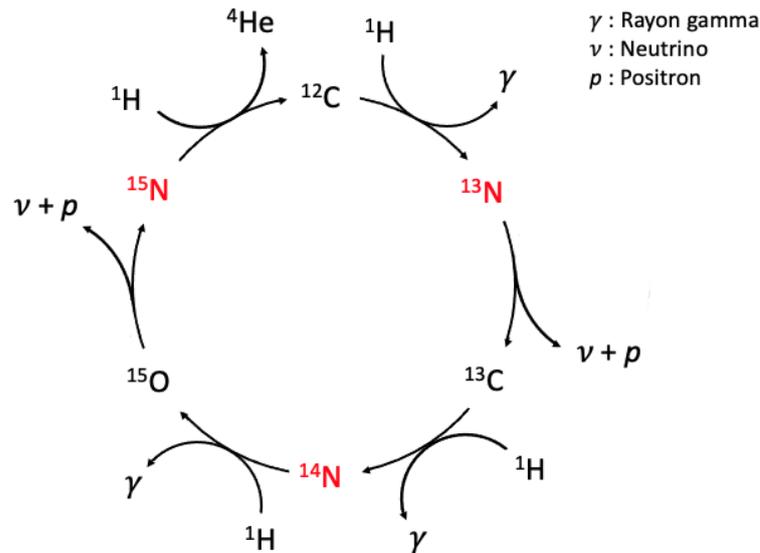


Figure 1.1 : Illustration du cycle principal du cycle CNO, source majeure de production de l'azote dans les étoiles.

La température régnant au cœur d'une étoile évolue au cours de sa vie, modifiant les vitesses de réaction des différentes étapes du cycle CNO. Plus la température augmente, plus les étapes de fusion seront favorisées par rapport aux étapes de décroissances radioactives (Adelberger et al., 2011). De ce fait, les proportions des différents isotopes de l'azote vont changer au cours de la vie d'une étoile et donc imposer une variation de ces rapports isotopiques à la fois temporellement et spatialement dans la Voie lactée (i.e. galaxie dans laquelle le système solaire est présent). Les rapports  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  devraient augmenter avec le temps et diminuer avec la distance au centre galactique (par exemple, Hily-Blant et al., 2017). Les rapports isotopiques deviennent alors une mesure de choix pour retracer l'évolution de la matière dans le milieu interstellaire (i.e. la matière remplissant l'espace entre les étoiles) et dans les systèmes planétaires.

## 1.1.2. Rapports isotopiques de l'azote

L'azote possède 16 isotopes connus à ce jour, variant entre 10 et 25 en nombre de masse, parmi lesquels deux isotopes naturels sont stables : le  $^{14}\text{N}$  et le  $^{15}\text{N}$ . Différentes manières d'exprimer les proportions en nombre entre ces isotopes stables sont utilisées en fonction des domaines scientifiques. Les astronomes et astrophysiciens préféreront mesurer les rapports isotopiques entre le  $^{14}\text{N}$  et le  $^{15}\text{N}$  ( $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ ). Les cosmochimistes auront pour coutume d'utiliser les rapports inverses :  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ , mais également la notation  $\delta$  qu'utilisent les géochimistes. Cette notation permet de quantifier de faibles différences de compositions isotopiques entre deux échantillons. Ces différences sont reportées et normalisées par rapport à un échantillon de référence international, permettant une mise à l'échelle commune entre tous les laboratoires. L'échelle  $\delta$  pour les isotopes stables de l'azote est ainsi définie par :

$$\delta^{15}\text{N} = \left( \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{échantillon}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{référence}}} - 1 \right) * 1000$$

Les  $\delta^{15}\text{N}$  sont usuellement exprimés en « pour mille » (‰) et le rapport isotopique de référence employé pour l'azote est celui du diazote atmosphérique terrestre,  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}_{\text{N}_{2\text{atm}}} = 273 \pm 1$  (Nier, 1950). Par définition, le  $\delta^{15}\text{N}_2$  de l'atmosphère Terrestre est donc de 0 ‰. Dans le système solaire et le milieu interstellaire, le  $\delta^{15}\text{N}$  peut varier entre environ -500 ‰ et +2000 ‰ (Füri et Marty, 2015 et références mentionnées). Dans les parties 1.2.3.2 et 1.3.2 seront données des valeurs de rapports isotopiques de l'azote que l'on peut trouver dans différents objets du système solaire.

### 1.1.3. Molécules azotées présentes dans les environnements préstellaires

L'azote produit dans les étoiles étant catalyseur du cycle CNO, il n'est pas directement disponible pour former les molécules azotées présentes dans l'univers. C'est au moment de la mort d'une étoile que l'azote produit dans son cœur est libéré sous forme atomique et va pouvoir se recombinaison avec d'autres atomes dans le milieu interstellaire (McSween & Huss, 2010, chapitre 3). Après l'hydrogène et l'hélium, ce sont le carbone, l'oxygène et l'azote qui sont les premiers produits de nucléosynthèse. C'est donc avec ces atomes que l'azote va réagir et former des molécules azotées plus ou moins complexes et plus ou moins volatiles. En cosmochimie, la volatilité d'une espèce (i.e. atome ou molécule) est reliée à sa température de condensation (température à laquelle l'espèce passe de l'état gazeux à solide). Une mesure de la volatilité d'une espèce est la détermination de sa température de condensation à 50 % ( $T_c$  50%), température à laquelle l'espèce se trouve à 50 % en phase gazeuse et à 50 % en phase solide (Stracke et al., 2012). Plus une espèce a une  $T_c$  50% basse et plus elle est dite volatile. A l'inverse, on dit d'une espèce qu'elle est réfractaire lorsque sa température de condensation est très haute ( $T_c$  50% >1400K, Stracke et al., 2012) et qu'elle a donc pu condenser parmi les premiers éléments dans son environnement.

Grâce aux télescopes au sol et en orbite autour de la Terre, il est possible par spectroscopie d'identifier et contraindre l'abondance et la composition isotopique de molécules azotées présentes dans différents objets de la Voie lactée, et également d'autres galaxies. La première molécule azotée à avoir été détectée dans le milieu interstellaire est l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) sous forme gazeuse, dans les années 60 (Cheung et al., 1968). Depuis, une pléiade de molécules azotées plus ou moins complexes, sous forme gazeuse (Tableaux 2 et 3 de McGuire, 2022) ou solide (Tableau 5 de McGuire, 2022, Tableau 2 de Boogert et al., 2015) ont été détectées dans le milieu interstellaire et également dans d'autres galaxies que la Voie lactée (Tableau 4 de McGuire, 2022). Bien que  $\text{N}_2$  soit la molécule la plus simple à former à partir de l'azote atomique, et donc potentiellement la molécule la plus abondante dans la Voie lactée (Schwarz & Bergin, 2014 ; Boogert et al., 2015), il faudra attendre les années 2000 pour pouvoir confirmer sa présence par détection dans l'ultra-violet lointain (Knauth et al., 2004). En effet,

$N_2$  étant une molécule symétrique, elle n'est pas active en infra-rouge, mode de détection principal des télescopes utilisés.

Parmi les molécules azotées détectées dans le milieu interstellaire, HCN apparaît comme la forme organique (i.e. contenant du carbone lié à de l'hydrogène et éventuellement d'autres atomes) la plus abondante (Rice et al., 2018), tandis que  $NH_3$  semble être la forme inorganique la plus abondante (Boogert et al., 2015 ; Rice et al., 2018). Dans les objets protostellaires (i.e. donnant naissance à une étoile) et les disques protoplanétaires (i.e. système planétaire en formation), HCN présente un enrichissement en  $^{15}N$  par rapport aux autres molécules azotées, notamment les espèces azotées relatives à  $N_2$  (i.e.  $N_2H^+$ ) (Nomura et al., 2022, Figure 1.2). Différents processus peuvent être à l'origine de ces enrichissements, dont deux majeurs se produisant dans le système solaire seront abordés dans la partie 1.2.3.3.

Toutes les espèces chimiques présentes dans le milieu interstellaire, azotées ou non, sous forme de poussière ou de gaz, constituent les briques de la formation de nouvelles étoiles et de systèmes planétaires. Dans certaines régions du milieu interstellaire, les gaz et les grains de poussière sont plus abondants et forment des nuages denses appelés cœurs. C'est d'un de ces cœurs qu'est né le Soleil et son système planétaire, incorporant au moment de sa formation de l'azote hérité du milieu interstellaire. Comment notre système solaire s'est-il formé ? Peut-on y retrouver les vestiges de la nébuleuse protosolaire dont il est issu ? Comment a été incorporé et a évolué l'azote dans notre système solaire ?

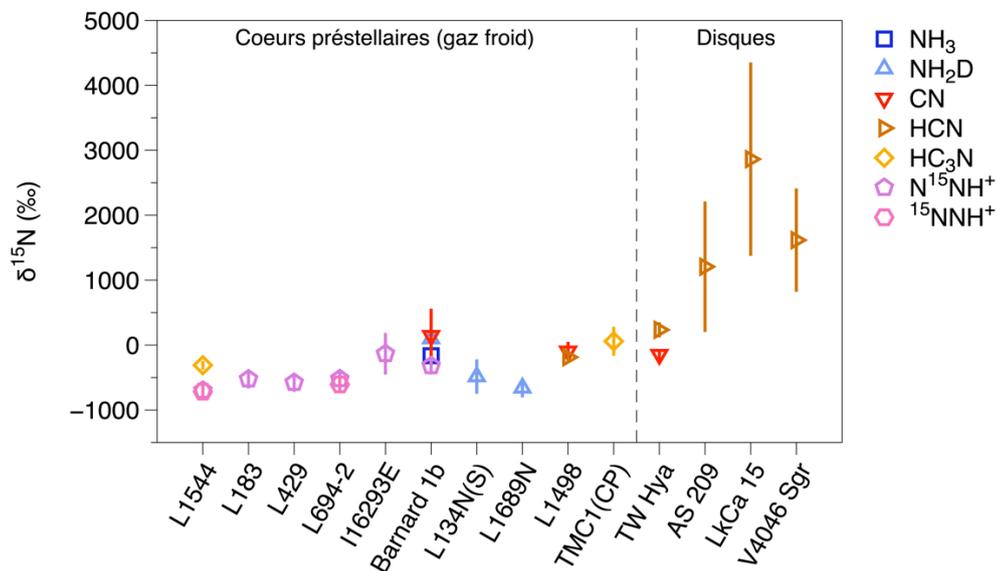


Figure 1.2 : Composition isotopique de différentes molécules azotées présentes dans des cœurs préstellaires et des disques protoplanétaires. Figure adaptée de Nomura et al., 2022.

## 1.2. L'azote dans le système solaire

### 1.2.1. De la nébuleuse protosolaire au système solaire actuel

Les étoiles se forment dans des zones de haute densité du milieu interstellaire appelées cœurs préstellaires. La masse de ces cœurs est distribuée de manière hétérogène et se concentre en nébuleuses protostellaires. Une nébuleuse protostellaire est composée principalement de gaz et d'environ 1% de poussières sub-micrométriques (Draine, 2003 ; Henning et al., 2010 ; Chiar et al., 2013 ; Jones et al., 2013) (Figure 1.3.a). Lorsqu'une nébuleuse s'effondre gravitationnellement sur elle-même (Figure 1.3.b), un corps dense et chaud se forme au cœur du nuage : c'est la proto-étoile (Figure 1.3.c). Tout en se contractant sur lui-même, cet embryon d'étoile accrète de la matière du disque circumstellaire qui s'est formé en rotation autour de lui (Figure 1.3.d) faisant ainsi augmenter la température en son cœur qui devient alors assez importante pour amorcer la fusion de l'hydrogène en hélium. C'est à ce stade que la proto-étoile devient ce que l'on nomme étoile. S'ensuit une phase stable durant laquelle l'étoile accrète de moins en moins de matière et le disque protoplanétaire se refroidit progressivement (Figure 1.3.d, Figure 1.4.a). C'est dans ce disque protoplanétaire que des objets massifs se forment par accrétion de poussières (Figure 1.3.e, Figure 1.4.b).

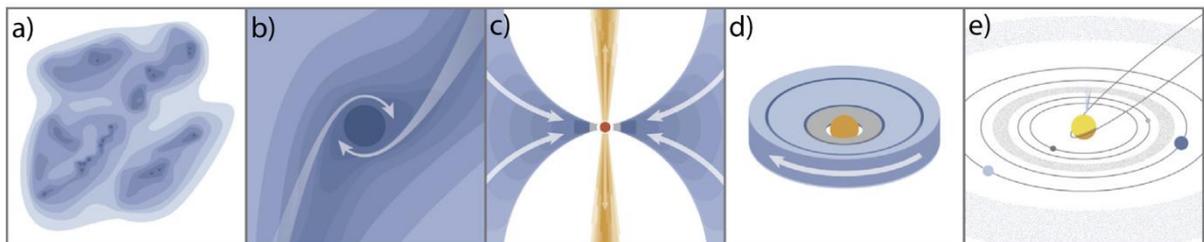


Figure 1.3 : Schéma des étapes de la formation d'un système planétaire, via l'effondrement d'une nébuleuse protostellaire (a, b), la formation d'une proto-étoile (c) et d'un disque protoplanétaire (d) dans lequel se forme les objets du système planétaire (e). Schéma issu de Öberg et Bergin, 2021.

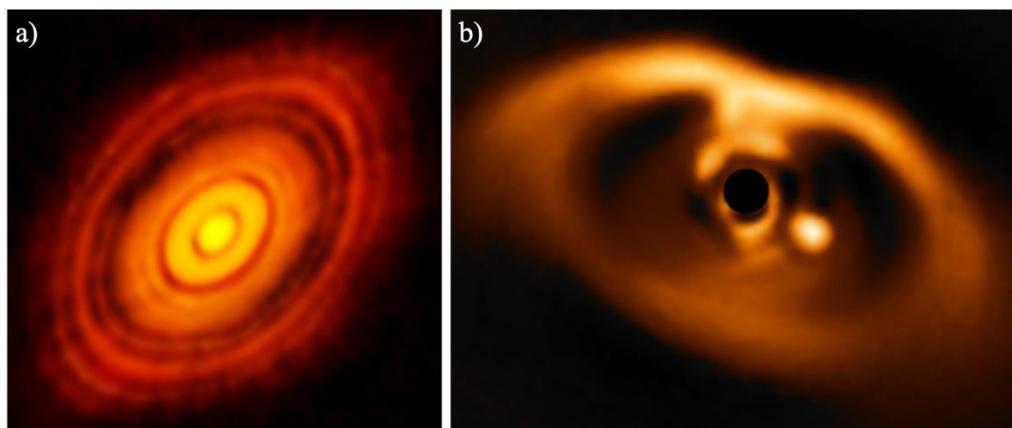


Figure 1.4 : a) Image du disque protoplanétaire de l'étoile HL Tauri, acquise par le télescope ALMA (Source : ALMA). b) Image d'une planète en formation dans le disque protoplanétaire de l'étoile PDS 70, acquise par l'instrument SPHERE sur le VLT (Source : ESO/A. Müller et coll.).

Dans le système solaire, cette phase d'accrétion s'est produite sur une période de 2-3 millions d'années, il y a entre 4,564 et 4,567 milliards d'années (Scott, 2007). Le mécanisme exact permettant la croissance des grains de poussière en objets kilométriques reste encore un mystère. En principe, de petits grains de poussière peuvent s'agglomérer pour former des particules plus grosses grâce aux interactions électrostatiques, puis continuer de grossir grâce à la gravité. Cependant, dès qu'un objet (une particule ou agglomérat de poussières) est formé, il dérive vers le centre du système protoplanétaire par conservation de son moment angulaire. Sa vitesse de dérive étant proportionnelle à sa masse, plus cet objet est massif et plus il se déplacera rapidement vers l'étoile. Sur son passage, un objet massif pourra alors rentrer en collision avec d'autres objets et leur importante vitesse relative pourra entraîner leurs pulvérisations. Dans ce contexte, les tailles des objets formés ne peuvent pas aller au-delà d'un mètre de diamètre, c'est ce qu'on nomme « la barrière du mètre ». Le scénario alternatif qui permet de passer cette barrière du mètre est le modèle gravo-turbulent (Cuzzi et al., 2008 ; Johansen et al., 2007). Il fait appel à la turbulence dans le disque qui permettrait de créer des clusters de particules de haute densité. Par gravité collective dans ces clusters, il serait alors possible d'accréter très rapidement des objets de plus d'un kilomètre de diamètre.

Les premiers objets ainsi formés sont appelés planétésimaux. Ils peuvent continuer de grossir (i) en accréant d'autres petits objets et/ou d'autres planétésimaux qu'ils rencontrent sur leur orbite (formation des planètes telluriques et géantes de glace), (ii) en accréant le gaz qui reste autour (formation des planètes gazeuses) (Raymond & Morbidelli, 2022). Les objets plus petits qui n'ont pas nettoyé leur orbite sont appelés planètes naines. Selon l'Union Astronomique Internationale, tout objet qui n'est pas une planète, une planète naine ou un satellite, est défini comme étant un petit corps du système solaire. Les objets inclus dans cette définition sont principalement les comètes (voir partie 1.2.2.1), les astéroïdes (voir partie 1.2.2.2) et les objets trans-neptuniens (dont l'orbite est au-delà de Neptune). Dans la suite de ce manuscrit, nous nous référerons aux petits corps comme désignant les astéroïdes et les comètes.

Pour les plus gros objets formés, l'énergie collisionnelle de l'accrétion, la pression gravitationnelle et la décroissance d'éléments radioactifs de longue période (K, U, Th) sont d'importantes sources de chaleur permettant d'atteindre une température telle que la matière accrétée va rentrer en fusion. Les éléments lourds (fer, nickel) vont sédimenter vers le centre et les éléments légers (composés organiques et silicatés) vont migrer vers les couches externes : c'est la différenciation. Pour les plus petits objets, du fait de leur plus petite taille, ces sources d'énergie sont faibles voire négligeables et n'induisent pas de différenciation. Cependant pour certains astéroïdes, les décroissances radioactives du  $^{26}\text{Al}$  et du  $^{60}\text{Fe}$  incorporés au moment de leur formation sont des sources d'énergie suffisante pour induire leur différenciation.

Les modifications physiques et chimiques résultant de la différenciation effacent les vestiges de la matière initialement accrétée dans le disque proto-planétaire. Les objets non différenciés (i.e. les comètes et certains astéroïdes) constituent alors des cibles privilégiées pour l'étude de la composition de la matière accrétée au moment de la formation de ces corps. Leur analyse pourra apporter des éléments de réponses sur la composition de la nébuleuse protosolaire, les dynamiques du système solaire jeune et sur le mode d'incorporation et sur

l'évolution de l'azote, même si les processus secondaires, qui ont plus ou moins altéré la matière qui les compose, ne pourraient être totalement négligés (voir partie 1.3.2.1).

## **1.2.2. Les témoins de la naissance du système solaire**

Historiquement, les comètes et les astéroïdes sont distingués sur des critères d'orbite et d'activité. Les comètes sont définies comme étant des objets possédant une orbite très elliptique et montrant des signes d'activité, tandis que les astéroïdes sont plutôt des objets éteints avec une orbite plus circulaire. On dit d'un objet qu'il est « actif » lorsque, lors de son passage à proximité du Soleil, les glaces présentes se subliment et créent une coma autour de l'objet. À l'inverse, un objet est dit « éteint » lorsqu'il ne présente pas de signe d'activité.

### **1.2.2.1. Les comètes**

Le nuage d'Oort et la ceinture de Kuiper constituent les réservoirs principaux de comètes du Système Solaire (Figure 1.5). De forme sphérique, le nuage d'Oort s'étend entre 20000 - 30000 unités astronomiques (ua, 1 ua = 150 000 000 km) jusqu'à plus de 100 000 ua. Sa limite externe définit la frontière du système solaire. La ceinture de Kuiper quant à elle se situe entre 30 et 55 ua et prend une forme annulaire.

Les comètes sont composées d'un noyau de quelques kilomètres de diamètre constitué de glaces et de poussières. Dans les réservoirs cométaires froids et lointains, elles demeurent inactives mais sous l'effet de forces d'attractions gravitationnelles avec des objets en dehors du système solaire et/ou avec les planètes géantes et/ou par impact avec d'autres corps, certaines comètes se retrouvent éjectées de leur orbite, propulsées sur une trajectoire elliptique et peuvent alors visiter le système solaire interne. Lors du passage de la comète près du Soleil, les glaces se subliment et la comète devient active. En raison de la trajectoire de la comète et du vent solaire, cette coma se scinde en une queue de poussières et une queue d'ions (produits par photo-ionisation) qui peuvent être analysées par spectroscopie depuis la Terre ou par les instruments à bord des sondes envoyées par les missions spatiales, comme par exemple les missions Giotto (ESA, 1985-1992, comète 1P/Halley), Stardust (NASA, 1999-2011, comète 81P/Wild), Deep Impact (NASA, 2005-2013, comète 9P/Tempel) ou Rosetta (ESA, 2004-2016, comète 67P/Churyumov-Gerasimenko). De plus, les échantillons extraterrestres collectés sur Terre provenant potentiellement de ces comètes (Interplanetary Dust Particles : IDPs, Antarctic MicroMeteorites : AMMs, UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorites : UCAMMs, voir partie 1.3) peuvent être directement étudiés au laboratoire. C'est grâce à ces observations et analyses au laboratoire qu'a pu être étudiée la composition des comètes.

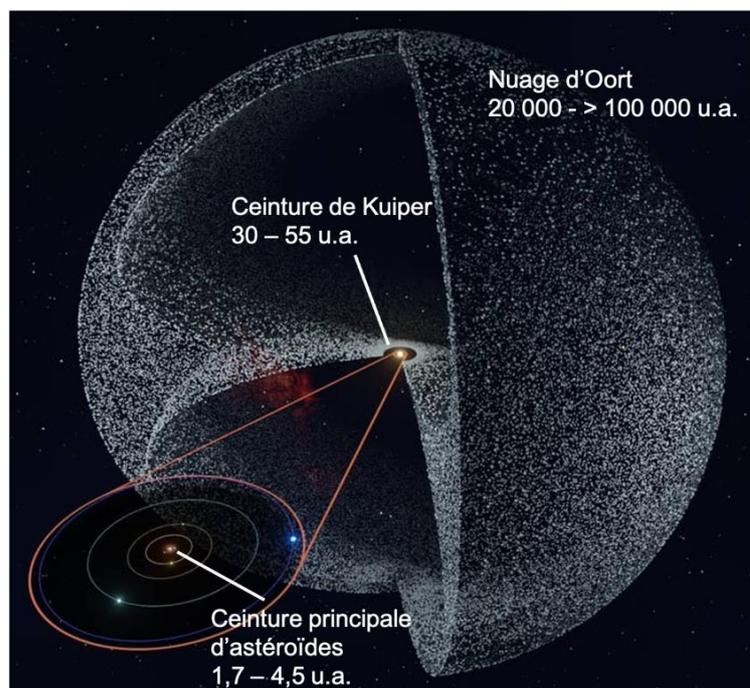


Figure 1.5 : Vue d'artiste de la structure du système solaire et de ses différents réservoirs de petits corps. Adaptée de la source *mypacemuseum.com*.

Les poussières cométaires sont un mélange de silicates anhydres (amorphes et cristallins, par exemple Hanner & Zolensky, 2010) et de grains carbonés. Ces grains carbonés sont composés des éléments volatils « CHON » (carbone, hydrogène, oxygène et azote) assemblés sous forme de molécules organiques (Clark et al., 1987 ; Raponi et al., 2020).

Il est très difficile d'observer directement la surface des comètes à cause de l'opacité de la coma. C'est en analysant les produits de sublimation des glaces (i.e. les gaz présents dans la coma) que leur composition peut être présumée. Une grande variété de molécules a ainsi été détectée (Mumma & Charnley, 2011) et les glaces les plus abondantes seraient composées d'eau, de monoxyde et dioxyde de carbone, de méthanol, de formaldéhyde, d'ammoniaque, de sulfure d'hydrogène et d'hydrocarbures (Figure 1.6). Il est intéressant de noter que les molécules azotées détectées les plus abondantes ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNCO}$ ,  $\text{HNC}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  et  $\text{HC}_3\text{N}$ , Figure 1.6) sont également celles observées dans le milieu interstellaire, ce qui pourrait témoigner d'un héritage de la nébuleuse protosolaire préservé dans les comètes.

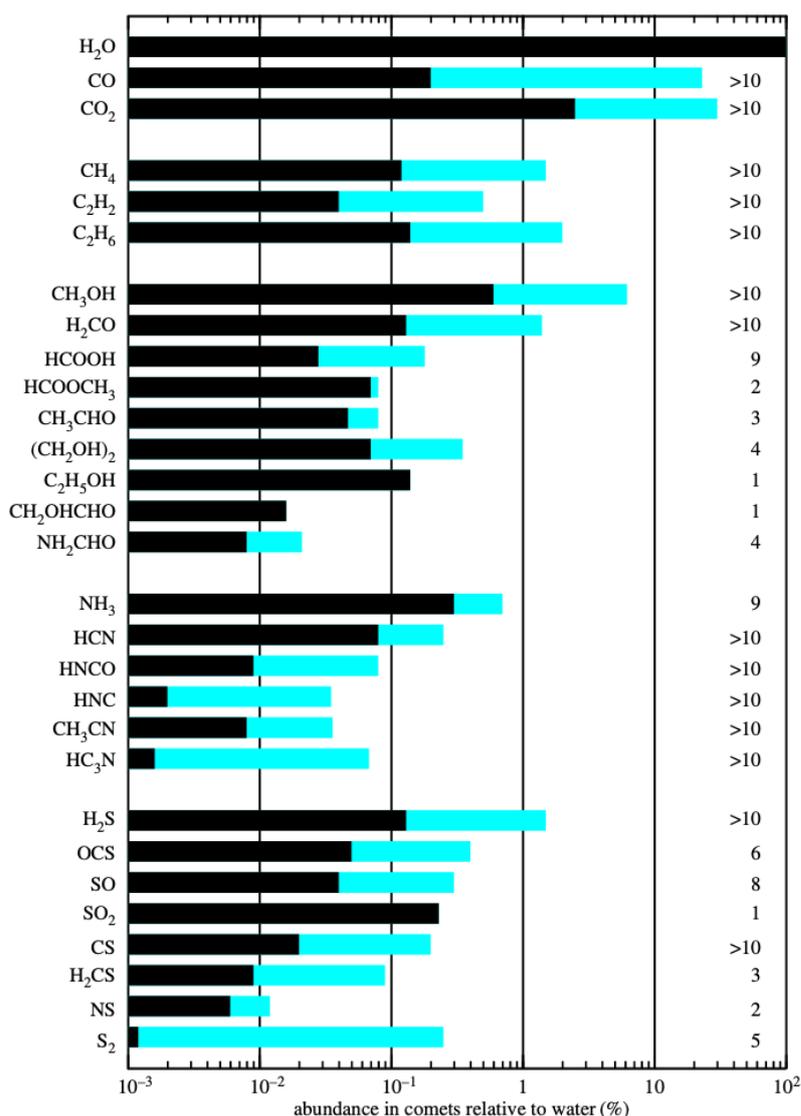


Figure 1.6 : Abondances (relatives à l'eau) des molécules volatiles détectées dans les comètes (données recensées jusqu'en 2015). La partie bleutée de chaque barre indique la plage de variation d'une comète à l'autre. Le nombre de comètes dans lesquelles l'espèce a été détectée est indiqué sur la droite. D'après Bockelée-Morvan & Biver, 2017.

### 1.2.2.2. Les astéroïdes

De même que pour les comètes, les astéroïdes sont regroupés par population dans différents réservoirs. Les astéroïdes « géocroiseurs » sont les plus proches du Soleil. Leur dénomination historique vient de la caractéristique de leur orbite de croiser celle de la Terre. En pratique, est appelé astéroïde géocroiseur tout astéroïde dont l'orbite est proche de celle de la Terre, sans obligatoirement la croiser. Vient ensuite la population de la ceinture principale d'astéroïdes, entre l'orbite de Mars et de Jupiter (entre environ 1,7 et 4,5 ua). La plus grande partie des astéroïdes recensés à ce jour se trouve dans ce réservoir. Dans le système solaire externe, on trouve en premier les « Troyens », qui sont en orbite proche de Jupiter sur les points de Lagrange L<sub>4</sub> et L<sub>5</sub>. Puis, entre Jupiter et Neptune, se trouvent les « Centaures ». Enfin, certains astéroïdes cohabitent avec les comètes dans la ceinture de Kuiper. Contrairement aux comètes, les astéroïdes ont des orbites plus circulaires.

Les astéroïdes sont des blocs rocheux de formes et de tailles très variables pouvant aller de quelques mètres à quelques centaines de kilomètres. Ils sont regroupés dans différentes familles suivant leurs caractéristiques spectrales (DeMeo et al., 2015). La classification a régulièrement évolué ces dernières décennies pour parfois prendre en compte d'autres paramètres comme l'albédo (Mahlke et al., 2022). Parmi les différents types spectraux recensés, les astéroïdes C-complex (C pour carboné) et de type D (D pour « dark ») sont les objets les plus intéressants pour mon sujet de recherche.

Les C-complex sont considérés comme étant parmi les astéroïdes les plus primitifs, avec une surface sombre, hydratée et riche en composés organiques (Rivkin et al., 2015). La majorité des plus gros astéroïdes de la ceinture principale sont de ce type (Rivkin et al., 2015). Étudier ces objets permet donc d'étudier de la matière qui a plus ou moins évoluée depuis l'accrétion du corps et ouvrir ainsi une fenêtre sur la compréhension de la formation de notre système solaire. Ce groupe d'astéroïdes a fait l'objet de deux missions récentes de retours d'échantillons : la mission Hayabusa 2 qui est allée à la rencontre de l'astéroïde de type C Ryugu (2014-2020) (Tsuda et al., 2019) et la mission OSIRIS-REx qui a rejoint Bennu, un astéroïde de type B (2016-2023) (Lauretta et al., 2017) (Figure 1.7).

Les astéroïdes de type-D sont les plus abondants dans la partie extérieure de la ceinture principale et parmi les Troyens. Il est possible qu'ils se soient formés au-delà de l'orbite de Neptune, peut-être aussi loin que la ceinture de Kuiper (Levison et al., 2009 ; Vokrouhlický et al., 2016). Leur présence au niveau de l'orbite de Jupiter dans le système solaire actuel peut être expliquée par une capture gravitationnelle par la géante gazeuse au moment de sa migration dans le système solaire (Morbidelli et al., 2005). Les albedos et propriétés spectrales des astéroïdes de type D sont similaires aux noyaux des comètes, suggérant un lien de parenté entre ces objets (Vernazza & Beck, 2017). Ces astéroïdes sont donc considérés comme les témoins des conditions régnant dans les régions externes du disque protoplanétaire il y a 4,6 milliards d'années, ce qui en fait des sujets particulièrement intéressants pour sonder la chimie des régions froides et lointaines du système solaire jeune.

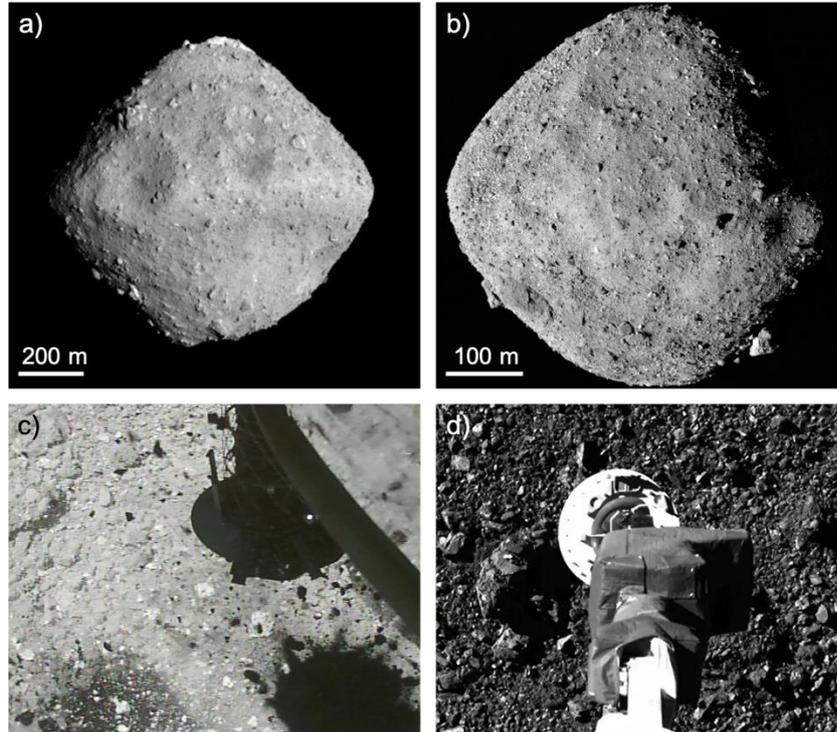


Figure 1.7 : Astéroïdes a) Ryugu et b) Bennu et les collectes d'échantillons à leur surface : c) Ryugu, d) Bennu, imagés par les systèmes optiques de navigation à bord des sondes Hayabusa 2 (Crédit : Jaxa) et OSIRIS-REx (Crédit : NASA/Goddard/University of Arizona).

La distinction des comètes et des astéroïdes suivant les critères d'orbite et d'activité précédemment mentionnés ne permet pas de classer facilement certains objets. En effet, on recense maintenant des comètes éteintes qui ne présentent plus d'activité cométaire (par exemple par érosion des couches de glace suite à de nombreux passages près du Soleil) et des astéroïdes dits actifs (Jewitt & Hsieh, 2022, et références mentionnées), notamment Bennu dont des jets de poussières ont été observés en surface (Lauretta et al., 2019 ; Hergenrother et al., 2020). De plus, il se peut également que certains Troyens soient d'anciennes comètes capturées par Jupiter, classifiant alors à tort ces objets (Levison et al., 2009 ; Morbidelli et al., 2005). Enfin, certaines similitudes mises en évidence entre astéroïdes et comètes remettent de plus en plus en question cette séparation stricte entre comète et astéroïde. Les spectres de la surface de certains astéroïdes ressemblent notamment à ceux des comètes (Vernazza & Beck, 2017 ; Poch et al., 2020). Dans la littérature émerge alors l'idée de « continuum astéroïde-comète » (voir par exemple Gounelle et al. 2006 ; Gounelle et al., 2008 ; Dobrică et al., 2009). Ce continuum est-il dû à une distribution initialement radiale de la composition de la matière dans le disque protoplanétaire ? À l'inverse, est-ce que tous les petits corps ont accreté de la matière de même composition et le continuum observé serait dû à l'évolution propre de chaque objet depuis sa formation ?

## 1.2.3. Observations de la distribution de l'azote dans le système solaire

Les sections suivantes se concentrent sur les connaissances des objets du système solaire acquises par observations spatiales. Ces connaissances ont cependant été augmentées par des mesures complémentaires en laboratoire sur différents types d'échantillons extraterrestres disponibles sur Terre. Ces analyses seront ensuite abordées, partie 1.3.

### 1.2.3.1. Abondances en azote dans les objets du système solaire

#### 1.2.3.1.1. Déplétion en azote

##### La Terre

La Terre est entourée d'une atmosphère riche en diazote qui représente entre 75 % et 92 % de son budget total mesurable (atmosphère + manteau primitif) (Johnson & Goldblatt, 2015). Sur Terre, l'azote joue un rôle majeur dans l'apparition et le maintien de la vie. De fait, il est omniprésent dans les molécules organiques briques du vivant comme l'acide désoxyribonucléique (ADN), l'acide ribonucléique (ARN) ou encore les acides aminés, et le cycle de l'azote est essentiel pour la préservation de la biodiversité sur Terre.

Pourtant, la Terre est significativement appauvrie en azote par rapport aux planètes géantes et au Soleil (Figure 1.8, Bergin et al., 2015 ; Marty, 2012) et donc par rapport à la nébuleuse protosolaire. Si la mesure du budget total en azote sur Terre n'est pas biaisée par la présence d'un réservoir d'azote caché dans le manteau profond (Marty, 2012), le déficit en azote de la Terre peut s'expliquer par son processus de formation. En effet, il est possible que les planétésimaux ayant formé la Terre aient été appauvris en azote car leur orbite était trop proche du Soleil pour permettre la condensation des espèces azotées telles que  $N_2$  ou  $NH_3$  (Albarède, 2009). L'azote aurait alors pu être apporté plus tardivement, potentiellement comme l'eau, par impacts cométaires et/ou astéroïdaux lors de la migration des géantes gazeuses (Morbidelli et al., 2012, Raymond et Izidoro, 2017). En admettant que l'azote a bien été incorporé sur Terre de cette manière, on ignore encore largement sous quelles formes les composés azotés y ont été apportés.

##### Les comètes

Les mesures actuelles de l'abondance relative en azote par rapport au silicium des comètes montrent que ces objets semblent appauvris en azote par rapport au Soleil d'environ un facteur 10 (Figure 1.8, Fray et al., 2017 ; Lodders, 2010). Cette déplétion, si réelle, est encore plus troublante que pour les planètes telluriques. Les comètes s'étant probablement formées dans des régions froides et lointaines du système solaire (voir Partie 1.2.2.1), elles ont sûrement accréte la matière présente dans la nébuleuse protosolaire sans que celle-ci n'ait perdu de volatils. Dans ce scénario, les comètes devraient avoir une abondance en azote relative au silicium similaire au Soleil. Mais il existe des preuves qu'une partie de la matière de la nébuleuse protosolaire a subi des transformations chimiques avant la formation des comètes

(Iro et al., 2003 et références mentionnées). Sous cette hypothèse, Iro et al. (2003) proposent que la déplétion en azote observée dans les comètes soit due à un encapsulage des volatils dans des clathrates hydrates.

Cependant, la majorité des observations reposant seulement sur les comae et certaines molécules azotées n'étant détectables par spectroscopie ( $N_2$  non visible en infrarouge par exemple), il est difficile d'évaluer correctement le budget en azote des comètes, et il est possible que l'azote « manquant » puisse se trouver dans un réservoir non identifié. Les récentes mesures spectrales en réflectance du noyau de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko et leur comparaison à des mesures en laboratoire ont permis d'apporter de nouveaux éléments de réponses à la déplétion apparente en azote dans les comètes. L'azote manquant pourrait être caché dans un réservoir encore non mesuré jusque-là : l'ammonium (Poch et al., 2020 ; Altwegg et al., 2020, 2022).

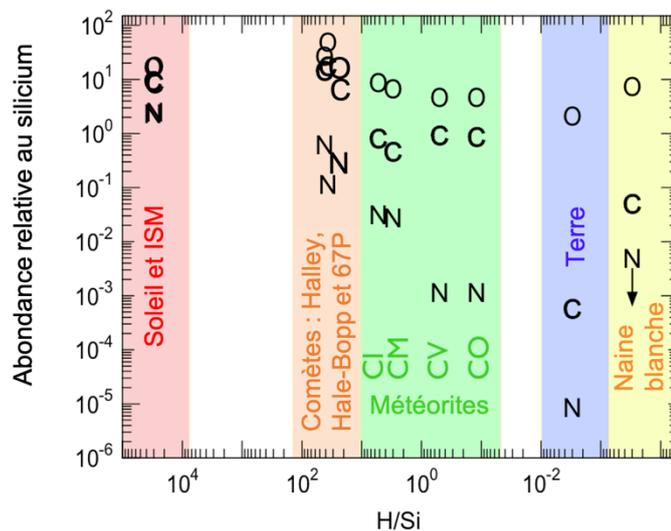


Figure 1.8 : Abondances relatives du carbone, de l'oxygène et de l'azote par rapport au silicium (élément le plus réfractaire) pour différents objets du système solaire. Les météorites peuvent être prises comme proxy de la composition des astéroïdes (voir Partie 1.3.1). Figure modifiée de Pontoppidan et al., 2014 avec ajout des données de la comète 67P (Rubin et al., 2019).

### 1.2.3.1.2. Observations de l'ammonium dans le système solaire

L'ammonium est un cation tétraédrique de formule brute  $NH_4^+$ . Une des premières mentions de la présence d'ammonium sur un corps du système solaire date de 1992. Grâce à des observations de la planète naine Cérès, des simulations et des mesures en laboratoire de spectres de minéraux, King et al., 1992 proposent que la bande d'absorption à  $3,07 \mu m$  présente sur les spectres de Cérès soit associée à la présence de saponite ammoniacuée, un minéral de la famille des smectites dont l'espace inter-feuillets est suffisant pour pouvoir piéger un ion ammonium (Figure 1.9). King et al., 1992, relie la présence d'ammonium à la surface de Cérès à un épisode d'altération aqueuse qui aurait permis l'incorporation de l'ammonium (issu de sa base conjuguée  $NH_3$ ,  $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,25$ ) dans les argiles par circulation de fluide.

Cependant, l'interprétation d'une seule bande d'absorption n'est pas suffisante pour contraindre le composé qui en est à l'origine et c'est De Sanctis et al., 2015 qui confirment la présence de phyllosilicates ammoniaqués à la surface de Cérès par l'analyse de spectres acquis sur une gamme de longueur d'onde plus large, entre 0,4 et 5  $\mu\text{m}$ , et comparaison de ces derniers à des simulations (Figure 1.10.a.). En plus de la formation des argiles ammoniaquées par altération aqueuse sur le corps parents, De Sanctis et al., 2015 évoquent la possibilité que l'ammonium provienne non de la fusion de glace d'ammoniac mais de la dégradation de composés organiques libérant de l'ammonium par chauffage (300-400°C). Sur Cérès, ce processus aurait pu se passer au moment de la différenciation du corps.

Entre 2014 et 2016, le survol de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko par la sonde spatiale Rosetta apporte de nouvelles données sur la présence d'ammonium dans le système solaire, grâce au spectromètre de masse ROSINA. En utilisant les données de ROSINA acquises lors d'un impact de poussières sur la sonde, Altwegg et al. (2020, 2022) mettent en évidence la présence de contre-ions typiques de sels d'ammonium :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ; qui pourrait donc signaler la potentielle présence de sels d'ammonium dans des poussières éjectées du noyau de la comète. Au même moment que l'étude menée par Altwegg et al. (2020), la présence de ces sels d'ammonium à la surface du noyau de 67P est confirmée par Poch et al. (2020) par la comparaison des spectres en réflectance du noyau de la comète acquis par l'instrument VIRTIS avec des mesures en laboratoire de spectres de mélanges de sels d'ammonium et de grains opaques (Figure 1.10.b.). Ces sels d'ammonium peuvent se former en solution ou en phase solide par réactions acido-basiques entre  $\text{NH}_3$  et un acide ou addition nucléophile de  $\text{NH}_3$  sur  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{CO}$  (Poch et al., 2020 et références mentionnées). Une autre possibilité est que la production de ces sels se fasse, via l'une ou les deux voies décrites précédemment, directement dans les glaces cométaires au moment de leur sublimation (Poch et al., 2020 et références mentionnées).

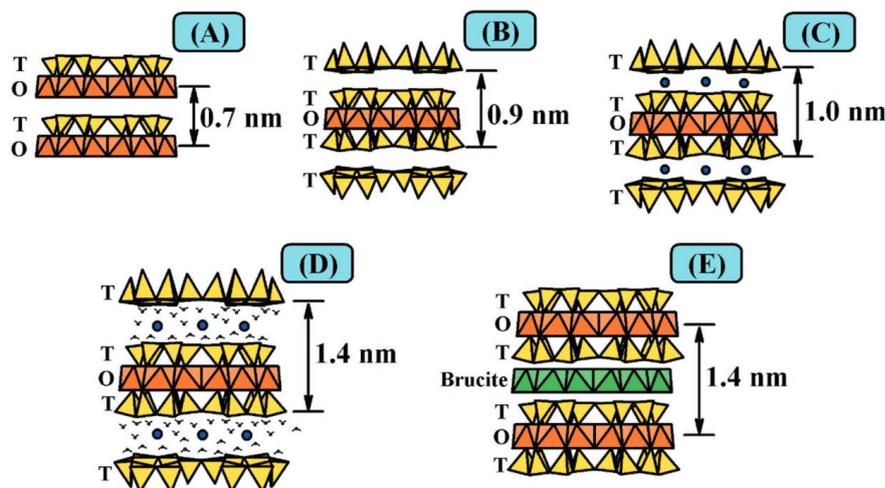


Figure 1.9 : Structure des phyllosilicates (A) kaolinite et serpentine, (B) talc et pyrophyllite, (C) mica, (D) smectite, (E) chlorite. Figure issue de Cecilia et al., 2018.

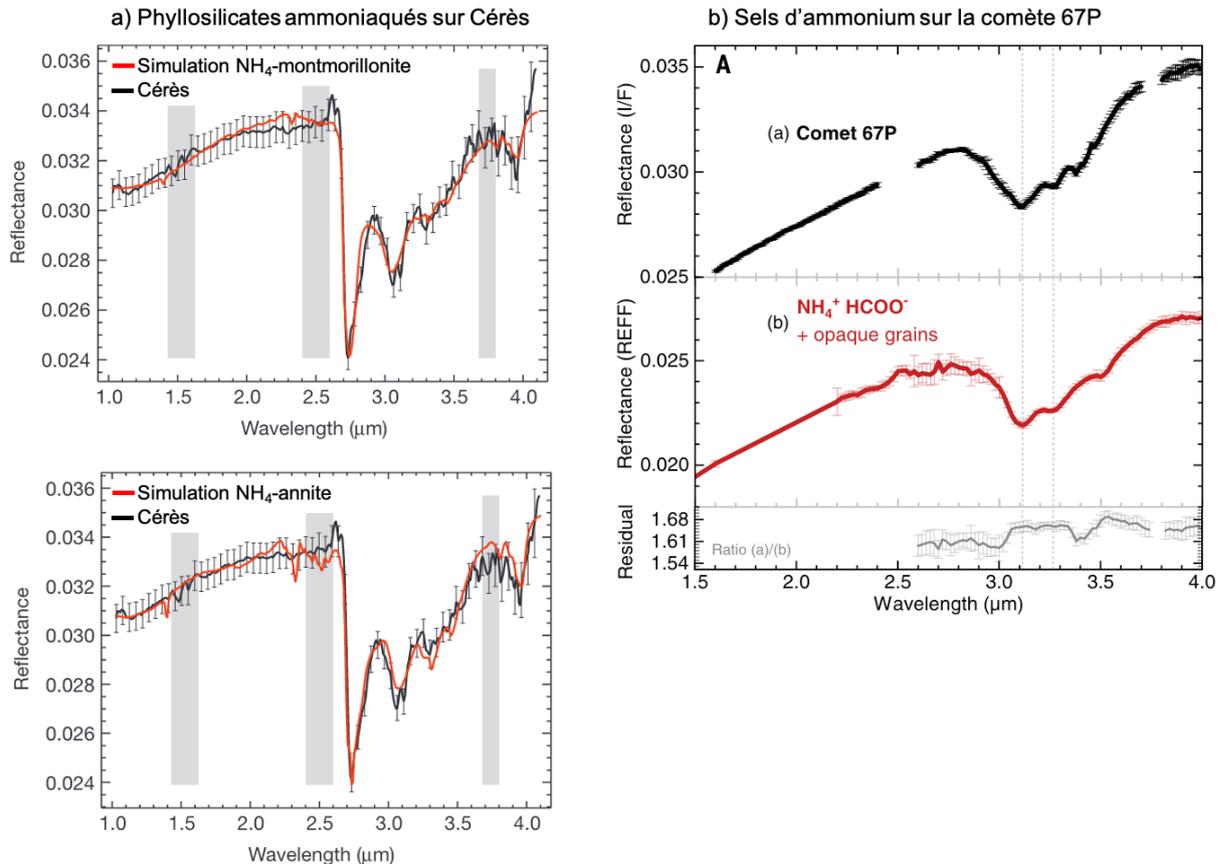


Figure 1.10 : a) Mise en évidence de la présence de phyllosilicates ammoniaqués à la surface de Cérés par comparaison du spectre en réflectance de Cérés avec des simulations de spectres de mélange d'argiles ammoniaquées, antigorite, Mg-carbonates et grains opaques. Spectres issus de De Sanctis et al., 2015. b) Mise en évidence de la présence de sels d'ammonium sur le noyau de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko par comparaison du spectre en réflectance du noyau de la comète avec des spectres mesurés en laboratoire d'un mélange de formate d'ammonium et de grains opaques. Spectres issus de Poch et al., 2020.

L'ammonium détecté à la surface de Cérés et de la comète 67P pourrait également être présent sur de nombreux autres astéroïdes (Poch et al., 2020 ; Rivkin et al., 2022). Cette détection étant en surface, on ignore encore l'abondance en ammonium dans les profondeurs de ces objets. Si l'ammonium y est abondant, ces objets pourraient donc avoir une abondance en azote relative au silicium beaucoup plus importante qu'initialement estimée (Partie 1.2.3.1.1, Figure 1.8).

Il est également à noter que la présence d'azote sous forme d'ammonium sur les petits corps du système solaire pourrait avoir des répercussions sur d'autres problématiques comme la barrière du mètre ou l'émergence de la vie sur Terre. En effet, il est possible que l'ammonium sous forme de sels ait pu jouer un rôle dans les processus d'accrétion de la matière en permettant de franchir la limite de la barrière du mètre (Partie 1.2.1) grâce aux propriétés « collantes » de ces sels. De plus, si les petits corps du système solaire sont bien les vecteurs de l'incorporation de l'azote sur Terre (Partie 1.2.3.1.1), il se peut qu'une grande partie de cet azote y ait été livrée sous forme d'ammonium. Dans ce cas, l'ammonium a pu être décisif dans l'apparition de la vie sur Terre en raison de son implication dans de nombreuses réactions prébiotiques comme la

synthèse de nucléobases, d'acides aminés ou encore la catalyse de la production de sucres (Callahan et al., 2011 ; Lerner & Cooper, 2005 ; Dzedzic et al., 2009 ; Weber, 2007 ; Burcar et al., 2016).

### 1.2.3.2. Composition isotopique de l'azote des objets du système solaire

Observer les objets du système solaire et analyser et quantifier les phases azotées qui les composent permet d'apporter des éléments de connaissance sur la distribution et la nature des phases azotées présentes dans le système solaire. Pour étudier les processus d'incorporation et d'évolution de l'azote, il faut se tourner vers les mesures des compositions isotopiques qui sont les traceurs des processus d'évolution et de l'histoire des espèces chimiques étudiées (Partie 1.1.2).

Les compositions isotopiques en azote varient considérablement entre les différents corps du système solaire (Figure 1.11). Il semblerait que des groupes d'objets de composition isotopique similaire se dessinent, indiquant que différents réservoirs isotopiques en azote pourraient exister dans le système solaire. Cependant, il est à noter que la comparaison des compositions isotopiques entre les différents objets du système solaire est délicate et limitée par le fait que l'on compare dans certains cas de la matière primitive avec de la matière qui a évolué mais également différentes molécules azotées présentes en phase gaz ou solide.

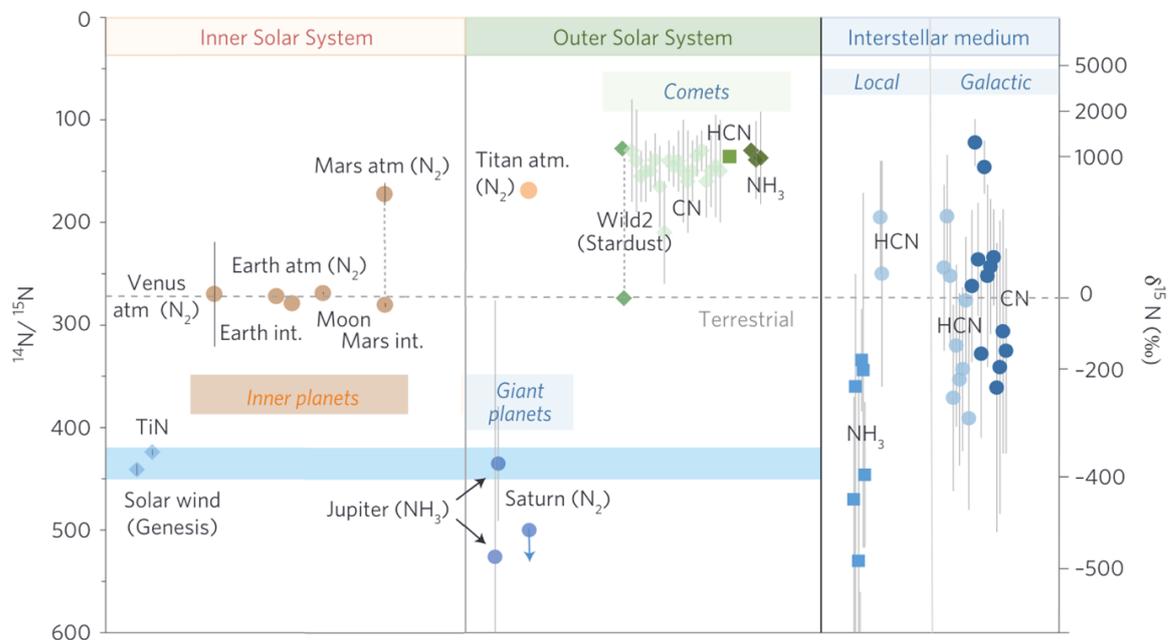


Figure 1.11 : Compositions isotopiques de certains objets du système solaire et mesurées dans le milieu interstellaire. Figure issue de Füri et Marty, 2015.

## La nébuleuse protosolaire

La composition isotopique de la nébuleuse protosolaire est la plus fidèlement reflétée par celle du Soleil, qui concentre plus de 99,8% de la masse du système solaire et qui a peu évolué depuis sa formation. Dans les années 2000, la mission Genesis (Burnett et al., 2003) a permis de déduire la composition isotopique du Soleil à partir d'analyses au laboratoire du vent solaire implanté dans une matrice de carbure de silicium. Par des analyses de spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), Marty et al. (2011) ont mesuré la composition isotopique de l'azote du Soleil à  $\delta^{15}\text{N} = -383 \pm 8 \text{ ‰}$ .

## Les planètes telluriques

Les corps du système solaire interne sont environ 1,6 fois plus enrichis en  $^{15}\text{N}$  que la nébuleuse protosolaire. À l'exception de l'atmosphère martienne ( $\delta^{15}\text{N} = +572 \pm 82 \text{ ‰}$ , Wong et al., 2013), la composition isotopique de l'atmosphère de Vénus, de la Terre (atmosphère et intérieur), de la Lune et de l'intérieur de Mars est homogène, oscillant autour de  $\delta^{15}\text{N} = 0 \text{ ‰}$ . (Kerridge et al., 1991, Mathew & Marti, 2001, Hoffman et al., 1980). La raison de cet enrichissement en  $^{15}\text{N}$  par rapport à la nébuleuse protosolaire reste encore inconnue mais il est probable qu'il soit hérité de l'azote présent dans les petits corps qui auraient apporté l'azote sur ces objets (voir Partie 1.2.3.1.1).

## Les géantes gazeuses

La composition isotopique de l'atmosphère de Jupiter a été mesurée à la fois par observations spectrométriques à partir du sol terrestre et par un télescope en orbite autour de la Terre mais également grâce à des mesures *in situ* par le spectromètre de masse embarqué à bord de la sonde spatiale Galileo. Ces mesures donnent un rapport isotopique de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_3} = -469 \pm 150 \text{ ‰}$  (Fletcher et al., 2014) pour les mesures spectroscopiques depuis le sol,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_3} = -483_{-272}^{+245} \text{ ‰}$  (Fouchet, 2000) pour les mesures spectroscopiques depuis l'orbite terrestre et  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_3} = -375 \pm 80 \text{ ‰}$  (Owen et al., 2001) pour les mesures *in situ*.

À ce jour, aucune mesure précise de la composition isotopique de l'azote de Saturne n'a été réalisée mais une estimation haute de sa valeur a été proposée par Fletcher et al. (2014) par spectroscopie depuis le sol :  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_3} < -455 \text{ ‰}$ .

Contrairement aux planètes telluriques, l'azote dans les géantes gazeuses a une composition isotopique similaire à celle de la nébuleuse protosolaire. Il est donc possible que ces planètes géantes aient accreté de l'azote primordial lors de leur formation.

## Les comètes

Les comètes sont les objets présentant les molécules azotées les plus enrichies en  $^{15}\text{N}$  dans le système solaire, d'environ un facteur 3 par rapport à la composition isotopique de la nébuleuse protosolaire. La majorité des données acquises sur les comètes proviennent de mesures spectroscopiques à distance des molécules azotées CN, HCN et  $\text{NH}_2$  détectées dans leurs comae. Les rapports isotopiques varient d'une comète à l'autre mais les valeurs moyennes calculées pour chaque molécule azotée :  $\delta^{15}\text{N}_{\text{CN}} = +840 \pm 75 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{HCN}} = +650 \pm 400 \text{ ‰}$  et  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_2} = +940 \pm 500 \text{ ‰}$  (Füri et Marty, 2015 et références mentionnées), montrent un enrichissement en  $^{15}\text{N}$  de l'ordre de +1000 ‰ dans les comètes. Toutefois, les mesures

spectroscopiques à distance sont limitées et la composition isotopique de l'azote dans les comètes n'est pas connue avec précision.

Des mesures en laboratoire d'échantillons cométaires ont été permises par le retour de la mission Stardust (Brownlee et al., 2006) dont le but était de collecter des grains présents dans la coma de 81P/Wild. Étonnamment, l'analyse « bulk » (i.e. de la composition brute) des grains ne révèle pas d'enrichissement en  $^{15}\text{N}$  similaire aux mesures spectroscopiques des comètes (Stadermann et al., 2008). Seuls quelques « hot-spots » ont été mesurés à une valeur moyenne de  $\delta^{15}\text{N} \sim +450 \text{ ‰}$ , avec une valeur maximale atteignant  $+1300 \pm 400 \text{ ‰}$ . Sachant que les composés volatils et semi-volatils (glaces cométaires, sels, etc.) sont manquants dans ces analyses car perdus lors de l'échantillonnage de la comète Wild2 (échantillonnage destructif dû à une vitesse relative trop importante entre l'échantillonneur et les particules collectées), ces composés pourraient être les porteurs majoritaires du  $^{15}\text{N}$  dans les comètes. Plus récemment, le traitement des données acquises par le spectromètre de masse ROSINA à bord de la sonde Rosetta confirme par des mesures *in situ* l'enrichissement important en  $^{15}\text{N}$  de la comète 67P ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_3} = +1310 \pm 490 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}} = +1170 \pm 470 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2+\text{HCN}} = +130 \pm 30 \text{ ‰}$ , Hoppe et al., 2023, Altwegg et al., 2019).

L'enrichissement en  $^{15}\text{N}$  observé dans les comètes questionne leur lieu et moment de formation. En effet, si les comètes se sont formées dans le système solaire externe à partir des glaces de la nébuleuse protosolaire, il serait attendu que la composition isotopique mesurée dans les molécules azotées présentes dans les comètes soit la même que celle de la nébuleuse protosolaire. Il se pourrait donc que l'azote des comètes ne soit pas hérité de la nébuleuse protosolaire mais d'un réservoir du milieu interstellaire enrichi en  $^{15}\text{N}$  et incorporé au sein de ces objets plus loin et/ou plus tard dans le système solaire. Il est également possible que cet enrichissement soit dû à des processus de fractionnement isotopiques (Partie 1.2.3.3) et/ou qu'un réservoir pauvre en  $^{15}\text{N}$  soit présent dans le noyau des comètes, diminuant ainsi la valeur bulk de leur composition isotopique.

On observe donc dans le système solaire une grande variabilité de compositions isotopiques avec des enrichissements en  $^{15}\text{N}$  très importants pour certains objets. Quelles sont les sources de cette variabilité et de cet enrichissement ?

L'azote dans le système solaire peut avoir une origine endogène par production directe dans le Soleil via le cycle CNO (Partie 1.1.1) ou exogène s'il est directement hérité du milieu interstellaire. La production du  $^{15}\text{N}$  par nucléosynthèse n'étant pas très abondante dans le Soleil (moins de 6 % des réactions nucléaires), et l'éjection de matière (vent solaire) étant faible, une origine endogène de l'azote ne permet pas d'expliquer un tel enrichissement en  $^{15}\text{N}$  dans le système solaire. Le milieu interstellaire local dont est issue la nébuleuse protosolaire est plutôt appauvri en  $^{15}\text{N}$  (Gerin et al., 2009, Lis et al., 2010, Wielen & Wilson, 1997). Une origine exogène de l'azote n'explique donc probablement pas non plus les compositions isotopiques très riches en  $^{15}\text{N}$  dans le système solaire. Il est plus probable que cet enrichissement soit dû à des modifications de la composition isotopique de l'azote par des processus de fractionnement isotopique. Ce fractionnement peut se produire et être modifié avant l'accrétion des objets dans

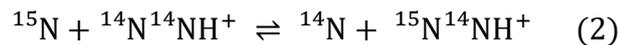
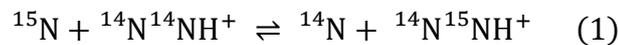
l'espace interplanétaire mais également post-accrétion, directement sur les objets du système solaire, par chauffage ou altération aqueuse par exemple.

### 1.2.3.3. Processus de fractionnements isotopiques

Deux processus majeurs de fractionnement isotopique sont avancés pour expliquer l'enrichissement en  $^{15}\text{N}$  dans le système solaire : les réactions ion-molécule à basse température et la photodissociation de  $\text{N}_2$  par « self-shielding » (illustration Figure 1.12).

#### Réactions ion-molécule

Dans les régions denses du milieu interstellaire mais aussi dans les régions froides du système solaire ( $\sim 10$  K) se produisent des échanges isotopiques entre le  $^{15}\text{N}$  et le  $^{14}\text{N}$  des ions  $^{14}\text{N}_2\text{H}^+$  et de l'azote moléculaire  $^{15}\text{N}$  selon les équations suivantes (Charnley & Rogers, 2002) :



Ces échanges isotopiques induisent un enrichissement en  $^{15}\text{N}$  de  $\text{N}_2\text{H}^+$  car l'équilibre des réactions (1) et (2) est déplacé en faveur de la production de l'azote moléculaire  $^{14}\text{N}$ . Le  $\text{N}_2\text{H}^+$  riche en  $^{15}\text{N}$  se recombine ensuite en  $\text{NH}_2$  ou  $\text{NH}_3$  qui forme *in fine* de la glace d'ammoniac riche en  $^{15}\text{N}$ . L'enrichissement obtenu par des modèles classiques faisant intervenir ce processus de fractionnement ne permet pas d'expliquer l'important enrichissement observé dans le système solaire car il n'excède pas 30 % d'enrichissement en  $^{15}\text{N}$  (Terzieva & Herbst, 2000), contre plus de 224 % dans le système solaire. C'est seulement dans des conditions similaires à celles régnant dans des cœurs préstellaires qu'un enrichissement en  $^{15}\text{N}$  similaire au système solaire peut être obtenu à partir de modèle numérique (Charnley & Rodgers, 2002).

#### “Self-shielding”

Les rayonnements UV provenant du Soleil jeune ou d'autres étoiles environnantes ont assez d'énergie pour dissocier les molécules de  $\text{N}_2$  en phase gaz dans le disque protoplanétaire. Le  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$  étant beaucoup plus abondant que le  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ , les photons d'énergie suffisante pour photodissocier le  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$  sont consommés en bordure du disque protoplanétaire, laissant une plus grande proportion de rayonnements induisant la photodissociation du  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  pénétrer dans le disque. De ce fait, on voit apparaître un enrichissement en  $^{15}\text{N}^+$  qui se recombine avec les atomes d'hydrogène et de carbone environnants pour former des amines et nitriles riches en  $^{15}\text{N}$ .

Ce modèle de photodissociation a d'abord été proposé par Clayton (2002) et a ensuite été étudié pour expliquer l'enrichissement en  $^{15}\text{N}$  dans l'atmosphère de Titan (Liang et al., 2007). Il a ensuite été repris par Lyons (2009) et Heays et al. (2014) pour étudier l'effet de cette photodissociation sur l'enrichissement en  $^{15}\text{N}$  des molécules azotées complexes dans les nébuleuses et nuages interstellaires, et par Chakraborty et al., (2014) pour expliquer la gamme de composition isotopique mesurées dans les météorites. L'étude ultérieure de Visser et al.

(2018) montre que le fractionnement isotopique de l'azote dans les disques protoplanétaires est totalement dominé par la photodissociation de  $N_2$ . Selon leur modèle, l'enrichissement en  $^{15}N$  peut monter jusqu'à 8 fois celui de la nébuleuse protosolaire, permettant d'expliquer les enrichissements observés dans les objets du système solaire actuel.

Le processus de self-shielding est également évoqué pour expliquer les compositions isotopiques de l'oxygène mesurées dans les météorites (Thiemens & Heidenreich 1983 ; Lyons, 2009)

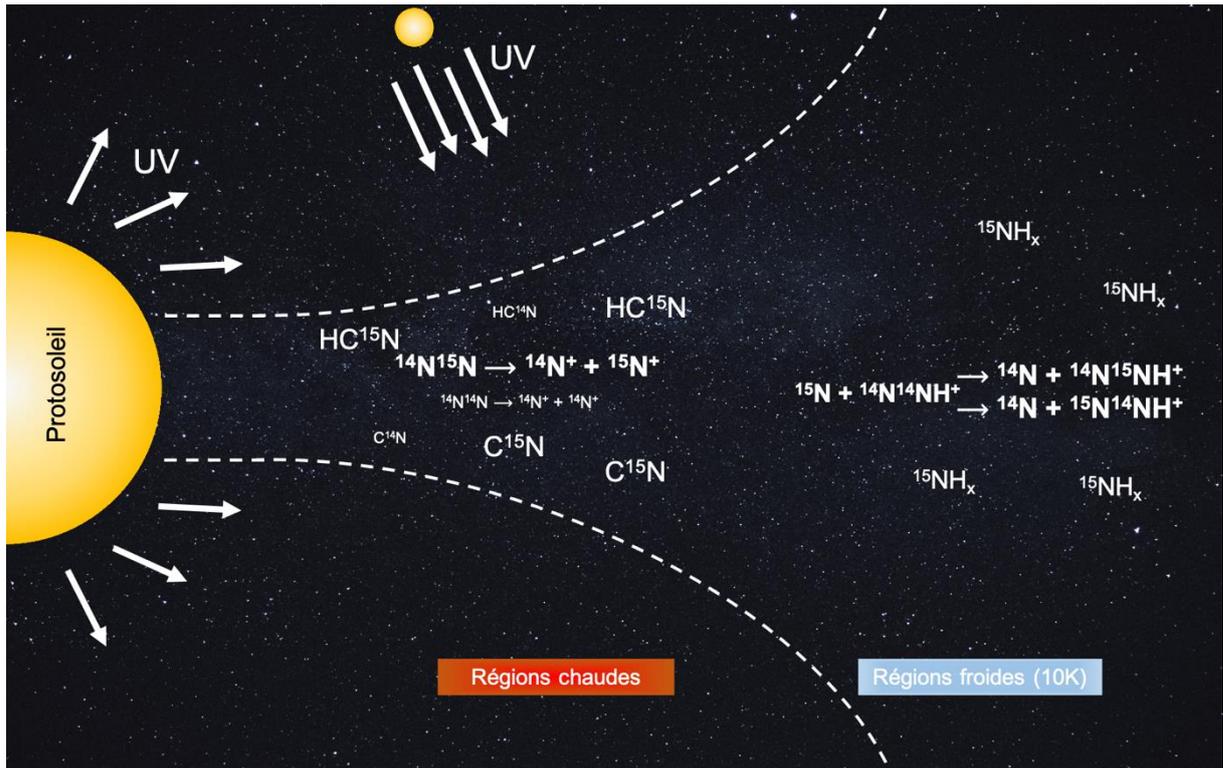


Figure 1.12 : Illustration des processus de fractionnement isotopique (self-shielding dans les régions chaudes et réactions ion-molécules dans les régions froides) de l'azote dans le système solaire (figure inspirée de Füri et Marty, 2015).

Dans le système solaire, plus de 99,8% de la masse est contenue dans le Soleil qui porte les signatures des compositions chimique et isotopique de la nébuleuse protosolaire dont le système solaire est issu. Que ça soit en termes d'abondances ou de compositions isotopiques, on a vu que l'azote n'est pas réparti uniformément dans les moins de 0,2% de masse totale restante distribuée entre les objets du système solaire. Ces distributions inégales soulèvent beaucoup de questions sur l'histoire de l'azote dans le système solaire, de son incorporation à sa distribution actuelle.

### 1.3. Étude des cosmomatériaux

Les observations spatiales des objets du système solaire permettent d'acquérir une quantité importante de données sur la distribution de l'azote dans le système solaire et de commencer à répondre aux questions de comment a été incorporé et a évolué l'azote dans le système solaire mais aussi sur Terre. En revanche, les observations depuis le sol et en orbite terrestre restent limitées, et par ces observations, on ne peut pas avoir accès à l'analyse de toute la matière qui compose les corps du système solaire.

Les missions de rendez-vous avec les comètes ont permis de commencer à surmonter ces limitations en faisant les analyses directement sur place, mais elles restent encore très coûteuses et la taille des sondes imposent un choix drastique des instruments de mesure qui peuvent être embarqués et opérer sur place.

Les objets du système solaire ne sont pas figés sur des orbites quasi circulaires autour du Soleil. Il arrive que certains objets ou des fragments de ces objets, soient propulsés sur des trajectoires plus exotiques via des interactions gravitationnelles avec d'autres objets plus massifs ou par impacts. Ces objets peuvent alors croiser l'orbite de la Terre et, s'ils survivent à l'entrée atmosphérique, être déposés à la surface de la Terre. Ce sont les météorites. De plus, chaque jour, une partie de la poussière présente dans le système solaire pénètre l'atmosphère terrestre et tombe sur Terre. On estime aujourd'hui qu'environ 5200 tonnes de particules micrométriques (micrométéorites non fondues et sphérules cosmiques), arrivent à la surface du globe chaque année (Rojas et al., 2021). Toute cette matière extraterrestre peut ensuite être récupérée par les scientifiques et être analysée au laboratoire, permettant une étude complète et poussée de sa composition. Le terme « cosmomatériaux » permet de désigner l'ensemble des objets solides extraterrestres qui sont disponibles à l'analyse scientifique. Les cosmomatériaux sont regroupés sous quatre grandes familles :

- i. Les micrométéorites : particules extraterrestres de taille comprise environ entre 50  $\mu\text{m}$  et 1 cm (Genge, 2008). Elles sont récoltées par dissolution et filtration de glaces d'Antarctique (Engrand & Maurette, 1998) ou collectées dans le désert de l'Atacama (Van Ginneken et al. 2017)
- ii. Les météorites : objets extraterrestres de taille supérieure à 1 cm (Genge, 2008). Elles sont collectées à la surface terrestre, soit après avoir observé leur chute (nommées « chutes ») soit par campagne de collecte (nommées « trouvailles ») dans des zones désertiques, principalement dans les déserts de l'Atacama, du Sahara et en Antarctique
- iii. Les poussières fines du milieu interplanétaire (IDPs pour Interplanetary Dust Particules) : de taille inférieure à 30  $\mu\text{m}$  (Genge, 2008). Elles sont capturées dans la haute atmosphère terrestre (missions de la NASA)
- iv. Les échantillons retournés par des missions spatiales comme :
  - les échantillons lunaires rapportés par les missions Apollo, Luna et Chang'e
  - les grains cométaires rapportés par la mission Stardust (Brownlee et al., 2006)
  - les échantillons de l'astéroïde Itokawa de la mission Hayabusa (Nakamura et al., 2011)
  - les échantillons de l'astéroïde Ryugu de la mission Hayabusa2 (Tsuda et al., 2019)
  - les échantillons de l'astéroïde Bennu de la mission OSIRIS-REx (Lauretta et al., 2017)

Afin de réaliser une étude complète de l'azote des petits corps du système solaire (diversité des phases azotées, abondances et compositions isotopiques), il serait pertinent d'étudier un vaste ensemble de cosmomatériaux issus des quatre familles décrites ci-dessous. Cependant, dans le cadre de ma thèse, je me suis exclusivement focalisée sur l'étude des météorites. Ainsi, je présenterai dans la suite de ce chapitre uniquement les connaissances issues de la littérature concernant ces objets.

### 1.3.1. Les météorites

À ce jour, plus de 80000 météorites ont été recensées dans les différentes collections sur Terre (Meteoritical Bulletin Database). La plupart de ces météorites proviennent de fragments astéroïdaux produits lors d'impacts dans la ceinture principale d'astéroïdes. Envoyés sur une orbite géocroiseuse, ces fragments, appelés alors « météoroïdes », voyagent dans le système solaire jusqu'à entrer dans l'atmosphère terrestre. L'entrée atmosphérique est accompagnée d'un phénomène lumineux puissant, appelé « météore », qui témoigne de l'ablation du météoroïde dû au chauffage par frottement entre les particules de l'atmosphère et l'objet extraterrestre. Cet événement de chauffage intense génère une croûte de fusion visible sur l'objet, mais l'intérieur a été préservé. Une fois sur Terre, le fragment astéroïdal prend son nom de « météorite ».

#### 1.3.1.1. Classification

Sur la base de leur composition « bulk » (i.e. composition de la météorite brute) et de leurs textures, les météorites sont divisées en deux groupes majeurs : les météorites différenciées, provenant de corps parents différenciés, et les chondrites, provenant de corps parents non différenciés (Figure 1.13). Les chondrites sont les émissaires d'objets qui n'ont que très peu ou peu évolué depuis leur formation il y a environ 4,6 milliards d'années. Elles sont donc des échantillons de premier choix afin d'étudier en laboratoire la naissance et l'histoire du système solaire.

Les chondrites sont ensuite subdivisées en groupes (ou familles) selon des critères pétrologiques, minéralogiques, portant sur leur composition chimique et la composition isotopique de leur oxygène (Sears & Dodd, 1988, Brearley & Jones, 1998, Figure 1.13). Pour les chondrites carbonées, les familles sont nommées par rapport à une météorite type du groupe : CI-Ivuna, CM-Mighei, CO-Ormans, CR-Renazzo, CB-Bencubbin, CV-Vigarano, CK-Karoonda à l'exception des CH dont le H provient de leur haute teneur en métal (High-metal en anglais). Toute météorite présentant des similitudes avec ces groupes mais ne correspondant à aucun d'entre eux est classée non-goupée (ungrouped en Anglais). C'est le cas par exemple des C2-ung dont Tagish Lake et Tarda font partie.

Au sein des chondrites, les carbonées ont une matrice plus abondante que les ordinaires et les enstatites, et sont donc les plus riches en éléments volatils (CHON). Parmi les chondrites carbonées, les CIs, CMs, CRs et C2-ung sont plus riches en matrice et se démarquent ainsi par

leur haute teneur en volatils (Wasson & Kallemeyn, 1988). Dans le contexte de mes travaux de thèse portant sur l'azote, c'est donc sur l'étude de ces groupes que je me suis penchée.

Provenant de corps parents non différenciés, les chondrites portent les traces des événements encourus depuis l'accrétion de ces objets. On distingue deux types majeurs de transformations post-accrétion subies sur le corps parent : le métamorphisme thermique et l'altération aqueuse. Une fois classées dans un groupe, on attribue alors aux météorites chondritiques un type pétrologique correspondant aux degrés de ces transformations. L'échelle de McSween (1979) classe comme type 3 une météorite présentant un minimum de signe d'altération aqueuse ou de métamorphisme thermique (Figure 1.14.a). Du type 3 au type 6, l'intensité du métamorphisme augmente et du type 3 au type 1 c'est l'intensité de l'altération aqueuse qui augmente (Figure 1.14.a). Les CIs, CMs, CRs et C2-ung étant des types 1 et 2, je me concentre sur les échelles d'altération aqueuse existantes dans la suite de ce paragraphe.

Sur cette échelle discrète proposée par McSween, il n'existe donc que 3 degrés d'altération aqueuse : non altérée (type 3), partiellement altérée (type 2) et complètement altérée (type 1). Cependant, une classification aussi large ne permet pas de rendre compte des nuances dans le degré d'altération aqueuse. Plusieurs échelles ont alors été développées dont quelques-unes seront discutées ici (Figure 1.14.b). En 2007, Rubin et al. proposent une nouvelle échelle d'altération aqueuse basée sur des caractéristiques minéralogiques, pétrologiques et texturales des chondrites CM. Ils subdivisent alors le type 2 en sous-types avec une intensité d'altération aqueuse croissante de 2.6 à 2.0. Ils soulignent que la CM la moins altérée identifiée alors est de type 2.6 (QUE 97990), mais que l'existence d'un échantillon encore moins altéré est envisageable, ce qui a depuis été montré, par exemple avec Paris dont certaines lithologies sont classées comme 2.9 (Hewins et al., 2014 ; Rubin 2015). Alexander et al. (2013b) proposent également une nouvelle échelle d'altération aqueuse reposant sur l'abondance en hydrogène et phyllosilicates. L'échelle proposée permet alors de classer les CMs et les CRs en sous-types allant de 1.0 à 2.9. On peut également trouver dans la littérature une classification des CRs suivant l'échelle d'Harju et al. (2014) qui prend en compte des critères minéralogiques et est subdivisée de 2.0 à 2.9.



sera donné un degré d'altération terrestre correspondant au degré d'oxydation qu'a subi la météorite lors de son temps de résidence sur Terre avant collecte. Pour les météorites Antarctiques, le groupe de la NASA (Johnson Space Center), utilise les lettres A, B et C pour indiquer respectivement peu, moyennement ou beaucoup de rouille apparente sur ces trouvailles (Wlotzka, 1993, Bland et al., 2006). Un indice « e » peut être ajouté pour dénoter de la présence d'évaporites (i.e. dépôts qui résultent d'une évaporation). Une seconde classification basée sur des observations de sections fines de météorites de déserts chauds a été proposée par Jull et al., (1991) et complétée par Wlotzka (1993), Wlotzka et al. (1995), et Al-Kathiri et al., (2005) (Bland et al., 2006). Cette fois-ci, 6 catégories permettent de décrire l'état d'altération terrestre des trouvailles de déserts chauds, de W1 à W6 (W pour « weathering »). L'échelle décrit d'abord une oxydation mineure à totale des métaux et sulfure de fer (W1 à W4) puis une altération mineure (W5) à majeure (W6) des silicates mafiques (i.e. riches en magnésium et en fer) (Bland et al., 2006).

### **1.3.1.2. Caractéristiques principales des CIs, CMs, CRs et C2-ung**

Les chondrites sont des agrégats de différents composants dont la majorité se sont formés dans la nébuleuse protosolaire. À l'exception des CIs, les chondres sont abondants au sein des chondrites. Ce sont de petites billes de minéraux (0,01 – 10 mm de diamètre, Scott & Krot, 2014) pouvant contenir du métal, formées par fusion instantanée et refroidissement rapide de la matière. En plus des chondres sont présentes des inclusions de matériaux réfractaires : les CAIs pour Calcium-Aluminium Rich Inclusions et les AOAs pour Amoeboid Olivine Aggregates. Ces inclusions sont les solides les plus âgés dans les chondrites. Ils se sont formés avec les tous premiers condensats dans le disque protoplanétaire. On trouve également des grains de métal dispersés dans les chondrites, sous forme de fer, nickel ou alliage de ces éléments comme par exemple des sulfures de fer (FeS) ou de la taenite (alliage fer-nickel).

Tous ces composants sont cimentés par une matrice constituée d'un mélange de grains fins (5 – 10 µm, Scott & Krot, 2014) de minéraux silicatés (olivine, pyroxène et phyllosilicates), d'oxydes, de sulfures, de métaux, de carbonates et de molécules organiques.

- Les chondrites CI ont la composition chimique la plus proche de celle de la photosphère solaire (Figure 1.15, Anders & Grevesse, 1989) et sont donc chimiquement les météorites les plus primitives. Cependant, elles sont appauvries en éléments volatils (N, C et O, Figure 1.15) et leur minéralogie et pétrographie initiales ont été effacées par des épisodes intenses d'altération aqueuse sur leur.s corps parent.s (Endress & Bischoff 1993, 1996, Zolensky et al. 1993, Brearley & Jones, 1998). On dénombre aujourd'hui 5 chutes de CI et 4 trouvailles « CI-like ». Toutes sont constituées de lithologies très hydratées. Les CIs ne contiennent que très peu de CAIs (Frank et al., 2023) et présentent des chondres reliques (Zenda, 2004 et références mentionnées). Elles sont essentiellement composées de matrice (environ 95 % en volume (vol.%), Scott & Krot, 2014) riche en phyllosilicates (environ 80 vol.%, King et al., 2015) et contenant de la magnétite, des sulfures, sulfates, des carbonates (environ 2-3 vol.%, King et al., 2015) et des molécules organiques. Les phyllosilicates contenus dans les CIs sont principalement de type smectite (King et al., 2015 ; Viennet et al., 2023).

Basé sur leurs ressemblances spectrales, il est possible que le.s corps parent.s des CIs soient les astéroïdes de type C-complex (Rivkin et al., 2015). Les récents résultats des missions Hayabusa2 et OSIRIS-Rex (Yokoyama et al., 2022 ; Yada et al., 2022 ; Greenwood et al., 2022 ; Amano et al., 2023, Lauretta et al., 2024) renforce cette hypothèse, bien qu'une possible origine cométaire est également évoquée dans la littérature (Gounelle et al., 2006).

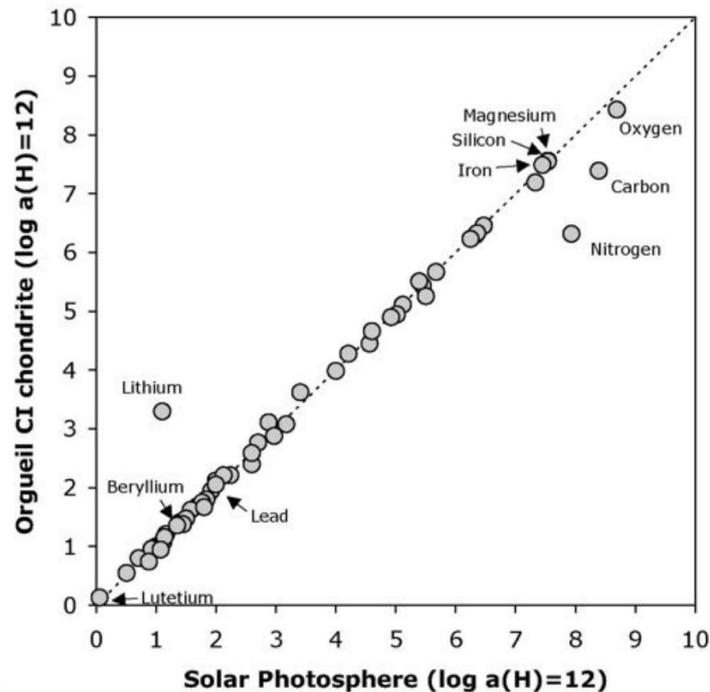


Figure 1.15 : Comparaison entre la composition chimique de la photosphère solaire et la composition chimique des chondrites CI, représentée par la météorite d'Orgueil. Graphique issu de Aléon, 2010.

- Les chondrites CM sont bréchiques et principalement composées de petits chondres (d'environ 300  $\mu\text{m}$  de diamètre et à une concentration d'environ 30 vol.%) et de matrice (environ 70 vol.%, McSween, 1979). On observe également la présence d'inclusions réfractaires mais les CMs sont quasiment dépourvus de métaux (fer et nickel) à cause de l'importante altération aqueuse subie sur le corps parent. La matrice des CMs est composée de phyllosilicates (principalement de la serpentine, Fuchs et al., 1973), de magnétite et de carbonates. Le.s corps parent.s des CMs seraient les astéroïdes de type C-complex (Vernazza et al., 2016).

- Les chondrites CR sont moins riches en matrice (30-50 vol.% (Scott & Krot, 2014)) mais contiennent plus de chondres (50-60 vol.%, Scott & Krot, 2014) et de métal (5-8 vol.%, Scott & Krot 2014) et moins d'inclusions réfractaires que les CIs et les CMs. La matrice des CRs est riche en phyllosilicates (serpentine et saponite, Weisberg et al., 1993) et contient de la magnétite, des carbonates et des sulfures. Le.s corps parent.s des CRs seraient les astéroïdes de type X- et C-complex (Prestgard et al., 2023).

- Les chondrites C2-ung sont classées chondrites carbonées mais n'appartiennent à aucun des 8 groupes définis et sont de type 2 car présentant des preuves notamment minéralogiques d'un épisode d'altération aqueuse. Elles peuvent présenter des similitudes avec les CIs et/ou les CMs comme par exemple la météorite de Tagish Lake (par exemple : Brown et al., 2000 ; Grady et al., 2002 ; Zolensky et al., 2002 ; Blinova et al. 2014). Les C2-ung proviendraient d'astéroïdes de type D (Marrocchi et al., 2021).

### 1.3.2. L'azote dans les chondrites carbonées

Les chondrites carbonées n'ont pas toutes la même abondance et composition isotopique en azote bulk (Tableau 1.1). Les CIs sont les plus riches en azote (~ 0,2 wt.%) tandis que les CRs se distinguent des autres chondrites carbonées par leur enrichissement important en  $^{15}\text{N}$  (~ +200 ‰). Il serait possible que les CRs contiennent plus de matière interstellaire riche en  $^{15}\text{N}$  que les autres chondrites carbonées (Pearson et al., 2006) et que leur.s corps parent.s se soient alors formé.s plus loin et/ou plus tard que le.s corps parent.s des autres chondrites. Ce scénario rejoint l'étude menée par Van Kooten et al. (2016) montrant que le.s corps parent.s des CRs aurait.ent accréte de la matière primitive issue du système solaire externe, et l'étude de Desch et al. (2018) montrant que le.s corps parent.s des CRs a.ont commencé à se former plus tardivement que les corps parents des autres chondrites carbonées.

Classe	Type	n	Azote bulk			
			wt. %	$\sigma$	$\delta^{15}\text{N}$	$\sigma$
Chondrites Carbonées	CI	3	0,20	0,09	+44,00	11,22
	CM	80	0,09	0,06	+28,54	21,10
	CR	14	0,09	0,06	+172,66	22,77
	CO	21	0,04	0,07	-5,00	16,56
	CV	7	0,02	0,06	-20,50	23,18
	CK	2	0,01	0,02	+10,40	9,05

Tableau 1.1 : Concentrations et compositions isotopiques moyennes en azote bulk mesurées dans les chondrites carbonées. Données compilées de Alexander et al., 2012, 2018 ; Boato 1954 ; Kerridge 1985 ; Kung & Clayton, 1978 ; Pearson et al., 2006 ; Robert & Epstein, 1982 ; Vacher et al., 2020 ; Yang & Epstein, 1983.

L'étude comparative des abondances et compositions isotopiques en carbone et azote entre chutes et trouvailles ne montrant pas de différence systématique (Pearson et al., 2006), les variations observées entre chondrites carbonées pourraient être reliées aux processus d'altération sur le.s corps parent.s plutôt qu'à l'altération terrestre (Pearson et al., 2006). En comparant l'abondance et la composition isotopique de l'azote et du carbone bulk de différents types de chondrites par rapport à leur type pétrologique, Pearson et al. (2006) montrent en effet que plus le métamorphisme thermique est important, plus l'abondance en azote et carbone et l'enrichissement en  $^{15}\text{N}$  et  $^{13}\text{C}$  diminuent (Figure 1.16). Il semblerait donc que plus une météorite est chauffée, plus un composé riche en  $^{15}\text{N}$ , possiblement organique, est perdu et/ou modifié. Quel est ce composé riche en  $^{15}\text{N}$  ? Quelles sont la nature et la composition isotopique

des phases porteuses d'azote dans les chondrites carbonées ? Comment l'azote est-il réparti entre ces différentes phases ? Existents-ils des liens entre elles (i.e. proviennent-elles d'un même réservoir et/ou existe-t-il des réactions chimiques produisant une phase à partir d'une autre) ?

À ce jour dans la littérature, l'azote est considéré présent sous forme organique, distribué entre une phase principale (en termes d'abondance), insoluble, nommée IOM (pour Insoluble Organic Matter en anglais), et une phase mineure organique soluble (SOM pour Soluble Organic Matter en anglais) (les acronymes de l'IOM et de la SOM sont volontairement exprimés en anglais de par leur utilisation usuelle dans les laboratoires de recherche français). En revanche, cette distribution est incertaine et il semblerait qu'une part significative de l'azote (et du carbone) bulk se trouve dans une phase non-identifiée à ce jour (Alexander et al., 2013a ; Alexander et al., 2015). Cependant, très peu d'études se sont intéressées aux bilans complets des phases porteuses d'azote (et de carbone) et à la caractérisation de phases porteuses autres qu'organiques dans les chondrites carbonées.

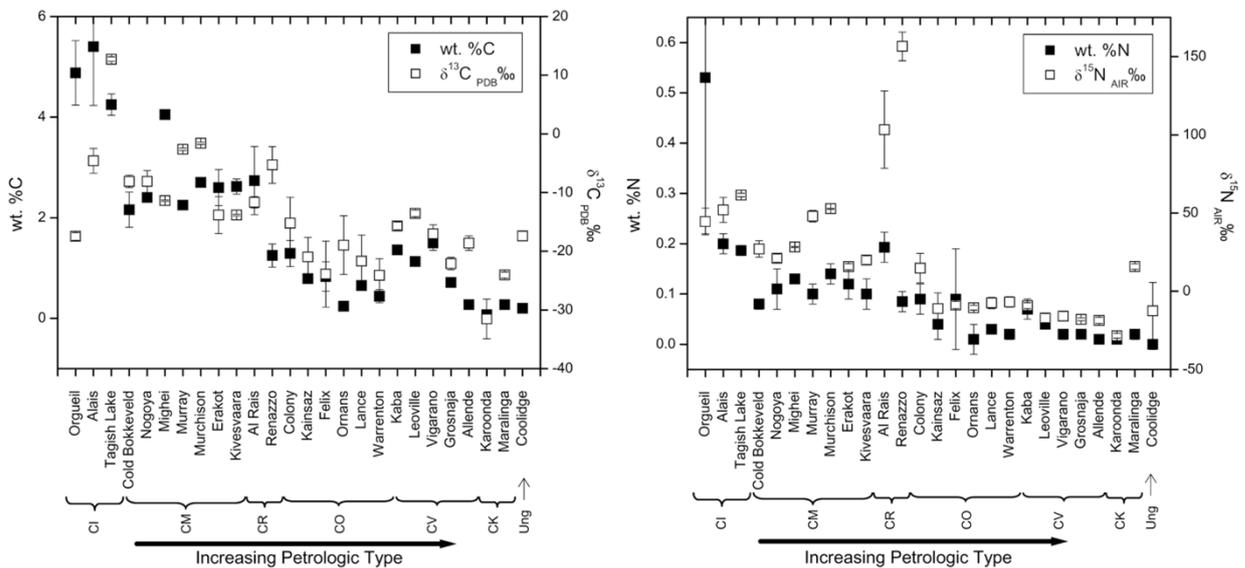


Figure 1.16 : Évolutions de l'abondance et de la composition isotopique en azote bulk de différentes chondrites carbonées, classées par type pétrologique croissant. Figure issue de Pearson et al., 2006.

### 1.3.2.1. Matière organique insoluble - IOM

La chute de la météorite d'Orgueil en 1864 (chondrite CI) permit une grande avancée scientifique dans l'étude des météorites. En effet, les scientifiques de l'époque sont depuis peu au courant de la provenance extraterrestre des météorites (depuis la chute de la météorite de l'Aigle en 1803) et de leur importance scientifique. Ils opèrent alors une analyse extrêmement complète de la composition d'Orgueil au moment de sa chute, dont la découverte de ce qu'on appellera ensuite la matière organique insoluble. La première mention de cette matière est faite par Cloëz en 1864 qui dissout un morceau d'Orgueil dans de l'acide chlorhydrique bouillant et observe un résidu de composition similaire « à celle de la partie organique de plusieurs variétés de tourbes et de lignites » (Cloëz, 1864b). En 1869, Berthelot dissout un échantillon d'Orgueil

dans de l'acide iodhydrique (HI) suivant sa méthode universelle d'hydrogénation et décrit le résidu obtenu comme étant similaire aux hydrocarbures terrestres (Berthelot, 1869).

Aujourd'hui, l'IOM désigne une macromolécule organique insoluble dans les solvants organiques usuels et les acides (acide chlorhydrique (HCl) et acide fluorhydrique (HF)) (Figure 1.17). Elle est isolée par dissolution de l'échantillon dans des acides organiques puis attaque acide suivant différents protocoles propres à chaque laboratoire (par exemple Robert & Epstein 1982 ; Cronin et al., 1987 ; Huss & Lewis 1995 ; Gardinier et al., 2000 ; Cody et al., 2002).

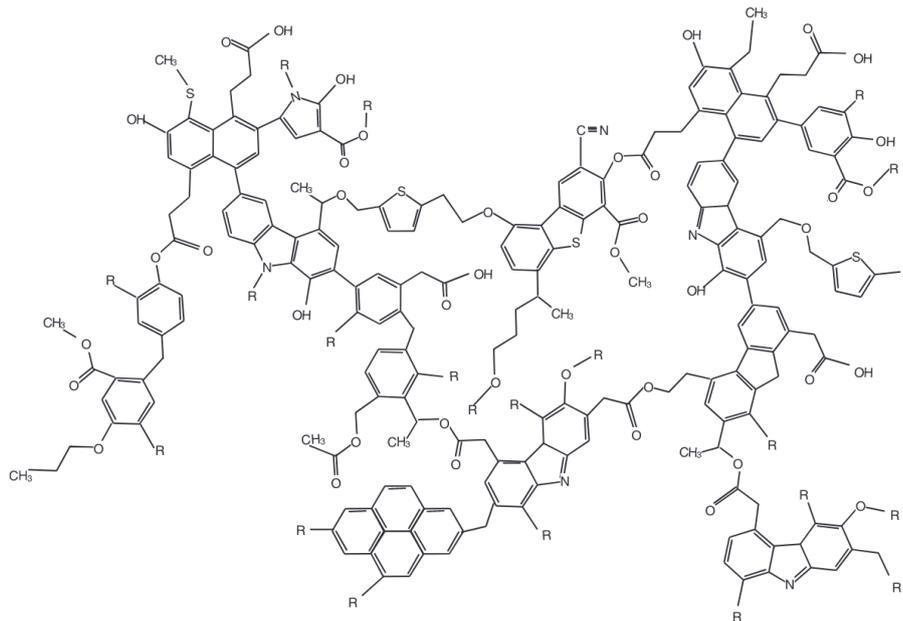


Figure 1.17 : Modèle de la structure moléculaire de l'IOM de la météorite de Murchison. R = groupe organique. Figure issue de Derenne et Robert, 2010.

L'IOM semble constituer la majorité de la matière organique présente dans les chondrites carbonées et contenir la quasi-totalité du carbone et de l'azote bulk des météorites (Grady & Wright, 2003, Alexander et al., 2017), bien que ce résultat soit remis en question dernièrement avec des études plus complètes sur les abondances en carbone et azote bulk et IOM (Alexander et al., 2013a ; Alexander et al., 2015). L'abondance et la composition isotopique en azote (Figure 1.18), mais aussi en carbone et hydrogène, dans l'IOM varient considérablement entre groupes et au sein des groupes de chondrites, et également au sein d'une météorite donnée par la présence de « hotspots » et « coldspots », hétérogénéités micrométriques. Il est proposé dans la littérature que les corps parents des chondrites auraient accréte un précurseur commun de l'IOM et que les variabilités de compositions chimiques et isotopiques aujourd'hui observées soient dues aux processus secondaires d'altération sur les petits corps du système solaire (Alexander et al., 2017). En effet, le métamorphisme thermique modifie profondément la composition de l'IOM par graphitisation et oxydation progressive (Alexander et al., 2017 et références mentionnées). En revanche, que l'altération aqueuse ait modifiée l'IOM est une idée plus controversée (Alexander et al., 2017 et références mentionnées).

Si l'IOM des chondrites provient bien d'un précurseur commun, celui-ci serait le mieux représenté par l'IOM contenue dans les CRs dont la composition n'est similaire à aucun autre groupe, avec un enrichissement en  $^{15}\text{N}$  très important (Figure 1.18, Alexander et al., 2017). Mais il ne doit pas être exclu que l'IOM des chondrites puisse être issue de différents réservoirs et ait été incorporée dans les corps parents à différents moments et/ou lieux dans le système solaire.

L'origine du précurseur unique ou des précurseurs de l'IOM est débattue. Du fait de sa composition chimique et isotopique, l'IOM s'est probablement formée dans les régions froides et lointaines du système solaire, dont les conditions sont similaires au milieu interstellaire environnant. Il est donc possible que l'IOM soit héritée de la nébuleuse protosolaire (Remusat et al., 2006 ; Gourier et al., 2008), mais également du milieu interstellaire (Robert & Epstein, 1982 ; Kerridge, 1983 ; Yang & Epstein, 1983 ; Kerridge et al., 1987 ; Alexander et al., 1998 ; Alexander et al., 2007). D'autres auteurs soulignent également la possibilité d'une origine post-accrétionnelle de l'IOM (Cody et al., 2011 ; Kebukawa et al., 2013 ; Kebukawa et Cody, 2015).

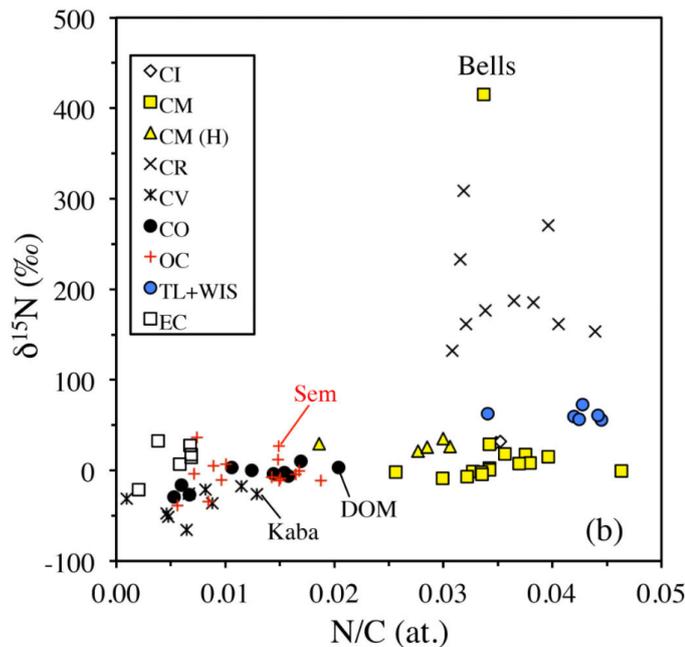


Figure 1.18 : Variations de l'abondance et de la composition isotopique de l'azote dans l'IOM de différentes chondrites carbonées. Figure issue de Alexander et al., 2017.

Il est important de noter que la pluralité des protocoles employés pour extraire l'IOM fait que les données de la littérature ne sont pas nécessairement acquises sur une matière de même type (celle-ci étant le résidu résistant à des protocoles variables). Par exemple, une analyse croisée de la littérature sur l'IOM de la météorite d'Orgueil montre que suivant les études, il est extrait entre 4 wt.% et 11 wt.% de résidu dont la teneur et la composition isotopique en azote varie entre 1,4 wt.% et 2,75 wt.% et +14 ‰ et +31 ‰ (Tableau 1.2). Pour s'affranchir de la nature du résidu obtenu et pouvoir comparer les abondances en azote (carbone) contenus dans l'IOM entre différents échantillons ou différentes études, il est donc plus pertinent de

confronter les concentrations d'azote (de carbone) de l'IOM dans le bulk, les parts d'azote (de carbone) IOM contenus dans le bulk, ou bien les rapports atomiques N/C de l'IOM.

Pour mieux comprendre les processus d'incorporation et d'évolution de la matière organique insoluble dans les chondrites carbonées, et donc l'azote contenue dans cette phase, il serait utile d'étudier au préalable les effets des différentes étapes des protocoles employés et notamment de comprendre les conséquences chimiques des attaques acides (par exemple Flandinet et al., 2014).

	<b>Fraction massique de résidu insoluble</b> (wt.%)	<b>Fraction massique de N<sub>IOM</sub> dans le résidu</b> (wt.%)	<b>Fraction massique de N<sub>IOM</sub> dans la météorite bulk</b> (wt.%)	<b>δ<sup>15</sup>N<sub>IOM</sub></b> (‰)
Robert and Epstein (1982)	11*			+27
Alexander et al. (2007)		2.73*		+30.7
Alexander et al. (1998)			0.0471	+14
Pizzarello and Williams (2012)	8	1.4		+29.4
Cronin et al. (1987)		2.74		
Huss and Lewis (1994)	3.62			
Remusat et al. (2005) (moyenne)		2.75		
Kung and Clayton (1978)			0.07	

Tableau 1.2 : Variabilité dans la littérature des mesures de concentrations et de compositions isotopiques de l'azote dans le résidu insoluble contenant l'IOM d'Orgueil.

\* Valeurs calculées à partir des données disponibles dans la publication.

### 1.3.2.2. Matière organique soluble - SOM

L'autre partie de l'azote organique se trouve dans la fraction soluble dans les solvants classiques, comme l'eau et les solvants organiques, appelée SOM. De façon similaire à l'IOM, différents protocoles d'extraction de cette fraction organique soluble sont pratiqués, utilisant différents solvants ou combinaisons de solvants, différents temps d'extraction, etc.

Parmi les composés présents dans la SOM (Tableau 1.3), l'azote peut se trouver dans les acides aminés, dans les molécules organiques azotées comme les amines, l'urée, les hétérocycles azotés ou encore sous forme de purines et pyrimidines. Cependant, la part d'azote des chondrites carbonées contenue dans la SOM est faible, comptant entre 0,05 % et 2 % de l'azote total (Grady & Wright, 2003). La composition isotopique en azote de cette phase soluble est riche en <sup>15</sup>N (Grady & Wright, 2003) avec des compositions isotopiques pouvant monter jusqu'à plus de +300 ‰ dans les acides aminés (Elsila et al., 2012), qui poussent nombre d'auteurs à considérer une origine interstellaire de ces molécules ou de leurs précurseurs (Elsila et al., 2012).

Compounds	Abundances	
	(%)	$\mu\text{g g}^{-1}$ (ppm)
Macromolecular material	1.45	
Carbon dioxide		106
Carbon monoxide		0.06
Methane		0.14
Hydrocarbons: aliphatic		12–35
aromatic		15–28
Acids: monocarboxylic		332
dicarboxylic		25.7
$\alpha$ -hydroxycarboxylic		14.6
Amino acids		60
Alcohols		11
Aldehydes		11
Ketones		16
Sugar-related compounds		~60
Ammonia		19
Amines		8
Urea		25
Basic N-heterocycles (pyridines, quinolines)		0.05–0.5
Pyridinecarboxylic acids		>7
Dicarboximides		>50
Pyrimidines (uracil and thymine)		0.06
Purines		1.2
Benzothiophenes		0.3
Sulfonic acids		67
Phosphonic acids		1.5

Tableau 1.3 : Liste et abondances des composés organiques détectés dans la météorite de Murchison. Tableau issu de Sephton, 2002.

### 1.3.2.3. À la recherche d'ammonium

Les récentes découvertes d'azote sous forme d'ammonium à la surface des petits corps du système solaire (Partie 1.2.3.1.2) suggèrent que ce composé azoté pourrait être également présent dans les chondrites carbonées, puisque ces objets constituent des échantillons de ces petits corps. Cependant, aucune météorite connue ne possède un spectre contenant la signature de l'ammonium (Rivkin et al., 2019 ; Takir et al., 2013). Si l'ammonium est réellement présent dans la matière chondritique, il est possible que sa présence soit masquée sur les spectres à cause d'une trop faible abondance. Si l'ammonium se trouve sous forme de sels (Partie 1.2.3.1.2), il est également possible que ces sels aient été perdus en raison de leurs propriétés volatile et hygroscopique (Gounelle & Zolensky, 2014) et ne soient donc plus visibles sur les spectres des météorites.

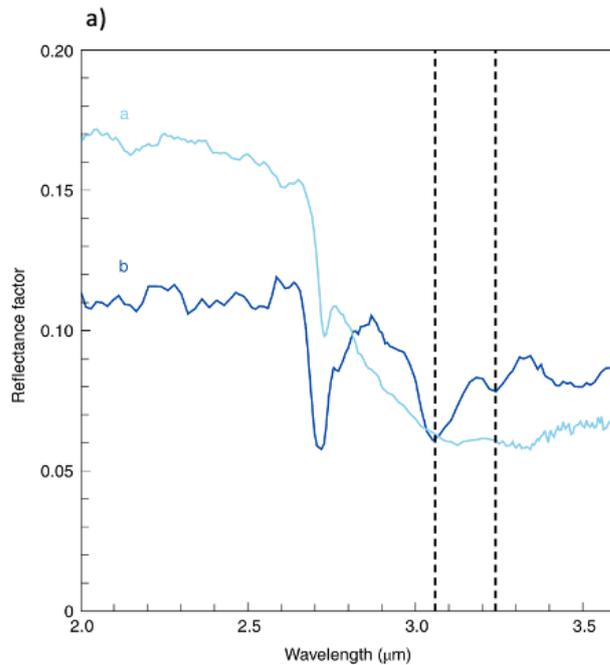
À ce jour, c'est par des analyses chimiques et non spectroscopiques que l'ammonium a été détecté dans les météorites. Les premières mentions de la présence d'ammonium remontent à 1834, après analyse de la météorite d'Alais par le scientifique Berzelius (Berzelius, 1834). Cependant à l'époque, Berzelius interpréta la présence d'ammonium comme témoin de contaminations terrestres. Une quinzaine de jours après la chute de la météorite d'Orgueil en 1864, le scientifique Cloëz (1864a) évoque la présence de sels de « chlorhydrate d'ammoniaque » aujourd'hui nommés chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Il en donne la

concentration quelques mois plus tard (environ 0,1 wt.%, Cloëz, 1864b) au même moment où Pisani (1864) fait également la découverte de la présence d'ammonium dans Orgueil. En 1886, Ansdell & Dewar détectent des sels de sulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dans des échantillons chauffés d'Orgueil mais les études suivantes ne détectent plus d'ammonium (Urey, 1966) et l'ammonium est supposé perdu par altération terrestre de la météorite durant son stockage (Urey, 1966, Gounelle & Zolensky, 2014). Les sels auraient été hydrolysés par l'humidité ambiante et l'ammoniac en résultant se serait évaporé (Urey, 1966). Aucune analyse isotopique de l'azote de ces sels d'ammonium n'a été réalisée, aussi il est tout à fait possible qu'ils soient d'origine terrestre comme la météorite est connue pour avoir interagi avec son environnement terrestre (Gounelle & Zolensky, 2014).

Il faut attendre les études menées par Pizzarello *et al.* pour avoir un nouvel indice de la potentielle présence d'ammonium d'origine extraterrestre dans les chondrites carbonées. Après dissolution d'échantillons météoritiques dans de l'eau chaude et hydrolyse acide des extraits, Pizzarello *et al.* (1994) et Pizzarello et Holmes (2009) rapportent le dégagement de NH<sub>3</sub> riche en <sup>15</sup>N dans Murchison et deux chondrites CRs (GRA 95229 et LAP 02342). L'enrichissement en <sup>15</sup>N du NH<sub>3</sub> par rapport à l'azote terrestre confirme son origine extraterrestre et le NH<sub>3</sub> détecté pourrait initialement provenir d'ammonium. Cependant, on ne peut pas exclure que la dégradation de composés organiques par l'hydrolyse acide ait également pu former ce NH<sub>3</sub>.

En 2014, Mautner réalise une étude sur les composés d'intérêt biologique dans les chondrites carbonées pour évaluer si la matière extraterrestre pourrait permettre le développement de biomasse. Il extrait différents échantillons de chondrites carbonées dans de l'eau à température ambiante pendant 4 jours pour voir quels électrolytes sont présents et en quelles quantités. Mautner (2014) rapporte alors la présence d'ammonium dans les chondrites carbonées étudiées : 2 CMs, 1 CR, 2 CVs, 1 CO et 2 CKs. Les concentrations en ammonium varient entre 0,001 et 0,03 wt.% mais l'origine extraterrestre de cet ammonium ne peut pas être confirmée en raison d'une absence de mesures isotopiques.

La confirmation de la présence d'ammonium extraterrestre sur les petits corps du système solaire est très récente et obtenue grâce aux analyses chimiques des échantillons de l'astéroïde Ryugu, rapportés par la mission Hayabusa 2 (JAXA). Une première étude spectrale de ces grains indique la présence d'une bande à 3,06 μm (Figure 1.19) dont la signature pourrait être celle de phyllosilicates ammoniaqués, de sels d'ammonium ou bien d'organiques riches en azote (Pilorget *et al.*, 2022). C'est Yoshimura *et al.* (2023) qui, par extraction aqueuse des grains de Ryugu, met en évidence la présence d'ammonium dans les échantillons, à une concentration de 0,0003 ± 0,0001 wt.% (Figure 1.19). Dans leur étude, Yoshimura *et al.* (2023) analysent également dans les mêmes conditions un échantillon de la météorite d'Orgueil dont ils mesurent une concentration en ammonium de 0,061 ± 0,006 wt.% (Figure 1.19). La présence d'ammonium dans Orgueil est ainsi reconfirmée et l'ammonium ne semble pas avoir été perdu pendant les 159 ans de stockage. L'étude publiée un mois après par Schmitt-Koplin *et al.* (2023) montre de nouveau la présence d'ammonium dans les extraits de méthanol d'un grain de Ryugu et de Murchison. En revanche l'absence de mesure isotopique ne permet pas de confirmer l'origine terrestre ou extraterrestre de cet ammonium ni dans Ryugu, ni dans Orgueil ou Murchison.



b)

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> μmol/g	2SD
<b>#7-1 Hot H<sub>2</sub>O extract</b>		
Ryugu A0106	0.18	0.12
Ryugu C0107	D.L.	
CI Orgueil	33.54	6.16
Baked serpentine	0.17	0.10

Figure 1.19 : a) Spectres de grain « riche en OH » (a) et « riche en NH » (b). Figure issue de Pilorget et al., 2022. b) Concentrations en ammonium extrait dans l'eau dans des grains de Ryugu et Orgueil. Tableau repris de Yoshimura et al., 2023.

Si l'ammonium est bien extraterrestre, sa phase porteuse reste encore incertaine. Il pourrait se trouver sous forme de sels et/ou dans les phyllosilicates comme observé à la surface des petits corps du système solaire (Partie 1.2.3.1.2) et/ou dans des grains organiques. Il pourrait également être le produit de dégradation d'acides aminés ou autres composés organiques azotés comme il est impliqué dans les réactions de formations et décompositions des acides aminés (Weber, 2007 ; Dziedzic et al., 2009 ; Glavin et al., 2010 ; Callahan et al., 2011 ; Elsilá et al., 2012 ; Burcar et al., 2016 ; Antonczak et al., 1994 ; Zahn, 2003).

De nouvelles données expérimentales sur l'abondance et la composition isotopique de l'ammonium dans les chondrites carbonées pourraient permettre de valider ou invalider son origine extraterrestre et d'investiguer sa.ses phase.s porteuse.s.

## 1.4. Problématiques et objectifs de la thèse

L'azote produit dans les étoiles par le cycle CNO est libéré dans le milieu interstellaire à la mort des étoiles où il réagit avec d'autres atomes disponibles pour former des molécules azotées plus ou moins complexes. Ce sont ces molécules héritées par la nébuleuse protosolaire qui ont été incorporées dans le système solaire au moment de sa formation. Mais sous quelle.s forme.s et comment l'azote a évolué dans le système solaire et a été incorporé dans les objets du système solaire sont des questions encore non élucidées aujourd'hui.

L'abondance et la composition isotopique de l'azote varient considérablement entre les objets du système solaire. Les comètes semblent extrêmement enrichies en  $^{15}\text{N}$  par rapport au Soleil. La source de cet enrichissement est encore mal contrainte aujourd'hui. Il pourrait s'expliquer par l'incorporation d'azote provenant d'un réservoir riche en  $^{15}\text{N}$  et/ou par des fractionnements isotopiques produits en amont sur la matière dans la nébuleuse protosolaire et/ou directement sur ces petits corps.

Les comètes semblent également très déplétées en azote par rapport au Soleil. Sauf s'ils se sont formés nettement plus tardivement que le soleil, il est très étonnant que ces corps connaissent une telle déplétion alors qu'ils se seraient formés dans des régions froides du système solaire, là où l'azote aurait pu se condenser et être incorporé dans sa totalité. La récente découverte d'azote sous forme d'ammonium à la surface de ces petits corps pourrait peut-être résoudre cette apparente déplétion. En effet, l'ammonium constitue un nouveau réservoir d'azote qui n'avait pas été identifié jusqu'alors, augmentant ainsi le budget total en azote de ces petits corps, bien que celui-ci reste encore inconnu.

Comment a été incorporé l'azote dans le système solaire et sur Terre ? Sous quelle.s forme.s ? Quelles étaient la nature et la composition isotopique des phases azotées présentes dans la nébuleuse protosolaire et sur les planétésimaux ? Quelles sont la nature et la composition isotopique des phases azotées présentes sur les petits corps dans le système solaire actuel ? Quelle est l'influence des processus secondaires subis par les corps parents sur les phases azotées ?

Par l'étude de la matière extraterrestre primitive tombée sur Terre, on a directement accès en laboratoire à l'analyse de la matière des corps témoins de la naissance du système solaire. Pour étudier les phases azotées de ces corps, il est pertinent de se focaliser sur l'étude des chondrites carbonées qui sont les météorites les plus primitives et les plus riches en volatils.

Aujourd'hui dans la littérature, il est admis que la quasi-totalité de l'azote des chondrites carbonées se trouve sous forme organique, principalement dans la matière organique dite insoluble. Cependant, très peu d'études ont recherché d'autres phases azotées dans ces cosmomatériaux. L'ammonium découvert à la surface des petits corps du système solaire a été mis en évidence également dans certaines chondrites carbonées mais son origine extraterrestre reste encore à confirmer et ses phases porteuses à déterminer. De plus, aucune étude n'existe sur l'analyse complète de l'azote dans les chondrites carbonées : sur la distribution de l'azote entre les différentes phases azotées et sur leur composition isotopique.

Quelles sont les phases azotées présentes dans les chondrites carbonées ? Est-ce que l'ammonium fait partie de ces phases ? Si oui, combien d'azote est sous forme d'ammonium

dans les chondrites carbonées ? Comment est distribué l'azote entre l'ammonium, la matière organique soluble et insoluble ? Existe-t-il des liens entre ces différentes phases ?

Pour répondre à ces questions et *in fine* mieux contraindre les processus d'incorporation et d'évolution de l'azote dans le système solaire, les objectifs de mes travaux de thèse sont, sur les CIs, CMs, CRs et C2-ung :

- de développer un protocole expérimental afin d'extraire, quantifier et analyser la composition isotopique de l'ammonium sans dégrader cette phase potentiellement semi-volatile (si présente sous forme de sels) (Chapitre 2),
- d'extraire, quantifier et analyser la composition isotopique de l'azote présent dans l'IOM (Chapitres 3 et 4),
- d'étudier la distribution de l'azote entre ces phases azotées et les potentiels liens de parentés entre elles (Chapitres 3, 4 et 5),
- d'étudier l'influence de l'altération pré- et post-chute – respectivement l'altération aqueuse sur le corps parent et l'altération terrestre sur la météorite – sur les phases azotées dans les chondrites carbonées (Chapitre 4).



# Chapitre 2

## Méthodologie

<b>2.1. Échantillons étudiés.....</b>	<b>63</b>
2.1.1. Des chondrites CI, CM, CR et non-groupées .....	63
2.1.2. Différents échantillons d'Orgueil .....	65
2.1.3. Analyses effectuées sur les échantillons.....	67
<b>2.2. Extraction des phases azotées.....</b>	<b>69</b>
2.2.1. Extraction de l'ammonium et des solubles dans l'eau .....	70
2.2.2. Extraction de l'IOM .....	76
<b>2.3. Analyses élémentaires et isotopiques du bulk et de l'IOM.....</b>	<b>80</b>
2.3.1. Principe de fonctionnement de l'EA-IRMS .....	80
2.3.2. Séquence analytique .....	81
<b>2.4. Quantification des ions solubles dans l'eau.....</b>	<b>84</b>
2.4.1. Principe de fonctionnement de l'IC.....	84
2.4.2. Séquence analytique .....	85
2.4.3. Détermination des concentrations des ions solubles dans l'eau .....	87
2.4.4. Données molaires .....	88
2.4.5. Contaminations.....	89
<b>2.5. Analyse de la composition isotopique de l'azote de l'ammonium.....</b>	<b>89</b>
2.5.1. Principe de fonctionnement de l'IRMS .....	90
2.5.2. Méthode azide : conversion du $\text{NH}_4^+$ en $\text{N}_2\text{O}$ .....	91
2.5.3. Isolation de l'ammonium sur colonne cationique.....	92
2.5.4. Séquence analytique .....	95
2.5.5. Corrections du fractionnement isotopique.....	96
2.5.5.1. Fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium .....	96
2.5.5.2. Fractionnement isotopique induit par la méthode azide et la séquence IRMS .....	100

Afin d'apporter des éléments de réponse sur les processus d'incorporation et d'évolution de l'azote dans le système solaire, les protocoles et analyses expérimentaux réalisés dans ces travaux de thèse ont un double objectif. Le premier est la quantification et la détermination de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium présent dans les chondrites carbonées. Le second est l'établissement d'un bilan des phases azotées en vue d'évaluer si l'ammonium est une phase azotée majoritaire et de pouvoir mener un raisonnement autour des réservoirs d'azote présents dans les météorites.

Ces travaux de recherche reposent alors sur un protocole analytique décomposé en 3 étapes majeures : (i) la quantification et l'analyse de la composition isotopique de l'azote total présent dans la météorite (azote bulk) par IRMS (spectrométrie de masse à rapport isotopique, Isotopic Ratio Mass Spectrometer en anglais), (ii) l'extraction de l'IOM et la quantification et l'analyse isotopique de son azote par IRMS et (iii) l'extraction et la quantification de l'azote soluble dans l'eau par chromatographie à échange d'ions (IC pour Ion exchange Chromatography) ainsi que l'analyse de la composition isotopique de l'azote sous forme d'ammonium par IRMS. Ce chapitre présentera en premier lieu les échantillons étudiés et les analyses effectuées sur les différents morceaux de météorites. Seront ensuite décrits les protocoles d'extractions des phases IOM et solubles dans l'eau. En dernier, je détaillerai les méthodes analytiques de quantification de l'azote bulk, IOM et ammonium et de mesure de leurs compositions isotopiques. Les acronymes de la spectrométrie de masse à rapport isotopique et de la chromatographie à échange d'ion sont, de même que pour l'IOM et la SOM, volontairement exprimés en anglais de par leur utilisation usuelle dans les laboratoires de recherche français.

Au commencement de ma thèse, j'ai réalisé un travail préliminaire de spectroscopie en réflectance sur certains échantillons dans le but d'étudier les signatures spectrales des porteurs d'ammonium (sels ou minéraux) et d'acquérir des informations sur l'état de surface des échantillons, et donc leur état de conservation (présence ou non et quantification d'efflorescences, veines etc.). Le travail spectroscopique sur les porteurs d'ammonium aurait eu pour finalité de faire le lien entre observations spectroscopiques des petits corps et des cosmomatériaux. Cependant, on constate sur les spectres acquis l'absence de signature spectrale de l'ammonium alors que sa présence avait au préalable été chimiquement mise en évidence (par extraction dans l'eau, voir Partie 2.2.1). Il semblerait que la présence d'ammonium soit masquée par les bandes spectrales vers 3  $\mu\text{m}$  de l'eau adsorbée et des liaisons OH de structure. Cette étude préliminaire ne sera donc pas présentée dans ce manuscrit. De plus amples études seront nécessaires pour mieux comprendre le comportement spectroscopique des porteurs d'azote dans les chondrites carbonées.

## 2.1. Échantillons étudiés

### 2.1.1. Des chondrites CI, CM, CR et non-groupées

Comme évoqué au premier chapitre, les chondrites carbonées sont les météorites les plus primitives et les plus riches en volatils (CHON). C'est donc sur ces échantillons que j'ai concentré mes études afin de quantifier et étudier la composition isotopique de différentes phases azotées présentes dans ces météorites.

Pour ce projet de recherche, nous avons sélectionné des chondrites carbonées, en se concentrant majoritairement sur des chutes, permettant de couvrir un large éventail de caractéristiques comme :

- la classification (couvrant différents groupes),
- la concentration totale en azote,
- le degré d'altération aqueuse,
- le degré d'altération terrestre.

J'ai ensuite rédigé et envoyé des demandes à différents centres de curation (Tableau 2.1), mais aussi auprès de chercheurs ayant dans leur collection personnelle des échantillons d'intérêt pour mon projet de recherche (Tableau 2.1). En plus de balayer les caractéristiques susmentionnées, les demandes d'échantillons ont été orientées par rapport à la masse de météorite disponible afin d'avoir le plus de chance possible d'en obtenir.

Au total, j'ai reçu et analysé 18 chondrites carbonées des différents groupes CI (3), C2-ung (2), CM (7) et CR (6) (Tableau 2.1).

Parmi les CIs connues à ce jour, j'ai pu étudier et analyser Orgueil, Ivuna et Alais. Orgueil ayant fortement interagi avec l'environnement terrestre (Gounelle & Zolensky, 2001), j'ai étudié l'effet de cette altération sur les phases azotées en analysant deux échantillons d'Orgueil stockés sous différentes conditions (voir Partie 2.1.2).

Les chondrites CM sont riches en azote (~ 0,1 wt.%, Pearson et al., 2006) et contiennent potentiellement de l'ammonium (Pizzarello et al., 1994). Ces caractéristiques en font donc des objets d'intérêt pour ce projet de recherche. En revanche, elles ont subi différents degrés d'altération aqueuse (par exemple Kimura et al., 2020). Les phases azotées présentes dans ces météorites ont donc pu être plus ou moins modifiées. C'est en particulier le cas de l'ammonium qui est soluble dans l'eau : il a pu être remobilisé par circulation d'eau sur le corps parent, et/ou a pu être transformé via des réactions chimiques, et/ou a pu jouer un rôle dans l'altération de certaines phases minérales (Sridhar et al., 2021). Il est donc intéressant de sélectionner des chondrites CM ayant subi différents degrés d'altération aqueuse pour étudier l'effet de cette altération sur les phases azotées et voir si l'ammonium a pu jouer un rôle dans l'altération de certaines phases minérales. Nous avons sélectionné et reçu la trouvaille Paris et les chutes Murchison, Aguas Zarcas, Mukundpura, Winchcombe, Cold Bokkeveld et Sutter's Mill pour à la fois étudier ce groupe de chondrites et couvrir la gamme d'altération aqueuse de 2.9 à 2.0 (Tableau 2.1). Le premier échantillon de Winchcombe reçu du NHM ayant été totalement consommé afin d'extraire, quantifier et mesurer la composition isotopique de l'ammonium, j'ai demandé et reçu un second échantillon de cette météorite pour faire l'étude globale des phases

azotées présentes dans cette météorite. Ces deux échantillons seront référés comme étant Winchcombe-1 (W1) et Winchcombe-2 (W2) (Tableau 2.2).

De la même manière que les CMs, les chondrites CRs sont riches en azote (~ 0,1 wt.%, Pearson et al., 2006) et ont subi différents degrés d'altération aqueuse. Parmi les chondrites CR, j'ai sélectionné et reçu les météorites d'Elephant Moraine (EET) 92159 (appariée à EET 92042), Miller Range (MIL) 090657, MIL 090001, Renazzo, Grosvenor Mountains (GRO) 95577 et Northwest Africa (NWA) 6116. J'ai sélectionné ces météorites en raison de leur masse disponible, pour couvrir la gamme d'altération aqueuse de 2.9 à 2.0 (Tableau 2.1) et également balayer différents degrés d'altération terrestre.

Les chutes de Tagish Lake et Tarda ont été sélectionnées pour compléter cette étude en analysant des échantillons de chondrites carbonées du groupe C2-ung, qui pourraient être issues d'astéroïdes de type D (Marrocchi et al., 2021) et permettraient d'étudier des phases azotées provenant potentiellement du système solaire externe.

	Type	Année de chute	Année de trouvaille	Degré d'altération Terrestre*	Type pétrologique	Abondance de matrice (vol.%)	Abondance de phyllosilicates (vol.%)	Masse totale reçue (mg)	Provenance
Orgueil	CI	1864			1	~100	82-93 [20,21,22]	2087	MG, MB
Ivuna	CI	1938			1	~100	83 [20]	365	NHM
Alais	CI	1806			1	~100	83 [20]	251	SI
Tarda	C2-ung	2020			2	65-80 [12]	72 [23]	351	HCA
Tagish Lake	C2-ung	2000			2	68-80 [12,13]	71 [22,23]	428	MG
Paris	CM		2001	W0	2.7 – 2.9 [1]	55 [14]	57 [21]	392	MNHN
Murchison	CM	1969			2.5 [2]	64-72 [15]	56-72 [21,22,24]	500	MG
Aguas Zarcas	CM	2019			2.0 – 2.8 [3,4]	55-90 [3]		484	MG
Cold Bokkeveld	CM	1838			2.2 [2]	74 [15]	77 [24]	652	MNHN
Winchcombe	CM	2021			2.0 – 2.6 [5]	80-95 [16]	87 [25]	921	NHM
Mukundpura	CM	2017			2.0 – 2.1 [6,7, 8,9]	93 [7]	90 [26]	527	YM
Sutter's Mill	CM	2012			2			554	MG
MIL 090657	CR		2009	Be	2.6 – 2.7 [10]		6 [27]	1320	NASA-JSC
EET 92159	CR		1992	B/C	2.5 [10] 2.8 [11]			650	NASA-JSC
MIL 090001	CR		2009	B	2.4 [11]	38 [17]		1040	NASA-JSC
Renazzo	CR	1824			2.5 [10] 2.4 [11]	28 (+DI) [18]		663	MNHN
GRO 95577	CR		1995	B	1.3 [10] 2.0 [11]	46-66 (+DI) [17,18,19]	67,4 [28]	330	NASA-JSC
NWA 6116	CR		2002	W4	2			657	MNHN

Tableau 2.1 : Tableau récapitulatif des noms, types pétrologiques, abondances en matrice (lorsque connues) et provenance des chondrites carbonées étudiées.

\* Données venant de la Meteoritical Bulletin Database

DI : Dark Inclusions

*Noms des échantillons* : EET, Elephant Moraine ; MIL, Miller Range ; GRO, Grosvenor Mountains ; NWA, Northwest Africa.

*Provenances* : MG, collection personnelle de Matthieu Gounelle ; MB, collection personnelle de Martin Bizzarro ; HCA, Hasnaa Chennaoui Aoudjehane – Casablanca ; MNHN, Muséum National d'Histoire Naturelle – Paris ; NHM, Natural History Museum – Londres ; SI, Smithsonian Institution de Washington DC ; YM, collection personnelle d'Yves Marrocchi ; NASA-JSC, NASA-Johnson Space Center : collection de météorites d'Antarctique – Houston.

*Littérature* : [1] Hewins et al., 2014 ; [2] Rubin et al., 2007 ; [3] Kerraouch et al., 2022 ; [4] Martin & Lee, 2020 ; [5] King et al., 2022 ; [6] Dixit et al. 2022 ; [7] Rudraswami et al., 2019 ; [8] Tripathi et al., 2018 ; [9] Potin et al., 2020 ; [10] Alexander et al.,

2013b ; [11] Harju et al., 2014 ; [12] Alexander et al., 2018 ; [13] Alexander et al., 2017 ; [14] Kimura et al., 2020 ; [15] McSween, 1979 ; [16] Suttle et al., 2022 ; [17] Abreu, 2016 ; [18] Schrader et al., 2011 ; [19] Cloutis et al., 2012 ; [20] King et al., 2015 ; [21] Zanetta et al., 2019 ; [22] Bland et al., 2004 ; [23] King et al., 2021 ; [24] Howard et al., 2009 ; [25] Bates et al., 2023 ; [26] Baliyan et al., 2021 ; [27] Davidson et al., 2019 ; [28] Howard et al., 2015.

## 2.1.2. Différents échantillons d'Orgueil

Les chondrites CI sont des météorites poreuses et friables qui ne peuvent survivre longtemps sur Terre si elles ne sont pas préservées de l'environnement terrestre (Gounelle & Zolensky, 2001). Bien que préservées dans des centres de conservation, on observe tout de même l'effet de l'interaction des CIs avec leur environnement terrestre (et notamment l'humidité de l'air terrestre) par l'apparition d'efflorescences de sulfates puis de veines sinueuses sur et dans les météorites (Gounelle & Zolensky, 2001). On peut également constater parfois une destruction physique de la météorite avec des parties qui se détachent et se fragmentent comme par exemple sur la météorite d'Orgueil (Figure 2.1.b.).

### Orgueil-Fiole et Orgueil-Musée

Dans le cadre de cette thèse sur l'étude des phases azotées présentes dans les météorites et notamment la phase ammonium, il est nécessaire de pouvoir analyser les échantillons les plus primitifs et les mieux conservés car l'ammonium pourrait se trouver sous forme volatile (comme certains sels, voir partie 1.2.3.1.2) et être potentiellement perdu lors du séjour de la météorite sur Terre. J'ai eu l'opportunité de pouvoir travailler sur deux échantillons d'Orgueil conservés sous différentes conditions, permettant ainsi de pouvoir discuter de l'effet de l'altération terrestre sur les phases azotées. Le premier, nommé « Orgueil-Fiole » (OF, 1414 mg au total), est un échantillon provenant d'une fiole scellée stockée dans le grenier d'un ancien instituteur de la ville d'Orgueil. On peut apercevoir dans cette fiole du matériau sombre présentant peu d'efflorescences de sulfates (Figure 2.1.a., Figure 2.2.a.). J'ai pu avoir accès à cet échantillon à la fois par Matthieu Gounelle et Martin Bizzarro qui nous en ont prodigué de leurs collections personnelles. Le second, nommé « Orgueil-Musée » (OM, 673 mg), est un échantillon fourni par Matthieu Gounelle de sa collection personnelle et provenant du morceau d'Orgueil conservé et exposé sous cloche scellée (mais potentiellement non hermétique) au Muséum d'Histoire Naturelle Victor Brun de Montauban (Figure 2.1.b., Figure 2.2.b.).

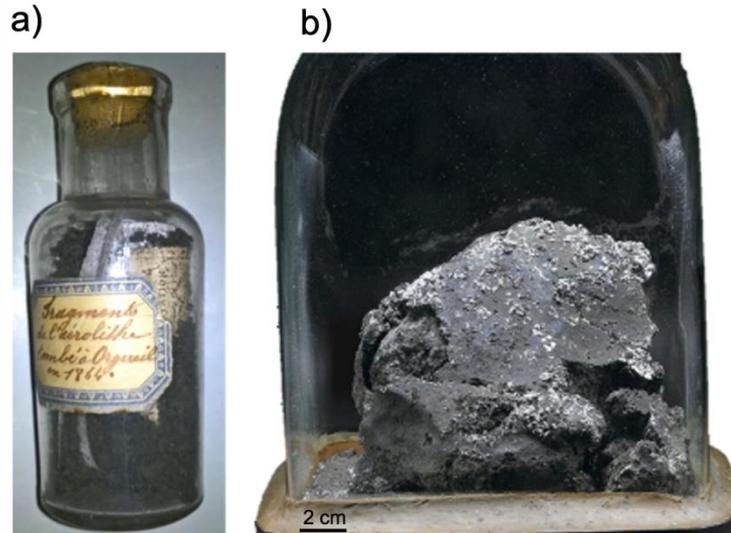


Figure 2.1 : Photos des échantillons d'Orgueil conservés a) dans une fiole scellée retrouvée dans un grenier privé d'un village proche d'Orgueil (OF) et b) sous cloche scellée (potentiellement non hermétique) au Muséum d'Histoire Naturelle Victor Brun de Montauban (OM).

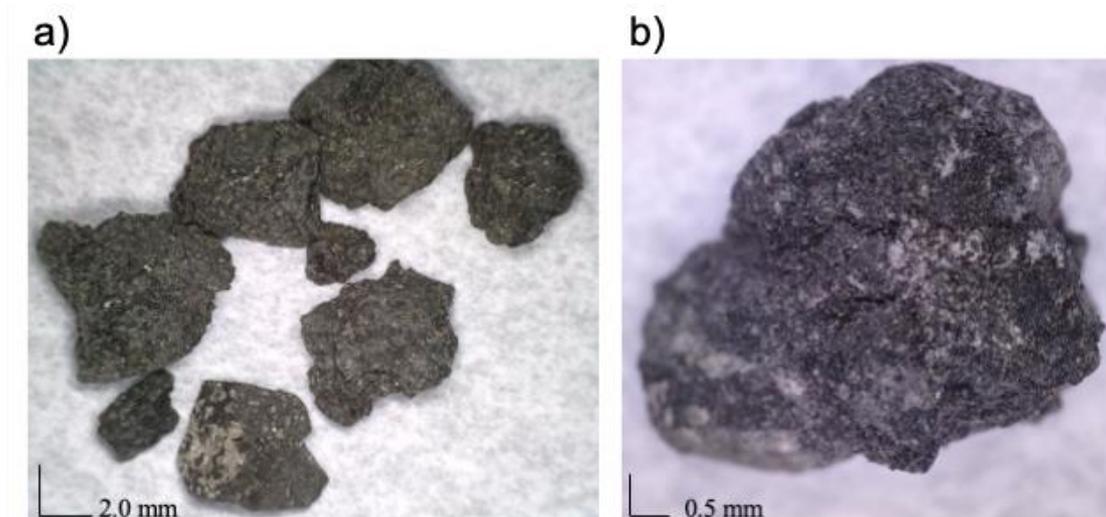


Figure 2.2 : Images en lumière réfléchie au microscope optique des échantillons a) d'Orgueil-Fiole (OF) et b) d'Orgueil-Musée (OM).

### Orgueil-White

Les efflorescences et veines de sulfates que l'on observe sur OM se sont sûrement formées au fur et à mesure de la dissolution et remobilisation par l'eau atmosphérique des sulfates et/ou par oxydation des sulfures présents dans la météorite (Gounelle & Zolensky, 2001). Si la majeure partie de l'ammonium était présente sous forme de sels dans la météorite au moment de sa chute, il est probable qu'ils aient été remobilisés et/ou mélangés aux sulfates et aient pu se concentrer dans ces veines blanches sur Orgueil. En revanche, si la plupart de l'ammonium était fortement lié ou piégé dans des minéraux, il aurait été moins facilement remobilisé et les veines de sulfate devraient alors être pauvres en ammonium. En quantifiant et en analysant la composition isotopique de l'ammonium dans les veines blanches d'Orgueil, il

serait donc possible d'obtenir de nouvelles informations sur les processus d'altération terrestre qui affectent la composition des météorites.

J'ai donc fait une demande auprès du MNHN afin d'obtenir du matériau provenant des veines blanches d'Orgueil. J'ai moi-même gratté et récupéré des « grains blancs » à partir de morceaux d'Orgueil conservés au MNHN et nommé ce matériel « Orgueil-White » (OW). J'ai choisi de le nommer en anglais pour que cet échantillon porte un acronyme unique qui pourra être utilisé lors de futures publications et/ou conférences (Orgueil-Fiole et Orgueil-Musée ayant également le même acronyme en français et en anglais : fiole/flask et musée/museum). Il sera donc gardé en anglais dans la suite de ce manuscrit.

Du fait de leur comportement « floconneux » et très collant, il m'a été difficile d'isoler ces grains blancs du reste de la matrice. J'ai donc récolté une masse totale de 3 mg, composée à la fois des grains blancs mais également de quelques grains de matrice. La masse d'OW n'est donc connue qu'avec peu de précision : environ 3 mg, et il ne m'a pas été possible d'appliquer le protocole classique d'analyse sur cet échantillon. En revanche, j'ai pu quand même mesurer l'abondance en ammonium à l'intérieur de ces veines de sulfates et comparer ces résultats aux échantillons d'OF et d'OM (voir partie 3.3.1).

### 2.1.3. Analyses effectuées sur les échantillons

Le protocole analytique utilisé lors de ces travaux de recherche n'utilise pas un morceau de météorite bulk unique sur lequel les différentes analyses sont effectuées les unes à la suite des autres mais différents morceaux bulk sur lesquels s'opèrent les 3 étapes majeures du protocole. Ainsi, au moins 2 morceaux différents des météorites reçues ont été utilisés :

- un premier morceau (~ 60 mg) est broyé et utilisé pour les analyses élémentaires et isotopiques de l'azote bulk,
- pour l'extraction de l'IOM et les analyses élémentaires et isotopiques de l'azote de l'IOM, j'ai utilisé soit un deuxième morceau (~ 100 mg) de la météorite bulk, soit la poudre restante du premier morceau qui a servi aux analyses bulk,
- un deuxième, ou troisième, morceau (~ 150 mg) est utilisé pour l'extraction et l'analyse des ions solubles dans l'eau. J'ai effectué des répliques de ces mesures sur certaines météorites, utilisant alors un nouveau morceau bulk de la météorite. Sur la poudre ainsi lessivée ont également été parfois réalisées des analyses élémentaires et isotopiques bulk et IOM. Ces analyses supplémentaires avaient pour objectif d'obtenir des résultats préliminaires sur la possibilité de déduire la part et composition isotopique de l'azote qui n'a pas été analysé lors du protocole (non IOM et non ammonium) et de vérifier l'intégrité de l'IOM suite au protocole d'extraction des solubles dans l'eau. Elles ont donc été effectuées en complément des autres analyses, lorsque les conditions le permettaient (disponibilité, intégration dans les séquences en cours).

Les noms, masses et utilisations des morceaux des différentes météorites sont regroupés et présentés dans le Tableau 2.2. Pour plus de clarté dans la suite du manuscrit, les échantillons

seront nommés par le nom de la météorite et non par le nom des morceaux utilisés si cette précision n'est pas utile dans la compréhension des résultats (pas de répliques).

Météorite	Nom du morceau	Masse du morceau (mg)	Analyses effectuées				
			IRMS sur météorite bulk	IRMS sur IOM extraite de la météorite bulk	IC et IRMS sur les solutions de lessivage de la météorite bulk	IRMS sur la poudre lessivée	IRMS sur IOM de la poudre lessivée
Orgueil-Flask	OFa	303,1 ± 0,1			✓	✓	
	OFb	302,3 ± 0,1			✓	✓	✓
	OFc	150,0 ± 0,1			✓	✓	✓
	OFd	160,0 ± 0,1	✓	✓			
	OFe	68,0 ± 0,1	✓	✓			
Orgueil-Musée	OMa	306,8 ± 0,1			✓	✓	✓
	OMb	9,9 ± 0,1	✓				
	OMc	37,8 ± 0,1		✓			
	OMd	139,0 ± 0,1			✓ <sup>a</sup>		
	OMe	122,4 ± 0,1			✓ <sup>a</sup>		
Orgueil-White	OW	~ 3			✓ <sup>b</sup>		
Ivuna	Ia	149,9 ± 0,1			✓		
	Ib	77,3 ± 0,1	✓	✓			
Alais	Aa	149,0 ± 0,1			✓	✓	
	Ab	71,0 ± 0,1	✓	✓			
Tarda	Ta	151,2 ± 0,1			✓		
	Tb	63,3 ± 0,1	✓	✓ <sup>c</sup>			
	Tc	86,4 ± 0,1		✓			
Tagish Lake	TLa	156,0 ± 0,1			✓	✓	
	TLb	101,0 ± 0,1	✓	✓			
Paris	Pa	150,7 ± 0,1			✓ <sup>d</sup>		
	Pb	61,5 ± 0,1	✓	✓ <sup>c</sup>			
	Pc	90,5 ± 0,1		✓			
Murchison	Ma	159,1 ± 0,1			✓		
	Mb	63,6 ± 0,1	✓	✓ <sup>c</sup>			
	Mc	110,2 ± 0,1		✓			
Aguas Zarcas	AZa	148,6 ± 0,1			✓		
	AZb	64,9 ± 0,1	✓	✓ <sup>c</sup>			
	AZc	147,9 ± 0,1		✓			
Cold Bokkeveld	CBa	154,4 ± 0,1			✓		
	CBb	77,0 ± 0,1	✓	✓ <sup>c</sup>			
	CBc	103,0 ± 0,1		✓			
Winchcombe-1	W1	445,0 ± 0,1			✓		✓
Winchcombe-2	W2a	148,0 ± 0,1			✓	✓	
	W2b	63,0 ± 0,1	✓				
	W2c	59,0 ± 0,1		✓			
Mukundpura	Muka	147,2 ± 0,1			✓ <sup>d</sup>		
	Mukb	70,0 ± 0,1	✓	✓ <sup>c</sup>			
	Mukc	106,0 ± 0,1		✓			
Sutter's Mill	SMa	153,3 ± 0,1			✓ <sup>d</sup>		
	SMb	61,5 ± 0,1	✓	✓ <sup>c</sup>			
	SMc	182,7 ± 0,1		✓			
EET 92159	EETa	156,0 ± 0,1			✓	✓	

	EETb	> 58,1 ± 0,1 <sup>e</sup>	✓	✓ <sup>c</sup>		
	EETc	182,7 ± 0,1		✓		
MIL 090657	MIL7a	147,0 ± 0,1			✓	✓
	MIL7b	98,0 ± 0,1	✓	✓		
MIL 090001	MIL1a	160,9 ± 0,1			✓	
	MIL1b	62,5 ± 0,1	✓	✓ <sup>c</sup>		
	MIL1c	180,0 ± 0,1		✓		
Renazzo	Ra	150,7 ± 0,1			✓ <sup>d</sup>	
	Rb	62,1 ± 0,1	✓	✓ <sup>c</sup>		
	Rc	193,6 ± 0,1		✓		
GRO 995577	GROa	152,9 ± 0,1			✓	
	GROb	62,6 ± 0,1	✓	✓ <sup>c</sup>		
	GROc	104,0 ± 0,1		✓		
NWA 6116	NWAa	153,1 ± 0,1			✓ <sup>d</sup>	
	NWAb	67,9 ± 0,1	✓	✓ <sup>c</sup>		
	NWAc	323,9 ± 0,1		✓		

Tableau 2.2 : Récapitulatif des analyses effectuées sur les différents morceaux de météorites étudiées. <sup>a</sup>Ces échantillons ont été utilisés pour la calibration de la mesure de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium (voir partie 2.5.5.1). Aucune quantification des ions solubles dans l'eau n'a été réalisée sur ces échantillons. <sup>b</sup>La composition isotopique de l'ammonium n'a pas été mesurée pour cet échantillon. <sup>c</sup>En raison d'une masse initiale trop faible et donc d'une masse de résidu trop faible, le peu d'IOM extraite n'a pas été correctement analysée par IRMS (résultats non présentés), et les extractions et analyses ont été refaites. <sup>d</sup>Les analyses isotopiques n'ont pas pu se faire en raison d'un problème d'isolation de l'ammonium sur colonne cationique (Partie 2.5.3). <sup>e</sup>L'information de la masse initiale de cet échantillon a été perdue mais on sait que 58,1 mg ont été utilisés pour l'extraction de l'IOM sur cet échantillon.

## 2.2. Extraction des phases azotées

Afin d'étudier l'azote contenu dans l'IOM et l'azote soluble dans l'eau (ammonium, nitrites, nitrates), il faut au préalable extraire ces phases de la météorite bulk. Ces extractions se font par deux protocoles chimiques permettant l'un d'isoler l'IOM et l'autre les phases solubles dans l'eau. Ces protocoles sont indépendants et ne sont pas réalisés à partir des mêmes échantillons bulk (partie 2.1.3, Tableau 2.2). Cependant, de futurs développements expérimentaux pourraient permettre de combiner ces analyses pour n'utiliser qu'un seul échantillon initial (Chapitre 6). En effet, lors du protocole destiné à extraire l'IOM, la première étape est de lessiver la météorite à l'eau pour évacuer tous les composés solubles dans l'eau. Cette étape pourra donc être réalisée par le protocole de lessivage destiné à extraire les solubles dans l'eau. Sur le protocole actuel d'extraction de l'IOM, j'ai pu récupérer et analyser les eaux de rinçage de différentes chondrites CI, C2-ung, CM et CR pour comparer les quantités d'ions extraits lors de cette étape avec les quantités totales extraites lors du protocole de lessivage destiné à extraire les solubles dans l'eau. Cette étude sera présentée aux chapitres 3, 4 et 5.

## 2.2.1. Extraction de l'ammonium et des solubles dans l'eau

Le protocole d'extraction des composés solubles dans l'eau a été développé à l'IPAG à la fois pendant le stage de Master 2 de Lison Soussaintjean avant mon arrivée en thèse et par moi-même durant ma thèse. Ce protocole a d'abord été développé dans le but d'extraire l'ammonium potentiellement contenu dans les météorites mais permet finalement l'analyse de nombreux ions solubles dans l'eau en plus de l'ammonium, dont les nitrites et les nitrates (voir Partie 2.4). Les principales caractéristiques de ce protocole sont qu'il permet l'extraction de l'ammonium sans dégradation chimique ni contamination par l'ammonium et/ou l'ammoniac atmosphérique, par un broyage cryogénique et manipulations des échantillons sous atmosphère d'argon (>99,999%). Le protocole détaillé pourra être trouvé en annexe 9.1. Dans la suite de cette partie, je présenterai les étapes principales du protocole avec les paramètres initialement utilisés par Lison Soussaintjean que je noterai *en italique*. Parce que le premier choix de ces paramètres a été fait avec peu d'information sur la réponse des météorites au protocole d'extraction, je les ai ensuite optimisés au cours de ma thèse. Ce développement est décrit dans le sous-paragraphe « **Optimisations** » et le Tableau 2.3 regroupe les différents paramètres utilisés pour chaque météorite. Pour mieux visualiser chaque étape du protocole, une illustration est réalisée Figure 2.3.

### Masse des échantillons

Le volume de l'échantillon doit être suffisamment important à la fois pour avoir une composition représentative de l'ensemble de la météorite et pour avoir les meilleures chances de préserver l'ammonium. En effet, en raison de son affinité avec l'eau (solubilité, hygroscopie), l'ammonium peut avoir été distribué de manière hétérogène dans le volume de la météorite par des processus liés à l'eau sur le corps parent et sur la Terre. De plus, en raison de leur volatilité et de leur affinité pour l'eau, certaines espèces contenant de l'ammonium pourraient être mieux préservées dans un échantillon présentant un rapport surface/volume plus faible, moins sensible à la chaleur et à l'humidité. Pour cette raison, j'ai systématiquement sélectionné les plus gros fragments des échantillons reçus pour constituer la masse de départ de météorite à extraire.

Le choix de la masse de départ à extraire combine ensuite différents critères. En premier, il est nécessaire de s'assurer que suite à l'extraction de la météorite, une concentration d'au moins  $10 \text{ nmol.mL}^{-1}$  d'ammonium soit présente dans les solutions afin de pouvoir mesurer la composition isotopique de l'azote (valeur déterminée par la limite de détection du spectromètre utilisé et le volume de la solution : Partie 2.5.5.2). En second, la masse utilisée doit permettre l'analyse d'un morceau de composition représentatif de la météorite car les chondrites carbonées sont connues pour être bréchiées (Krot et al., 2014). En général, une masse de 50 mg (environ  $20 \text{ mm}^3$  en prenant comme densité celle de la météorite d'Orgueil de  $2,6 \text{ g.cm}^{-3}$ , Gounelle & Zolenski, 2014) permet de s'affranchir des hétérogénéités à petite échelle microscopique mais ne nous met pas à l'abri d'hétérogénéités à échelle macroscopique dans la météorite. En troisième, la dimension du bol de broyage que nous avons utilisé (25 mL), contraint le volume (et donc la masse) de matériau nécessaire pour fournir des conditions de broyage optimales, et le volume d'eau dans lequel la poudre de météorite est finalement dissoute (10 mL ou 12 mL).

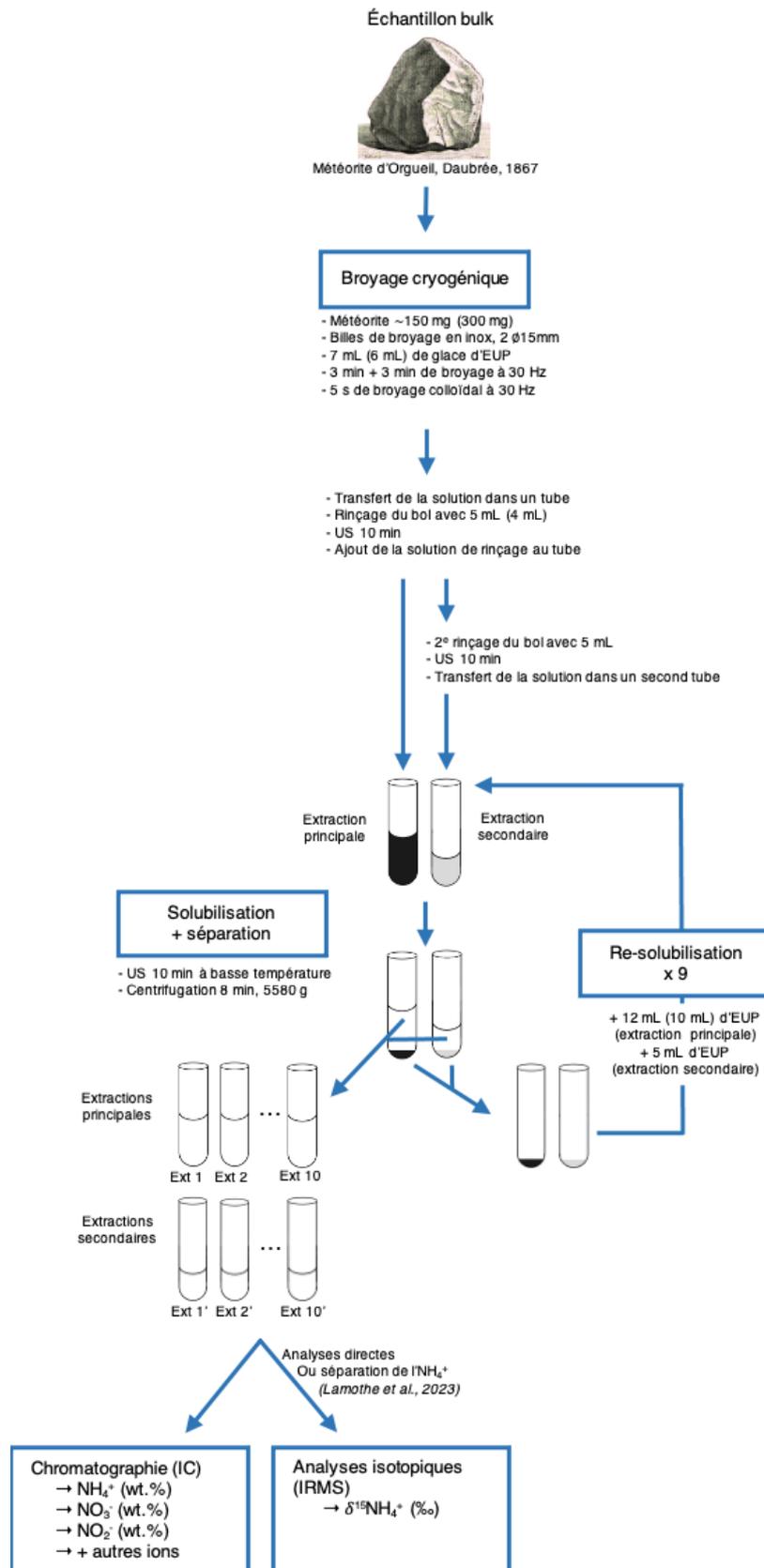


Figure 2.3 : Illustration du protocole d'extraction des composés solubles dans l'eau, de la quantification de l'ammonium des nitrites et des nitrates (et autres solubles dans l'eau) et de l'analyse de la composition isotopique de l'azote de l'ammonium. EUP : Eau Ultra Pure, US : UltraSons. Entre parenthèses sont indiqués les masses d'échantillons et volumes d'EUP du protocole initial non totalement optimisé.

Pour Orgueil, la première météorite analysée, nous avons estimé que la concentration d'ammonium pourrait être comprise entre 0,002 wt.% (concentration de  $\text{NH}_3$  libéré lors du traitement hydrothermal de Murchison par Pizzarello et al., 1994), et 0,1 wt.% (concentration rapportée par Cloëz, 1864b). Une masse comprise entre 30 mg et 450 mg de cette météorite permettrait alors de satisfaire les critères exposés ci-dessus. Ainsi, pour OFa, OFb et OMa, qui ont été analysés en premier, nous avons décidé de broyer une masse totale de 300 mg (proche de 450 mg, mais en étant plus économe dans l'utilisation de cette précieuse météorite) composée de fragments aussi gros que possible (en 3 à 12 éclats selon l'échantillon).

Une première analyse avec ces 300 mg d'échantillon satisfaisant entièrement tous les critères, j'ai pu me baser sur ces premiers résultats afin de diminuer la masse nécessaire pour l'extraction des solubles dans l'eau de moitié : à 150 mg. Les échantillons Orgueil-Fa, -Fb, -Ma ont donc été extraits avec 300 mg de masse initiale d'Orgueil tandis que toutes les autres météorites ont été extraites à partir de 150 mg, à l'exception de Winchcombe-1 dont l'entièreté de la masse reçue (450 mg) a été utilisée pour extraire l'ammonium (Tableau 2.2). Il avait été fait ce choix pour W1 car étant la première météorite de type CM étudiée, nous avons alors fait l'hypothèse qu'elle contenait sûrement moins d'ammonium qu'Orgueil car plus appauvrie en azote bulk (annexe 9.5).

### Contaminations

Tout au long du protocole, des précautions sont prises pour éviter les contaminations par l'ammonium et le  $\text{NH}_3$  atmosphériques qui entacheraient les analyses isotopiques de l'azote de l'ammonium. Pour éviter tout contact avec l'air, les fragments de météorites et les solutions d'extractions sont manipulés sous boîte à gants sous atmosphère d'argon (Figure 2.4.a). Pour éviter toute contamination par l'eau terrestre, l'eau utilisée est exclusivement de l'eau ultra pure (EUP) contenant extrêmement peu d'ions dont très peu d'ammonium (de l'ordre de  $6 \text{ nmol.L}^{-1}$  en ammonium), tout le matériel utilisé est rincé trois fois à l'EUP et le bol et les billes de broyage sont étuvés au minimum 30 min à  $120^\circ\text{C}$  pour désorber de potentielles impuretés.

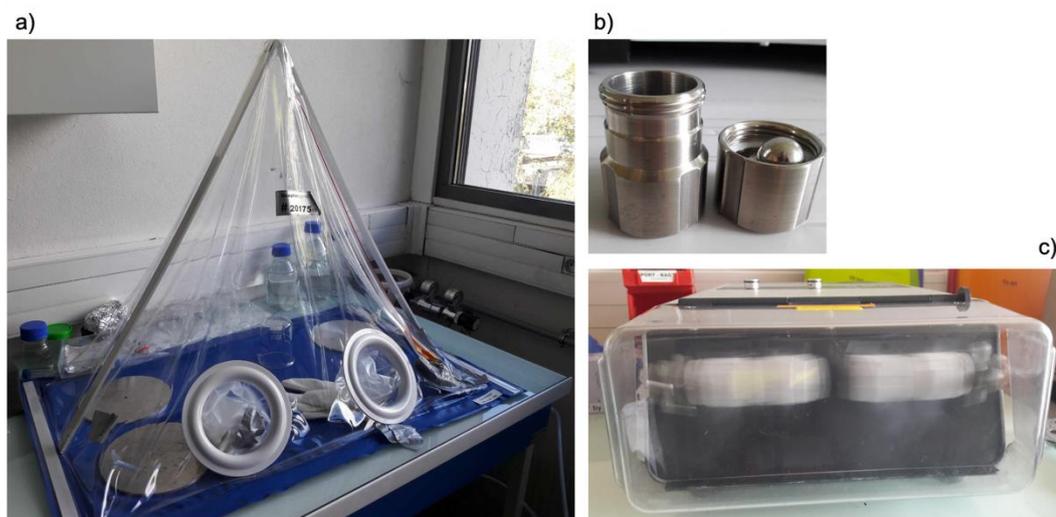


Figure 2.4 : a) Boîte à gants utilisée pour manipuler les échantillons sous atmosphère d'Argon et les préserver de tout contact avec l'atmosphère terrestre. b) bol (25 mL) et billes de broyage (15 mm de diamètre) en inox. c) Broyeur MM200 en fonctionnement avec deux bols de broyage refroidis à l'azote liquide.

## Broyage

L'ammonium et autres solubles dans l'eau sont extraits par solubilisation de la météorite dans de l'EUP. Pour augmenter l'efficacité de solubilisation, la surface de contact entre l'échantillon et l'eau est accrue par une première étape de broyage de la météorite. Cependant, ce broyage pouvant mener à un échauffement des matériaux et une potentielle évaporation de l'ammonium et/ou une dégradation chimique des molécules organiques en ammonium ou  $\text{NH}_3$  (Pizzarello et al., 1994 ; Pizzarello & Holmes, 2009 ; Pizzarello & Williams, 2012), les météorites sont broyées à froid ; dans un bol de broyage hermétique refroidi à l'azote liquide et contenant de la glace d'EUP en plus des échantillons.

Le broyeur utilisé est le broyeur mélangeur MM200 de la marque Retsch (Figure 2.4.c), avec un bol hermétique en inox de 25 mL et deux billes de broyage en inox de 15 mm de diamètre (Figure 2.4.b). Le broyeur oscille radialement, entraînant les billes de broyage dans ce mouvement. Les billes impactent énergétiquement les échantillons, les broyant, les mélangeant et homogénéisant la poudre obtenue. Pour effectuer un broyage efficace (recommandation de Retsch), le volume du bol doit être occupé par 1/3 de fragments de l'échantillon, pour 1/3 de billes et 1/3 de vide (soit  $8,3 \text{ cm}^3$  d'échantillon). Le volume d'échantillon (300 mg correspondant à environ  $0,12 \text{ cm}^3$ , 150 mg à environ  $0,06 \text{ cm}^3$ ) n'étant pas suffisant pour remplir le bol selon les critères d'un broyage efficace, 6 mL de billes de glace d'EUP sont ajoutées dans le bol. Ces billes sont faites sous boîte à gants, par goutte à goutte d'EUP avec une micropipette de 1000  $\mu\text{L}$  soit directement dans le bol refroidi à l'azote liquide soit dans un bain d'azote liquide puis ensuite transférées dans le bol de broyage. Les billes de broyage (refroidies également à l'azote liquide) et les échantillons sont ensuite ajoutés avant fermeture hermétique du bol.

Pour atténuer l'échauffement de l'échantillon lors du broyage, l'échantillon est broyé à une fréquence d'agitation de 30 Hz pendant 3 minutes, le bol est ensuite refroidi dans un bain d'azote liquide, puis le broyage reprend pendant 3 minutes additionnelles à la même fréquence d'agitation. Ces temps de broyage ont été déterminés par des tests et correspondent aux temps durant lesquels la glace reste solide et ne fond pas pendant le broyage. Au bout de 6 minutes, la majeure partie des particules sont broyées mais cette durée n'est pas suffisante pour broyer des particules dures comme des chondres. Une possibilité serait de prolonger le temps de broyage mais cela augmenterait également les risques d'évaporation et/ou de dégradation des composés organiques. Pour pallier ce problème, un broyage colloïdal est effectué après réchauffement du bol et de son contenu à température ambiante et donc fonte de la glace. Cependant, un tel broyage trop long conduit à une forte élévation de la température de l'échantillon et à la détérioration du bol. Par conséquent, cette étape de broyage colloïdal ne dépasse pas 5 secondes.

## Extractions

Après les étapes de broyage, les billes de glace sont fondues, ce qui permet aux ions, dont l'ammonium, de se dissoudre dans l'eau liquide. Afin de favoriser la solubilisation des ions, le bol est immergé 10 minutes dans un bain à ultrasons (US). Les ultrasons provoquant un échauffement local des échantillons pouvant mener à une perte de volatils et/ou une décomposition des organiques en composés azotés, l'eau du bain à ultrasons (eau du robinet)

est alors préalablement refroidie par des glaçons (d'eau du robinet) permettant d'effectuer cette étape autour de  $-2^{\circ}\text{C}$ .

La suspension (6 mL) est ensuite transférée dans un tube à centrifuger grâce à une micropipette de 1000  $\mu\text{L}$ . La matière restante dans le bol et sur les billes de broyage est récupérée par un rinçage avec 4 mL d'EUP et 10 minutes d'ultrasons du bol refermé dans le bain à US froid. Cette solution de rinçage est ajoutée dans le tube initial (6 + 4 = 10 mL). Comme après ce rinçage il peut encore rester des particules solides au fond du bol de broyage et sur les billes, un second rinçage avec 5 mL d'EUP et 10 minutes d'ultrasons du bol refermé dans le bain à US froid est de nouveau opéré. Cette nouvelle solution est transférée avec une micropipette de 1000  $\mu\text{L}$  dans un second tube à centrifuger.

Pour solubiliser autant d'ions contenus dans la phase solide que possible, les suspensions de 10 mL et du second rinçage de 5 mL subissent ensuite les étapes d'extraction suivantes (Figure 2.3) :

- 1- le tube est ultrasonifié pendant 10 minutes à froid (environ  $-2^{\circ}\text{C}$ ),
- 2- pour sédimenter la suspension et séparer les phases solides et liquides, la suspension est centrifugée pendant 8 minutes à 5580 g (Figure 1.5.a et Figure 1.5.b),
- 3- le liquide surnageant est récupéré grâce à une aiguille et une seringue de 3 mL (Figure 1.5.c et Figure 1.5.d), filtré à 0,2  $\mu\text{m}$  (Figure 1.5.e) et transféré dans un nouveau tube pour y analyser les ions présents (Partie 2.4),
- 4- Pour continuer le lessivage de la poudre restante dans le tube, 10 mL d'EUP sont ajoutés puis les étapes 1 à 3 sont répétées sur cette nouvelle suspension.

Ces étapes d'extraction sont répétées 10 fois, menant à 10 solutions d'extraction de 10 mL et 10 extractions de 5 mL. Pour séparer les extractions provenant du premier et du second rinçage, je nommerai « extractions principales » les 10 extractions de 10 mL (Ext 1 à 10) et « extractions secondaires » les extractions provenant du second rinçage (Ext 1' à 10'). Chacune de ces solutions est ensuite analysée par IC et IRMS à l'IGE, pour quantifier l'ammonium (et les ions solubles dans l'eau) et mesurer la composition isotopique de l'azote de l'ammonium (Parties 2.4 et 2.5). Entre les analyses, les échantillons sont stockés au congélateur ( $-18^{\circ}\text{C}$ ) pour éviter toute potentielle réaction chimique ou perte de composés volatils. Seules les extractions de Winchcombe-1 ont été conservées au réfrigérateur.

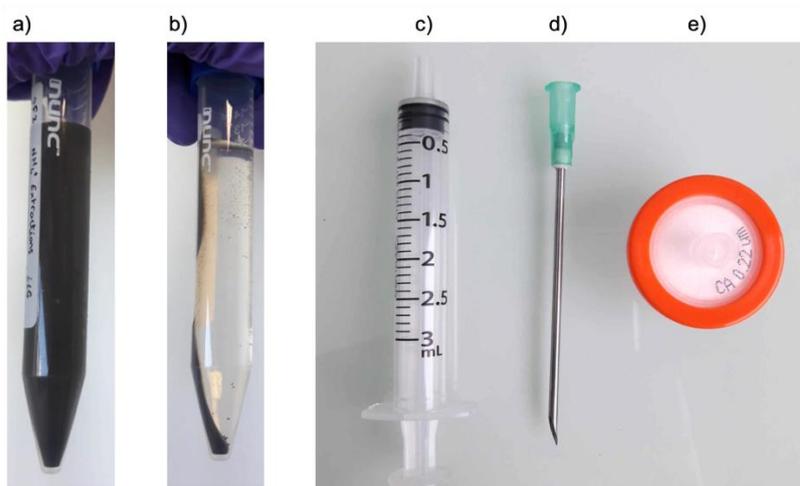


Figure 2.5 :  
Première solution d'extraction d'OFe a) avant centrifugation et b) après centrifugation.  
Matériel utilisé pour extraire la phase aqueuse : c) seringue de 3 mL, d) aiguille, e) filtre de 0,2  $\mu\text{m}$ .

## Optimisations

Comme évoqué en introduction de cette partie, le premier choix des paramètres du protocole n'est pas forcément adapté à la réponse de chaque météorite. Dans un premier temps, j'ai optimisé la masse nécessaire d'échantillons en la réduisant de moitié (de 300 mg à 150 mg) car les météorites analysées (CI, CM, CR et C2-ung) sont suffisamment riches en ammonium pour être au-dessus de la limite de détection de l'IRMS utilisé (chapitre 3 partie 3.1.2, chapitre 4 partie 4.1.2 et partie 2.5.5.2). Dans un second temps, pour augmenter l'efficacité de solubilisation des ions solubles dans l'eau, j'ai optimisé les volumes et temps d'ultra-sonification des solutions :

- pour mieux remplir le bol de broyage et augmenter l'efficacité de l'étape de broyage, le volume des billes de glace a été augmenté de 6 mL à 7 mL,
- pour favoriser la solubilisation des ions dans l'eau, j'ai diminué le rapport masse d'échantillon sur volume de solution aqueuse en augmentant les volumes des extractions principales à 12 mL (7 + 5 = 12 mL),
- après l'extraction des premières CMs et CRs, je me suis rendue compte que le protocole d'extraction de l'ammonium était bien moins efficace pour ces météorites que pour les CIs et C2-ungs (chapitre 4 partie 4.1.2). J'ai donc essayé d'augmenter l'efficacité de solubilisation des ions dans l'eau pour ces météorites en augmentant le temps d'ultrasons des solutions d'extractions. Pour ne pas modifier le fractionnement isotopique induit par le protocole sur la première extraction (celle analysée ensuite en IRMS, voir Partie 2.5) je n'ai pas modifié le temps d'ultrasons de la première extraction mais l'ai augmenté à 3 h pour les extractions suivantes (des glaçons ont été régulièrement ajoutés pour éviter l'augmentation de la température du bain). Par souci de gain de temps, je n'ai donc opéré que 4 extractions principales et secondaires sur les météorites ayant subi ce changement de paramètre.

Les paramètres modifiés suivant les météorites extraites sont regroupés et présentés dans le Tableau 2.3.

Échantillon	Masse initiale (mg)	Volume des extractions principales (mL)	Nombre d'extractions principales	Volume des extractions secondaires (mL)	Nombre d'extractions secondaires	Temps d'US sur les solutions d'extraction (min)
Orgueil-Fa	303,1 ± 0,1	10	10	5	10	10
Orgueil-Fb	302,3 ± 0,1	10	10	5	10	10
Orgueil-Fc	150,0 ± 0,1	12	10	5	10	10
Orgueil-Ma	306,8 ± 0,1	10	10	5	5	10
Ivuna	149,9 ± 0,1	12	10	5	10	10
Alais	149,0 ± 0,1	12	10	5	10	10
Tarda	151,2 ± 0,1	12	10	5	10	10
Tagish Lake	156,0 ± 0,1	12	10	5	10	10
Paris	150,7 ± 0,1	12	10	5	10	10
Murchison	159,1 ± 0,1	12	4	5	4	Ext 1, 1' : 10 Ext 2, 2' à 4, 4' : 180
Aguas Zarcas	148,6 ± 0,1	12	4	5	4	Ext 1, 1' : 10 Ext 2, 2' à 4, 4' : 180
Cold Bokkeveld	154,4 ± 0,1	12	10	5	10	10
Winchcombe-1	445,0 ± 0,1	10	10	/	/	10

Winchcombe-2	148,0 ± 0,1	10	10	5	10	10
Mukundpura	147,2 ± 0,1	12	4	5	4	Ext 1, 1' : 10 Ext 2, 2' à 4, 4' : 180
Sutter's Mill	153,3 ± 0,1	12	4	5	4	Ext 1, 1' : 10 Ext 2, 2' à 4, 4' : 180
EET 92159	156,0 ± 0,1	12	10	5	10	10
MIL 090657	147,0 ± 0,1	12	9*	5	10	10
MIL 090001	160,9 ± 0,1	12	1*	5	4	Ext 1, 1' : 10 Ext 2' à 4' : 180
Renazzo	150,7 ± 0,1	12	4	5	4	Ext 1, 1' : 10 Ext 2, 2' à 4, 4' : 180
GRO 95577	152,9 ± 0,1	12	4	5	4	Ext 1, 1' : 10 Ext 2, 2' à 4, 4' : 180
NWA 6116	153,1 ± 0,1	12	4	5	4	Ext 1, 1' : 10 Ext 2, 2' à 4, 4' : 180

Tableau 2.3 : Récapitulatif des différents paramètres utilisés lors de l'extraction des solubles dans l'eau des chondrites carbonées étudiées. \*Je n'ai fait que 9 extractions principales pour MIL 090657 et qu'une seule pour MIL 090001 car les tubes se sont fracturés au moment de la centrifugation de la 10<sup>e</sup> extraction de MIL 090657 et de la 2<sup>nd</sup>e extraction de MIL 090001, perdant alors les solutions à analyser.

## 2.2.2. Extraction de l'IOM

Différents protocoles pour extraire l'IOM des météorites ont été développés dans les années 80-90 par différentes équipes à travers le monde (entre autres : Alaerts et al., 1979 ; Robert & Epstein, 1982 ; Cronin et al., 1987 ; Huss & Lewis, 1994). Ces protocoles ont tous en commun un traitement acide de la météorite afin de solubiliser le maximum de composés et récupérer la fraction insoluble. Le protocole que nous appliquons est effectué par Laurène Flandinet (ingénieure d'études à l'IPAG) et est inspiré de celui de Gardinier et al. (2000) dont l'étape de traitement acide est basée sur les travaux de Durand & Nicaise (1980).

La première étape consiste à broyer l'échantillon de météorite dans un mortier en agate (se référer au Tableau 2.2 pour les masses broyées). Comme les différentes chondrites carbonées n'ont pas la même réponse au protocole d'extraction de l'IOM, la masse de cette poudre utilisée dépend de chaque type de chondrite. Pour Tagish Lake et la plupart des CMs et CRs, les extractions ont été réalisées à partir de trop faibles masses d'échantillons et les masses de résidus obtenus étaient trop faible pour obtenir une analyse correcte de ces résidus. Ces premiers tests nous ont permis d'adapter la masse initiale requise pour extraire l'IOM de Tagish Lake, des CMs et des CRs. Ainsi, pour les CIs nous avons extrait entre 38 mg et 81 mg de poudre de météorite bulk, pour les C2-ung autour de 80 mg, pour les CMs entre 40 mg et 179 mg et pour les CRs entre 78 mg et 324 mg (Tableau 2.4). Seuls les résultats obtenus sur les secondes extractions des météorites concernées seront présentés.

Différents lavages sont ensuite opérés sur la poudre de météorite afin de solubiliser les composés solubles dans l'eau, dans les solvants organiques (méthanol, toluène, dioxane) et dans les acides (acides chlorhydrique, fluorhydrique et borique) (Figure 2.6, Tableau 2.5). Le protocole d'extraction se déroule en moyenne sur une semaine et les étapes sont toutes opérées sous hotte. La description des étapes est présentée dans le Tableau 2.5. Le résidu solide obtenu

est composé de la matière qui a résisté à la solubilisation dans l'eau, les solvants organiques et les acides, et devrait donc être composée de matière insoluble dans ces solvants.

Ce même protocole a également été opéré sur les poudres lessivées à l'eau (voir Partie 2.2.1) d'Orgueil-Fb, -Fc, -Ma et Winchcombe-1 dans le but d'évaluer si l'IOM était affectée par le protocole de lessivage.

Météorite	Échantillon	Masse de départ (mg)	Masse de résidu extrait (mg)	Rendement (%)
<b>CI</b>				
Orgueil	OFd	80,8	1,9	2,4
	OFe	46,4	1,3	2,7
	OMc	37,8	1,2	3,1
Ivuna	Ib	65,4	2,5	3,8
Alais	Ab	59,8	2,7	4,4
<b>C2-ung</b>				
Tarda	Tb	49,9	1,2	2,4
	Tc	83,5	3,1	3,7
Tagish Lake	TLb	81,0	5,4	6,7
<b>CM</b>				
Paris	Pb	48,4	0,8	1,6
	Pc	85,3	2,7	3,2
Murchison	Mb	51,1	0,1	0,2
	Mc	104,0	5,6	5,4
Agua Zarcas	AZb	47,1	0,04	0,1
	AZc	141,6	5,1	3,6
Cold Bokkeveld	CBb	66,4	0,9	1,3
	CBc	98,2	2,1	2,1
Winchcombe	W2c	40,4	0,8	2,0
Mukundpura	Mukb	56,1	0,2	0,3
	Mukc	99,1	2,9	2,9
Sutter's Mill	SMb	47,7	0,3	0,7
	SMc	178,7	11,4	6,4
<b>CR</b>				
EET 92159	EETb	58,1	0,2	0,4
	EETc	174,5	1,5	0,8
MIL 090657	MIL7b	77,9	1,7	2,2
MIL 090001	MIL1b	52,1	0,2	0,4
	MIL1c	174,6	2,7	1,5
Renazzo	Rb	48,7	0,2	0,4
	Rc	188,1	6,0	3,2
GRO 95577	GROb	49,6	0,3	0,6
	GROc	99,9	2,2	2,2
NWA 6116	NWAb	55,2	0	0
	NWAc	324,4	1,1	0,3

Tableau 2.4 : Données sur les masses initiales de météorite bulk utilisées lors du protocole d'extraction de l'IOM, les masses de résidu extrait et les rendements d'extraction pour chaque échantillon.

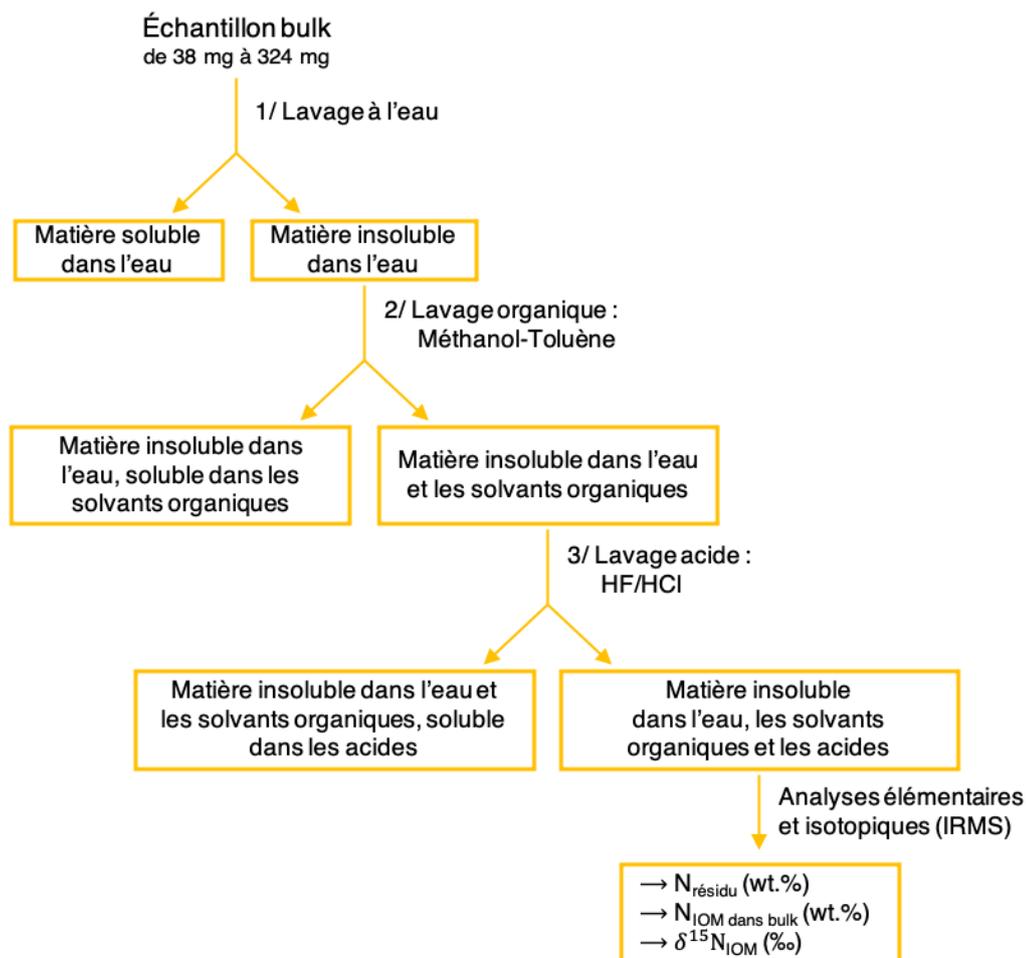


Figure 2.6 : Illustration des étapes clés du protocole destiné à extraire l'IOM et des analyses élémentaires et isotopiques de l'azote qu'elle contient.

Étapes	Contenant	Solvant	Volume	Temps	Centrifugation	Répétitions	But
Lavage à l'EUP Centrifugation Évacuation de l'EUP	tube en verre	EUP	2 à 8 mL	2h30 à 40h	1400 g 10 mins	1	Solubilisation des composés solubles dans l'eau
Lavage organique Centrifugation Évacuation du Métolu	tube en verre	Méthanol-Toluène (1/3:2/3)	3 mL	durant la nuit (16 à 24h)	1400 g 10 mins	1	Solubilisation des composés organiques
Lavage acide Centrifugation Évacuation de HCl	tube teflon ou PP	HCl 6 mol.L <sup>-1</sup>	3 mL	2 à 16h	9000 g 5 mins	Jusqu'à décoloration de la solution jaune : env. 4 fois	Solubilisation des carbonates, oxydes métalliques et complexes métalliques
Rinçage à l'EUP Centrifugation Évacuation de l'EUP		EUP	4-5 mL		9000 g 5 mins	1 à 3 fois	Solubilisation des composés solubles dans l'eau libérés lors de l'attaque acide (sels, oxydes, carbonates, etc.)
Lavage acide Centrifugation Évacuation de HF/HCl	tube teflon ou PP	HF/HCl 9 mol.L <sup>-1</sup> / 4 mol.L <sup>-1</sup>	3 mL	7 à 24h	9000 g 5 mins	1 à 3 fois	Solubilisation des silicates
Rinçage à l'EUP Centrifugation Évacuation de l'EUP		EUP	4-5 mL		9000 g 5 mins	2 à 4 fois	Solubilisation des composés fluorés néoformés solubles dans l'eau et neutraliser les traces d'HF
Lavage acide Centrifugation Évacuation de HCl/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	tube teflon ou PP	HCl/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 3 mol.L <sup>-1</sup> / 0,4 mol.L <sup>-1</sup>	3 mL	17 à 64h	9000 g 5 mins	1 à 3 fois	Solubilisation des composés fluorés néoformés qui peuvent se former avec HF
Rinçage à l'EUP Centrifugation Évacuation de l'EUP		EUP	4-5 mL		9000 g 5 mins	Jusqu'à pH = 4, env. 2 à 4 fois	Enlever les traces d'acides et diminuer le pH à 4.
Lavage organique Centrifugation Évacuation du dioxane	tube teflon ou PP	Dioxane	3 mL	4 à 6h	9000 g 5 mins	1	Solubilisation des composés organiques restants (sulfures, sulfites, sulfates)
Lavage organique Centrifugation Évacuation du Métolu	tube teflon ou PP	Méthanol-Toluène (1/3:2/3)	3 mL	2h -72 h	9000 g 5 mins	1	Solubilisation des composés organiques restants
Séchage				durant la nuit			

Tableau 2.5 : Étapes du protocole d'IOM opéré à l'IPAG. EUP, Eau ultra pure ; Métolu, Méthanol-Toluène ; HCl, acide chlorhydrique ; HF, acide fluorhydrique ; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, acide borique ; PP, polypropylène. Les étapes d'évacuation de solvants sont réalisées après centrifugation par pipetage de la solution.

## 2.3. Analyses élémentaires et isotopiques du bulk et de l'IOM

L'IRMS à l'IPAG permet les analyses élémentaires et isotopiques de l'azote, du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène de solides (techniquement, l'analyse du soufre est possible mais la méthode analytique de cet élément est en cours de développement). C'est donc plus précisément un EA-IRMS (EA pour Elemental Analyser) mais en pratique nous le nommons IRMS. L'instrument utilisé à l'IPAG est le ThermoScientific IRMS delta V advantage couplé au ThermoScientific EA IsoLink CNSOH. L'IRMS possède deux modes de fonctionnement : l'un pour les analyses du carbone et de l'azote (combustion) et le second pour l'hydrogène et l'oxygène (pyrolyse). C'est cet instrument en mode combustion que j'ai utilisé durant ma thèse pour quantifier et analyser la composition isotopique de l'azote, et par la même occasion du carbone, des poudres de météorites bulk, de certaines poudres de météorites lessivées et des IOM obtenues à partir de certaines de ces poudres lessivées (voir Tableau 2.2). J'ai travaillé en collaboration avec Laurène Flandinet et Lionel Vacher (post-doctorant à l'IPAG) afin d'élaborer les séquences analytiques, de faire fonctionner l'instrument et traiter les données.

### 2.3.1. Principe de fonctionnement de l'EA-IRMS

L'EA-IRMS est spécialement conçu pour quantifier précisément des éléments et mesurer de faibles différences d'abondances entre différents isotopes comme le  $^{13}\text{C}$  et le  $^{12}\text{C}$  ou le  $^{15}\text{N}$  et le  $^{14}\text{N}$ . S'ils ne sont pas déjà sous forme de poudre, les échantillons sont préalablement broyés et homogénéisés à la main dans un mortier en agate puis sont introduits dans de petites capsules en étain. Les capsules, écrasées de façon à piéger le moins d'air possible, sont déposées dans un carrousel puis tombent une à une dans l'instrument.

Les échantillons sont ensuite comburés, oxydés, réduits puis séparés sur colonne chromatographique avant d'être détectés par conductimétrie thermique (détecteur TCD pour Thermal Conductivity Detector) (Figure 2.7). La combustion s'opère dans un four en quartz rempli d'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), d'oxyde de cobalt et d'argent ( $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Ag}$ ) (permettant le piégeage des sulfures et des halogènes). L'azote et le carbone présents dans les échantillons sont oxydés en  $\text{NO}_x$  et  $\text{CO}_2$  suite à l'injection d'oxygène qui permet d'augmenter la température du four de  $1020\text{ }^\circ\text{C}$  à  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  pendant quelques secondes. Les oxydes d'azote sont ensuite réduits en  $\text{N}_2$  par du cuivre dans un second réacteur en quartz à  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

Après détection élémentaire par le TCD, les gaz obtenus sont ensuite ionisés, accélérés puis déviés par un champ magnétique et les différents isotopes sont détectés dans des coupes de Faraday (Figure 2.7). Le signal est converti en courant électrique et les ratios isotopiques sont mesurés par rapport à des standards internes de  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2$  injectés au moment de chaque mesure.

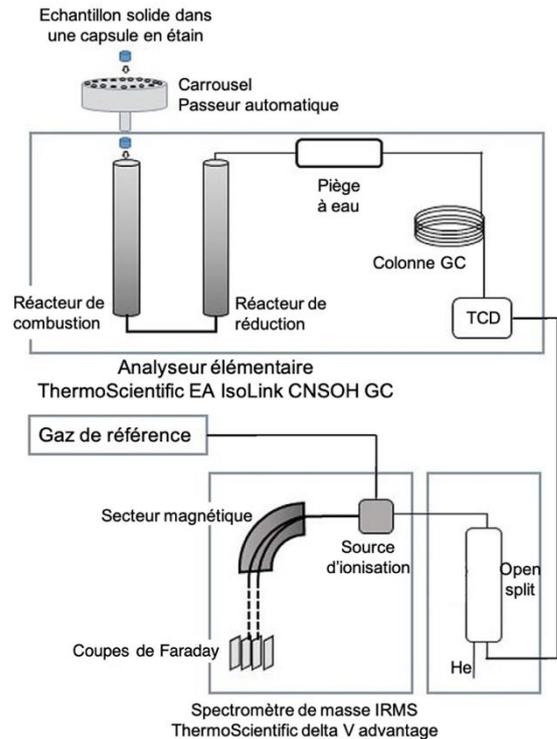


Figure 2.7 : Photo et schéma du fonctionnement de l'EA-IRMS de l'IPAG. Schéma de fonctionnement inspiré de celui disponible sur le site de l'université de Strasbourg (<https://ites.unistra.fr/services-plateformes/ea-gc-irms>).

### 2.3.2. Séquence analytique

Afin de s'assurer que les mesures élémentaires et isotopiques des météorites bulk sont représentatives de la composition de l'échantillon entier, des morceaux totalisant une masse d'en moyenne 65 mg (Tableau 2.2) sont broyés puis 2 ou 3 répliques d'environ 3 mg sont extraits de cette poudre, insérés dans les capsules en étain et pesés sur une balance de précision (Figure 2.8) (le détail des nombres de répliques et des masses analysées peut être retrouvé en annexe 9.4).

Pour les analyses des poudres d'IOM extraites, le nombre et la masse des répliques dépend de la masse d'IOM disponible. Dans l'idéal, 3 répliques d'environ 600 µg pour les CIs et C2-ung, et 600-700 µg pour les CMs et les CRs sont nécessaires. En pratique 2 ou 3 répliques d'environ 700 µg ont été réalisés sur les IOM analysées ici (voir détail du nombre et masses des répliques en annexe 9.4).

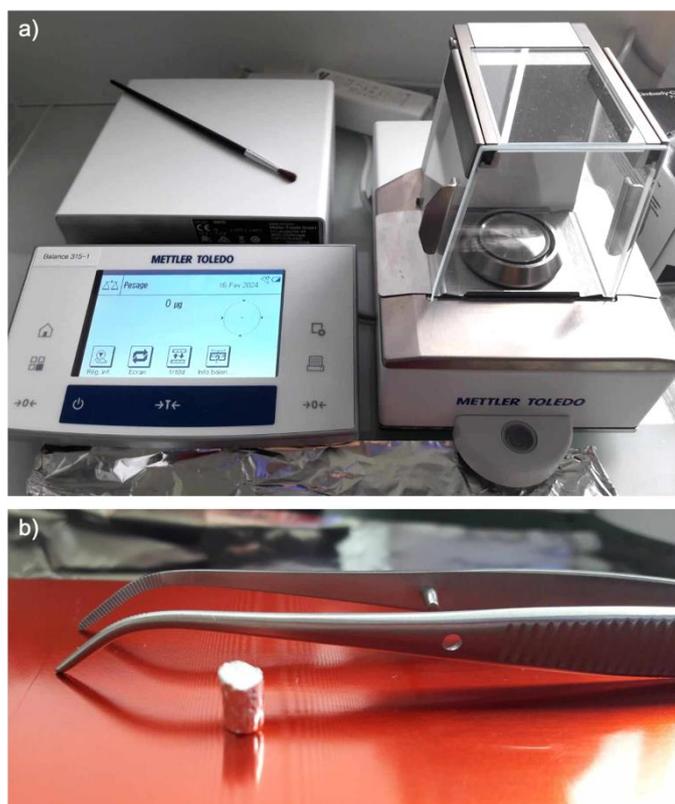


Figure 2.8 : a) Balance de précision Mettler Toledo utilisée pour peser les échantillons analysés par IRMS. b) Capsule en étain (vide ici) accueillant chaque échantillon analysé par IRMS (pince présente pour l'échelle).

La séquence analytique intègre à la fois les échantillons d'intérêt, des blancs (capsules en étain vides) et également des standards d'abondances en carbone et/ou azote connues, et/ou de compositions isotopiques en azote et/ou carbone connues (Tableau 2.6). Les standards sont choisis de manière à encadrer au mieux les abondances et compositions isotopiques attendues des échantillons analysés (le détail des standards utilisés pour chaque échantillon est disponible en annexe 9.4).

Standard	N (wt.%)	C (wt.%)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
B2151	$0,52 \pm 0,02$	$7,45 \pm 0,14$	$+4,32 \pm 0,20$	$-28,85 \pm 0,10$
Urée + BaSO <sub>4</sub>	26,19*	11,22*	$-2,91 \pm 0,04$	$-37,02 \pm 0,06$
Urée + Ag <sub>2</sub> S	25,01*	10,72*	$-2,91 \pm 0,04$	$-37,02 \pm 0,06$
IAEA-305B			$+375,3 \pm 1,2$	
NBS-18				$-5,014 \pm 0,04$
Acide L-Glutamique				$+36,55 \pm 0,08$
Sulfanilamide	$16,33 \pm 0,20$	$41,80 \pm 0,25$		
Tourbe	$1,29 \pm 0,02$	$15,95 \pm 0,03$		
B2155	$13,32 \pm 0,40$	$46,5 \pm 0,78$		
B2203		$61,51 \pm 0,16$		

Tableau 2.6 : Abondances et compositions isotopiques de l'azote et du carbone des standards utilisés dans les séquences analytiques à l'IRMS. \*L'incertitude sur la composition élémentaire des mélanges urée + BaSO<sub>4</sub> et urée + Ag<sub>2</sub>S (réalisés au laboratoire à partir des standards associés) n'ont pas été déterminées, mais ne sont pas utiles pour la détermination finale de l'incertitude sur la mesure (voir paragraphes suivants). B2151 : sédiment à haute teneur en organiques, IAEA-305B : sulfate d'ammonium, NBS-18 : carbonatite, B2155 : protéine, B2203 : polyéthersulfone, Tourbe : référencé sous le nom de « peat soil ».

Les abondances en azote et carbone des échantillons sont mesurées par calibration avec 5 échantillons d'un même standard élémentaire dont les masses analysées vont généralement de 500 µg à 3000 µg. Les concentrations obtenues sont données en pourcentages massiques :

$$[N] = \frac{m_N}{m_{\text{échantillon}}} * 100 \text{ wt. \%}$$

$$[C] = \frac{m_C}{m_{\text{échantillon}}} * 100 \text{ wt. \%}$$

Le résidu obtenu à l'issue du protocole n'étant pas entièrement composé d'IOM mais d'IOM et de minéraux non dissous (principalement des sulfures de fer, annexe 9.7), les concentrations en azote et carbone obtenues sont celles du résidu et non de l'IOM ( $[N] = N_{\text{résidu}}$  (wt.%),  $[C] = C_{\text{résidu}}$  (wt.%)). Pour s'affranchir de la masse des composés autres que l'IOM présents dans le résidu et donc avoir accès à la concentration d'azote de l'IOM, il est nécessaire de calculer les concentrations d'azote et de carbone de l'IOM dans le bulk de la météorite :

$$N_{\text{IOM dans bulk}} (\text{wt. \%}) = \frac{m_{N \text{ IOM}}}{m_{\text{résidu}}} * \frac{m_{\text{résidu}}}{m_{\text{échantillon}}} * 100 \approx \frac{m_{N \text{ résidu}}}{m_{\text{résidu}}} * \frac{m_{\text{résidu}}}{m_{\text{échantillon}}} * 100 = \frac{N_{\text{résidu}} (\text{wt. \%}) * \text{résidu} (\text{wt. \%})}{100}$$

$$C_{\text{IOM dans bulk}} (\text{wt. \%}) = \frac{m_{C \text{ IOM}}}{m_{\text{résidu}}} * \frac{m_{\text{résidu}}}{m_{\text{échantillon}}} * 100 \approx \frac{m_{C \text{ résidu}}}{m_{\text{résidu}}} * \frac{m_{\text{résidu}}}{m_{\text{échantillon}}} * 100 = \frac{C_{\text{résidu}} (\text{wt. \%}) * \text{résidu} (\text{wt. \%})}{100}$$

en considérant que les masses d'azote et de carbone de l'IOM ( $m_{N \text{ IOM}}$ ,  $m_{C \text{ IOM}}$ ) sont environs égales aux masses d'azote et de carbone dans le résidu ( $m_{N \text{ résidu}}$ ,  $m_{C \text{ résidu}}$ ). Cette approximation est réaliste puisque parmi les minéraux encore présents (~15 wt.% du résidu selon Yang & Epstein, 1983), une minorité pourraient contenir de l'azote ou du carbone (diamants azotés, carbonates non dissous), et leur abondance serait donc négligeable comparée à l'abondance en azote/carbone de l'IOM.

Les rapports des différents isotopes des échantillons sont mesurés grâce aux coupes de Faraday, puis corrigés par la valeur du blanc, de la dérive temporelle de l'instrument (si présente) et de la dérive linéaire induite par les différences de masses analysées (si présentes). Enfin, les standards isotopiques permettent de corriger la mesure de la composition isotopique des échantillons du fractionnement isotopique induit par l'instrument via la formule suivante :

$$A_{\text{échantillon}} = A_{\text{std1}}^{\text{vraie}} + (A_{\text{échantillon}}^{\text{raw}} - A_{\text{std1}}^{\text{raw}}) * \frac{A_{\text{std1}}^{\text{vraie}} - A_{\text{std2}}^{\text{vraie}}}{A_{\text{std1}}^{\text{raw}} - A_{\text{std2}}^{\text{raw}}}$$

Avec, A : la composition isotopique en %, vraie : pour la valeur calibrée du standard, raw : pour la valeur en sortie de l'IRMS, et std1 et 2 : les deux standards isotopiques choisis.

Les compositions isotopiques de l'azote et du carbone sont données en notations delta :

$$\delta^{15}\text{N} = \left( \frac{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{éch}}}{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{réf}}} - 1 \right)$$

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{éch}}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{réf}}} - 1 \right)$$

La référence pour l'azote étant le rapport isotopique de l'azote atmosphérique terrestre ( ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{référence}} = 3.676 \times 10^{-3}$ ) (Mariotti et al., 1984) et celle du carbone le rapport isotopique de la coquille du fossile Vienna Pee Dee Belemnite, VPDB, ( ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{référence}} = 0.0111802$ ) (IAEA communication, 1984).

Les incertitudes des mesures élémentaires et isotopiques sont données comme le résultat de l'écart type entre les différents réplicas de chaque échantillon. Un calcul plus complet des incertitudes prenant en compte les incertitudes individuelles sur chaque mesure et les incertitudes provenant de chaque étape de la séquence analytique (pesées, détectations, ...) est actuellement en cours de développement mais n'a pas été utilisé dans mes travaux de thèse.

## 2.4. Quantification des ions solubles dans l'eau

C'est sur le plateau analytique AirOSol de l'IGE que j'ai pu quantifier les ions solubles dans l'eau, dont l'ammonium, présents dans les solutions aqueuses obtenues après solubilisation des météorites dans l'eau (voir Partie 2.2.1). La plateforme compte deux chromatographes à échange d'ions situés dans une salle blanche à l'IGE : un ICS3000 (Dionex ICS3000 dual ion chromatography system) et un ICMS (MS pour Mass Spectrometer) (ThermoScientific Integrions HPIC couplé à un ThermoScientific ISQ EC mass spectrometer pour la détection d'anions organiques). L'ICMS permet l'analyse d'anions organiques en plus des autres ions analysés à l'ICS3000, via une détection par spectrométrie de masse.

J'ai utilisé à la fois l'ICS3000 et l'ICMS durant ma thèse, suivant les disponibilités de chaque appareil. J'ai collaboré avec Patrick Ginot (ingénieur de recherche à l'IGE), Rhabira Elazzouzi (ingénieure d'études à l'IGE) et Anthony Vella (anciennement ingénieur d'études à l'IGE) afin de préparer les séquences analytiques, de suivre l'avancement des acquisitions et traiter les données.

### 2.4.1. Principe de fonctionnement de l'IC

La chromatographie à échange d'ions fonctionne sur le principe de séparation des ions sur colonne chromatographique grâce à leurs différences d'affinités avec les résines constituant les colonnes. Les analytes sont élués par deux éluants ; l'un spécifique aux anions et l'autre aux cations puis séparés sur deux colonnes ; l'une cationique et l'autre anionique. Une fois séparés, les ions de l'analyte sont détectés par conductimétrie (les anions organiques sont eux détectés par spectrométrie de masse) et le signal reçu est reporté sur un chromatogramme. Pour réduire la conductance de fond des éluants et améliorer le signal, les ions des éluants sont supprimés (transformés en composés de faible conductivité en eau) par un supprimeur en amont de la

détection (Figure 2.9). La liste des ions analysés pour chaque échantillon est présentée dans les tableaux résultats des chapitres 3 et 4 (parties 3.1.2 et 4.1.2). Malheureusement, en raison de la fixation du  $\text{CO}_2$  de l'air sur l'éluant anionique, le  $\text{CO}_2$  se dissout dans la solution et donne un pic de carbonates présent à la fois sur les blancs, les standards et les échantillons. Cette contamination écarte alors la possibilité d'analyser les carbonates présents dans nos échantillons.

L'abondance de chaque ion (proportionnelle à l'aire des pics de conductimétrie) est mesurée par calibration dont la gamme est réalisée à partir de solutions de standards anioniques et de solutions de standards cationiques. On aura généralement pour les ions majeurs ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) des gammes de concentrations allant de 5 ppb à 5000 ppb et pour les mineurs de moins de 0,1 ppb à 250 ppb.

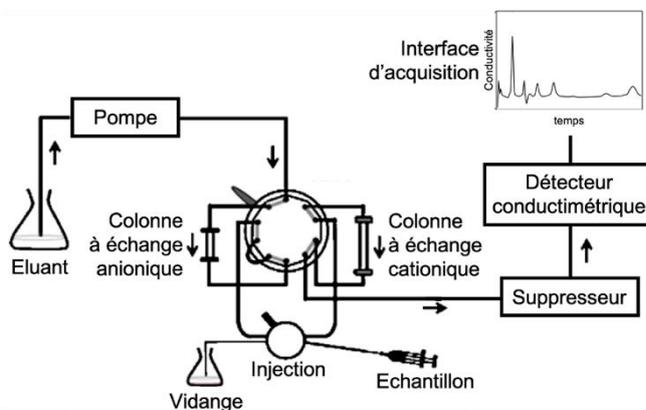


Figure 2.9 : Photo et illustration du fonctionnement de l'IC de l'IGE. Schéma de fonctionnement inspiré de Amin et al., 2008.

## 2.4.2. Séquence analytique

La séquence analytique se compose des échantillons à analyser (les solutions des extractions principales et secondaires), des gammes de standards cationiques et anioniques (6 solutions pour chaque), de blancs (EUP) et de « check standards » qui correspondent à l'analyse des gammes de standards repassées en milieu et fin de séquence pour surveiller la stabilité de l'appareil.

Pour les premières météorites analysées, la concentration des solutions d'extractions étaient inconnues. Pour rentrer dans les gammes de calibration et ne pas saturer les colonnes de l'IC, des dilutions importantes ont donc été appliquées sur les premières météorites analysées. Suivant les premiers résultats obtenus, ces dilutions ont été réajustées et les solutions d'extractions réanalysées si les concentrations des ions étaient hors gamme. Pour éviter des séquences analytiques à répétition à chaque nouvelle météorite, j'ai pu ensuite estimer les dilutions nécessaires pour chaque groupe de météorites et rentrer dans les gammes sans trop d'ajustements, grâce aux résultats obtenus sur les premières extractions de météorites analysées.

Les cations sont séparés sur une pré-colonne CG16 et une colonne CS16 (3x250 mm) à l'ICS3000 et des colonnes CS16-4 $\mu$ m et CG16-4 $\mu$ m à l'ICMS. Les colonnes utilisées pour séparer les anions sont les colonnes AG11HC et AS11HC (2x250 mm) à l'IC et AS11HC-4 $\mu$ m et AG11HC-4 $\mu$ m à l'ICMS. L'éluant anionique à l'IC et l'ICMS est une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) de concentration graduelle de 1 à 48 mM afin d'accélérer l'élution des ions qui sont les plus retenus par la colonne anionique. Le débit de cette solution est paramétré à 0,38 mL.min<sup>-1</sup> à la fois à l'ICS3000 et l'ICMS. Les cations sont élués par une solution d'acide méthanesulfonique (MSA) à 0,4 mL.min<sup>-1</sup> à l'ICS3000 et 0,16 mL.min<sup>-1</sup> à l'ICMS.

Les suppresseurs utilisés sont ceux de Thermofisher : ADRS 600 et CDRS 600 (2 mm). Ils sont composés de deux électrodes et deux membranes à échange d'ions. Concernant l'éluant cationique, l'ion MSA<sup>-</sup> réagit à la cathode pour former l'acide correspondant et l'ion H<sup>+</sup> réagit avec l'ion HO<sup>-</sup> formé à l'anode pour donner de l'eau. Pour l'éluant anionique, c'est l'ion K<sup>+</sup> qui réagit à la cathode pour former du KOH et l'ion HO<sup>-</sup> réagit avec les ions H<sup>+</sup> produits à l'anode pour former de l'eau également.

Les deux systèmes de l'IGE (ICS3000 et ICMS) permettent une précision de mesure allant jusqu'au niveau sub-ppb-métrique. Bien que les ions sodium et ammonium aient des affinités similaires avec les résines conduisant généralement à un chevauchement partiel de leurs deux pics de conductimétrie, les colonnes cationiques utilisées se sont avérées efficaces pour séparer ces deux composés.

Si les analyses ne sont pas réalisées juste après extraction des météorites, les solutions d'extractions sont stockées au congélateur (Partie 2.2.1), décongelées avant les analyses concernées et recongelées ensuite. Au cours des analyses des premières météorites (correspondant aux échantillons d'Orgueil), je me suis aperçue de la présence de petits cristaux blancs (Figure 2.10) après décongélation de l'extraction principale numéro 1 d'Orgueil-Ma au moment de l'analyser en IRMS (Partie 2.5). Ces cristaux sont probablement des sels qui se sont recristallisés dans les joints entre cristaux de glace d'eau, au moment de la congélation de la solution. Les extractions d'OMa avaient déjà été analysées en IC mais si ces sels étaient présents au moment de leur analyse, alors les ions les composants n'étaient pas en solution et leurs concentrations sous-estimées. Pour tester cette hypothèse, j'ai ultrasonifié les tubes des 5 premières extractions principales d'OMa pour resolubiliser les sels potentiellement formés et les ai réanalysés en IC. Ce test a permis de mettre en évidence un relargage important des ions en solutions (près d'une augmentation de 100% pour l'ammonium) et de souligner l'importance d'ultrasonifier les solutions après décongélation avant n'importe quelle analyse. Les extractions des météorites analysées sans ultrason après décongélation ont toutes été réanalysées avec 10 minutes d'ultrasons sur les solutions décongelées (bain sans glaçons par contraintes matérielles). Les résultats présentés dans ce manuscrit sont ceux obtenus dans ces conditions pour toutes les météorites analysées.

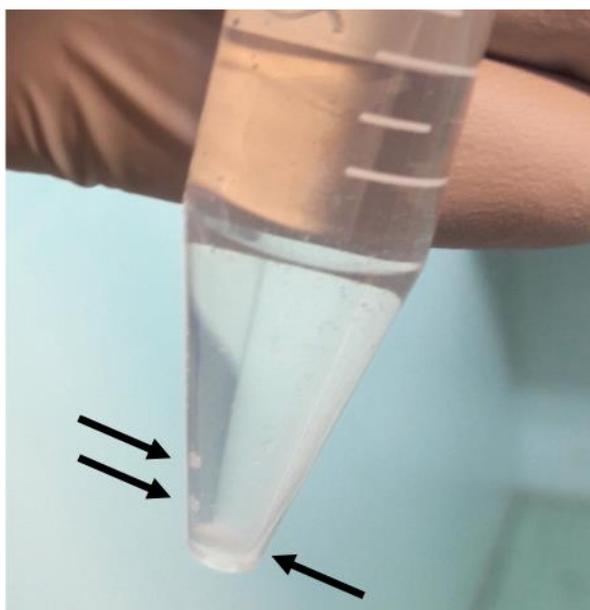


Figure 2.10 : Cristaux blancs visibles dans la solution de l'extraction 1 d'OMa après décongélation.

### 2.4.3. Détermination des concentrations des ions solubles dans l'eau

Pour chaque ion analysé, la masse extraite totale de l'ion a été déterminée en sommant les masses mesurées à l'IC dans les extractions principales et secondaires. Les masses sont déterminées à partir de la concentration massique (donnée originelle en ppb) et du volume de solution analysée. Cependant, au moment d'extraire la phase aqueuse pour constituer l'extraction  $n$  lors du protocole d'extraction des ions solubles dans l'eau (Partie 2.2.1), il n'est pas possible d'extraire l'entièreté de cette phase car l'interface entre la poudre déposée au fond du tube et le liquide surnageant peut être trouble et contenir des particules nanométriques solides. Il est donc préférable de laisser un peu de liquide surnageant de telle manière à ne pas perdre trop de matière dans les filtres lors de l'extraction de la phase aqueuse. Les 10 mL ou 12 mL ajoutés pour constituer l'extraction  $n+1$  sont donc versés sur de la poudre mouillée et un reste de solution aqueuse de l'extraction  $n$ . Les ions contenus dans ce reste d'extraction  $n$  sont donc ensuite solubilisés dans l'extraction  $n+1$  et participent à la masse totale d'ions mesurée dans l'extraction  $n+1$ . J'opère alors une correction en soustrayant les masses d'ions contenus dans le reste de l'extraction  $n$  à la masse totale mesurée à l'extraction  $n+1$ . Pour ce faire, il me faut connaître le volume restant de solution de l'extraction  $n$  et sa concentration massique en ion mesurée à l'IC. Au début de ma thèse, ce volume restant n'était pas mesuré et j'ai donc estimé un volume maximal de 0,5 mL restant d'une extraction à l'autre (estimation basée sur des observations visuelles). Ce fut le cas pour Orgueil-Fa, -Fb, -Fc, -Ma, Alais, Tagish Lake, Winchcombe-1, Winchcombe-2, EET 92159 et MIL 090657. Pour les autres météorites en revanche, j'ai modifié mon protocole analytique afin d'avoir accès précisément à ce volume restant par pesée des extractions avant et après pipetage du liquide surnageant de l'extraction  $n$  (par pesée des tubes avant et après ajout des 12 mL sur la poudre mouillée).

De même que pour les concentrations en azote et carbone du bulk et de l'IOM, les concentrations des ions sont données en pourcentages massiques :

$$[X](\text{wt. \%}) = \frac{m_x}{m_{\text{échantillon}}} * 100$$

Ce résultat est étendu à la météorite entière sous l'hypothèse de s'être affranchi des hétérogénéités présentes dans la météorite en ayant analysé une masse initiale suffisamment importante. Il est également fait l'hypothèse que les ions extraits ont seulement été solubilisés et n'ont pas été produits lors du protocole de lessivage (par dégradation de matière organique par exemple).

Pour les météorites dont le volume restant de l'extraction  $n$  est connu avec précision, l'incertitude sur la concentration totale d'un ion présent dans la météorite est calculée à partir des incertitudes composées de :

- la pesée de l'échantillon initial,
- les incertitudes sur les masses mesurées à chaque extraction (principales et secondaires)
- les incertitudes sur les volumes des solutions d'extractions (principales et secondaires)
- les incertitudes sur la masse des restes estimés de l'ion d'une extraction à l'autre

Pour les météorites dont le volume restant de l'extraction  $n$  est estimé à 0,5 mL, l'incertitude est l'écart à la moyenne entre (i) le calcul de la concentration minimale d'ions (lorsque le volume d'une extraction à l'autre est estimé à 0,5 mL) et (ii) le calcul de la concentration maximale possible d'ions (aucune correction de volume restant n'est appliquée dans ce cas).

#### **2.4.4. Données molaires**

A partir des masses mesurées des ions extraits à chaque extraction, je peux calculer les quantités de matière (en mole) associées. Cette conversion permet de dénombrer les ions et donc pouvoir comparer les quantités (en nombre) des ions présents en solution. A partir de ces données, la somme des quantités de matière de tous les ions extraits lors du protocole de lessivage permet d'avoir accès à la concentration totale en ions solubles dans l'eau d'une météorite (en  $\mu\text{mol}$  par gramme de météorite,  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ). De cette manière, il est possible de comparer les quantités de solubles dans l'eau d'une météorite à l'autre, au sein d'une même famille et entre familles.

Seront également calculées les fractions molaires de chaque ion (i.e. normalisation de la quantité de matière d'un ion par rapport à la quantité totale des ions, mol/mol) pour permettre la comparaison de la composition des fluides qui ont percolé chaque famille de météorites. Les ions solubles dans l'eau extraits étant probablement principalement contenus dans la matrice, les données des fractions molaires permettent donc de comparer les compositions des fractions

solubles des matrices des météorites analysées, probablement tout en s'affranchissant du rendement d'extraction.

## 2.4.5. Contaminations

Différents tests ont été réalisés pour évaluer les potentielles sources de contaminations lors des étapes du protocole de lessivage. Les résultats de ces tests peuvent être retrouvés en annexes 9.8.

Quatre tests différents ont été réalisés. Le premier consistait à verser 10 mL d'EUP dans un tube lavé (rincé 3 fois à l'EUP, puis qui a subi 10 min d'US et a de nouveau été rincé 3 fois à l'EUP) et à analyser en IC cette eau (« test tube »). Le second se concentrait sur l'effet des US réalisés sur les tubes. Pour cela, 10 mL d'EUP ont été versés dans un tube lavé, et le tube a ensuite subi 10 min d'US avec les 10 mL d'EUP à l'intérieur. Ces 10 mL ont ensuite été analysés en IC (« test US »). Le troisième test avait pour but de mesurer la potentielle contamination provenant des filtres et seringues utilisés. Pour ce test, 10 mL d'EUP ont été versés dans un tube lavé en les prélevant avec une seringue et en les faisant passer au préalable dans un filtre de 0,2 µm. Ces 10 mL ont été analysés en IC (« test filtre et seringue »). Le dernier test consistait à évaluer la potentielle source de contamination provenant de l'étape de broyage cryogénique. Pour cela, des blancs ont été réalisés en faisant subir à de l'eau ultra pure seule, le protocole de lessivage jusqu'à la première extraction principale (i.e. « blanc bol »).

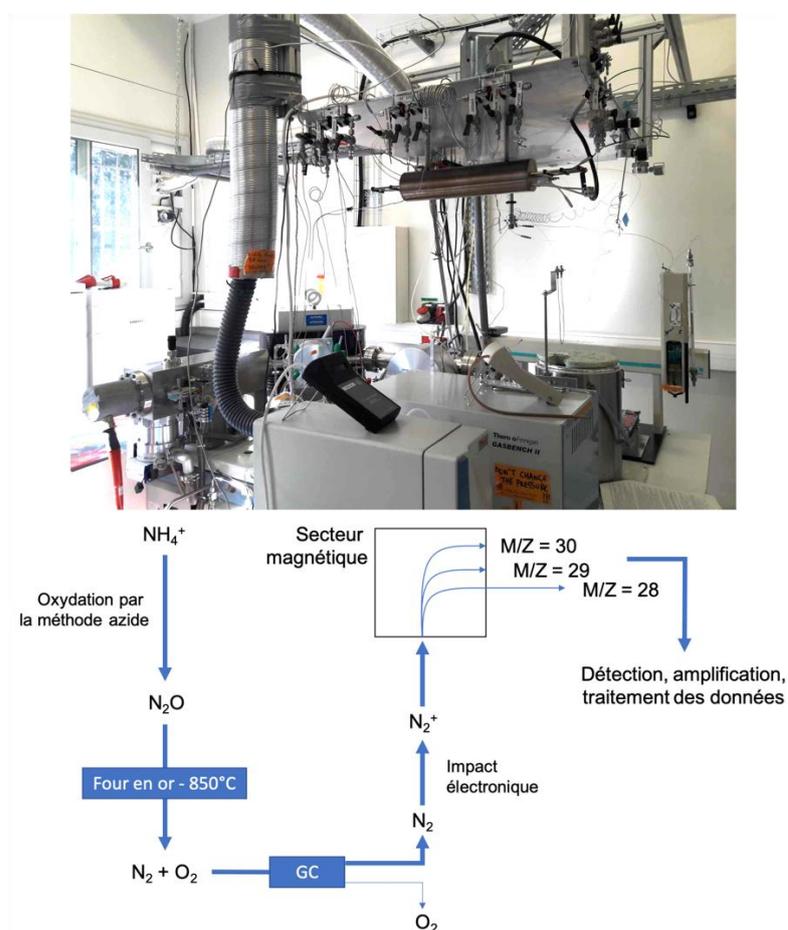
La comparaison des concentrations en ammonium, nitrates et nitrites mesurées dans les tests réalisés montre que la source principale de contamination provient de l'étape de broyage cryogénique de l'échantillon, par le bol et les billes de broyage en inox (annexe 9.8). Pour les 15 « blancs bol » réalisés, j'ai calculé la limite de blanc (Limit of Blanc, LoB) définie comme la concentration moyenne d'un ion moins 1,645 fois l'écart-type des concentrations :  $LoB = [X^{+-}]_{moyenne} - 1,645 * \sigma$  (Armbruster & Pry, 2008) de  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  et d'autres ions (annexe 9.8). Les concentrations de ces ions présentées dans les chapitres suivant ont été corrigées par la LoB.

## 2.5. Analyse de la composition isotopique de l'azote de l'ammonium

La composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium extrait des météorites étudiées est analysée à l'IGE grâce à un IRMS appartenant à la plateforme analytique PANDA (Plateau ANalytique Dédié aux Archives glaciaires). Pour effectuer ces mesures isotopiques, j'ai travaillé en collaboration avec Nicolas Caillon (ingénieur de recherche à l'IGE) et Alexis Lamothe (anciennement doctorant à l'IGE). Le protocole complet d'une séquence analytique est présenté en annexe 9.2.

## 2.5.1. Principe de fonctionnement de l'IRMS

L'IRMS développé à l'IGE est spécifique à la mesure de la composition isotopique de l'azote et de l'oxygène du gaz  $N_2O$  produit en amont par oxydation des nitrites, des nitrates ou de l'ammonium en solution. Son principe de fonctionnement est présenté Figure 1.11. Dans le cas de l'ammonium, c'est un protocole chimique appelé « méthode azide » (McIlvin and Altabet, 2005 ; Zhang et al., 2007) qui est opéré pour convertir l'ammonium en monoxyde de diazote (Partie 2.5.2). Le  $N_2O$  est ensuite récupéré par un flush d'hélium (He) dans les vials contenant les échantillons. Afin (i) de concentrer le gaz avant injection dans le four et le spectromètre et (ii) évacuer les contaminations qui pourraient être présentes dans la phase gaz récupérée des échantillons (reste d'air atmosphérique,  $N_2$  produit par la méthode azide, etc.), tout le gaz est transporté par un gaz vecteur (He) dans un piège cryogénique composé d'une tubulure en acier inoxydable plongée dans un bain d'azote liquide. Le  $N_2O$  reste piégé tandis que toutes les autres impuretés plus volatiles sont évacuées. Une fois le piège remonté et réchauffé à température ambiante, le  $N_2O$  est transporté par le gaz vecteur dans un four en or paramétré à  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Ce four permet de transformer  $N_2O$  en  $N_2$  et  $O_2$  qui sont par la suite séparés dans une colonne chromatographique. L'un après l'autre, les gaz sont ensuite ionisés et accélérés puis les différents isotopes sont déviés dans un secteur magnétique et détectés dans des coupes de Faraday. Les ratios isotopiques sont mesurés par rapport à des standards internes d' $O_2$  (SMOW) et  $N_2$  (air) injectés au moment de chaque mesure.

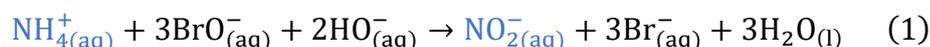


## 2.5.2. Méthode azide : conversion du $\text{NH}_4^+$ en $\text{N}_2\text{O}$

Avant analyse par IRMS, l'ammonium est préalablement converti en  $\text{N}_2\text{O}$  par oxydation de  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{NO}_2^-$  suivie d'une réduction de  $\text{NO}_2^-$  en  $\text{N}_2\text{O}$ . Cette conversion s'opère par un protocole chimique basé sur les travaux de McIlvin & Altabet (2005) et Zhang et al. (2007). Le protocole détaillé est disponible en annexe 9.2. Les solutions chimiques utiles au protocole sont préparées sous hotte et l'injection des échantillons dans les vials et l'ajout des réactifs se font grâce à un robot Gilson également placé sous hotte.

### Oxydation de $\text{NH}_4^+$ en $\text{NO}_2^-$

L'oxydation de l'ammonium en nitrite se réalise par action d'hypobromite ( $\text{BrO}^-$ ) selon l'équation (1). Les ions hypobromites sont obtenus en amont par acidification d'une solution commerciale de bromate bromure ( $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ ) avec de l'acide chlorhydrique. Après oxydation de l'ammonium, l'excès de  $\text{BrO}^-$  est supprimé par ajout d'arsenite ( $\text{AsO}_2^-$ ) à la solution.



### Réduction de $\text{NO}_2^-$ en $\text{N}_2\text{O}$

La réduction des nitrites en oxyde de diazote (également connu sous le nom de protoxyde d'azote) s'effectue par l'action d'azide ( $\text{N}_3^-$ ) en milieu acide (ajout d'acide acétique pour tamponner la solution à pH 4-5) selon l'équation (2). Pour éviter la réduction de  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$ , la réaction est stoppée par ajout de soude ( $\text{NaOH}$ ) qui permet de repasser en milieu basique (pH 12-13).



### Concentrations en ammonium des échantillons

Le taux de conversion de l'ammonium en oxyde de diazote dépend de la quantité de matière d'ammonium initialement présente. Il a été déterminé comme optimal pour des concentrations d'ammonium en solution entre 0,5 et 20  $\text{nmol.mL}^{-1}$  (Zhang et al., 2007). En pratique, les solutions d'échantillons sont réalisées en visant une concentration en ammonium égale à 10  $\text{nmol.mL}^{-1}$  (50  $\text{nmol}$  dans 5  $\text{mL}$  d'EUP) à la fois pour atteindre un taux de conversion optimal, mais également une détection optimale à l'IRMS (voir Partie 2.5.5.2).

Pour l'analyse de la composition isotopique de l'azote de l'ammonium des météorites étudiées, il faut donc d'abord connaître la concentration en ammonium des solutions d'extraction pour déterminer le volume précis de solution à diluer dans l'EUP et obtenir une concentration de 10  $\text{nmol.mL}^{-1}$  en ammonium. L'analyse en chromatographie ionique (Partie 2.4) doit donc se faire avant les analyses en IRMS. Si les échantillons ont été stockés au congélateur avant analyse, on fera attention à bien ultrasonifier les solutions pendant 10 minutes après décongélation pour remettre en solution les sels potentiellement cristallisés (voir Partie 2.4.2).

### « Effet de blanc »

Dans leur étude, Zhang et al., (2007) mettent en évidence que le fractionnement isotopique induit par la méthode azide n'est pas proportionnel à la concentration initiale d'ammonium en solution. Lorsque la concentration en ammonium des échantillons diminue, les valeurs isotopiques mesurées convergent vers une valeur unique. Ce phénomène est décrit comme étant « l'effet de blanc » et se corrige par calibration avec une gamme de standards isotopiques de sulfate d'ammonium (Tableau 2.7) qui subissent la méthode azide dans les mêmes conditions que les échantillons. Pour chaque standard, la gamme se compose de 5 solutions de concentrations encadrant la concentration des échantillons mesurés : 4, 8, 10, 12 et 16 nmol.mL<sup>-1</sup> (20, 40, 50, 60 et 80 nmol dans 5 mL d'EUP).

Nom	Abréviation	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
IAEA-N-1	J	+0,43
USGS25	K	-30,41
USGS26	L	+53,75

Tableau 2.7 : Standards isotopiques internationaux de sulfate d'ammonium utilisés pendant les séquences analytiques de mesure de la composition isotopique de l'azote de l'ammonium.

### Contaminations

Pour limiter au mieux les sources de contaminations ( $\text{NH}_3$  atmosphérique, contaminations par le matériel utilisé, contaminations chimiques lors de la méthode azide) les préparations des solutions de réactifs sont réalisées sous hotte et les échantillons sont préparés dans des vials sertis. De plus, afin de mesurer le niveau de contamination et faire les corrections appropriées aux résultats obtenus, des blancs constitués de la matrice la plus proche de celle dans laquelle se trouve l'ammonium des échantillons (EUP ou NaCl, voir Partie 2.5.3) subissent la méthode azide dans les mêmes conditions que les échantillons et les gammes de standards isotopiques.

### 2.5.3. Isolation de l'ammonium sur colonne cationique

Lors de la méthode azide (Partie 2.5.2), d'autres composés présents en solution peuvent subir également l'oxydation en nitrites (Eq. 1) et la réduction en  $\text{N}_2\text{O}$  (Eq. 2). C'est le cas notamment de molécules organiques azotées solubles dans l'eau (acides aminés, amines, etc.) qui peuvent se faire partiellement oxyder en nitrites. Les nitrites provenant de ces composés ainsi que les nitrites endogènes à la solution se font réduire en  $\text{N}_2\text{O}$  par l'azide, au même titre que les nitrites provenant de l'oxydation de l'ammonium (Zhang et al., 2007). La composition isotopique de l'azote de ces composés participe donc à la composition isotopique totale de l'azote du  $\text{N}_2\text{O}$  mesuré par IRMS (qui ne reflète donc pas uniquement la composition isotopique de l'azote de l'ammonium).

Pour s'affranchir de la participation des nitrites endogènes à la mesure de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium, il est possible d'isoler l'ammonium des anions en

solution en amont de la méthode azide par piégeage sur colonne remplie d'une résine cationique. Le protocole utilisé a été développé par Alexis Lamothe et la procédure complète peut être retrouvée dans Lamothe et al. (2023). La solution d'échantillon contenant 50 nmol d'ammonium est versée dans la colonne cationique faite de chlorure de sodium (NaCl). Les cations sont échangés avec les ions sodium et restent piégés sur la colonne tandis que les autres anions sont évacués (Figure 2.12). Les cations, dont l'ammonium, sont ensuite récupérés par passage de 5 mL d'une solution concentrée en NaCl (1 mol.L<sup>-1</sup>) dont les ions Na<sup>+</sup> sont de nouveau échangés avec les cations, récupérés ensuite dans un vial (Figure 2.12). A l'issue de cette isolation par passage sur colonne cationique, l'ammonium se trouve en solution non plus dans de l'EUP mais dans du NaCl. Pour corriger le fractionnement induit par ce protocole, les blancs et les gammes de standards isotopiques (Partie 2.5.2) sont également préparés dans les mêmes conditions que les échantillons en amont de la méthode azide et de l'analyse isotopique.

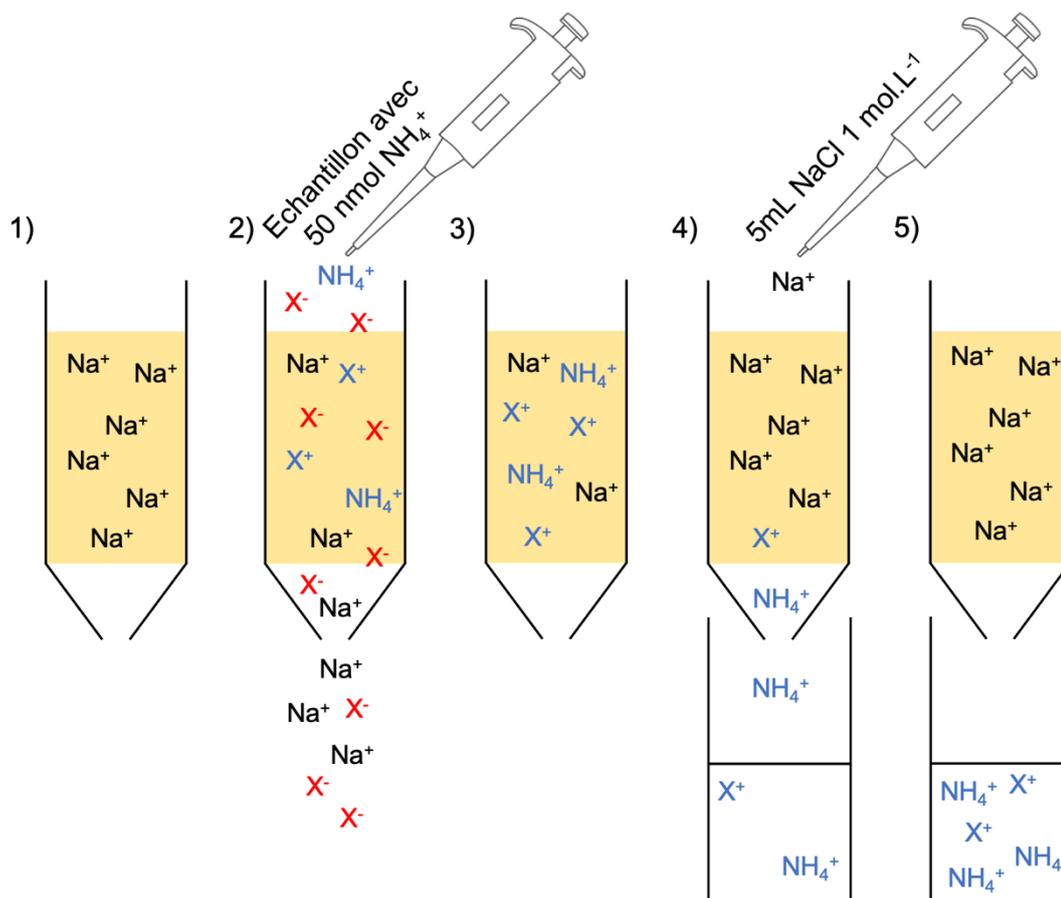


Figure 2.12 : Illustration du protocole d'isolation de l'ammonium (et autres cations, X<sup>+</sup>) sur résine de chlorure de sodium. 1) État de la résine avant toute opération, 2) ajout de l'échantillon contenant 50 nmol d'ammonium. Les cations sont échangés avec le sodium et restent piégés sur la résine tandis que les anions (X<sup>-</sup>) en solutions sont évacués, 3) état de la résine après passage de l'échantillon, 4) élution des cations grâce à 5 mL d'une solution de chlorure de sodium à 1 mol.L<sup>-1</sup>, le sodium est échangé avec les cations, 5) état de la résine après récupération des cations.

En raison de la contenance limitée des vials utilisés lors des analyses à l'IRMS, au maximum 5 mL de solution d'échantillon peuvent être prélevés avant la méthode azide. Si les

solutions d'extraction ne sont pas suffisamment concentrées en ammonium pour certains échantillons ( $< 10 \text{ nmol.mL}^{-1}$ ), le passage sur colonne cationique peut alors permettre de les concentrer et ainsi pouvoir réaliser l'analyse isotopique. En effet, le volume de solution d'échantillon injecté dans la colonne est en théorie illimité (en pratique limitée par le volume d'extraction disponible : 10 mL ou 12 mL), la seule contrainte étant d'injecter un volume contenant 50 nmol d'ammonium. Cette quantité de matière est ensuite récupérée par élution de 5 mL de la solution de chlorure de sodium et donc le volume final contenant les 50 nmol d'ammonium dans le vial est bien de 5 mL.

Le Tableau 2.8 regroupe la voie de préparation des différents échantillons en amont de la méthode azide et des analyses par IRMS : soit sans passage sur colonne cationique, soit avec passage sur colonne cationique dans le but d'isoler et/ou concentrer l'ammonium des échantillons.

Échantillon	Sans passage sur colonne cationique	Analyses IRMS	
		Isolation sur colonne cationique	Isolation + concentration sur colonne cationique
Orgueil-Fa	x		
Orgueil-Fb	x		
Orgueil-Fc	x	x**	
Orgueil-Ma	x		
Ivuna	x		
Alais	x		
Tarda	x		
Tagish Lake	x		
Paris			x*
Murchison		x	
Aguas Zarcas		x	
Cold Bokkeveld			x
Winchcombe-1	x		
Winchcombe-2		x	
Mukundpura			x*
Sutter's Mill			x*
EET 92159	x		
MIL 090657			x
MIL 090001		x	
Renazzo			
GRO 95577		x	
NWA 6116			x*

Tableau 2.8 : Mode de préparation des solutions d'extraction en vue des analyses de la composition isotopique de l'azote de l'ammonium. Soit les solutions ne sont pas passées sur colonne cationique, soit l'ammonium a été isolé ou isolé et concentré sur colonne.

\* Pour ces météorites, les colonnes n'ont pas fonctionné et l'ammonium a donc été perdu. Il ne restait pas assez de solution d'extraction pour pouvoir répéter les manipulations et la composition isotopique de l'azote de l'ammonium n'a donc pas été mesurée.

\*\* Un test a été réalisé sur cet échantillon pour s'assurer que la contribution des autres molécules azotées que l'ammonium à la mesure de la composition isotopique de l'azote était négligeable (voir texte).

L'influence des nitrites des échantillons qui ne sont pas passés sur colonne (Tableau 2.8, excepté Winchcombe-1 : voir paragraphes suivants) est négligeable. En effet, pour les échantillons concernés, plus de 99 % de l'azote porté par l'ensemble ammonium + nitrites

provient de l'ammonium dans les solutions analysées (i.e. extractions 1). Même avec des compositions isotopiques extrêmes (-400 ‰ et +1000 ‰) on peut voir par calcul que les moins de 1 % d'azote porté par les nitrites n'ont pas d'impact sur la composition isotopique mesurée par IRMS. Les nitrites de ces échantillons, si existants, ne constituent donc pas une source de d'erreur sur la mesure de la composition isotopique de l'azote de l'ammonium. Je me suis assurée de ce résultat pour Orgueil en analysant une seconde fois l'échantillon d'Orgueil-Fc, mais cette fois-ci après passage sur colonne cationique. La différence de 2 ‰ obtenue entre les analyses est largement comprise dans les incertitudes des mesures (8 ‰, chapitre 3 partie 3.1.3) et confirme l'effet négligeable de la présence de nitrites sur la mesure de la composition isotopique de l'azote de l'ammonium.

Dans le cas des molécules azotées organiques présentes aussi bien dans les échantillons qui sont passés sur colonnes ou non, leurs taux d'oxydation en nitrites sont généralement faibles (inférieurs à 15 %), sauf pour la glycine dont le taux d'oxydation par  $\text{BrO}^-$  est de 31 % (Zhang et al., 2007). En revanche, l'abondance de ces composés organiques dans les météorites étudiées est faible. Par exemple, l'acide aminé le plus abondant dans Orgueil : la glycine, est 3000 fois moins abondant que l'ammonium dans Orgueil (Apono et al., 2015, chapitre 3 partie 3.1.2). Dans ce cas, comme l'ammonium constitue plus de 90 % de l'azote converti en  $\text{N}_2\text{O}$ , l'influence de la composition isotopique de ces molécules sur celle mesurée par IRMS est négligeable.

L'analyse de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium dans Winchcombe-1 a été réalisée avant les questionnements concernant l'influence de la présence de molécules azotées autres que l'ammonium sur les mesures isotopiques. Winchcombe-1 a donc été analysée sans isolation de l'ammonium sur colonne cationique. Cependant, contrairement à Orgueil, Winchcombe-1 contient plus de nitrites (2 % de l'azote porté par l'ensemble ammonium + nitrites) et aucun test n'a été réalisé pour s'assurer que leur présence n'a pas d'impact sur la mesure de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium. Je n'ai pas réalisé une nouvelle mesure de Winchcombe-1 en isolant l'ammonium sur colonne car entre temps j'ai reçu un nouvel échantillon de Winchcombe (W2) pour lequel j'ai effectué toutes les analyses avec isolation de l'ammonium sur colonne. Dans la suite de ce manuscrit, les résultats présentés pour Winchcombe seront ceux obtenus sur W2 sauf indication contraire.

## 2.5.4. Séquence analytique

La séquence analytique d'une campagne de mesure à l'IRMS se compose (i) des échantillons d'intérêt, (ii) des blancs, (iii) d'une gamme de calibration de standards isotopiques de sulfate d'ammonium, (iv) de 5 vials contenant un standard isotopique de  $\text{N}_2\text{O}$  (nommé T4) utilisé comme « check standard » afin de s'assurer qu'il n'y a pas de dérive instrumentale et (v) de 2 vials d'hélium pour s'assurer qu'aucune fuite n'est présente dans le système (le signal obtenu suite à l'injection d'He doit être nul).

L'ordre des échantillons est aléatoire et alterne 4 standards isotopiques avec une série de 13-14 échantillons. Les vials d'hélium se placent en début et fin de séquence et les T4 sont incorporés au début, à chaque tiers et en fin de procédure. La mesure d'un échantillon dure

27 minutes et en général une séquence analytique type de mes travaux de thèse (en excluant la préparation des échantillons) prend 1 à 2 jours.

## **2.5.5. Corrections du fractionnement isotopique**

Un fractionnement isotopique est induit tout au long de la procédure d'extraction et de mesure de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium présent dans les météorites : au cours de l'extraction de l'ammonium, de l'isolation sur colonne des cations (si réalisées), de la méthode azide et de l'analyse par IRMS. Ce fractionnement doit être corrigé. La correction est basée sur l'analyse des standards isotopiques dans les mêmes conditions que les échantillons. Les corrections réalisées sont présentées dans les deux sous-parties suivantes.

### **2.5.5.1. Fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium**

En amont de la méthode azide et de la mesure par IRMS, l'ammonium des échantillons subit un fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium. Ce fractionnement pourrait provenir des étapes mécaniques appliquées lors du protocole (broyage, US, centrifugation, filtration) et/ou de l'interaction de l'ammonium avec les constituants présents dans les météorites (phase minérale par exemple, Sugahara et al., 2017).

Pour corriger ce fractionnement pré-analyse IRMS, j'ai appliqué le principe de « traitement identique » (Werner & Brand, 2001) pour lequel des standards isotopiques subissent le même protocole que les échantillons. J'ai utilisé les 3 mêmes standards de sulfates d'ammonium J, K et L que pour les analyses par IRMS (Tableau 2.7) ainsi qu'un standard plus enrichi en  $^{15}\text{N}$  : IAEA-305B (nommé M) tel que  $\delta^{15}\text{N} = +375\text{‰}$ . Ces standards se trouvant en solution dans l'eau, ils ont été ajoutés sous forme de billes de glace de ces solutions à une poudre minérale simulant une poudre de météorite (voir discussion ci-dessous). Le protocole d'extraction de l'ammonium a ensuite été appliqué jusqu'à la première extraction, extraction par la suite analysée par IRMS. Le fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction est déterminé en comparant les  $\delta^{15}\text{N}$  mesurés de l'ammonium extrait avec les valeurs vraies des  $\delta^{15}\text{N}$  des standards isotopiques.

Dans l'idéal, la meilleure poudre à utiliser lors de ce protocole serait une poudre de même composition que les météorites mais dépourvue d'ammonium. L'élaboration de cette correction isotopique ayant été développée lors des analyses de la météorite d'Orgueil, j'ai d'abord essayé de me rapprocher au mieux d'une composition minéralogique de cette météorite. Orgueil étant principalement composée de phyllosilicates de type smectite (King et al., 2015 ; Viennet et al., 2023), j'ai choisi d'utiliser comme phase minérale 300 mg de montmorillonite (SWy-3 de la Clay Mineral Society) ne contenant pas d'azote, donc pas d'ammonium (l'absence d'azote a été vérifiée par mesure par IRMS à l'IPAG). À cette poudre ont été ajoutées les

solutions de standards isotopiques afin d'atteindre une concentration finale en ammonium de  $22 \mu\text{mol.L}^{-1}$  ( $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}} = 0,07 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ ).

Le fractionnement isotopique issu de cette première expérience (expérience A) étant important (Figure 2.13 (courbe A), Tableau 2.9), j'ai voulu m'assurer qu'il n'était pas dû à la nature même de la montmorillonite et ai refait la même expérience non plus avec une phase minérale de SWy-3 mais avec une poudre d'Orgueil lessivée. Pour constituer la poudre d'Orgueil lessivée, j'ai fait subir à des masses initiales de 139 mg et 122 mg d'Orgueil-Musée (OMd et OMe) le protocole complet d'extraction de l'ammonium (150 mg dans 12 mL d'EUP, voir Partie 2.2.1). Les 90 mg et 72 mg de poudres lessivées ont été regroupées pour former un échantillon unique. Cet unique échantillon ne peut ensuite être utilisé qu'une seule fois pour réaliser le protocole d'extraction en présence d'un standard isotopique d'ammonium. J'ai choisi d'utiliser le standard le plus riche en  $^{15}\text{N}$  (M,  $\delta^{15}\text{N} = +375 \text{‰}$ ) pour contraindre au mieux le potentiel fractionnement isotopique induit par cette expérience (expérience B). La poudre lessivée d'Orgueil subit donc, en présence du standard M, ce que l'on pourrait appeler une « 11<sup>e</sup> » extraction. Par une expérience antérieure sur Orgueil-Ma, j'avais mesuré que cette 11<sup>e</sup> extraction relargue encore de l'ammonium, à hauteur de 7 % de la masse totale en ammonium extraite lors des extractions précédentes. On peut alors calculer la composition isotopique théorique de l'ammonium issu du mélange du standard M et du reste d'ammonium endogène à Orgueil :  $\delta^{15}\text{N}_{\text{mélange}} = +219 \text{‰}$ . Pour cette expérience, le rapport final  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  était de  $0,32 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ . Les résultats de cette seconde expérience (Figure 2.13 (B, point carré)) montrent que le fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium est similaire sur la montmorillonite SWy-3 et Orgueil-M lessivée, à des rapports  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  de  $0,07 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$  et  $0,32 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$  respectivement.

Pour voir si le fractionnement provient majoritairement de l'interaction entre l'ammonium et la phase minérale et n'est pas produit mécaniquement lors des étapes de broyage, US, centrifugation et filtration, j'ai réalisé une 3<sup>e</sup> expérience (expérience C) durant laquelle les standards isotopiques subissent le protocole entier d'extraction d'ammonium mais sans phase minérale, seulement en solution dans l'EUP à une concentration en ammonium de  $22 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Cette expérience montre qu'aucun fractionnement n'est induit lors de cette procédure (Figure 2.13 (courbe C), Tableau 2.9), laissant fortement supposer que le fractionnement isotopique se produit lors de l'interaction de l'ammonium avec la phase minérale.

Deux expériences supplémentaires ont été réalisées à des concentrations en ammonium similaires à celles mesurées lors des extractions d'Orgueil-Fa, -Fb, -Fc et -Ma :  $[\text{NH}_4^+] = 443 \mu\text{mol.L}^{-1}$  et  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}} = 2,96 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ . Ces expériences ont été réalisées avec de l'EUP seule (expérience D) et de l'EUP avec 150 mg de SWy-3 (expérience E). De nouveau, aucun fractionnement isotopique ne se produit lorsque l'ammonium est en solution sans phase minérale (Figure 2.13 (courbe D), Tableau 2.9). En revanche, contrairement à l'expérience A, l'expérience E montre que peu de fractionnement isotopique se produit pendant l'extraction de l'ammonium en présence d'une phase minérale à faible rapport  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  (Figure 2.13 (courbe E), Tableau 2.9). Il est possible qu'à plus grand rapport  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$ , le fractionnement isotopique soit masqué par l'importante quantité d'ammonium en solution qui

n'aurait pas pu interagir avec la phase minérale et/ou est différent de celui se produisant à plus faible rapport  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$ .

Suivant les rapports  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  des échantillons, deux corrections peuvent alors être appliquées :

Correction A lorsque  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}} \sim 0,1 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ :

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}} = 2,418 * \delta^{15}\text{N}_{\text{mesuré}} + 14,427$$

Correction B lorsque  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}} \sim 3 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ :

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}} = 0,874 * \delta^{15}\text{N}_{\text{mesuré}} + 4,568$$

Dans la suite de cette étude, chaque échantillon sera étudié au cas par cas pour savoir si la correction A ou B est la mieux adaptée ou si aucune correction n'est applicable.

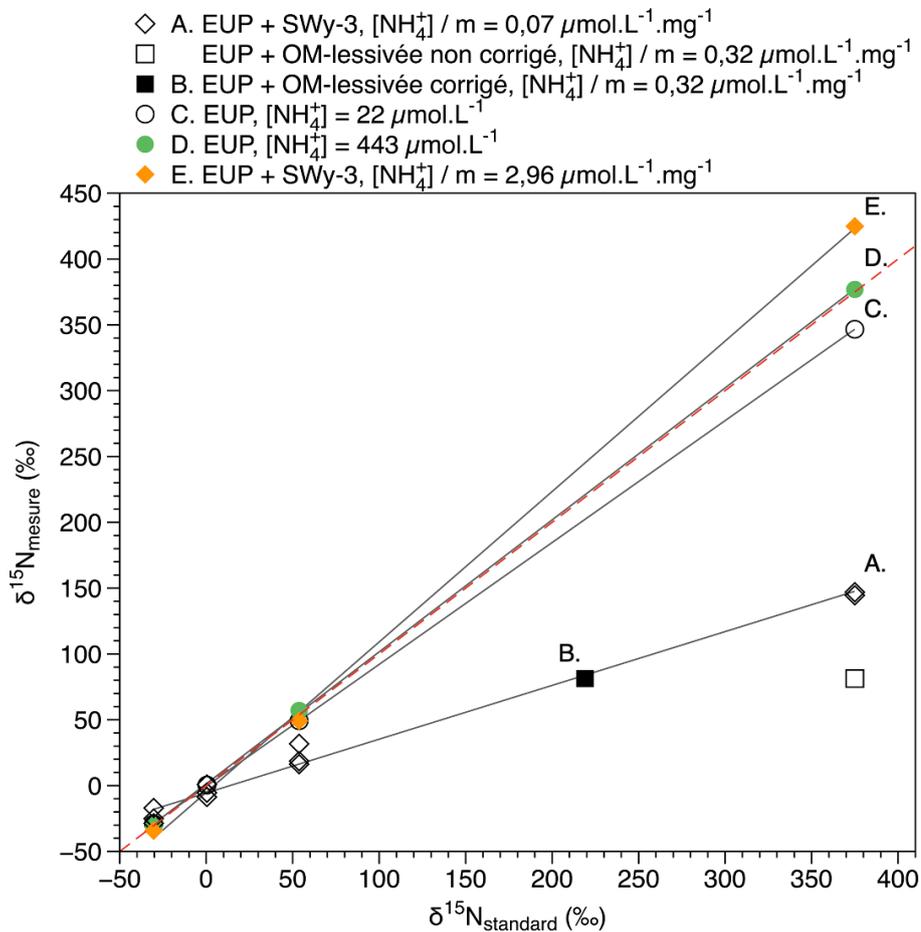


Figure 2.13 : Fractionnements isotopiques mesurés lors des différentes expériences A, B, C, D et E d'extraction de l'ammonium des standards de sulfate d'ammonium J, K, L et M à différentes concentrations et rapport  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  : en présence d'EUP seulement, d'EUP et de SWy-3 ou d'EUP et d'Orgueil-M lessivé. Les régressions linéaires (Tableau 2.9) sont représentées en lignes pleines noires. La droite en pointillés rouges représente la fonction  $y = x$ . « OM-lessivé non corrigé » et « corrigé » font référence à la correction de la composition isotopique du standard par la présence d'ammonium restant de la poudre d'Orgueil lessivées.

Régression linéaire	Composition	Concentration en $\text{NH}_4^+$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	Pente	Ordonnée à l'origine	$R^2$
A	EUP + SWy-3	22	0,409	-5,600	0,988
C	EUP	22	0,926	-0,472	1,000
D	EUP	443	1,002	1,373	1,000
E	EUP + SWy-3	443	1,143	-5,119	0,999

Tableau 2.9 : Pentés, ordonnées à l'origine et  $R^2$  associés aux régressions linéaires effectuées sur les courbes de fractionnements isotopiques mesurés lors des expériences d'extraction des standards isotopiques d'ammonium (Figure 2.13).

La pertinence de ces expériences de correction du fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium reste encore à valider. En effet, lors de ces expériences, l'ammonium est déjà en solution et mis en présence d'un analogue de météorite alors que durant le protocole d'extraction de l'ammonium le processus inverse est réalisé : l'ammonium est contenu dans la météorite et est petit à petit solubilisé. Dans ce cas, simule-t-on bien les interactions qui se passent réellement entre l'ammonium et la météorite et donc le fractionnement isotopique qui se produit ?

De plus, compte tenu de la tendance observée entre les expériences A et E, une expérience avec la poudre SWy-3 et un rapport  $[\text{NH}_4^+]/m$  de  $0,32 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$  aurait probablement donné lieu à un fractionnement légèrement inférieur à celui observé dans l'expérience B, i.e. avec la poudre d'Orgueil lessivée au même rapport  $[\text{NH}_4^+]/m$ . Par conséquent, il est possible que la poudre de météorite induise un fractionnement plus important que la poudre de SWy-3. Cependant, nous ignorons actuellement la dépendance exacte du fractionnement isotopique avec le rapport  $[\text{NH}_4^+]/m$ .

Par ailleurs, chaque météorite possède une composition différente. On peut alors se poser la question de la validité de la phase minérale SWy-3 utilisée pour ces expériences : peut-elle être utilisée pour les tous les types de météorites ? De plus, le meilleur simulat de phase minérale actuel que l'on peut avoir est une poudre lessivée de la météorite étudiée. Cependant, la poudre lessivée n'est pas parfaitement équivalente aux morceaux bruts de météorites qui eux contiennent des ions solubles pouvant contribuer au fractionnement isotopique induit pendant le protocole de lessivage.

Des propositions de développements expérimentaux pour répondre à ces limitations seront discutées au chapitre 6.

Ces expériences de fractionnement ayant été réalisées dans les derniers mois de mes travaux expérimentaux de thèse, je n'ai pu les faire que pour la météorite d'Orgueil par manque de temps. J'ai concentré mes recherches sur cette météorite en priorité pour contraindre au mieux les résultats obtenus sur les différents échantillons d'Orgueil et les publier dans un article scientifique (Laize-Général et al., soumis).

### 2.5.5.2. Fractionnement isotopique induit par la méthode azide et la séquence IRMS

Lors de la conversion de l'ammonium en  $N_2O$  par la méthode azide, un des deux atomes d'azote du  $N_2O$  provient de l'ammonium initial tandis que le second est fourni par l'azide. De plus, il existe deux provenances à l'ammonium initial : une endogène (ammonium extraterrestre ou ammonium du standard isotopique) et une exogène (du blanc). La composition isotopique de l'azote porté par le  $N_2O$  mesuré par IRMS est donc à la fois celle de l'échantillon (météorite et standards isotopiques), du blanc et de l'azide.

Ces trois porteurs subissent du fractionnement isotopique à la fois pendant la méthode azide mais également pendant la séquence de mesure par IRMS. L'équipe de l'IGE a développé un programme (en langage python) permettant de corriger ces fractionnements isotopiques pour chacun des porteurs, de corriger également l'effet de blanc observé lors de la méthode azide (Partie 2.5.2) et *in fine* de déterminer la valeur de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium des échantillons d'intérêt. Pour connaître les détails de ce programme, le lecteur est invité à se référer à la publication de Lamothe et al., 2023.

Suite à ce traitement python, des erreurs résiduelles sont calculées par l'écart type entre les valeurs corrigées des compositions isotopiques des standards et leurs valeurs de référence. Pour des concentrations en ammonium inférieures à  $8 \text{ nmol.mL}^{-1}$ , les résidus deviennent trop importants pour donner une valeur corrigée avec précision. Pour optimiser la précision des mesures, on visera donc une concentration en ammonium de l'ordre de  $10 \text{ nmol.mL}^{-1}$ .





## Chapitre 3

# Étude élémentaire et isotopique des phases azotées et carbonées présentes dans les chondrites CI et C2-ung

<b>3.1. Résultats des analyses élémentaires et isotopiques.....</b>	<b>104</b>
3.1.1. Quantifications et compositions isotopiques de l'azote et du carbone bulk et IOM .....	104
3.1.1.1. Résultats sur les poudres non lessivées .....	104
3.1.1.2. Résultats sur les poudres lessivées .....	107
3.1.2. Quantifications de l'ammonium et autres solubles dans l'eau .....	108
3.1.3. Composition isotopique de l'azote de l'ammonium.....	113
<b>3.2. Suspensions de contaminations .....</b>	<b>117</b>
3.2.1. Une origine endogène des nitrates ? .....	118
3.2.2. Les nitrites proviendraient-ils de contaminations ? .....	122
3.2.3. Origine extraterrestre de l'ammonium .....	123
<b>3.3. Effets de l'altération terrestre sur l'abondance et la composition isotopique des phases azotées.....</b>	<b>123</b>
3.3.1. Remobilisation des ions solubles dans l'eau .....	123
3.3.2. Appauvrissement en <sup>15</sup> N de l'ammonium .....	125
<b>3.4. Distribution de l'azote et du carbone.....</b>	<b>127</b>
3.4.1. L'azote soluble dans l'eau .....	130
3.4.1.1. L'ammonium : un réservoir non-négligeable d'azote dans les CIs et C2-ung .....	130
3.4.1.2. L'ammonium : porteur principal de l'azote soluble dans l'eau.....	130
3.4.2. Parts d'azote et de carbone dans l'IOM.....	133
3.4.3. La fraction non-analysée .....	135
<b>3.5. Recherche de la.des phase.s porteuse.s de l'ammonium .....</b>	<b>136</b>
3.5.1. Sous formes de sels ?.....	137
3.5.2. Adsorbé sur des sites minéraux et/ou organiques ?.....	140
<b>3.6. Incorporation et évolution de l'azote dans les CIs et C2-ung.....</b>	<b>142</b>
3.6.1. Les CIs pourraient-elles être issues de différents corps parents ? .....	143
3.6.2. De potentielles traces du système solaire primitif.....	144
3.6.3. Une origine commune aux phases azotées des CIs et C2-ung ?.....	147
3.6.4. Recherche du.des corps parent.s des chondrites CIs .....	147
<b>3.7. Conclusions .....</b>	<b>150</b>

Ce troisième chapitre présente les résultats des analyses élémentaires et isotopiques effectuées sur le carbone et l'azote bulk et IOM, ainsi que les résultats de quantification des ions solubles dans l'eau et de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium obtenus sur les météorites de types CI (Orgueil, Ivuna et Alais) et C2-ung (Tarda et Tagish Lake). Ces résultats seront ensuite discutés dans un contexte cosmochimique afin de tenter d'apporter des éléments de réponse quant aux processus d'incorporation et d'évolution de l'azote sur les corps parents des chondrites CIs et C2-ung. L'étude réalisée sur les échantillons d'Orgueil (Orgueil-Fa, -Fb, -Fc, -Ma) a fait l'objet d'une publication scientifique : Laize-Général et al. (soumis).

Dans toute la suite de ce chapitre, les compositions isotopiques de l'azote et du carbone seront exprimées selon les notations delta usuelles (voir partie 1.1.2). De plus, pour évoquer la possibilité qu'il puisse y avoir un ou plusieurs corps parents pour une même famille de météorite, j'userai à la fois du singulier et du pluriel pour désigner ce.s corps. Ce double emploi sera justifié partie 3.6.1.

## **3.1. Résultats des analyses élémentaires et isotopiques**

### **3.1.1. Quantifications et compositions isotopiques de l'azote et du carbone bulk et IOM**

#### **3.1.1.1. Résultats sur les poudres non lessivées**

Les analyses IRMS des poudres bulk des différents échantillons d'Orgueil permettent de mettre en évidence que les abondances et les compositions isotopiques du carbone et de l'azote sont homogènes entre ces échantillons : de l'ordre de 0,2 wt.% pour l'azote, 3,0 wt.% pour le carbone et +48 ‰ en  $\delta^{15}\text{N}$  et -13 ‰ en  $\delta^{13}\text{C}$  (Tableau 3.1). Les autres CIs (Ivuna et Alais) et les C2-ung étudiées (Tarda et Tagish Lake) ont également une concentration d'azote bulk de l'ordre de 0,2 wt.%, une concentration de carbone bulk de l'ordre de 3,0 wt.% (excepté pour Tagish Lake qui contient plus de carbone que les autres échantillons analysés : 4,4 wt.%) mais des compositions isotopiques plus variables, avec des  $\delta^{15}\text{N}$  entre +40 ‰ et +50 ‰ et des  $\delta^{13}\text{C}$  entre -10 ‰ et +18 ‰ (Tableau 3.1, Figure 3.1). Pour chacune de ces cinq chondrites, les résultats des compositions élémentaires et isotopiques obtenus sur le carbone et l'azote bulk sont comparables à ceux de la littérature (annexe 9.5).

De même que pour le bulk, les analyses du résidu obtenu suite au protocole destiné à extraire l'IOM montrent une homogénéité de composition sur les échantillons d'Orgueil, avec des concentrations en azote et carbone d'environ 2,5 wt.% et 62 wt.% respectivement et des compositions isotopiques de +32 ‰ et -18 ‰ pour l'azote et le carbone contenus dans l'IOM (Tableau 3.2). Les compositions élémentaires et isotopiques en azote et carbone du résidu d'Ivuna et Alais sont semblables à Orgueil, à l'exception de la concentration en carbone qui est

croissante entre Orgueil, Ivuna et Alais (Tableau 3.2, Figure 3.1). Tarda et Tagish Lake se distinguent des CIs par leur enrichissement en  $^{15}\text{N}$  de l'IOM (+36 ‰ et +55 ‰ pour Tarda et Tagish Lake respectivement contre environ +30 ‰ pour les CIs, Tableau 3.2, Figure 3.1). En revanche, les abondances en azote et carbone du résidu ainsi que la composition isotopique du carbone de l'IOM semblent comparables entre CIs et C2-ung, autour de 2 wt.% pour l'azote, 60 wt.% pour le carbone et -20 ‰ en  $\delta^{13}\text{C}$  (Tableau 3.2, Figure 3.1). Pour Orgueil, Ivuna, Tarda et Tagish Lake (à ma connaissance, il n'existe pas de données pour Alais), les résultats des compositions élémentaires et isotopiques de l'azote et du carbone IOM sont comparables aux résultats de la littérature (annexe 9.5), bien que ceux-ci sont variables d'une étude à l'autre (voir discussion partie 3.4.2).

Échantillon	Perte de masse (%)	N wt.%		$\delta^{15}\text{N}$ ‰		Bulk C wt.%		$\delta^{13}\text{C}$ ‰		N/C	
			$\sigma$		$\sigma$		$\sigma$		$\sigma$		$\sigma$
Poudres non lessivées											
Orgueil-Fd (n=2)		0,200	0,008	+48,1	0,2	2,83	0,04	-14,0	< 0,1	0,061	0,003
Orgueil-Fe (n=2)		0,191	0,006	+48,8	1,0	2,82	0,01	-12,7	0,2	0,058	0,002
Orgueil-Mb (n=3)		0,203	0,006	+46,5	1,5	3,40	0,11	-12,1	0,9	0,051	0,002
<b>Orgueil moyenne</b>		<b>0,198</b>	<b>0,012</b>	<b>+47,8</b>	<b>1,9</b>	<b>3,02</b>	<b>0,33</b>	<b>-12,9</b>	<b>1,2</b>	<b>0,057</b>	<b>0,006</b>
Ivuna (n=2)		0,248	0,014	+50,8	1,5	3,04	0,06	-9,54	0,11	0,070	0,004
Alais (n=3)		0,156	0,009	+39,7	1,0	3,48	0,02	-7,45	0,35	0,038	0,002
Tarda (n=3)		0,168	0,002	+50,1	0,5	3,07	0,02	+2,61	0,26	0,047	0,001
Tagish Lake (n=3)		0,198	0,001	+48,6	0,5	4,40	0,04	+18,3	0,3	0,039	< 0,001
Poudres lessivées											
Orgueil-Fa (n=3)	67	0,244	0,022	+40,5	0,7	3,23	0,59	-13,0	0,4	0,065	0,013
Orgueil-Fb (n=3)	63	0,159	0,008	+39,2	0,6	3,52	0,04	-12,5	0,1	0,039	0,002
Orgueil-Fc (n=3)	16	0,166	0,002	+38,7	0,5	3,45	0,03	-13,9	0,3	0,041	0,001
Orgueil-Ma (n=3)	n.a.	0,169	0,003	+43,2	0,5	3,25	0,03	-11,4	0,1	0,045	0,001
<b>Orgueil moyenne</b>		<b>0,184</b>	<b>0,043</b>	<b>+40,4</b>	<b>2,3</b>	<b>3,36</b>	<b>0,29</b>	<b>-12,7</b>	<b>1,1</b>	<b>0,047</b>	<b>0,014</b>
Alais (n=3)	16	0,134	0,003	+29,9	0,6	3,53	0,02	-11,3	0,3	0,033	0,001
Tagish Lake (n=3)	3	0,200	0,004	+53,7	0,5	4,87	0,04	+16,4	0,3	0,035	0,001

Tableau 3.1 : Données des quantifications et compositions isotopiques de l'azote et du carbone des poudres bulk non lessivées et lessivées acquises par IRMS. Les incertitudes sont données comme l'écart type entre les n répliques.

Échantillon	Perte de masse	Résidus insolubles dont IOM															
		Résidu		N <sub>résidu</sub>		N <sub>IOM</sub> dans bulk		δ <sup>15</sup> N <sub>IOM</sub>		C <sub>résidu</sub>		C <sub>IOM</sub> dans bulk		δ <sup>13</sup> C <sub>IOM</sub>		N/C <sub>IOM</sub>	
		wt.%	σ	wt.%	σ	wt.%	u	‰	σ	wt.%	σ	wt.%	u	‰	σ	at.	u
Poudres non lessivées																	
Orgueil-Fd (n=2)		2,4	0,3	2,87	0,09	0,069	0,009	+31,9	0,1	60,7	1,2	1,46	0,18	-16,8	0,1	0,040	0,001
Orgueil-Fe (n=2)		2,7	0,3	2,42	0,23	0,065	0,010	+31,3	1,1	59,3	6,1	1,60	0,24	-17,1	< 0,1	0,035	0,005
Orgueil-Mc (n=2)		3,1	0,3	2,29	0,07	0,071	0,007	+32,3	0,2	64,7	2,9	2,01	0,21	-18,7	0,7	0,030	0,002
<b>Orgueil moyenne</b>				<b>2,53</b>	<b>0,37</b>	<b>0,068</b>	<b>0,011</b>	<b>+31,8</b>	<b>0,9</b>	<b>61,6</b>	<b>5,7</b>	<b>1,69</b>	<b>0,44</b>	<b>-17,5</b>	<b>1,1</b>	<b>0,035</b>	<b>0,007</b>
Ivuna (n=2)		3,8	0,3	2,46	0,08	0,092	0,008	+32,2	0,1	58,0	1,4	2,18	0,18	-17,8	0,1	0,036	0,001
Alais (n=3)		4,4	0,3	1,52	0,01	0,067	0,005	+30,6	0,5	64,4	1,6	2,85	0,21	-21,7	0,3	0,020	0,001
Tarda (n=3)		3,7	0,3	2,41	0,05	0,090	0,007	+36,5	2,9	52,9	0,8	1,97	0,16	-18,2	0,2	0,039	0,001
Tagish Lake (n=3)		6,7	0,3	1,77	0,02	0,118	0,005	+54,9	0,6	56,3	0,3	3,75	0,17	-20,5	< 0,1	0,027	< 0,001
Poudres lessivées																	
Orgueil-Fb (n=2)	63	3,4	0,3	2,12	0,03	0,072	0,006	+31,9	0,2	66,2	0,1	2,25	0,20	-18,8	0,4	0,027	< 0,001
Orgueil-Fc (n=3)	16	4,4	0,3	2,35	0,02	0,103	0,007	+28,8	1,2	60,7	0,2	2,67	0,18	-18,6	< 0,1	0,033	< 0,001
Orgueil-Ma (n=2)	n.a.	3,3	0,3	2,34	0,22	0,077	0,010	+31,7	0,7	64,8	1,3	2,14	0,20	-18,4	0,6	0,031	0,003
<b>Orgueil moyenne</b>				<b>2,27</b>	<b>0,14</b>	<b>0,084</b>	<b>0,022</b>	<b>+30,8</b>	<b>2,1</b>	<b>63,9</b>	<b>2,9</b>	<b>2,35</b>	<b>0,42</b>	<b>-18,6</b>	<b>0,5</b>	<b>0,030</b>	<b>0,004</b>

Tableau 3.2 : Quantifications et compositions isotopiques de l'azote et du carbone du résidu comprenant l'IOM, extrait des poudres bulk et de poudres lessivées mesurées à l'IRMS. L'incertitude sur l'abondance en résidu est l'écart type entre les abondances en résidu obtenues entre les 3 répliques d'Orgueil (OFd, OFe et OMc). Les incertitudes des compositions élémentaires et isotopiques sont données comme l'écart type (σ) entre les n répliques analysés pour chaque échantillon. Les incertitudes sur les concentrations d'azote et de carbone du résidu dans le bulk et sur les rapports atomiques N/C sont des incertitudes composées (u).

\*Pour les poudres lessivées, les masses d'azote et carbone bulk sont prises égale à la moyenne d'Orgueil non lessivée afin de permettre la comparaison de l'IOM entre météorites non lessivées et lessivées.

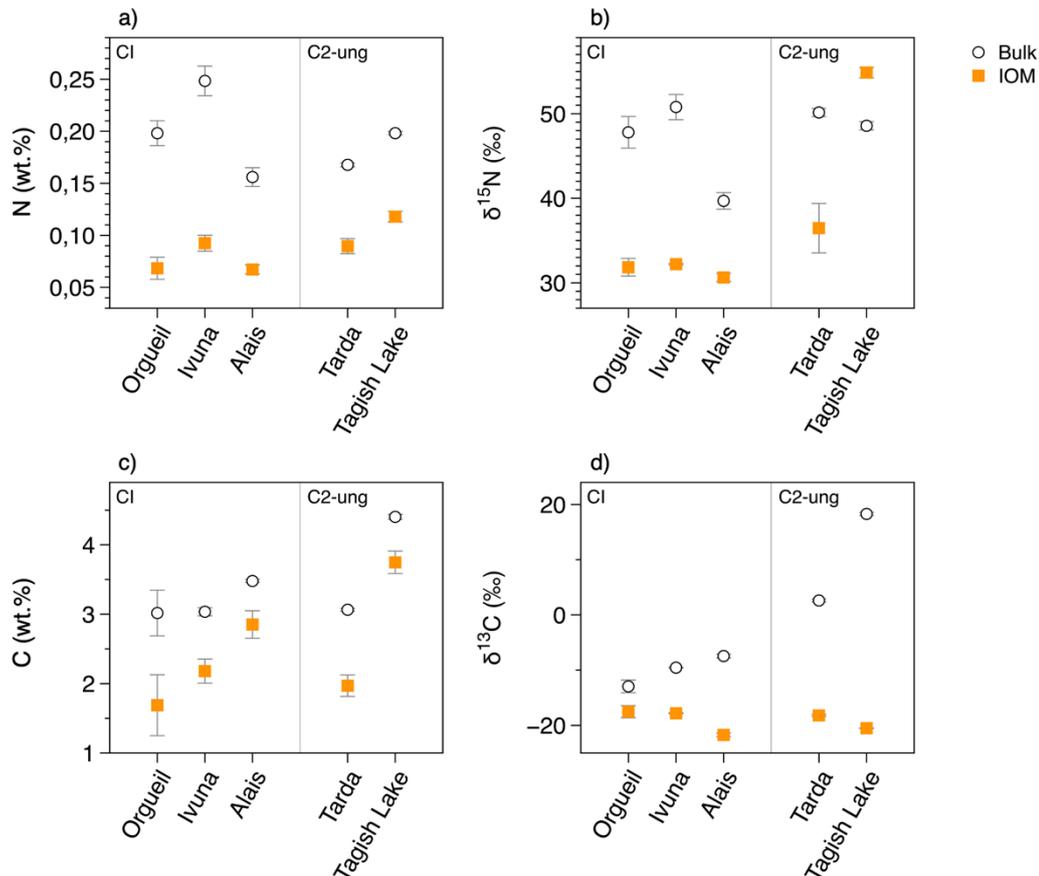


Figure 3.1 : Abondances et compositions isotopiques a) b) de l'azote et c) d) du carbone bulk total (cercles) et bulk contenus dans l'IOM analysés dans les CIs et les C2-ung de cette étude. Les valeurs pour Orgueil sont données comme moyennes obtenues sur les différents échantillons analysés (OFd, OFe, OMc et OMc).

### 3.1.1.2. Résultats sur les poudres lessivées

Les poudres lessivées des échantillons d'Orgueil, d'Alais et de Tagish Lake (i.e. qui ont subi le protocole d'extraction des solubles dans l'eau, voir partie 2.2.1) ont également été analysées par IRMS. Pour les échantillons ayant subi des pertes de masse significatives, la composition de la poudre lessivée dépend à la fois des composés perdus et des composés solubilisés. Dans ce cas, il est plus difficile d'obtenir des informations sur les composés qui sont solubilisés lors du lessivage de la météorite. Entre les répliques d'Orgueil, seule OFc présente un faible pourcentage de perte de masse (Tableau 3.1) et sera donc seule discutée.

Les résultats sur les poudres bulk (Tableau 3.1) montrent que la concentration de carbone bulk d'Orgueil et d'Alais augmente légèrement après le lessivage de ces météorites tandis que la concentration en azote diminue. De plus, la composition isotopique de l'azote bulk d'Orgueil et d'Alais diminue suite au lessivage (avec pour les échantillons d'Orgueil non lessivés  $\delta^{15}\text{N}_{\text{min}} = +46,5 \text{ ‰}$  vs  $\delta^{15}\text{N} = +38,7 \text{ ‰}$  pour la poudre lessivée d'OFc et pour Alais non lessivée  $\delta^{15}\text{N} = +39,7 \text{ ‰}$  vs  $\delta^{15}\text{N} = +29,9 \text{ ‰}$  pour Alais lessivée). Il semblerait donc que ces deux CIs perdent un des composés azotés riches en  $^{15}\text{N}$  pendant le lessivage de la météorite. En revanche, Tagish Lake ne montre pas de perte significative d'azote mais un enrichissement en  $^{15}\text{N}$  (avec  $\delta^{15}\text{N} = +48,6 \text{ ‰}$  pour Tagish Lake non lessivée vs  $\delta^{15}\text{N} = +53,7 \text{ ‰}$  pour Tagish

Lake lessivée). De plus, Tagish Lake montre une tendance inverse pour le carbone, avec une augmentation de la concentration en carbone et une légère diminution de son abondance en  $^{13}\text{C}$  après lessivage de la météorite.

Le résidu obtenu suite au protocole destiné à extraire l'IOM des poudres lessivées d'OFb, OFc et OMa a également été analysé par IRMS. Les analyses de ces résidus montrent que les abondances et compositions isotopiques de l'azote et du carbone de cette phase ne sont pas impactées par le lessivage, même lorsque la météorite a subi d'importantes pertes de masse (Tableau 3.2). Ces résultats sont rassurants puisque le lessivage a pour but de solubiliser les composés solubles dans l'eau et ne devrait donc pas impacter l'IOM.

### 3.1.2. Quantifications de l'ammonium et autres solubles dans l'eau

Les solutions des 10 extractions réalisées sur les 4 échantillons d'Orgueil (OFa, OFb, OFc et OMa) et les météorites d'Ivuna, Alais, Tarda et Tagish Lake ne contiennent pas toutes la même concentration en ions solubles dans l'eau. Pour les ions majeurs (sulfate, magnésium, sodium, calcium, ammonium, chlorure et potassium) elles sont généralement plus concentrées à la première extraction et atteignent ensuite un palier à partir de 4-5 extractions (Figure 3.2, annexe 9.10). L'atteinte de ce palier montre l'efficacité du protocole à solubiliser les ions disponibles via cette méthode d'extraction. En revanche pour les ions mineurs (nitrates entre autres) ce palier ne semble pas être atteint, même après 10 extractions (Figure 3.2, annexe 9.10), signifiant que la totalité des ions disponibles n'a pas encore été dissoute et/ou que ces ions sont produits par dégradation progressive de l'échantillon et/ou sont apportés par des contaminations extérieures. Les concentrations obtenues pour ces ions (si extraterrestres, voir partie 3.2) sont donc des valeurs minimales.

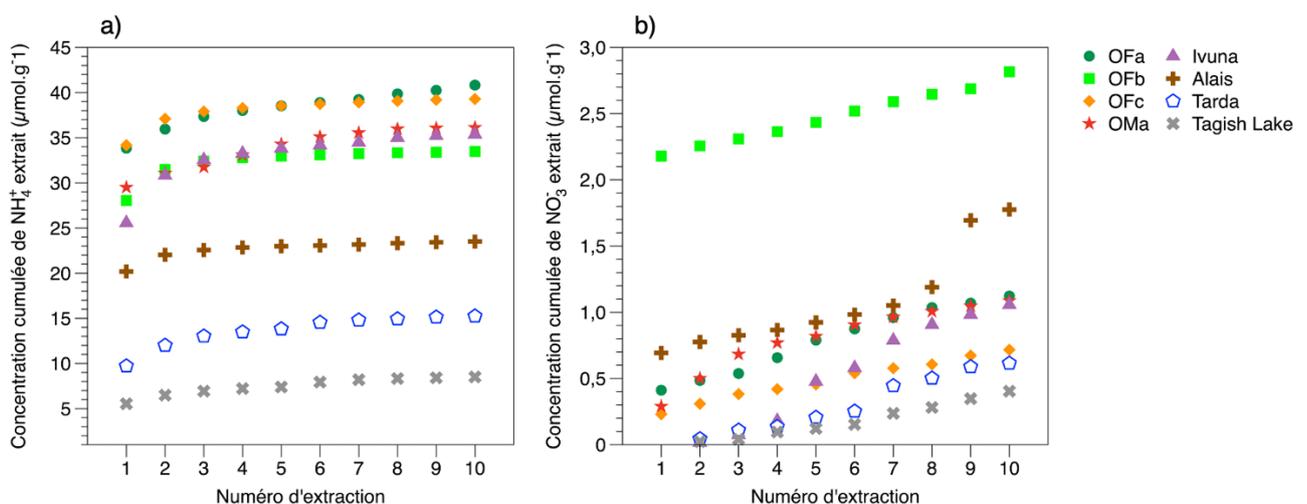


Figure 3.2 : Évolutions des quantités cumulées par masse d'échantillon a) d'ammonium et b) des nitrates extraits lors des 10 extractions principales de la solubilisation des CI et C2-ung dans l'eau. Les concentrations des premières extractions ont été corrigées de la LoB (voir partie 2.4.5).

Les concentrations des ions analysés pour chaque échantillon de CI et C2-ung sont présentées Tableau 3.3 et Tableau 3.4.

Les 4 répliques réalisés sur Orgueil présentent des concentrations en ammonium similaires, entre 0,060 wt.% et 0,079 wt.% avec une moyenne à  $0,068 \pm 0,011$  wt.%. Cette quantification est similaire à celle réalisée par Yoshimura et al. (2023) ( $0,061 \pm 0,006$  wt.%) par un protocole d'extraction différent (600  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O, 20h, 105°C, Tableau 3.5). Cette observation s'applique également aux autres ions mesurés en commun entre ces deux études (Tableau 3.5). Les différences de concentrations en ions solubles dans l'eau entre Orgueil-Fa, -Fb et -Fc témoignent très probablement de la présence d'hétérogénéités à échelle sub-centimétrique.

Pour Orgueil-White, les concentrations mesurées sont données comme des valeurs minimales car la masse initiale de matériaux blancs analysés n'est pas connue avec précision. En effet, j'ai échantillonné 3 mg de veines blanches présentes sur Orgueil mais l'échantillon final contient également des grains noirs de matrice, augmentant la valeur de la masse analysée et donc diminuant le pourcentage massique de chaque ion dans le matériau blanc par rapport à ce que serait sa valeur réelle. Orgueil-White est environ deux fois plus enrichi en ammonium qu'Orgueil ( $> 0,130$  wt.%).

Ivuna possède une concentration similaire en ammonium à Orgueil ( $0,063 \pm 0,005$  wt.%) et Alais semble plus appauvrie en ammonium que les autres CIs analysées ( $0,042 \pm 0,004$  wt.%). Les C2-ung étudiées sont deux à quatre fois moins riches en ammonium que les CIs, avec des concentrations de  $0,027 \pm 0,001$  wt.% et  $0,015 \pm 0,001$  wt.% pour Tarda et Tagish Lake, respectivement.

La Figure 3.3 permet visuellement de se rendre compte que les concentrations en azote porté par les nitrates sont beaucoup moins importantes que celles de l'azote porté par l'ammonium dans les CIs et C2-ung étudiées.

Bien que les concentrations en ions totaux solubles dans l'eau des C2-ung soient environ 6 fois plus faibles que les CIs (Tableau 3.4, Figure 3.4), les fractions molaires des ions majeurs (sulfate, magnésium, sodium, calcium, chlorure, ammonium et potassium) et mineurs (nitrates) d'intérêts sont globalement similaires entre CIs et C2-ung (annexe 9.11). Tarda se distingue toutefois de Tagish Lake et des CIs par ses importantes fractions molaires en chlorure et ammonium et se distingue également de Tagish Lake par sa forte teneur en calcium (Figure 3.4).

Ion	Orgueil-Fa		Orgueil-Fb		Orgueil-Fc		Orgueil-Ma		Orgueil moyenne	
	(wt.%)	u	(wt.%)	u	(wt.%)	u	(wt.%)	u	(wt.%)	u
Sulfate*	7,83	0,46	5,59	0,32	6,12	0,35	7,58	0,43	<b>6,78</b>	<b>1,34</b>
Magnésium*	0,804	0,045	0,966	0,056	1,05	0,06	1,33	0,08	<b>1,04</b>	<b>0,25</b>
Sodium*	0,499	0,030	0,452	0,027	0,481	0,028	0,565	0,033	<b>0,499</b>	<b>0,071</b>
Calcium*	0,433	0,024	0,530	0,030	0,477	0,026	0,377	0,021	<b>0,454</b>	<b>0,082</b>
Ammonium*	7,89	0,40.10 <sup>-2</sup>	5,96	0,34.10 <sup>-2</sup>	6,99	0,39.10 <sup>-2</sup>	6,38	0,35.10 <sup>-2</sup>	<b>6,81</b>	<b>1,09.10<sup>-2</sup></b>
Acétate*	9,78	0,73.10 <sup>-2</sup>	3,14	0,29.10 <sup>-2</sup>	n.a.		n.a.		<b>6,46</b>	<b>3,83.10<sup>-2</sup></b>
Chlorure*	7,42	0,63.10 <sup>-2</sup>	3,74	0,34.10 <sup>-2</sup>	4,68	0,46.10 <sup>-2</sup>	3,34	0,29.10 <sup>-2</sup>	<b>4,79</b>	<b>2,02.10<sup>-2</sup></b>
Potassium*	5,35	0,30.10 <sup>-2</sup>	3,97	0,22.10 <sup>-2</sup>	4,93	0,26.10 <sup>-2</sup>	3,14	0,17.10 <sup>-2</sup>	<b>4,35</b>	<b>1,09.10<sup>-2</sup></b>
Formiate*	2,82	0,17.10 <sup>-2</sup>	1,37	0,12.10 <sup>-2</sup>	n.a.		n.a.		<b>2,09</b>	<b>0,87.10<sup>-2</sup></b>
Nitrate*	1,06	0,07.10 <sup>-2</sup>	1,91	0,16.10 <sup>-2</sup>	8,12	0,55.10 <sup>-3</sup>	8,76	0,47.10 <sup>-3</sup>	<b>1,17</b>	<b>0,52.10<sup>-2</sup></b>
Oxalate*	1,21	0,07.10 <sup>-2</sup>	6,75	0,43.10 <sup>-3</sup>	n.a.		n.a.		<b>9,44</b>	<b>3,24.10<sup>-3</sup></b>
MSA*	1,74	0,18.10 <sup>-3</sup>	7,62	0,81.10 <sup>-3</sup>	n.a.		n.a.		<b>4,68</b>	<b>3,44.10<sup>-3</sup></b>
Glycolate	1,16	0,06.10 <sup>-3</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>1,16</b>	<b>0,06.10<sup>-3</sup></b>
Adipate	8,95	0,45.10 <sup>-4</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>8,95</b>	<b>0,45.10<sup>-4</sup></b>
Propanoate*	8,07	0,76.10 <sup>-4</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>8,07</b>	<b>0,76.10<sup>-4</sup></b>
Bromure*	6,60	0,46.10 <sup>-4</sup>	n.a.		5,54	0,52.10 <sup>-4</sup>	< 1.10 <sup>-6</sup>		<b>6,07</b>	<b>1,02.10<sup>-4</sup></b>
Succinate*	5,52	0,42.10 <sup>-4</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>5,52</b>	<b>0,42.10<sup>-4</sup></b>
Sébacate	5,46	0,39.10 <sup>-4</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>5,46</b>	<b>0,39.10<sup>-4</sup></b>
Phosphate*	5,39	0,46.10 <sup>-4</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>5,39</b>	<b>0,46.10<sup>-4</sup></b>
Glutarate*	4,53	0,28.10 <sup>-4</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>4,53</b>	<b>0,28.10<sup>-4</sup></b>
Tartrate	3,48	0,35.10 <sup>-4</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>3,48</b>	<b>0,35.10<sup>-4</sup></b>
Malonate	3,35	0,27.10 <sup>-4</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>3,35</b>	<b>0,27.10<sup>-4</sup></b>
3-Hydroxybutyrate	3,26	0,31.10 <sup>-4</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>3,26</b>	<b>0,31.10<sup>-4</sup></b>
Citrate	3,07	0,25.10 <sup>-4</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>3,07</b>	<b>0,25.10<sup>-4</sup></b>
Lactate	2,96	0,17.10 <sup>-4</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>2,96</b>	<b>0,17.10<sup>-4</sup></b>
Pimélate	2,82	0,27.10 <sup>-4</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>2,82</b>	<b>0,27.10<sup>-4</sup></b>
2-cétobutyrate	1,84	0,17.10 <sup>-4</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>1,84</b>	<b>0,17.10<sup>-4</sup></b>
Maléate	1,12	0,10.10 <sup>-4</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>1,12</b>	<b>0,10.10<sup>-4</sup></b>
Fluorure*	9,21	0,39.10 <sup>-5</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>9,21</b>	<b>0,39.10<sup>-5</sup></b>
Butyrate	9,13	0,55.10 <sup>-5</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>9,13</b>	<b>0,55.10<sup>-5</sup></b>
Chlorate	7,14	0,35.10 <sup>-5</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>7,14</b>	<b>0,35.10<sup>-5</sup></b>
Phtalate	6,67	0,49.10 <sup>-5</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>6,67</b>	<b>0,49.10<sup>-5</sup></b>
Azélaate	5,39	0,27.10 <sup>-5</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>5,39</b>	<b>0,27.10<sup>-5</sup></b>
Pyruvate*	4,01	0,27.10 <sup>-5</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>4,01</b>	<b>0,23.10<sup>-5</sup></b>
Glyoxylate	5,00	0,26.10 <sup>-5</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>5,00</b>	<b>0,26.10<sup>-5</sup></b>
Malate	4,03	0,20.10 <sup>-5</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>4,03</b>	<b>0,20.10<sup>-5</sup></b>
Citraconate	3,98	0,28.10 <sup>-5</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>3,98</b>	<b>0,28.10<sup>-5</sup></b>
4-Oxoheptanoate	3,85	0,18.10 <sup>-5</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>3,85</b>	<b>0,18.10<sup>-5</sup></b>
Subérate	2,65	0,27.10 <sup>-5</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>2,65</b>	<b>0,27.10<sup>-5</sup></b>
Cis-Pinonate	1,81	0,15.10 <sup>-5</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>1,81</b>	<b>0,15.10<sup>-5</sup></b>
Gluconate	1,30	0,07.10 <sup>-5</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>1,30</b>	<b>0,07.10<sup>-5</sup></b>
Vanillate	1,23	0,06.10 <sup>-5</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>1,23</b>	<b>0,06.10<sup>-5</sup></b>
Pinate	8,32	0,80.10 <sup>-6</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>8,32</b>	<b>0,80.10<sup>-6</sup></b>
MBTCA	7,93	0,48.10 <sup>-6</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>7,93</b>	<b>0,48.10<sup>-6</sup></b>
Bromate	6,45	0,57.10 <sup>-6</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>6,45</b>	<b>0,57.10<sup>-6</sup></b>
Pinonate	5,62	0,29.10 <sup>-6</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>5,62</b>	<b>0,29.10<sup>-6</sup></b>
Lithium*	4,43	0,32.10 <sup>-7</sup>	n.a.		n.a.		n.a.		<b>4,43</b>	<b>0,32.10<sup>-7</sup></b>
<b>Total</b>	<b>9,93</b>	<b>0,58</b>	<b>7,75</b>	<b>0,45</b>	<b>8,30</b>	<b>0,47</b>	<b>10,0</b>	<b>0,6</b>	<b>9,05</b>	<b>1,84</b>
	mEq/g	u	mEq/g	u	mEq/g	u	mEq/g	u	mEq/g	u
Σ <sup>+</sup>	1,15	0,07	1,30	0,08	1,36	0,08	1,57	0,09	<b>1,35</b>	<b>0,29</b>
Σ <sup>-</sup>	1,68	0,10	1,19	0,07	1,29	0,07	1,59	0,09	<b>1,45</b>	<b>0,30</b>

Tableau 3.3 : Quantifications des différents ions mesurés à l'IC dans l'ensemble des solutions d'extractions des échantillons d'Orgueil (MSA : méthansulfonate). Les incertitudes sont composées (voir chapitre 2 partie 2.4.3). Les variations de concentrations d'un échantillon à l'autre d'Orgueil sont principalement dues aux hétérogénéités de composition à échelle millimétrique voire centimétrique.

Les nitrites ne sont pas représentés car proviennent très probablement de contaminations (voir partie 3.2).

n.a. : les ions n'ont pas été analysés (car mesures réalisées sur l'ICS3000 et/ou ions non inclus dans la séquence de calibration).

\*La concentration de la première extraction est corrigée de la LoB (voir chapitre 2 partie 2.4.5).

Ion	Orgueil <sup>a</sup>		OW <sup>b</sup>	Ivuna		Alais		Tarda		Tagish Lake	
	(wt.%)	u	(wt.%)	(wt.%)	u	(wt.%)	u	(wt.%)	u	(wt.%)	u
Sulfate*	6,78	1,34	> 22,7	5,40	0,23	5,19	0,30	0,876	0,041	0,751	0,043
Magnésium*	1,04	0,25	> 3,99	0,729	0,029	0,957	0,055	0,158	0,005	0,123	0,006
Sodium*	0,499	0,071	> 1,12	0,261	0,012	0,450	0,027	0,202	0,009	0,231	0,013
Calcium*	0,454	0,082	> 0,958	0,198	0,006	0,222	0,012	0,104	0,003	1,72	0,08.10 <sup>-2</sup>
Ammonium*	6,81	1,09.10 <sup>-2</sup>	> 0,130	6,33	0,47.10 <sup>-2</sup>	4,17	0,42.10 <sup>-2</sup>	2,72	0,09.10 <sup>-2</sup>	1,53	0,07.10 <sup>-2</sup>
Acétate*	6,46	3,83.10 <sup>-2</sup>	n.a.	0,138	0,004	n.a.	n.a.	5,35	0,14.10 <sup>-2</sup>	n.a.	n.a.
Chlorure*	4,79	2,02.10 <sup>-2</sup>	> 0,031	3,58	0,25.10 <sup>-2</sup>	2,49	0,23.10 <sup>-2</sup>	2,80	0,26.10 <sup>-2</sup>	4,39	0,41.10 <sup>-3</sup>
Manganèse*	n.a.	n.a.	n.a.	2,23	0,06.10 <sup>-2</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Potassium*	4,35	1,09.10 <sup>-2</sup>	> 0,025	2,10	0,09.10 <sup>-2</sup>	5,01	0,38.10 <sup>-2</sup>	1,43	0,08.10 <sup>-2</sup>	1,50	0,07.10 <sup>-2</sup>
Formiate*	2,09	0,87.10 <sup>-2</sup>	n.a.	4,14	0,19.10 <sup>-2</sup>	n.a.	n.a.	8,77	0,35.10 <sup>-3</sup>	n.a.	n.a.
Nitrate*	1,17	0,52.10 <sup>-2</sup>	n.a.	1,38	0,02.10 <sup>-2</sup>	1,43	0,06.10 <sup>-2</sup>	5,72	0,13.10 <sup>-3</sup>	4,96	0,15.10 <sup>-3</sup>
Oxalate*	9,44	3,24.10 <sup>-3</sup>	n.a.	6,62	0,35.10 <sup>-3</sup>	n.a.	n.a.	1,81	0,07.10 <sup>-2</sup>	n.a.	n.a.
MSA*	4,68	3,44.10 <sup>-3</sup>	n.a.	4,41	0,24.10 <sup>-3</sup>	n.a.	n.a.	4,34	0,13.10 <sup>-3</sup>	n.a.	n.a.
Méthylammonium*	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,03	0,02.10 <sup>-4</sup>	n.a.	n.a.	2,86	0,08.10 <sup>-5</sup>
Permanganate	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	6,35	0,24.10 <sup>-5</sup>	n.a.	n.a.
Strontium*	n.a.	n.a.	n.a.	5,24	0,26.10 <sup>-5</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Bromure*	6,07	1,02.10 <sup>-4</sup>	n.a.	4,92	0,15.10 <sup>-5</sup>	2,86	0,16.10 <sup>-4</sup>	3,29	0,10.10 <sup>-4</sup>	1,16	0,03.10 <sup>-4</sup>
Succinate*	5,52	0,42.10 <sup>-4</sup>	n.a.	2,88	0,13.10 <sup>-2</sup>	n.a.	n.a.	2,29	0,06.10 <sup>-4</sup>	n.a.	n.a.
Phosphate*	5,39	0,46.10 <sup>-4</sup>	n.a.	3,42	0,24.10 <sup>-5</sup>	n.a.	n.a.	7,48	0,23.10 <sup>-4</sup>	n.a.	n.a.
Glutarate*	4,53	0,28.10 <sup>-4</sup>	n.a.	3,33	0,12.10 <sup>-5</sup>	n.a.	n.a.	4,70	0,20.10 <sup>-4</sup>	n.a.	n.a.
Lactate	2,96	0,17.10 <sup>-4</sup>	n.a.	4,20	0,06.10 <sup>-3</sup>	n.a.	n.a.	6,56	0,16.10 <sup>-4</sup>	n.a.	n.a.
Fluorure*	9,21	0,39.10 <sup>-5</sup>	n.a.	3,65	0,23.10 <sup>-4</sup>	n.a.	n.a.	1,11	0,04.10 <sup>-4</sup>	n.a.	n.a.
Pyruvate*	4,01	0,23.10 <sup>-5</sup>	n.a.	1,33	0,07.10 <sup>-5</sup>	n.a.	n.a.	4,00	0,20.10 <sup>-6</sup>	n.a.	n.a.
Lithium*	4,43	0,32.10 <sup>-7</sup>	< 1.10 <sup>-5</sup>	< 8.10 <sup>-7</sup>	< 8.10 <sup>-7</sup>	1,38	0,05.10 <sup>-7</sup>	8,66	0,44.10 <sup>-7</sup>	6,10	0,47.10 <sup>-7</sup>
<b>Total</b>	<b>9,05</b>	<b>1,84</b>	<b>&gt; 28,9</b>	<b>6,96</b>	<b>0,29</b>	<b>6,95</b>	<b>0,41</b>	<b>1,51</b>	<b>0,07</b>	<b>1,16</b>	<b>0,06</b>
	mEq/g	u	mEq/g	mEq/g	u	mEq/g	u	mEq/g	u	mEq/g	u
Σ <sup>+</sup>	1,35	0,29	> 4,33	0,861	0,035	1,13	0,07	0,289	0,011	0,223	0,011
Σ <sup>-</sup>	1,45	0,30	> 4,73	1,18	0,05	1,09	0,06	0,209	0,010	0,159	0,009

Tableau 3.4 : Quantifications des différents ions mesurés à l'IC dans les solutions d'extractions des météorites CI et C2-ung analysées (MSA : méthansulfonate). Les incertitudes sont des incertitudes composées décrites chapitre 2 partie 2.4.3. Par souci de clarté, seuls les anions organiques mesurés en commun entre les différentes météorites sont représentés dans le tableau.

Les nitrites ne sont pas représentés car proviennent très probablement de contaminations (voir partie 3.2).

\*La concentration de la première extraction est corrigée de la LoB (voir chapitre 2 partie 2.4.5).

<sup>a</sup>Les valeurs pour Orgueil sont données comme la moyenne des mesures réalisées sur les différents échantillons OFa, OFb, OFc et OMa (Tableau 3.3). Le total des ions et les balances ioniques sont donc calculés avec des anions organiques mineurs supplémentaires non représentés ici mais disponibles Tableau 3.3.

<sup>b</sup>Les résultats pour OW sont donnés comme des valeurs minimales car la masse de matériau blanc analysé n'est pas connue avec précision.

n.a. : les ions n'ont pas été analysés (car mesures réalisées sur l'ICS3000 et/ou ions non inclus dans la séquence de calibration).

	Orgueil			
	Cette étude		Yoshimura et al., 2023	
	wt. %	u	wt. %	$\sigma$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,78	1,34	6,33	0,02
Mg <sup>2+</sup>	1,04	0,25	1,28	0,03
Na <sup>+</sup>	0,499	0,071	0,601	0,008
Ca <sup>2+</sup>	0,454	0,082	0,771	0,035
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,068	0,011	0,061	0,006
Cl <sup>-</sup>	0,048	0,020	0,054	0,0003
K <sup>+</sup>	0,044	0,011	0,053	0,001
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,012	0,005	< l.d.	< l.d.
<b>Total</b>	<b>8,94</b>	<b>1,79</b>	<b>9,15</b>	<b>0,09</b>
	mEq/g	u	mEq/g	u
$\Sigma^-$	1,43	0,29	1,33	0,004
$\Sigma^+$	1,35	0,29	1,75	0,05

Tableau 3.5 : Comparaison des concentrations des ions solubles dans l'eau extraits en commun d'Orgueil entre cette étude et l'étude de Yoshimura et al. (2023) (600  $\mu$ L d'H<sub>2</sub>O, 20h, 105°C). Les calculs du total des ions et des balances cationiques et anioniques sont refaits en prenant en compte seulement les ions analysés en commun lors de ces deux études. Les nitrates extraits par Yoshimura et al. (2023), n'ont pas pu être quantifiés car en dessous de la limite de détection (l.d.) de leur appareil de mesure. Les incertitudes pour cette étude (u) sont des incertitudes composées (voir chapitre 2 partie 2.4.3) tandis que celles de l'étude de Yoshimura et al. (2023) ( $\sigma$ ) sont calculées comme l'écart-type entre les 3 répliques de mesure réalisés.

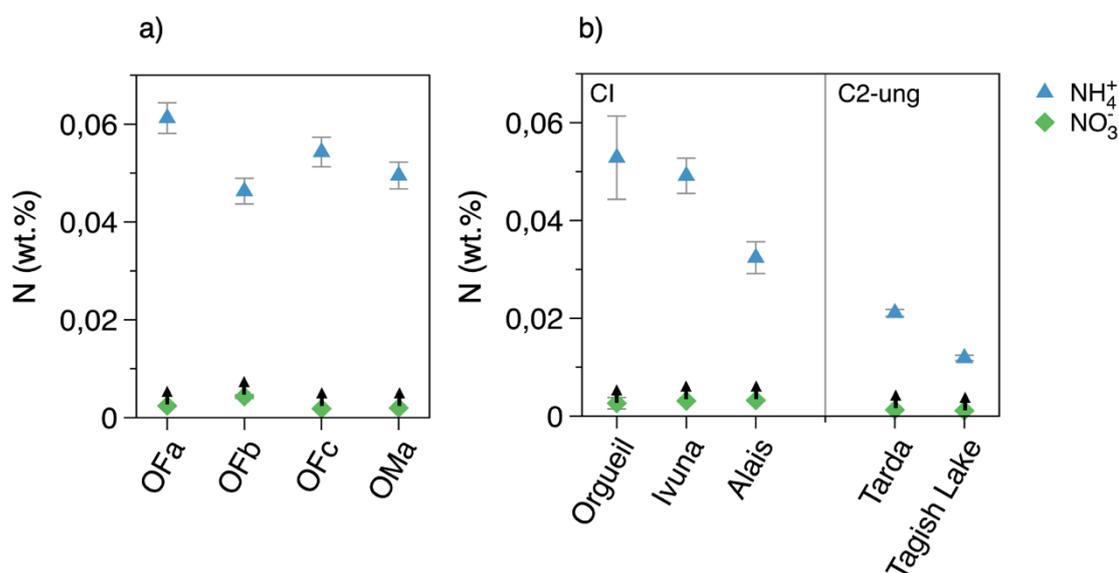


Figure 3.3 : Concentrations massiques d'azote porté par l'ammonium (triangles bleus) et les nitrates (losanges verts, valeurs minimales représentées par des flèches) a) des différents répliques d'Orgueil et b) des CIs et C2-ung analysées (les valeurs pour Orgueil étant données comme la moyenne des mesures réalisées sur les échantillons OFa, OFb, OFc et OMa).

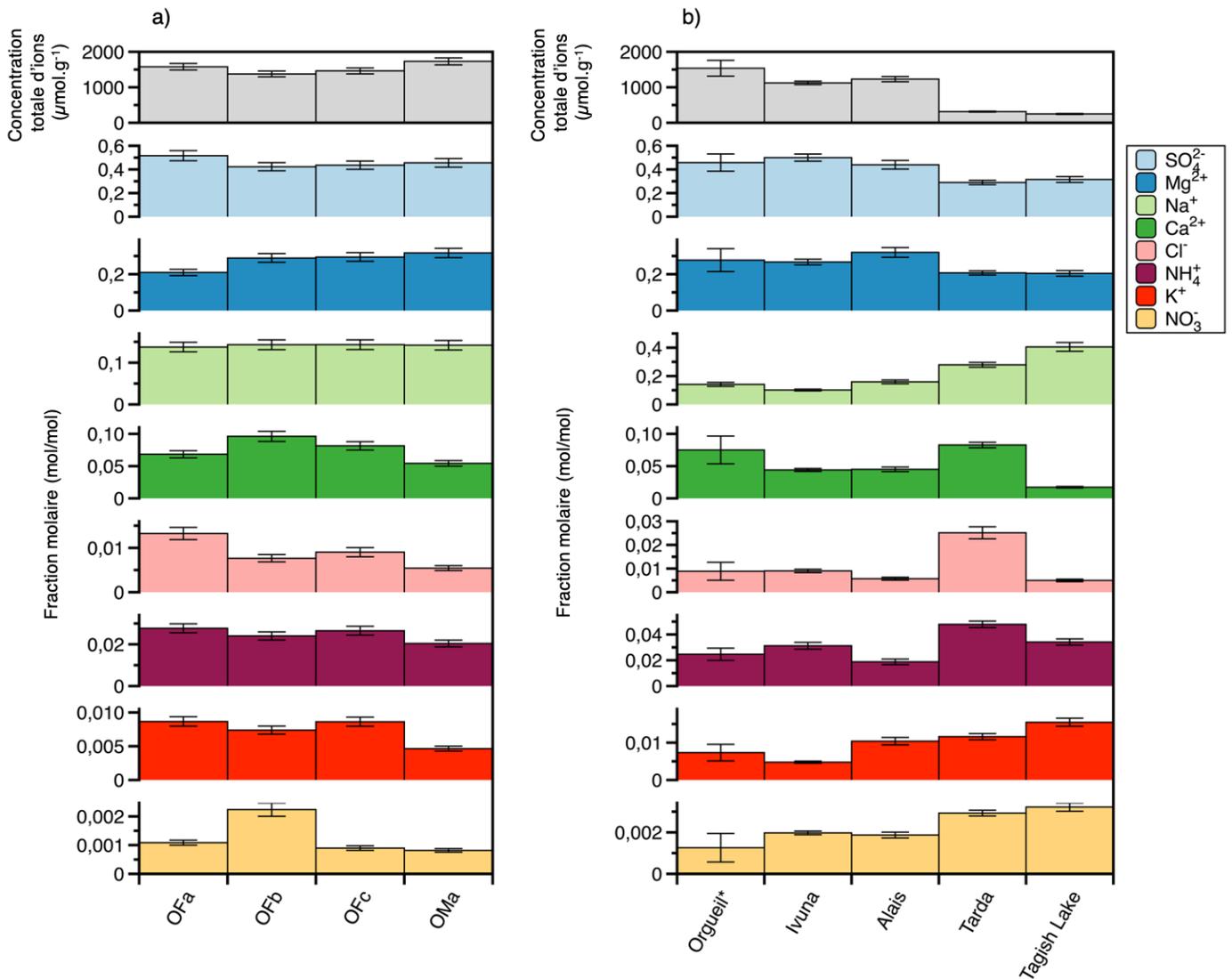


Figure 3.4 : Concentrations totales en ions solubles dans l'eau (en  $\mu\text{mol}$  par gramme de météorite) et fractions molaires (quantité de matière de l'ion divisé par la quantité de matière de l'ensemble des ions extraits, en mol/mol) des ions majeurs (sulfate, magnésium, sodium, calcium, chlorure, ammonium et potassium) et mineurs (nitrates) d'intérêts a) dans les différents réplicas d'Orgueil et b) dans les différentes CIs et C2-ung analysées.

\*Les valeurs pour Orgueil sont données comme moyenne des analyses acquises sur les différents réplicas (OFa, OFb, OFc et OMa).

### 3.1.3. Composition isotopique de l'azote de l'ammonium

La composition isotopique de l'azote de l'ammonium mesurée par IRMS doit être corrigée des différents fractionnements isotopiques qui ont lieu durant toute la séquence expérimentale et analytique. Une première valeur brute ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{raw}}$ ) corrigée des blancs, de l'azide et de l'effet de blanc (chapitre 2 partie 2.5.5) est obtenue à l'issue de la mesure par IRMS. Cette valeur brute doit également être corrigée du fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium. Cependant, ce fractionnement s'est révélé différent suivant le rapport quantité d'ammonium sur masse d'échantillon mis en solution ( $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$ )

et me conduit à corriger de deux façons ce fractionnement : par la correction A ( $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}} \sim 0,1 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ ) ou par la correction B ( $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}} \sim 3 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ ) (chapitre 2 partie 2.5.5.1).

Suivant l'abondance en ammonium des météorites analysées (Tableau 3.3 et Tableau 3.4) les rapports  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  sont variables d'une météorite à l'autre (entre environ  $0,5 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$  et  $3,4 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ , Tableau 3.6) et ne correspondent pas forcément à ceux des corrections A et B (Figure 3.5). Les échantillons d'Orgueil ayant un rapport  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  oscillant autour de  $3 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$  (Tableau 3.6, Figure 3.5), la correction B semble la plus adaptée pour ces échantillons et est appliquée à leur  $\delta^{15}\text{N}_{\text{raw}}$  (chapitre 2 partie 2.5.5.1). En revanche, les rapports  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  d'Ivuna ( $2,1 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ ), Alais ( $1,7 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ ), Tarda ( $0,8 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ ) et Tagish Lake ( $0,5 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ ) se trouvent entre ceux des corrections A et B (Tableau 3.6, Figure 3.5). Les corrections A et B ne sont donc pas appropriées pour ces échantillons et des expériences supplémentaires sont nécessaires pour élaborer les corrections adaptées (voir chapitre 6 partie 6.1). Pour ces météorites il n'est donc pas possible d'obtenir une valeur corrigée précise de la composition isotopique de l'azote de l'ammonium. Il est toutefois possible de donner des intervalles de valeurs extrêmes de  $\delta^{15}\text{N}$  corrigées correspondant aux deux corrections A et B. De ce fait, pour discuter des compositions isotopiques de l'azote de l'ammonium mesurées entre les différentes CIs et C2-ung analysées, il sera possible de comparer relativement ces valeurs entre elles mais difficile de les discuter dans le contexte de la cosmochimie. Seuls les résultats obtenus pour Orgueil pourront être replacés dans le contexte de la cosmochimie car la correction du fractionnement isotopique induit par le protocole de lessivage est mieux contrainte pour cette météorite.

Les résultats montrent que l'ammonium extrait d'Orgueil est bien d'origine extraterrestre, avec une composition isotopique telle que  $\delta^{15}\text{N} = +72 \pm 9 \text{‰}$  en moyenne pour OF et  $+50 \pm 12 \text{‰}$  pour OM (Tableau 3.6, Figure 3.6.a), donc supérieures aux valeurs terrestres ( $\delta^{15}\text{NH}_x$  compris entre  $-50 \text{‰}$  et  $+50 \text{‰}$ , Coplen et al., 2002 ; David Felix et al., 2013 ; Bhattarai et al., 2021). Bien que les valeurs vraies des compositions isotopiques de l'azote de l'ammonium des deux autres CIs analysées, Ivuna et Alais, ne soient pas connues avec précision, les intervalles de valeurs corrigées montrent un enrichissement conséquent en  $^{15}\text{N}$ , permettant de confirmer également l'origine extraterrestre de cet ammonium (Tableau 3.6).

De même que pour Ivuna et Alais, la composition isotopique brute de l'azote de l'ammonium de Tarda est similaire à Orgueil tandis que Tagish Lake semble plus appauvrie en  $^{15}\text{N}$  (Tableau 3.6, Figure 3.6.b). L'intervalle de valeurs extrêmes corrigées de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium de Tarda permet de confirmer son origine extraterrestre (Tableau 3.6) mais il n'en va pas de même pour Tagish Lake dont la valeur du  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  est comprise entre  $-42 \text{‰}$  et  $+38 \text{‰}$  (Tableau 3.6). Soit l'ammonium de Tagish Lake est d'origine extraterrestre et sa composition isotopique a été affectée par l'altération terrestre (voir partie 3.3.2), soit l'ammonium est d'origine extraterrestre mais avec une composition isotopique appauvrie en  $^{15}\text{N}$ , soit il est d'origine terrestre.

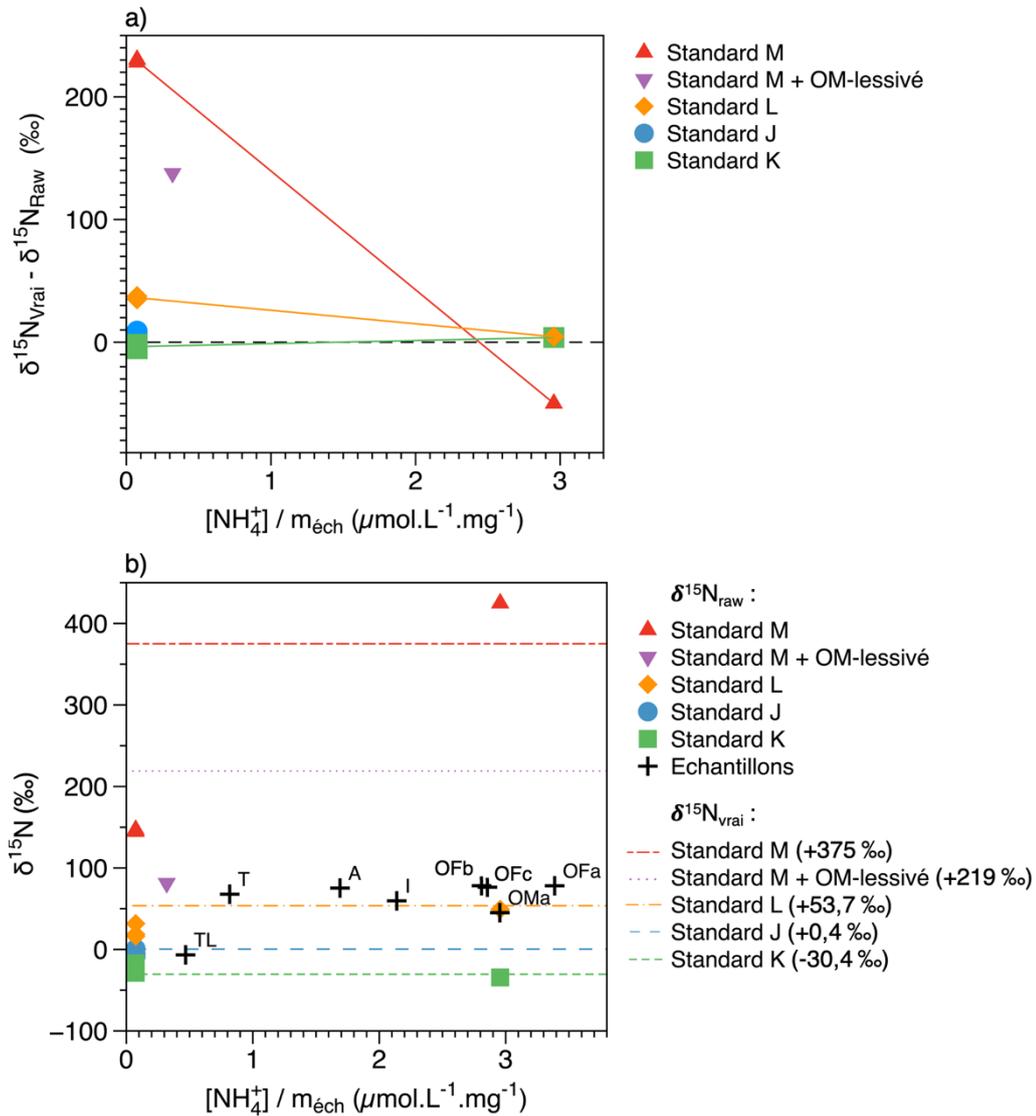


Figure 3.5 :

a) Différences entre la composition isotopique « vraie » et « raw » de l'azote de l'ammonium des standards isotopiques J, K, L et M mesuré par IRMS en fonction du rapport  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  (« vraie » : valeur réelle du standard, « raw » : mesure corrigée des blancs, de l'azide et de l'effet de blanc mais pas du fractionnement issu du protocole d'extraction de l'ammonium). On observe que plus le rapport  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  est faible et plus le fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium est important. Les droites sont représentées pour faciliter la lecture de la figure mais ne représente probablement pas les variations réelles, encore inconnues aujourd'hui.

b) Compositions isotopique de l'azote porté par l'ammonium, en fonction du rapport  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$ , mesuré (« raw ») par IRMS dans les standards et les échantillons. En pointillés sont représentées les valeurs vraies des compositions isotopiques des standards. OFa,b,c : Orgueil-Fa,b,c, OMa : Orgueil-Ma, I : Ivuna, A : Alais, T : Tarda, TL : Tagish Lake.

Échantillon	$[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ )	$\delta^{15}\text{N}_{\text{raw}} \text{‰}^{\text{a}}$	$\text{NH}_4^+$	
			$\delta^{15}\text{N}_{\text{corr}} \text{‰}^{\text{b}}$	Correction
<b>CI</b>				
Orgueil-Fa	3,38	+78 ± 1,8	+73 ± 8	B
Orgueil-Fb	2,81	+78 ± 0,3	+73 ± 8	B
Orgueil-Fc	2,85	+76 ± 0,4	+71 ± 8	B
Orgueil-Ma	2,95	+45 ± 0,4	+44 ± 8	B
Orgueil-Md	n.d.	+56 ± 0,3	+54 ± 8	B
Orgueil-Me	n.d.	+55 ± 0,3	+53 ± 8	B
<b>Orgueil moyenne*</b>	<b>3,00</b>	<b>+77 ± 1,8</b>	<b>+72 ± 9</b>	
Ivuna	2,13	+60 ± 0,6	[+49 ; +199]	[B ; A]
Alais	1,68	+75 ± 0,4	[+62 ; +237]	[B ; A]
<b>C2-ung</b>				
Tarda	0,81	+68 ± 0,6	[+56 ; +218]	[B ; A]
Tagish Lake	0,46	-7 ± 0,4	[-42 ; +38]	[A ; B]

Tableau 3.6 : Compositions isotopiques de l'azote porté par l'ammonium extrait des météorites par solubilisation dans l'eau. Mesures réalisées par IRMS. n.d. : non déterminé.

<sup>a</sup>Valeurs et incertitudes associées à la mesure IRMS corrigées des blancs, de l'azide et de l'effet de blanc mais pas du fractionnement issu du protocole d'extraction de l'ammonium.

<sup>b</sup>Valeurs corrigées du fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium. La correction A correspond au fractionnement induit lorsque le rapport  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  est de  $\sim 0,1 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ , la correction B lorsqu'il est de  $\sim 3 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ . Le rapport  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  des échantillons d'Orgueil étant autour de  $3 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ , c'est la correction B qui est appliquée pour ces mesures. Les valeurs sont alors données avec une incertitude correspondant à l'intervalle de confiance à 95 % calculé sur la régression linéaire de la correction B. Pour Ivuna, Alais, Tarda et Tagish Lake, les rapports  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  sont entre  $0,5 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$  et  $2 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ . On donne alors un intervalle de valeurs corrigées pour ces échantillons, entre la valeur issue de la correction A et celle de la correction B.

\*Valeur moyenne pour la météorite d'Orgueil calculée à partir des échantillons les mieux préservés d'Orgueil : OFa, OFb et OFc. La composition isotopique plus basse d'OMA montre probablement l'effet de l'altération terrestre sur la composition isotopique de l'azote de l'ammonium.

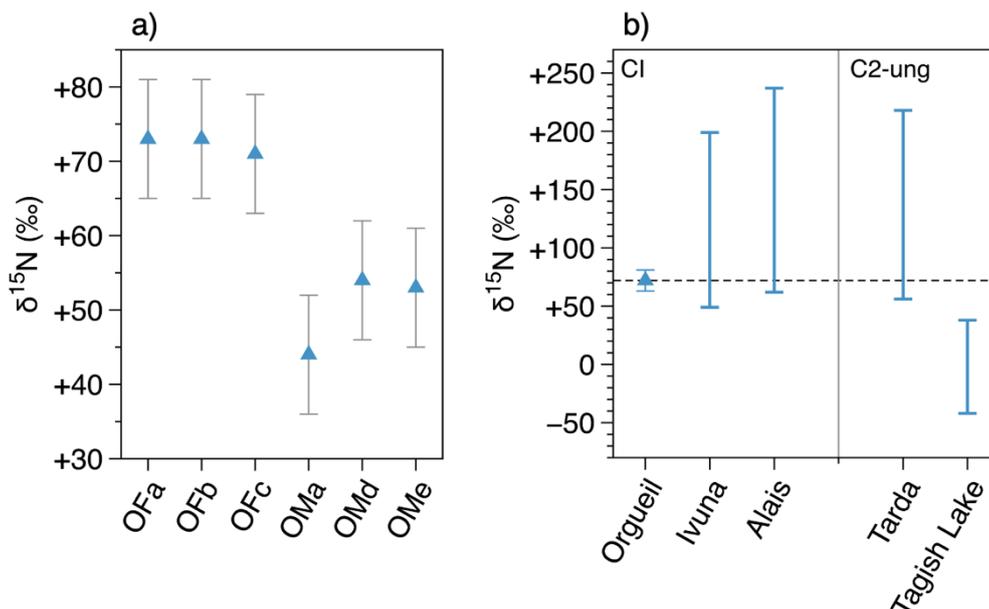


Figure 3.6 : a) Compositions isotopiques de l'azote de l'ammonium mesurées dans les différents réplicas d'Orgueil (valeurs corrigées du fractionnement isotopique du protocole de lessivage). b) Compositions isotopiques de l'azote porté par l'ammonium extrait des CIs et C2-ung analysées, corrigées du fractionnement induit par le protocole de lessivage. La valeur pour Orgueil est la moyenne des échantillons les mieux préservés d'Orgueil : OFa, OFb et OFc (la composition isotopique d'OM étant probablement affectée par l'altération terrestre) et est de plus représentée par la ligne en pointillés. La correction du fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium n'étant pas bien contrainte pour Ivuna, Alais, Tarda et Tagish Lake, les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium sont représentées sous forme d'intervalles entre les valeurs maximales et minimales possibles suivant la correction appliquée pour ces météorites (Tableau 3.6).

## 3.2. Suspensions de contaminations

La présence de nitrates a été rapportée dans la littérature aussi bien dans des météorites de type CM, CV, CO et CK (Mautner 2002, 2014) que dans les échantillons de l'astéroïde Ryugu (Yoshimura et al., 2023). Ces nitrates sont même très abondants dans Ryugu, à une concentration entre 3 et 5 fois plus élevée que celle mesurée dans Orgueil dans l'étude de Yoshimura et al. (2023). Dans mon étude, j'ai également mesuré la présence de nitrates dans les différents réplicas d'Orgueil et dans les autres CIs et C2-ung analysées, à des concentrations entre 3 et plus de 7 fois plus faibles que l'ammonium (Tableau 3.3 et Tableau 3.4). En plus des nitrates, des nitrites ont également été détectés et quantifiés. Cependant, aucune mesure de la composition isotopique de l'azote porté par les nitrites et les nitrates n'a été réalisée pour connaître la provenance terrestre ou extraterrestre de cet azote, ni dans les études de la littérature, ni dans mon travail de thèse (lors de mes expériences, les CIs et C2-ung que j'ai analysées n'étaient pas assez concentrées en nitrites et nitrates pour pouvoir les analyser par IRMS). Si les nitrites et les nitrates sont extraterrestres, il est possible qu'ils soient initialement présents sous cette forme (produits par altération aqueuse sur les corps parents et/ou par des processus en milieu oxydant qui auraient mené à leur formation par exemple) et/ou qu'ils aient

été formés lors du protocole de lessivage, potentiellement par décomposition de matière organique. En revanche, si ces formes oxydées d'azote sont d'origine terrestre, il est possible qu'elles aient été incorporées par altération terrestre et/ou par contamination lors du protocole expérimental et analytique de lessivage et mesure de la concentration des ions solubles dans l'eau.

### 3.2.1. Une origine endogène des nitrates ?

En comparant la concentration limite des blancs (LoB<sup>1</sup>, annexe 9.8) avec les concentrations en nitrates extraits lors de la première extraction des météorites analysées, il apparaît que les concentrations en nitrates des répliques d'Orgueil et d'Alais sont toujours supérieures à la LoB (nitrates non détectés pour Ivuna), tandis que pour Tarda et Tagish Lake, elles sont inférieures à la LoB. Pour les CIs, il est donc possible que les nitrates soient endogènes, tandis que pour les C2-ung, il y a un risque que les nitrates extraits de ces météorites proviennent de contaminations lors des manipulations expérimentales.

De plus, lors du protocole destiné à extraire l'IOM, la première étape est de lessiver la météorite à l'eau pour évacuer tous les composés solubles dans l'eau. J'ai pu récupérer et analyser ces eaux de rinçage pour Ivuna, Alais, Tarda et Tagish Lake et comparer les quantités d'ions extraits lors de cette étape avec les quantités totales extraites lors du protocole de lessivage destiné à extraire l'ammonium et autres solubles dans l'eau. Cette comparaison est réalisée en additionnant les quantités d'ions extraites par les deux protocoles, puis en calculant les parts (en pourcentages) extraites par l'un ou l'autre des protocoles (Figure 3.7). Sur la Figure 3.7, on s'aperçoit que les deux protocoles extraient en moyenne les mêmes quantités d'ions solubles dans l'eau, sauf pour les nitrates et nitrites. La différence majeure entre ces deux protocoles étant l'étape de broyage (rediscuté au chapitre 6, partie 6.2.1), il semblerait que lors du broyage cryogénique des météorites pendant le protocole de lessivage destiné à extraire l'ammonium, le matériau des billes et bol de broyage soit endommagé, induisant un relargage de nitrites et nitrates terrestres en solution. Cette observation renforce l'hypothèse selon laquelle les nitrates (et nitrites, discutés dans le paragraphe suivant) proviendraient de contaminations terrestres lors des expériences réalisées au laboratoire.

On remarque que les concentrations des nitrates sont similaires (de l'ordre de 0,01 wt.%) entre les répliques d'Orgueil-Fa, Orgueil-Fc et Orgueil-Ma, mais qu'elle est deux fois plus importante pour Orgueil-Fb (Tableau 3.3). Pour les CIs, la concentration en nitrates est également similaire entre Orgueil (0,012 wt.%), Ivuna (0,014 wt.%) et Alais (0,014 wt.%) (Tableau 3.4). Sachant qu'Orgueil-Ma a subi plus d'altération terrestre qu'Orgueil-Fa et -Fc et que les temps de résidence sur Terres sont différents entre Orgueil, Ivuna et Alais, la similitude des concentrations en nitrates entre tous ces échantillons laissent supposer que les nitrates ne

---

<sup>1</sup> Pour rappel,  $LoB = [ion] + 1,645 * \sigma$ , avec  $[ion]$  la concentration moyenne de l'ion mesurée dans les blancs et  $\sigma$  l'écart type entre les différentes concentrations mesurées dans les blancs effectués. La LoB représente la concentration la plus élevée attendue dans les blancs (Armbruster & Pry, 2008).

seraient pas produits par altération terrestre mais seraient soit endogènes aux échantillons, soit apportés par contaminations lors des manipulations de ces échantillons. Dans le premier cas, la différence observée entre OFb et les autres répliques d'Orgueil pourrait s'expliquer par une hétérogénéité de composition dans Orgueil. Dans le second cas, cette différence pourrait s'expliquer par une exposition plus importante aux sources de contaminations lors de la manipulation d'OFb.

Les concentrations de chaque ion sont calculées à partir des quantités extraites lors des extractions principales et secondaires, qui contiennent les restes de poudres non transférées après le premier lavage du bol et des billes de broyage (chapitre 2 partie 2.2.1). Pour tous les échantillons de CIs et C2-ung, les parts de nitrates extraits lors des extractions secondaires représentent le plus souvent plus de 20 % de leur quantité totale, contrairement aux ions majeurs (sulfate, magnésium, sodium, calcium, chlorure, ammonium et potassium) dont ces parts sont de quelques pourcents et ne dépassent pas 10 % (annexe 9.9). Ces résultats suggèrent que les nitrates proviennent de sources différentes des ions majeurs. Ils pourraient être issus des fragments de météorite restants, mais qui auraient alors une composition en solubles dans l'eau différente du bulk, ou bien d'une phase spécifique de la météorite broyée, particulièrement fine et/ou collante qui resterait sur les parois du bol et des billes de broyage et qui pourrait potentiellement être de la matière organique, ou encore provenir d'une contamination par les parois des billes et du bol de broyage, endommagées par les chocs.

L'évolution des quantités cumulées d'ions nitrates en fonction des extractions (Figure 3.2) est similaire entre les répliques d'Orgueil-Fa, -Fc et -Ma, et d'allure semblable pour Orgueil-Fb mais décalé vers des quantités d'ions cumulées environ deux fois plus importantes. En revanche, l'allure de ces courbes diffère entre Orgueil, Ivuna et Alais (Figure 3.2). Ces observations ne permettent pas d'écarter l'une ou l'autre des sources potentielles des nitrates. En effet, l'allure régulière des courbes pour les répliques d'Orgueil est compatible avec une origine primaire des nitrates mais également une production par dégradation constante de matière organique et/ou par contamination extérieure constante lors des expériences. De même, les augmentations importantes de quantités de nitrates extraits entre les extractions 4-5, et 6-7 pour Ivuna et 7-8, et 8-9 pour Alais pourraient être expliquées autant par un relargage de nitrates que par une contamination plus importante lors de ces extractions.

En observant les variations entre les fractions molaires de nitrates mesurées dans les différents répliques d'Orgueil OFa, OFb, OFc et OMa, on peut suspecter une origine extraterrestre des nitrates dans Orgueil. En effet, ces variations sont similaires à celles des ions calcium (Figure 3.4). Les ions nitrates seraient donc potentiellement reliés aux ions calcium dans Orgueil, en étant dans une phase de même solubilité et/ou dans une même phase. Les ions calcium étant eux-mêmes probablement des contre-ions des carbonates (formant du carbonate de calcium, par exemple Benedix et al., 2003) produits par altération aqueuse sur le corps parent des météorites (par exemple Alexander et al., 2013b) les nitrates seraient donc également d'origine endogène dans Orgueil et potentiellement dans les autres CIs et C2-ung.

De plus, si les nitrates proviennent de contaminations terrestres, on s'attendrait à ce que leur composition isotopique de l'azote soit de valeur terrestre, comprise entre -50 ‰ et +50 ‰ (Coplen et al., 2002 ; David Felix et al., 2013 ; Bhattarai et al., 2021). Dans ce cas, les nitrates seraient appauvris en <sup>15</sup>N par rapport à l'azote bulk d'Orgueil, Ivuna, Alais, Tarda et Tagish

Lake, et on s'attendrait à ce que plus une météorite comporte de nitrates, plus son  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  diminue. J'ai donc tracé le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  des CIs et C2-ung étudiées en fonction des concentrations en nitrates détectés (Figure 3.8.a). Il apparaît que la concentration en nitrates n'a pas d'effet sur le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  des CIs et C2-ung étudiées. Il est possible que cette observation soit due à un jeu de données trop restreint avec des échantillons dont les concentrations en nitrates et  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  sont trop proches et ne permettent pas de voir de tendance, ou bien que les nitrates ont des compositions isotopiques en azote proches de celles de l'azote bulk, ce qui nous empêcherait de conclure sur une origine terrestre ou extraterrestre de ces ions.

Le graphique des concentrations de nitrates en fonction des abondances en azote de l'IOM contenu dans la météorite bulk montre que plus il y a de nitrates dans les CIs et C2-ung analysées, et moins il y a d'azote dans l'IOM (Figure 3.9). Il semble donc possible que les nitrates proviennent d'une potentielle dégradation de l'IOM pour ces météorites.

Bien que les résultats expérimentaux actuels ne permettent pas totalement de conclure quant à une origine terrestre ou extraterrestre des nitrates, ils laissent supposer que tout ou partie de ces ions proviendraient de contaminations terrestres et/ou de dégradation de matière organique lors des lessivages des échantillons. En revanche, bien que les échantillons de Ryugu aient été exposés à l'atmosphère terrestre (Nakamura E. et al., 2022), la présence de nitrates à des concentrations 3 à 5 fois supérieure à Orgueil dans ces échantillons (Yoshimura et al., 2023) laisse présager qu'au moins une fraction des nitrates dans les CIs, et par extension sûrement les C2-ung, soit d'origine extraterrestre. Des expériences supplémentaires, notamment des mesures de la composition isotopique de l'azote porté par cette molécule, seront donc nécessaires pour conclure entre une origine terrestre ou extraterrestre des nitrates.

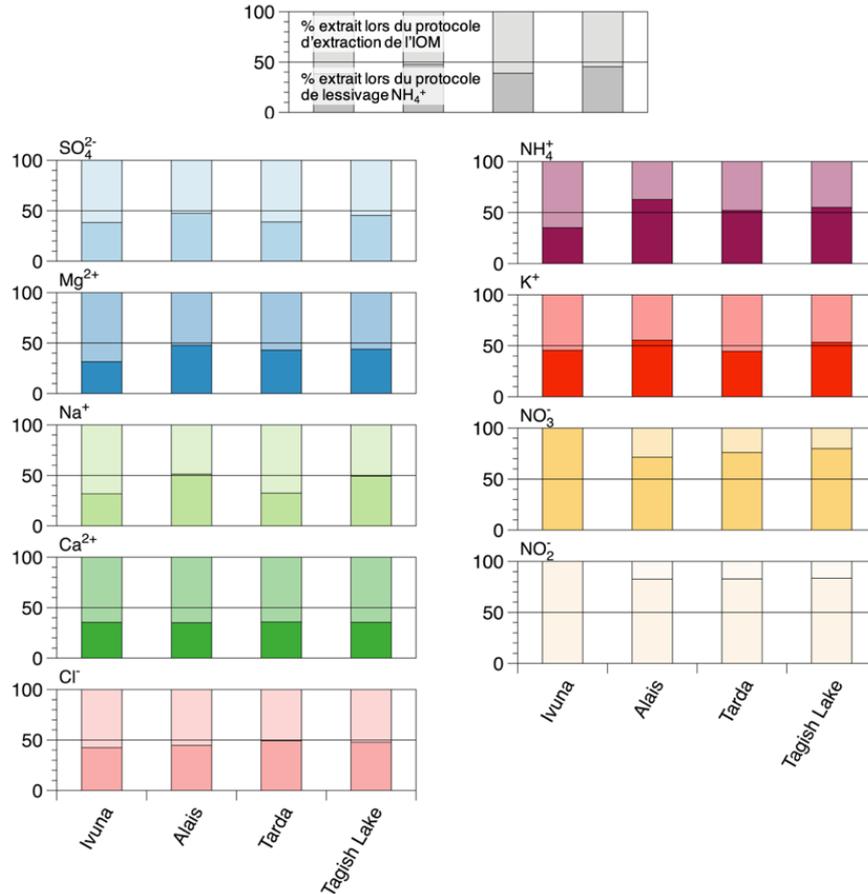


Figure 3.7 : Comparaison des quantités d'ions solubles dans l'eau extrait lors du protocole destiné à extraire l'IOM et lors du protocole de lessivage de l'ammonium. La comparaison est réalisée en calculant les parts de la quantité totale d'un ion extraite dans une météorite par les deux protocoles : lors du protocole destiné à extraire l'IOM (barres supérieures claires) et lors du protocole destiné à extraire l'ammonium (barres inférieures foncées).

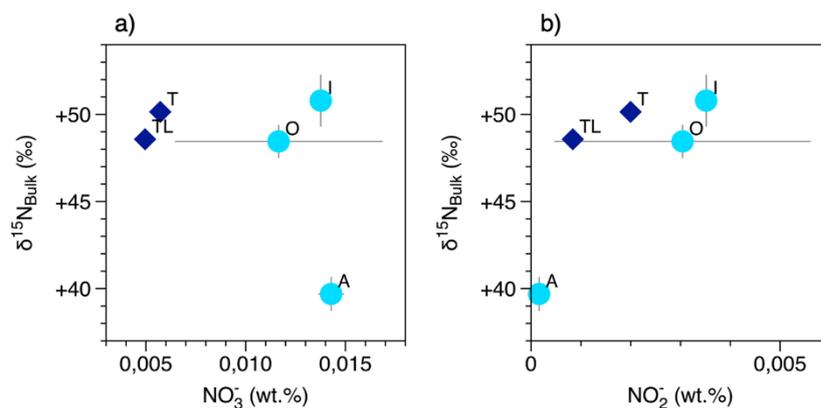


Figure 3.8 : Composition isotopique de l'azote bulk des CIs (cercles bleu clair) et C2-ung (losanges bleu foncé) en fonction a) de la concentration en nitrates et b) de la concentration en nitrites extraits de ces météorites.

O : Orgueil (moyenne des répliques OFa, OFb, OFc et OMa), I : Ivuna, A : Alais, T : Tarda, TL : Tagish Lake.

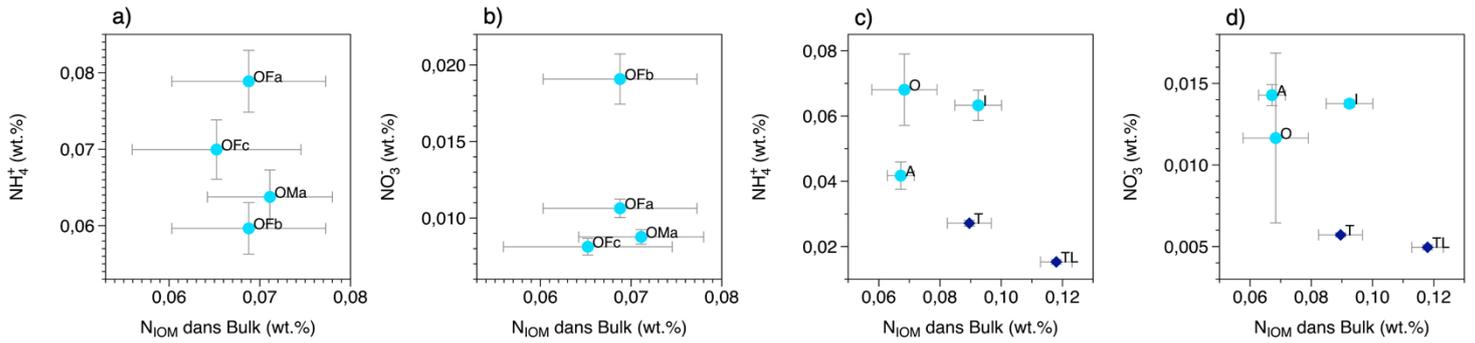


Figure 3.9 : Abondances d'azote contenu dans l'IOM par rapport à la météorite bulk en fonction a) et c) de la concentration en ammonium, b) et d) de la concentration en nitrates des différents répliques d'Orgueil et pour a) et b) et des CIs (cercle bleu clair) et C2-ung (diamant bleu foncé) analysées pour c) et d). O : Orgueil (moyenne des répliques OFa, OFb, OFc et OMa), I : Ivuna, A : Alais, T : Tarda, TL : Tagish Lake.

### 3.2.2. Les nitrites proviendraient-ils de contaminations ?

Pour les CIs et C2-ung étudiées, si détectés, les concentrations des nitrites extraits lors des premières extractions sont systématiquement inférieures à la LoB calculée, à l'exception d'Orgueil-Fa (annexe 9.8). On ne peut donc pas dire avec certitude que les nitrites détectés soient réellement endogènes aux échantillons étudiés. De plus, de façon similaire aux nitrates, on s'aperçoit que lors du protocole de lessivage destiné à extraire l'ammonium, plus de nitrites sont systématiquement extraits comparé au protocole destiné à extraire l'IOM. Il semble donc qu'il existe une source de contamination au laboratoire incorporant des nitrites lors du protocole d'extraction de l'ammonium.

De plus, entre 14 % (Tarda) et 80 % (Alais) des nitrites mesurés dans les CIs et C2-ung analysées proviennent des secondes extractions (annexe 9.9), ce qui, de même que pour les nitrates, supposent que ces ions proviennent d'une source différente des autres ions.

Cependant, il semblerait que plus une météorite CI contienne de nitrites et plus son  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  augmente (Figure 3.8.b). De premier abord, cette observation va à l'encontre d'une origine terrestre des nitrates. Cependant, les données sont très restreintes pour ces météorites, avec une incertitude sur la concentration en nitrites d'Orgueil importante, de 0,8 fois la valeur de la concentration elle-même.

L'ensemble de ces résultats montre que les nitrites seraient majoritairement d'origine terrestre, probablement incorporés par contamination lors du protocole de lessivage. Les résultats obtenus pour ces ions sont donc écartés dans cette étude.

### **3.2.3. Origine extraterrestre de l'ammonium**

Bien que les compositions isotopiques de l'azote porté par l'ammonium confirmaient déjà son origine extraterrestre dans les CIs et C2-ung analysées, l'étude des concentrations des premières extractions comparées aux blancs réalisés sur le protocole de lessivage indique de nouveau que l'ammonium est bien extraterrestre. En effet, contrairement aux nitrites et nitrates, la concentration d'ammonium extrait lors des premières extractions des 4 répliques d'Orgueil (Orgueil-Fa,b,c et Orgueil-Ma), d'Ivuna, d'Alais, de Tarda et de Tagish Lake sont systématiquement bien supérieures (i) à la LoB de l'ammonium calculée sur les blancs réalisés et même (ii) au maximum des concentrations en ammonium mesurées dans ces blancs (annexe 9.8). L'ammonium quantifiés dans ces météorites ne provient donc pas de contaminations dues aux manipulations au laboratoire.

## **3.3. Effets de l'altération terrestre sur l'abondance et la composition isotopique des phases azotées**

Il est possible d'étudier l'effet de l'altération terrestre sur l'abondance et la composition isotopique des phases azotées présentes dans les chondrites CIs et C2-ung par l'étude comparative des résultats obtenus sur les différents échantillons d'Orgueil : Orgueil-Fiole, Orgueil-Musée et Orgueil-White ainsi que la comparaison des compositions isotopiques des phases azotées entre Tarda et Tagish Lake.

### **3.3.1. Remobilisation des ions solubles dans l'eau**

L'effet de l'altération terrestre sur les météorites CIs a été observé à l'œil nu par l'apparition d'efflorescences et de veines blanches à la surface d'Alais et d'Orgueil (Cuvier, 1824 ; DuFresne & Anders, 1961). Il est proposé dans la littérature que ces altérations se soient formées au fur et à mesure de la dissolution et remobilisation des sulfates par l'eau atmosphérique et/ou par oxydation des sulfures présents dans la météorite (Gounelle & Zolensky, 2001). En comparant les concentrations d'ions solubles dans l'eau d'Orgueil-W à celles des échantillons d'Orgueil (OF et OM), on s'aperçoit qu'effectivement, ce matériau blanc est entre 3 et 4 fois plus concentré en ions sulfates et magnésium que la matrice d'Orgueil (Tableau 3.4, Figure 3.10.a), rejoignant les premières analyses de la littérature de ces veines présentes sur Alais et Orgueil (Cuvier, 1824 ; Roscoe, 1864 ; DuFresne & Anders, 1961). Cependant, OW est également plus largement enrichi en ions totaux solubles dans l'eau (environ 3 fois plus que la moyenne d'Orgueil) dont les ions sodium, calcium, ammonium et nitrates (Tableau 3.4, Figure 3.10.a). De plus, on observe que les fractions molaires des ions sulfates, magnésium, calcium et nitrates sont similaires entre OW et les répliques d'Orgueil, tandis que les fractions molaires de sodium, d'ammonium, de chlorure et de potassium sont légèrement plus faibles dans OW qu'Orgueil (Figure 3.10.b). Le matériau blanc formé suite à

l'altération terrestre d'Orgueil ne semble donc pas être constitué seulement de sulfates et de magnésium cristallisés mais semblerait être un mélange plus complexe de sels des ions solubles dans l'eau présents dans Orgueil. L'altération terrestre aurait donc comme effet de remobiliser non pas que les sulfates et le magnésium mais également d'autres ions solubles dans l'eau et de les concentrer dans des efflorescences et des veines à la surface des chondrites CI. Une seconde possibilité serait que ces concentrations plus importantes en ions solubles dans l'eau proviennent de contaminations terrestres. Cependant, comme les fractions molaires des ions analysés sont similaires voire inférieures à celles de la matrice d'Orgueil, ce scénario semble moins probable qu'une remobilisation des ions solubles dans l'eau. Toutefois, une analyse isotopique de l'azote de l'ammonium extrait d'Orgueil-White serait nécessaire pour apporter une confirmation de la provenance terrestre ou extraterrestre de l'ammonium dans ces efflorescences et veines. Cependant, il serait en parallèle nécessaire d'étudier le potentiel fractionnement isotopique qui serait induit par ce processus de remobilisation et qui pourrait alors modifier la composition isotopique de l'azote de l'ammonium présent dans ce matériau blanc.

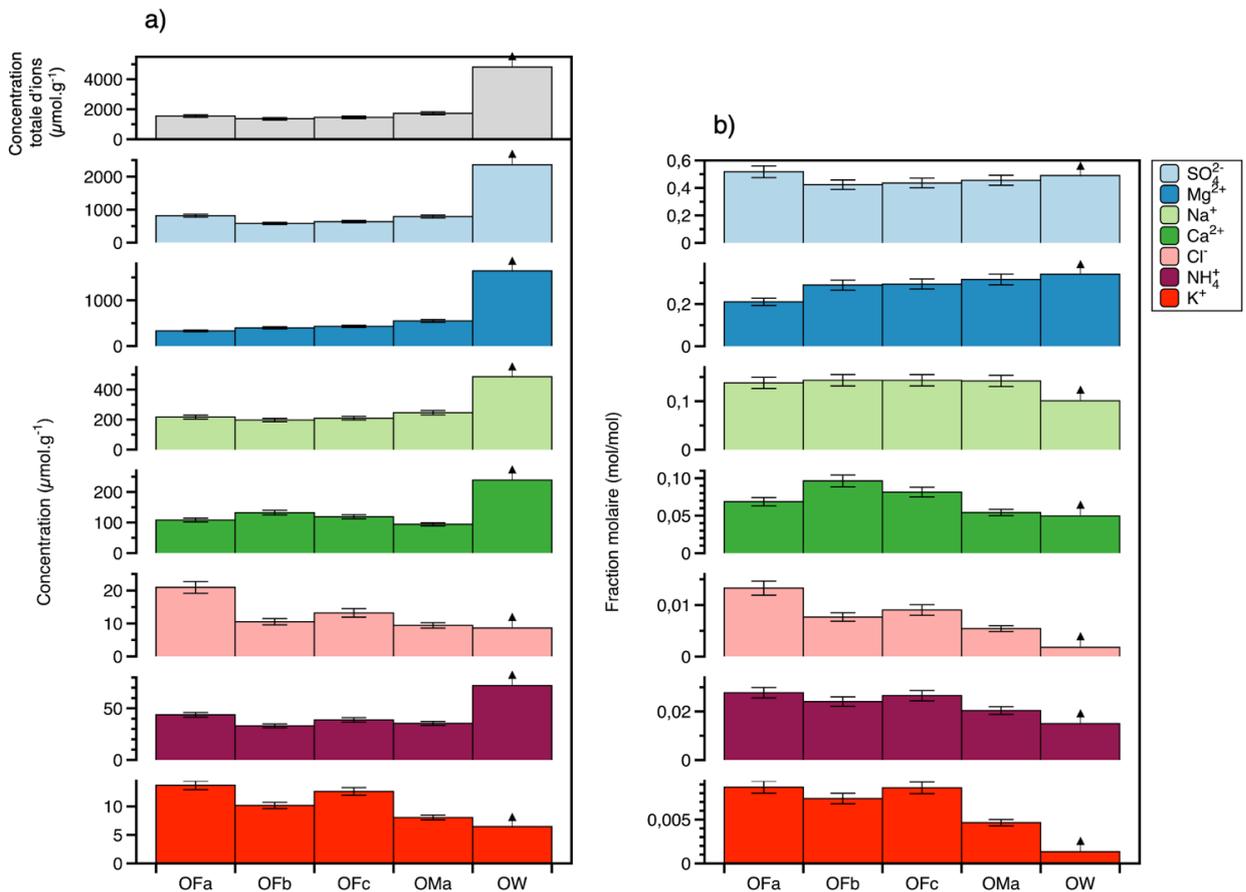


Figure 3.10 : a) Concentrations (en  $\mu\text{mol}$  par gramme de météorite) des ions majeurs solubles dans l'eau (de haut en bas : sulfate, magnésium, sodium, chlorure, ammonium, potassium et concentration totale des ions représentés) extraits dans les quatre répliques d'Orgueil (Orgueil-Fa, -Fb, -Fc et Orgueil-Ma) et Orgueil-W. b) Fractions molaires (quantité de matière de l'ion divisé par la quantité de matière de l'ensemble des ions extraits, en mol/mol) de ces ions. La concentration des nitrates d'OW étant inférieure à la LoB, ils ne sont pas représentés sur cette figure.

Les données pour OW étant des valeurs minimales, il n'y a pas de barres d'erreurs calculées pour cet échantillon mais des flèches symbolisent ces seuils minimaux.

### 3.3.2. Appauvrissement en $^{15}\text{N}$ de l'ammonium

Les deux échantillons d'Orgueil, Orgueil-Fiole et Orgueil-Musée, ont été stockés sous différentes conditions (chapitre 2 partie 2.1.2). OF a été récupéré au moment de la chute de la météorite et stockée dans une petite fiole scellée tandis qu'OM est un morceau du spécimen exposé sous cloche au muséum d'histoire naturelle Victor Brun de Montauban, cloche étant potentiellement non hermétique à l'atmosphère terrestre. Visuellement, l'échantillon d'OM semble présenter plus d'efflorescences et de veines blanches qu'OF (chapitre 2 partie 2.1.2) et montre donc plus de signes d'altération terrestre. La comparaison entre des spectres en réflectances acquis sur la surface de fragments des deux échantillons montre qu'OM possède effectivement plus de signatures de la présence de sulfates qu'OF, et aurait alors subi plus d'altération terrestre (annexe 9.3).

Le fait que les abondances et compositions isotopiques de l'azote bulk et de l'IOM soient homogènes entre les échantillons d'OF et OM montre que l'altération terrestre subie principalement par OM semble n'avoir eu que très peu, voire aucun impact sur l'abondance et la composition isotopique de l'azote total et l'azote de son IOM (Tableau 3.1 et Tableau 3.2).

Les abondances de l'azote soluble dans l'eau (ammonium et nitrate) sont également très similaires entre OF et OM (Tableau 3.3 et Figure 3.3.a), ce qui laisse supposer que les abondances de ces phases azotées n'ont pas été affectées par les conditions de stockage des deux échantillons. De plus, l'abondance moyenne de  $0,068 \pm 0,011$  wt.% en ammonium mesurée aujourd'hui dans Orgueil est du même ordre de grandeur que la première analyse réalisée par Cloëz en 1864, qui avait rapporté une abondance en « ammoniacque » de 0,098 wt.% (l'emploi du terme « ammoniacque » à l'époque pouvant à la fois désigner du  $\text{NH}_3$  dissous dans l'eau ou l'ion ammonium) (Cloëz, 1864b). L'altération terrestre ne semble donc pas avoir affecté l'abondance d'ammonium présent dans Orgueil, dont la quantité totale n'a pas été perdue pendant les plus de 150 ans de stockage à la fois dans la fiole scellée et sous la cloche du musée Victor Brun de Montauban. Ces résultats sont en adéquation avec les expériences de Cloëz en 1864 qui montrait qu'après chauffage à  $110^\circ\text{C}$  d'Orgueil aucune perte d'« ammoniacque » n'était observée (0,1042 wt.% après chauffage, Cloëz, 1864b). L'ammonium analysé l'année de la chute d'Orgueil (Cloëz, 1864b) et que l'on analyse encore aujourd'hui (cette étude, Yoshimura et al., 2023) se trouve donc sûrement dans une phase peu volatile (voir partie 3.5). Si une part de l'ammonium sur le corps parent d'Orgueil était présente sous forme volatile (sels par exemple), il est très probable qu'elle ait été perdue au moment de l'entrée atmosphérique du météoroïde ou bien durant les premiers instants de résidence de la météorite sur Terre.

Il semblerait que l'altération terrestre ait eu seulement un effet sur la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium. En effet, pour les deux échantillons Orgueil-Fiole et Orgueil-Musée, les 3 répliques de chaque montrent que l'ammonium d'Orgueil-Musée semble plus appauvri en  $^{15}\text{N}$  ( $+50 \pm 12$  ‰ en moyenne) que l'ammonium extrait d'Orgueil-Fiole ( $+72 \pm 9$  ‰ en moyenne) (Tableau 3.6, Figure 3.6.a). Comme Ivuna et Alais ne présentent pas d'appauvrissement en  $^{15}\text{N}$  aussi important par rapport à Orgueil-Fiole (Tableau 3.6, Figure 3.6.b) mais n'ont pas non plus été conservées dans des conditions similaires à OF, il est probable que la différence de composition isotopique de l'azote de l'ammonium entre OM et OF soit due

aux conditions de stockage particulières d'OM. Ayant été exposée dans un musée sous cloche potentiellement non hermétique, OM a pu subir une contamination par fixation de  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  terrestre et/ou par échanges isotopiques avec l'ammoniac terrestre contenu dans l'atmosphère ou bien dans les produits ménagers utilisés durant les plus de 150 ans d'exposition de la météorite. Si l'appauvrissement en  $^{15}\text{N}$  du  $\text{NH}_4^+$  d'OM est dû à des échanges isotopiques avec l'azote terrestre, je calcule qu'il faudrait que 31 % de l'ammonium extraterrestre contenu dans OM ait été échangé avec de l'ammonium terrestre, ce qui est peu probable compte tenu de la stabilité de la phase porteuse de  $\text{NH}_4^+$  (Cloëz, 1864b). En revanche, si la différence de  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium entre Orgueil-Fiole et Orgueil-Musée est due à une contamination de  $\text{NH}_4^+$  terrestre sans perte de  $\text{NH}_4^+$  extraterrestre, je calcule cette fois que cela supposerait une augmentation de la teneur en  $\text{NH}_4^+$  dans Orgueil-Musée de 0,029 wt.%. OM apparaissant plus hétérogène qu'OF (plus de variabilité dans les mesures du  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ ) cette hypothèse ne semble pas totalement incompatible. De plus, les variations de compositions isotopiques de l'azote porté par  $\text{NH}_4^+$  entre les échantillons d'Orgueil-Fiole, d'Ivuna et d'Alais d'une part et Orgueil-Musée d'autre part, pourraient également résulter de différences de composition minéralogique de la matrice, ce qui pourrait potentiellement conduire à des fractionnements isotopiques distincts au cours des procédures d'extraction et d'analyse de  $\text{NH}_4^+$  (chapitre 2 partie 2.5.5.1).

Tagish Lake se distingue de Tarda et des CIs par une abondance plus faible en ammonium et un appauvrissement important en  $^{15}\text{N}$  de l'azote de son ammonium (Tableau 3.4, Tableau 3.6, Figure 3.3, Figure 3.6.b). Ces différences pourraient être une caractéristique propre de Tagish Lake comme son enrichissement en  $^{15}\text{N}$  de l'azote de l'IOM et en  $^{13}\text{C}$  de son carbone bulk (Tableau 3.1, Tableau 3.2, Figure 3.1). Cependant, l'histoire de la récolte de la météorite de Tagish Lake est assez particulière. La plupart des échantillons ont été récupérés 3 mois après sa chute, au moment de la fonte de la glace recouvrant le lac Tagish au Canada, permettant de libérer les échantillons qui y étaient emprisonnés. Tous ces échantillons présentent donc des degrés de dégradation variables dus à leur mise en contact avec de la glace fondue du lac (Brown et al., 2000). L'origine de l'échantillon de Tagish Lake que j'ai étudié pendant ma thèse n'est pas connue avec précision mais il est fort probable qu'il ait été récupéré en même temps que la majorité des morceaux, après la fonte de la glace, et qu'il ait donc été en contact avec de l'eau liquide terrestre. Dans ce cas, les déplétions en ammonium et en  $^{15}\text{N}$  de l'ammonium par rapport aux CIs et à Tarda pourraient s'expliquer par une altération et/ou une forte contamination terrestre sûrement par lessivage par l'eau terrestre et/ou contact avec l'eau du lac. Tarda et Tagish Lake ont toutes deux été classifiées C2-ung et présentent des similitudes laissant penser qu'elles auraient été formées à partir d'astéroïdes de type D (Marrocchi et al., 2021). Elles auraient donc potentiellement incorporé les mêmes phases azotées, dont l'ammonium, et on pourrait alors s'attendre à ce que la composition isotopique initiale de l'azote porté par l'ammonium extrait de Tagish Lake soit comparable à celle de Tarda. Les échantillons à disposition ne permettent pas de répondre à cette question et d'autres échantillons de Tagish Lake serait nécessaire pour apporter de nouveaux éléments de réponses.

### 3.4. Distribution de l'azote et du carbone

Les résultats des analyses élémentaires de l'azote bulk, IOM,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  et du carbone bulk, de certains solubles dans l'eau (formiate et acétate) et IOM permettent de calculer les parts d'azote total et de carbone total contenus dans ces différentes phases porteuses. Les résultats de ces calculs sont présentés Tableau 3.7, Tableau 3.8, Figure 3.12 et Figure 3.13 avant d'être discutés dans les sections qui suivent.

Le protocole utilisé dans ces travaux de recherche permet l'analyse de l'azote de l'IOM, des ions ammonium et nitrates, et du carbone de l'IOM, des ions formiates et acétates. L'azote / le carbone qui ne se trouve pas sous ces formes est alors regroupé dans une phase dite « non-analysée », calculée par différence entre les quantités totales d'azote / de carbone bulk et les quantités de cet azote / carbone contenues dans les différentes phases analysées. Pour l'azote, cette fraction non-analysée correspond (i) aux restes d'ammonium et nitrates (si réellement extraterrestres, voir partie 3.2) non extraits des météorites, (ii) aux composés azotés solubles dans l'eau non analysés en IC (amines, amides, etc.), (iii) aux composés azotés solubles dans les solvants organiques (méthanol, toluène, dioxane), (iv) aux composés azotés solubles dans les acides (HCl, HF et  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) évacués pendant le protocole d'extraction de l'IOM et donc non analysés, et (v) à l'IOM qui a pu être perdu lors du protocole d'extraction de cette phase (Figure 3.11). La fraction carbonée non-analysée contient quant à elle (i) du carbone inorganique (du carbone inorganique soluble dans l'eau, des carbonates), (ii) du carbone de la matière organique insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques (méthanol, toluène, dioxane), (iii) du carbone soluble dans les acides (HCl, HF et  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) et (iv) du carbone de l'IOM éventuellement perdu pendant son extraction (Figure 3.11).

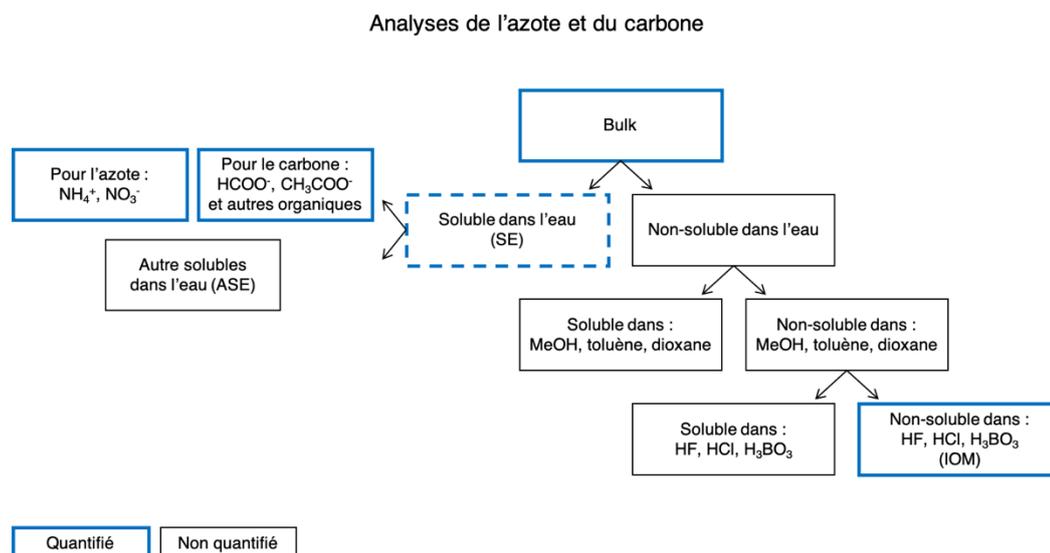


Figure 3.11 : Illustration des phases azotées et carbonées quantifiées (encadrés gras bleus) et non quantifiées (encadrés noirs) durant la séquence analytique de l'azote et du carbone. La fraction non-analysée correspond aux phases azotées non quantifiées, i.e. soluble dans l'eau (autre que  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  pour l'azote et  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et autres organiques pour le carbone), dans les solvants organiques (MeOH, toluène, dioxane) et soluble dans les acides (HF, HCl,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), plus l'ammonium et les nitrates (pour l'azote) et les formiates, les acétates et autres organiques (pour le carbone) non extraits et les pertes d'IOM.

Échantillon	Part de l'azote total (%) présent dans les fractions :			
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	IOM	Non-analysée
<b>CI</b>				
Orgueil-Fa	31 ± 3	1,2 ± 0,1	34 ± 5	34 ± 8
Orgueil-Fb	23 ± 2	2,2 ± 0,3	34 ± 5	41 ± 8
Orgueil-Fc	29 ± 2	1,0 ± 0,1	34 ± 6	37 ± 9
Orgueil-Ma	24 ± 2	1,0 ± 0,1	35 ± 4	40 ± 6
<b>Orgueil moyenne*</b>	<b>27 ± 5</b>	<b>1,3 ± 0,6</b>	<b>35 ± 5</b>	<b>38 ± 10</b>
Ivuna	20 ± 3	1,3 ± 0,1	38 ± 5	41 ± 8
Alais	21 ± 3	2,1 ± 0,2	43 ± 5	34 ± 9
<b>C2-ung</b>				
Tarda	13 ± 1	0,8 ± 0,03	53 ± 5	33 ± 5
Tagish Lake	6 ± 0,3	0,6 ± 0,02	60 ± 3	34 ± 3

Tableau 3.7 : Pourcentage de la quantité totale d'azote bulk contenue dans les fractions ammonium, nitrate (si réellement extraterrestres, voir partie 3.2), IOM et non-analysée de chaque échantillon CI et C2-ung.

\*Une moyenne entre les échantillons d'OFa, OFb, OFc et OMa est calculée pour donner la distribution moyenne de l'azote total dans les différentes phases azotées de la météorite d'Orgueil.

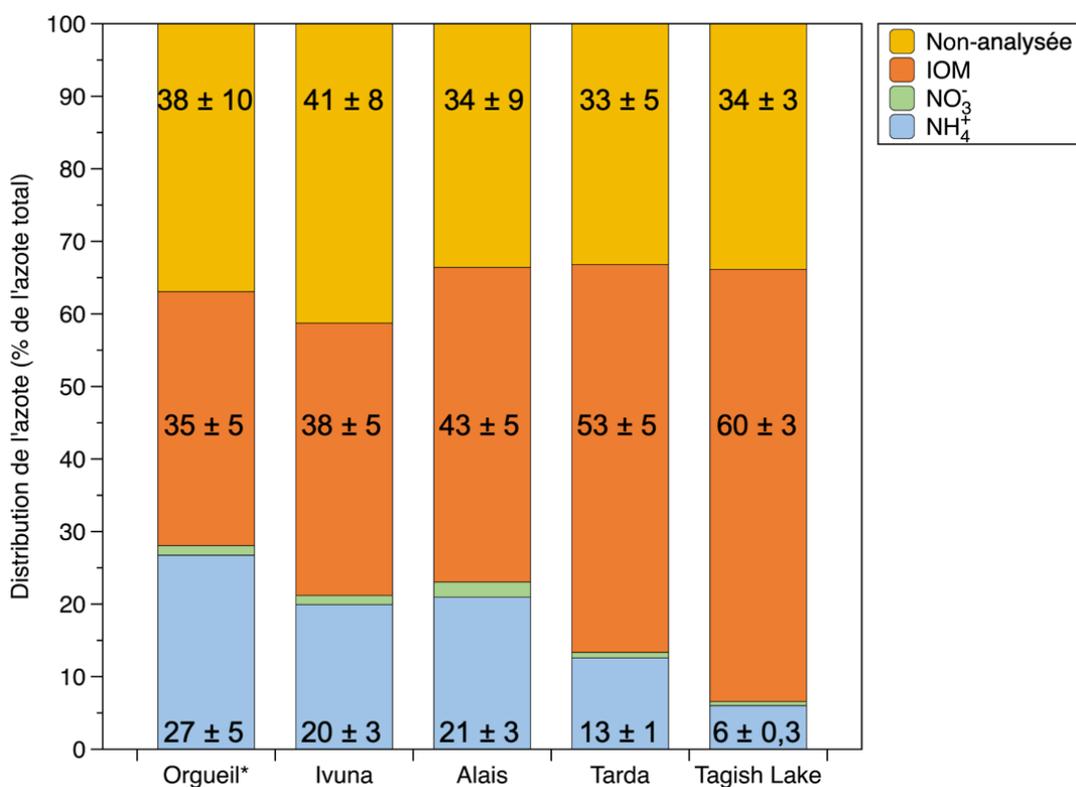


Figure 3.12 : Distribution de l'azote total dans les différentes phases azotées (si les nitrates sont réellement extraterrestres, voir partie 3.2) des CIs (Orgueil, Ivuna et Alais) et C2-ung analysées (Tarda et Tagish Lake). Tagish Lake ayant probablement été en contact d'eau liquide terrestre, de l'ammonium a pu être perdu et/ou la météorite a pu être contaminée par de l'azote terrestre, faussant probablement la distribution initiale de l'azote total dans les phases azotées de cette météorite (voir partie 3.3.2).

\*La distribution pour Orgueil correspond à la moyenne des distributions calculées sur OFa, OFb, OFc et OMa.

Échantillon	Part du carbone total (%) présent dans les fractions :			
	IOM	Formiate	Acétate	Non-analysée
<b>CI</b>				
Orgueil-Fa	52 ± 4	0,27 ± 0,02	1,4 ± 0,1	47 ± 4
Orgueil-Fb	52 ± 4	0,13 ± 0,01	0,45 ± 0,05	48 ± 4
Orgueil-Fc	57 ± 7	n.a.	n.a.	43 ± 7
Orgueil-Ma	59 ± 6	n.a.	n.a.	41 ± 6
<b>Orgueil moyenne*</b>	<b>55 ± 9</b>	<b>0,20 ± 0,09</b>	<b>0,93 ± 0,57</b>	<b>44 ± 9</b>
Ivuna	72 ± 5	0,36 ± 0,02	1,8 ± 0,1	26 ± 5
Alais	82 ± 4	n.a.	n.a.	18 ± 4
<b>C2-ung</b>				
Tarda	64 ± 3	0,08 ± 0,00	0,71 ± 0,02	35 ± 3
Tagish Lake	85 ± 3	n.a.	n.a.	15 ± 3

Tableau 3.8 : Pourcentages de la quantité totale de carbone bulk contenue dans les phases IOM, formiate, acétate et non-analysée de chaque échantillon CI et C2-ung.

\*Une moyenne entre les échantillons d'OFa, OFb, OFc et OMa est calculée pour donner la distribution moyenne du carbone total de la météorite d'Orgueil.

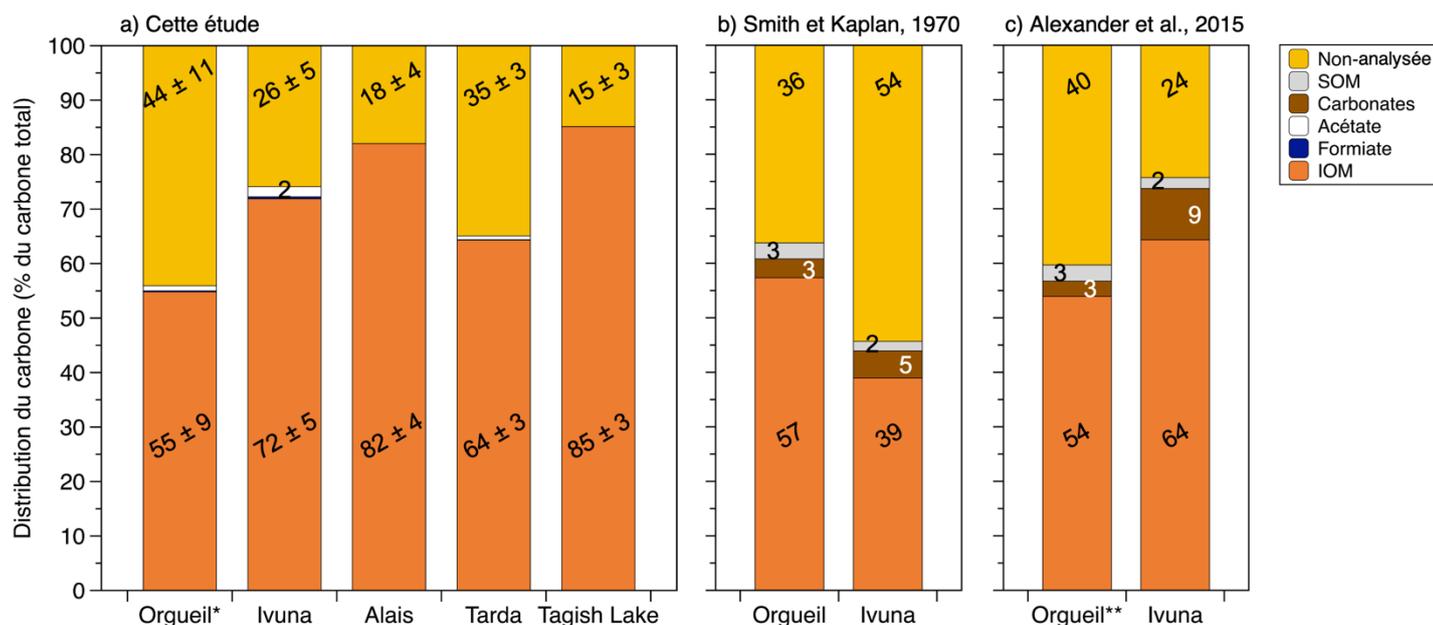


Figure 3.13 : Distribution du carbone total a) entre l'IOM, les ions formiates et acétates et la fraction non-analysée des CIs (Orgueil, Ivuna et Alais) et C2-ung analysées (Tarda et Tagish Lake) dans cette étude et entre l'IOM, les carbonates, la SOM et une fraction non-analysée non-identifiée d'Orgueil et Ivuna analysées par b) Smith & Kaplan, 1970 et c) Alexander et al., 2015.

\*Les valeurs pour Orgueil sont calculées comme la moyenne des analyses effectuées sur OF et OM.

\*\*Les valeurs pour Orgueil sont calculées comme la moyenne des analyses effectuées sur deux échantillons provenant du Smithsonian Institution et British Museum.

### 3.4.1. L'azote soluble dans l'eau

#### 3.4.1.1. L'ammonium : un réservoir non-négligeable d'azote dans les CI<sub>s</sub> et C2-ung

Pour Orgueil, l'ammonium comptabilise entre 23 % et 31 % de l'azote total contenu dans la météorite, avec une moyenne sur 4 répliques à  $27 \pm 5$  % (Tableau 3.8, Figure 3.12). En moyenne, environ 1/4 de l'azote total est donc porté par l'ammonium dans les CI<sub>s</sub> (avec 1/4 pour Orgueil, 1/5 pour Ivuna et 1/5 pour Alais, Tableau 3.8, Figure 3.12). Ainsi, l'ammonium représente un réservoir important d'azote dans ces météorites. Sur la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, il semblerait que de l'ammonium sous forme de sels  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{SH}$ ,  $\text{NH}_4\text{CN}$  ou  $\text{NH}_4\text{OCN}$  y soient présents, à la fois sur la comète et dans ses grains de poussière (Poch et al., 2020 ; Altwegg et al., 2020). Certains de ces sels étant instables sous des conditions terrestres (Raunier et al., 2003 ; Friend et al., 2007), ils ont pu être perdus lors de l'entrée atmosphérique des météoroïdes des CI<sub>s</sub> ou rapidement après s'ils étaient initialement présents dans ces objets. Il est alors possible que les corps parents des CI<sub>s</sub> aient contenu encore plus d'azote sous forme d'ammonium qu'aujourd'hui mesuré, et que l'ammonium constitue alors un réservoir important, voire peut-être majoritaire, sur les corps parents des CI<sub>s</sub>.

Les parts d'azote total contenu dans l'ammonium sont plus faibles dans les C2-ung analysées ( $13 \pm 0,6$  % pour Tarda et  $6 \pm 0,3$  % pour Tagish Lake (Tableau 3.8, Figure 3.12)) que dans les chondrites CI, mais sont tout de même non négligeables. Comme les C2-ung sont également moins riches que les CI<sub>s</sub> en ions totaux solubles dans l'eau (en moyenne 1,4 wt.% pour les C2-ung contre 7,7 wt.% pour les CI<sub>s</sub>, Tableau 3.3), il est possible que ces parts plus faibles d'azote total contenu dans l'ammonium soient dues à des différences de conditions d'altération aqueuse.

#### 3.4.1.2. L'ammonium : porteur principal de l'azote soluble dans l'eau

Par comparaison des analyses élémentaires en azote des poudres bulk avant et après lessivage et de leur fraction d'IOM (Tableau 3.1, Tableau 3.2), il m'est également possible de calculer la part d'azote total soluble dans l'eau (SE pour Soluble dans l'Eau). L'azote total est alors distribué entre deux phases : soluble et non soluble dans l'eau, et dans la phase non soluble dans l'eau on distingue l'IOM et une autre fraction non-analysée. La fraction non-analysée ne comptabilise plus les composés azotés solubles dans l'eau non analysés en IC (amines, amides, etc.), qui sont maintenant comptés dans la partie SE, mais contient encore (i) les restes d'azote soluble dans l'eau non extrait des météorites, (ii) les composés azotés solubles dans les solvants organiques (méthanol, toluène, dioxane), (iii) les composés azotés solubles dans les acides ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  et  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) évacués pendant le protocole d'extraction de l'IOM et donc non analysés, et (iv) l'azote contenu dans de l'IOM qui a pu être perdu lors du protocole d'extraction de cette phase.

Sur toutes les CIs et C2-ung étudiées, seules les poudres lessivées d'Ivuna et Tarda n'ont pas été analysées à l'IRMS. Le calcul de la part d'azote total contenu dans les SE n'est donc pas réalisable pour ces météorites. De plus, le protocole de lessivage n'ayant pas été initialement optimisé lors des extractions d'Orgueil-Fa, -Fb et -Ma, d'importantes pertes de masse sont mesurées entre la masse initiale de la poudre à lessiver et la masse finale de poudre lessivée restante à la fin du protocole (plus de 60 %, Tableau 3.9). En raison de ces pertes de masse, il n'est donc également pas possible de calculer la part d'azote total contenu dans les SE pour ces échantillons. Les pertes pour Orgueil-Fc, Alais et Tagish Lake étant moins importantes (Tableau 3.9), la répartition de l'azote entre les phases SE, IOM et autre est calculable mais entachée d'importantes incertitudes à cause des pertes de masses non nulles (Tableau 3.10). Par la quantification en IC de l'ammonium et des nitrates extraits des poudres bulk qui ont été lessivées et connaissant l'abondance d'azote dans ces mêmes poudres, j'ai pu aussi calculer la distribution de l'azote total soluble dans l'eau entre les phases ammonium, nitrates, et autre solubles dans l'eau non analysés comme les amines, amides, etc. (ASE pour autre soluble dans l'eau : Other Water Soluble) (Tableau 3.11). Ces distributions sont visualisables Figure 3.14.

Pour les deux CIs Orgueil (OFc) et Alais, environ 1/3 de l'azote total est soluble dans l'eau contre seulement 7 % pour Tagish Lake (Tableau 3.10, Figure 3.14). En revanche, pour les trois météorites, l'ammonium est le constituant principal de cet azote soluble dans l'eau, comptant pour environ 77 % (Alais), 90 % (Tagish Lake) et 91 % (OFc) de l'azote total soluble dans l'eau (Tableau 3.11, Figure 3.14). Les autres molécules azotées solubles dans l'eau comme les amines, les amides, etc. ne sont que très peu abondantes (moins de 15 % de l'azote SE) parmi les composés azotés solubles dans l'eau dans les CIs analysées, et semblent même absentes du bilan de l'azote soluble dans l'eau de Tagish Lake (Tableau 3.11, Figure 3.14). Pour Orgueil, ces résultats sont en accord avec la littérature à partir de laquelle on peut calculer que les amines, acides aminés et bases nucléiques représentent respectivement seulement 1,0, 0,1 et 0,004 % de l'azote soluble dans l'eau (Ehrenfreund et al., 2001 ; Callahan et al., 2011 ; Burton et al., 2014 ; Aponte et al., 2015).

Échantillon	m <sub>avant lessivage</sub> (mg)	m <sub>après lessivage</sub> (mg)	Perte de masse (%)
Orgueil-Fa	303,1 ± 0,1	100,1 ± 0,1	67
Orgueil-Fb	302,3 ± 0,1	110,8 ± 0,1	63
Orgueil-Fc	150,0 ± 0,1	125,3 ± 0,1	16
Orgueil-Ma	306,8 ± 0,1	n.a.	n.a.
Ivuna	149,9 ± 0,1	111,1 ± 0,1	26
Alais	149,0 ± 0,1	125,6 ± 0,1	16
Tarda	151,2 ± 0,1	123,1 ± 0,1	19
Tagish Lake	156,0 ± 0,1	150,9 ± 0,1	3

Tableau 3.9 : Pourcentages de pertes de masses associées à la perte de matière météoritique lors du protocole d'extraction de l'ammonium. Ces pertes sont principalement causées par les particules en suspension dans le surnageant extrait et filtré, et qui sont donc retenues et perdues dans les filtres.

Échantillon	Part de l'azote total (%) présent dans les fractions :		
	SE	IOM	Non-analysée
Orgueil-Fc	30 ± 2	34 ± 6	36 ± 8
Alais	27 ± 6	43 ± 5	30 ± 11
Tagish Lake	7 ± 0,3	60 ± 3	33 ± 3

Tableau 3.10 : Distribution de l'azote total dans les fractions solubles dans l'eau (SE), dans l'IOM et dans le reste des phases azotées. Cette distribution est calculée à partir des analyses élémentaires de l'azote bulk et IOM des poudres brutes et lessivées des échantillons étudiés.

Échantillon	Part de l'azote total soluble dans l'eau (%) présent sous la forme de :		
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Autre SE
Orgueil	90 ± 10	3 ± 1	6 ± 10
Alais	77 ± 23	8 ± 3	15 ± 26
Tagish Lake	91 ± 9	9 ± 1	0 ± 10

Tableau 3.11 : Distribution de l'azote soluble dans l'eau (SE) entre les phases ammonium, nitrates (si réellement extraterrestres, voir partie 3.2) et autre (i.e. acides aminés, amines, amides etc.). Cette distribution est calculée à partir des analyses élémentaires de l'azote bulk et IOM des poudres brutes et lessivées des échantillons étudiés.

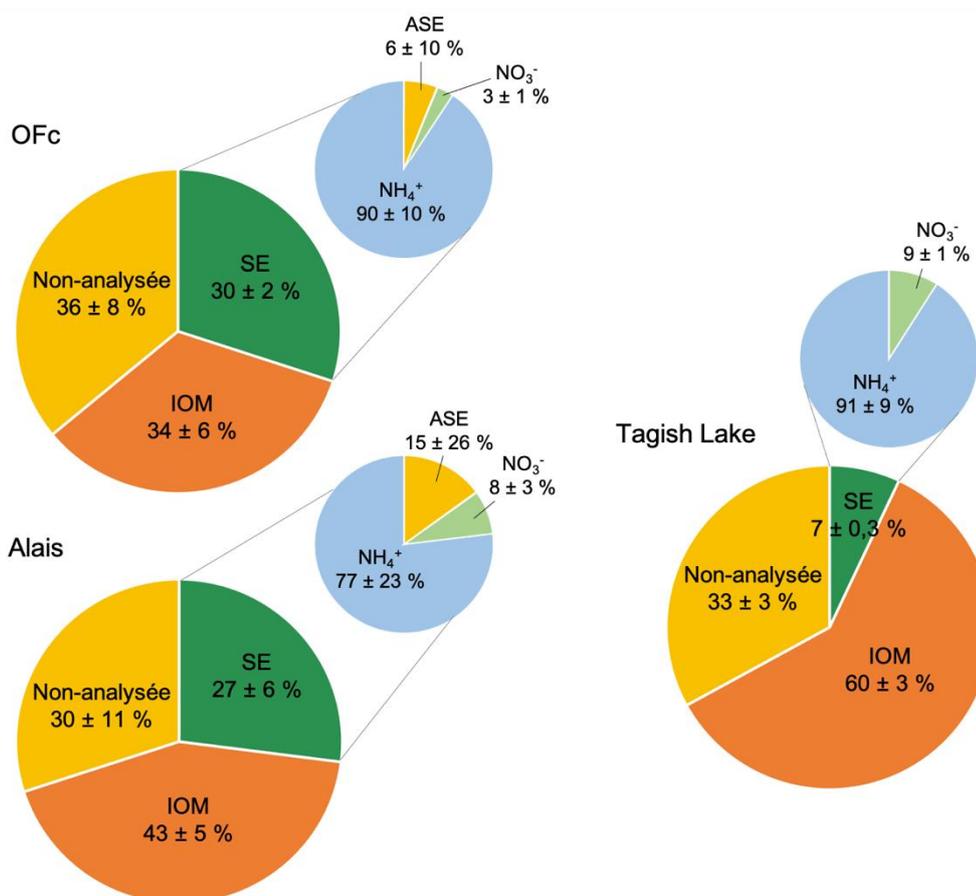


Figure 3.14 : Distributions de l'azote total dans les phases azotées solubles dans l'eau (SE), dans l'IOM et dans le reste des phases azotées et détails de la distribution de l'azote soluble dans l'eau entre les phases ammonium, nitrate (si réellement extraterrestres, voir partie 3.2) et autre (ASE) (i.e. acides aminés, amines, amides etc.). Ces distributions sont calculées grâce aux analyses élémentaires de l'azote bulk et IOM des poudres brutes et lessivées des échantillons étudiés.

### 3.4.2. Parts d'azote et de carbone dans l'IOM

En comparant les données sur les résidus du protocole destiné à extraire l'IOM obtenues par cette étude avec les données de la littérature, on observe une variabilité à la fois des fractions massiques de résidus extraits des météorites suivant les études mais également des concentrations et parts d'azote et de carbone de l'IOM contenus dans la météorite bulk, ainsi qu'une variation de leur composition isotopique (annexe 9.5, Figure 3.13, Figure 3.15).

On observe par microscopie électronique à balayage (MEB) que le résidu solide extrait suite au protocole d'extraction de l'IOM contient non seulement de l'IOM mais aussi des minéraux non dissous (sulfures, etc.) (annexe 9.7). Comme Flandinet et al. (2014) l'ont mis en évidence, la nature des étapes du protocole d'extraction de l'IOM ont un effet sur la nature du résidu obtenu en fin d'expérience. En plus de la nature chimique des étapes de lessivages effectuées, la fraction de résidu obtenue dépend également des étapes de manipulations expérimentales. En effet, une partie de l'IOM peut être perdue lors des lessivages ou des prélèvements de surnageant à cause de difficultés expérimentales à évacuer chaque rinçage sans prélever de poudre, entraînant une sous-estimation de la masse finale de résidu extrait. Les variations de fractions massiques de résidus extraits entre notre étude et celles de la littérature illustrent donc très probablement les différences de protocoles appliqués sur les météorites. Par exemple, la fraction massique de résidu que l'on extrait par le protocole opéré à l'IPAG (2,7 wt.%) est inférieure à celles de Robert et Epstein (1982), Yang et Epstein (1983), Huss et Lewis, (1995), Alexander et al. (2007) et Pizzarello et Williams (2012) : 11 wt.%, 4,1 wt.%, 3,62 wt.%, 2,98 wt.% et 8 wt.% respectivement (Figure 3.15, annexe 9.5). Cette différence peut être due au fait que notre protocole soit plus efficace à hydrolyser et dissoudre dans les acides certains minéraux et/ou certaines fractions organiques liées à l'IOM, qui ne se retrouvent donc plus dans la poudre résiduelle finale. En effet, le protocole appliqué à l'IPAG contient trois lessivages acides (HCl, HF/HCl et HCl/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) avec des concentrations plus importantes en HCl que les études mentionnées (chapitre 2 partie 2.2.2, Huss & Lewis, 1995 ; Pizzarello & Williams, 2012). Pour s'affranchir de la nature du résidu obtenu et pouvoir comparer les abondances en azote / carbone contenus dans l'IOM entre différents échantillons ou différentes études, il est donc plus pertinent de confronter les concentrations d'azote / de carbone de l'IOM dans le bulk ou bien les parts d'azote / de carbone total contenu dans le bulk.

Après analyses élémentaires de l'azote dans les échantillons bulk et les résidus du protocole d'extraction de l'IOM, je constate que la part d'azote total contenu dans l'IOM est constante entre les répliques d'Orgueil (Tableau 3.7), mais variable entre météorites. En effet, je trouve qu'environ 35 % de l'azote total est porté par l'IOM dans Orgueil, 38 % dans Ivuna, 43 % dans Alais et entre 50 % et 60 % dans Tarda et Tagish Lake (Tableau 3.7, Figure 3.12). La même étude réalisée pour le carbone montre qu'entre 52 % et 85 % du budget total en carbone des CIs et C2-ung analysées est contenu dans l'IOM (Tableau 3.8, Figure 3.13). Ces résultats mettent en avant que contrairement à ce qui est présenté dans la littérature (par exemple Grady et Wright, 2003 ; Alexander et al., 2017), la majeure partie de l'azote et du carbone total des CIs et C2-ung ne semble pas être contenue dans l'IOM extrait. Cela confirme les conclusions des études d'Alexander et al. (2012, 2013a) suggérant qu'une part significative de

l'azote et du carbone bulk se trouve dans une phase non analysée à ce jour (Alexander et al., 2012). Cette phase pourrait composée d'IOM perdue car sous forme de fines particules lessivées lors du protocole d'extraction et/ou composée d'une phase non-identifiée à ce jour (Alexander et al., 2013a). La nature de cette phase non-identifiée sera discutée dans la partie 3.4.3.

On trouve dans la littérature des différences de composition entre l'IOM d'Alais et celle d'Orgueil et d'Ivuna. Par exemple, Alais semble contenir plus de composés hétérocycliques soufrés (Orthous-Daunay et al., 2010) et moins de groupements carbonyles (Quirico et al., 2023). A ma connaissance en revanche, il n'existe pas d'études publiées sur les compositions élémentaires en carbone et azote de l'IOM d'Alais.

Par la présente étude, je trouve qu'Alais se différencie d'Orgueil et d'Ivuna par un rapport N/C de son IOM plus faible (de 0,020 pour Alais contre 0,035 pour Orgueil et 0,036 pour Ivuna, Tableau 3.2), une part d'azote total contenu dans l'IOM 1,2 fois plus importante et une part de carbone total contenu dans l'IOM environ 1,1 fois plus importante qu'Ivuna et 1,5 fois plus importante qu'Orgueil (Tableau 3.7, Tableau 3.8, Figure 3.12, Figure 3.13). En comparant les concentrations en  $C_{IOM}$  dans le bulk de cette étude avec la littérature, il semblerait que la concentration de cette étude d'Orgueil soit environ 1,3 fois plus basse que les résultats moyens de la littérature (Figure 3.15, annexe 9.5). Orgueil et Ivuna auraient des concentrations  $C_{IOM}$  dans le bulk similaires de l'ordre de 2,2 wt.%. Dans ce cas, Alais ne serait pas beaucoup plus enrichie en  $C_{IOM}$  qu'Orgueil contrairement aux mesures de mon étude. Cependant, si Orgueil a réellement une concentration en  $C_{IOM}$  dans le bulk d'environ 2,2 wt.%, le rapport N/C de son IOM serait alors de 0,026, valeur comprise entre celles d'Alais (0,020) et Ivuna (0,036) (Tableau 3.2). Des mesures supplémentaires seraient donc nécessaires pour mieux contraindre les résultats des compositions des IOM de ces trois chondrites CI.

Les hypothèses sur la.les raison.s possible.s de ces variations de compositions d'IOM observées entre Alais, et Orgueil et Ivuna seront discutées partie 3.6.1.

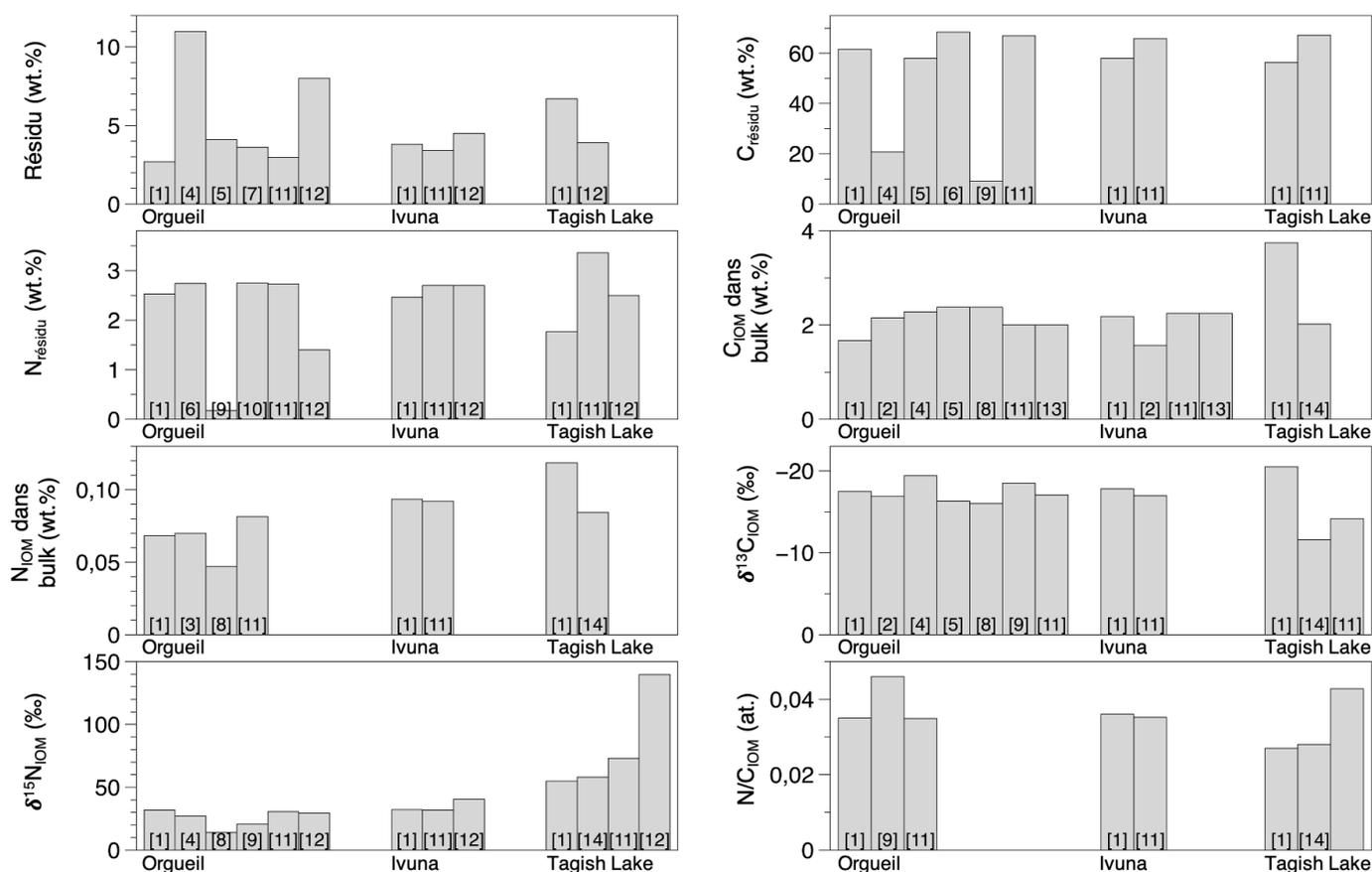


Figure 3.15 : Illustration de la variabilité des abondances et compositions isotopiques de l'azote et du carbone de l'IOM extrait d'Orgueil, Ivuna et Tagish Lake (annexe 9.5). [1] Cette étude ; [2] Smith et Kaplan, 1970 ; [3] Kung et Clayton, 1978 ; [4] Robert et Epstein, 1982 ; [5] Yang et Epstein, 1983 ; [6] Cronin et al., 1987 ; [7] Huss et Lewis, 1995 ; [8] Alexander et al., 1998 ; [9] Sephton et al., 2003 ; [10] Remusat et al., 2005 ; [11] Alexander et al., 2007 ; [12] Pizzarello et Williams, 2012 ; [13] Alexander et al., 2015.

### 3.4.3. La fraction non-analysée

L'azote contenu dans l'IOM et les solubles dans l'eau ne représente qu'environ 2/3 de l'azote total contenu dans les CIs et C2-ung analysées (Tableau 3.7, Figure 3.12), impliquant l'existence d'une ou plusieurs autres phases et/ou d'IOM perdue comptabilisant environ 1/3 de l'azote total, azote qui serait soluble dans l'eau (autre que celui mesuré), soluble dans les solvants organiques (méthanol, toluène et dioxane) et dans les acides (HF, HCl et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) (Figure 3.11).

À partir des études de Becker et Epstein (1982) et Robert et Epstein (1982) on peut calculer que seulement 0,9 % de l'azote total et 1,6 % du carbone total contenus dans Orgueil est solubilisé dans le méthanol. Orgueil, et par extension très probablement les CIs, ne contiennent donc que très peu de molécules organiques azotées polaires. De plus, Smith et Kaplan (1970) montrent également que moins de 2 % du carbone total d'Ivuna et moins de 3 % du carbone bulk d'Orgueil est soluble dans un mélange benzène-méthanol (80:20 vol.%)

(Figure 3.13.b). Il est donc peu probable qu'une quantité importante d'azote se trouve dans les molécules organiques apolaires dans les CIs.

Comme pour l'azote, les bilans de carbone obtenus pour les CIs et C2-ung analysées montrent qu'une part non négligeable de carbone est présente dans la fraction non-analysée (Tableau 3.8, Figure 3.13.a). Ce carbone pourrait être de l'IOM perdue et/ou des composés carbonés solubles dans l'eau (autre que celui mesuré), solubles dans les solvants organiques (méthanol, toluène et dioxane) et solubles dans les acides (HF, HCl et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) (Figure 3.11). De plus, les analyses d'Orgueil et d'Ivuna rapportées par Smith et Kaplan (1970) et Alexander et al. (2015) montrent que les carbonates, les molécules organiques solubles (SOM) et l'IOM ne représentent respectivement qu'environ 3 à 9 %, 2 à 3 % et 39 à 64 % du carbone, 24 à 54 % du carbone se trouvant dans une des autres phases (Figure 3.13.b.c).

Si dans cette fraction non-analysée le carbone et l'azote ne se trouvent pas majoritairement sous forme de composés solubles dans les solvants organiques, il est alors probable que la fraction non-analysée soit composée, entre autres, d'azote et de carbone organique solubles dans les acides. Cette observation rejoint l'étude d'Alexander et al. (2013a) qui rappelait également que la majeure partie du carbone non IOM n'était pas soluble dans les solvants organiques typiques, n'était pas sous forme inorganique (carbonates, graphite etc.) et se retrouvait libéré par traitement acide avec HCl. Alexander et al. (2013a) suggèrent alors que ce carbone pourrait être lié à l'IOM par des groupes fonctionnels hydrolysables mais il se peut également qu'il soit piégé dans des phyllosilicates et/ou dans des nano-carbonates (Garvie et Buseck, 2006 ; Le Guillou et al., 2014). De plus, il est également possible que la fraction non-analysée contienne également de l'IOM perdue comme évoqué par Alexander et al. (2013a).

### **3.5. Recherche de la des phases porteuses de l'ammonium**

Le protocole analytique que j'opère pour extraire les solubles dans l'eau ne permet pas de savoir directement sous quelle(s) forme(s) se trouve originellement l'ammonium dans les météorites. En effet, lorsque la météorite est lessivée à l'eau ultra pure, tout l'ammonium soluble dans l'eau se retrouve sous forme d'ion libre en solution, quelle que soit sa phase porteuse initiale. Comme des phyllosilicates ammoniacés et des sels d'ammonium ont été détectés à la surface de petits corps du système solaire (chapitre 1 partie 1.2.3.1.2), il est concevable de faire l'hypothèse que l'ammonium pourrait se trouver dans ces phases porteuses dans les météorites analysées.

Pour examiner cette hypothèse, il m'est possible de chercher indirectement sous quelle(s) forme(s) se trouve l'ammonium dans les échantillons par (i) l'analyse de corrélations entre les fractions molaires de l'ammonium et des différents ions extraits en solution et (ii) l'analyse de corrélations entre les abondances en ammonium et en matrice et phyllosilicates.

### 3.5.1. Sous formes de sels ?

Si le  $\text{NH}_4^+$  est sous forme de sels organiques ou inorganiques dans les météorites, il pourrait être associé à différents contre-ions issus des sels présents initialement. Dans ces cas-là, les quantités de  $\text{NH}_4^+$  extraites devraient être corrélées avec celles du contre-ion.

En étudiant la fraction molaire de  $\text{NH}_4^+$  en fonction de celles de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  des répliques d'Orgueil (Figure 3.16), il apparaît que la fraction molaire de  $\text{NH}_4^+$  est corrélée avec celle des ions  $\text{Cl}^-$ , avec une droite de corrélation proche de  $y = x$ . Ces résultats indiquent que  $\text{NH}_4^+$  pourrait être porté par une des phases de même solubilité que  $\text{Cl}^-$  et/ou que l'ammonium soit présent dans la même phase porteuse que  $\text{Cl}^-$  (potentiellement un sel de chlorure d'ammonium ou bien présent dans des phyllosilicates). La même corrélation ne semble pas être visible entre la fraction molaire de  $\text{NH}_4^+$  et celle de  $\text{SO}_4^{2-}$  (Figure 3.16). Cette observation pourrait être dû aux importantes différences d'abondances (les fractions molaires de  $\text{SO}_4^{2-}$  étant environ 20 fois plus importantes que celles de  $\text{NH}_4^+$ ) et donc que  $\text{SO}_4^{2-}$  pourraient être principalement associé à d'autres molécules que  $\text{NH}_4^+$ , masquant une potentielle corrélation avec  $\text{NH}_4^+$ . Le manque de données sur les fractions molaires de formiate et d'acétate ne permet pas de conclure sur des corrélations entre  $\text{NH}_4^+$  et ces ions (seulement deux points).

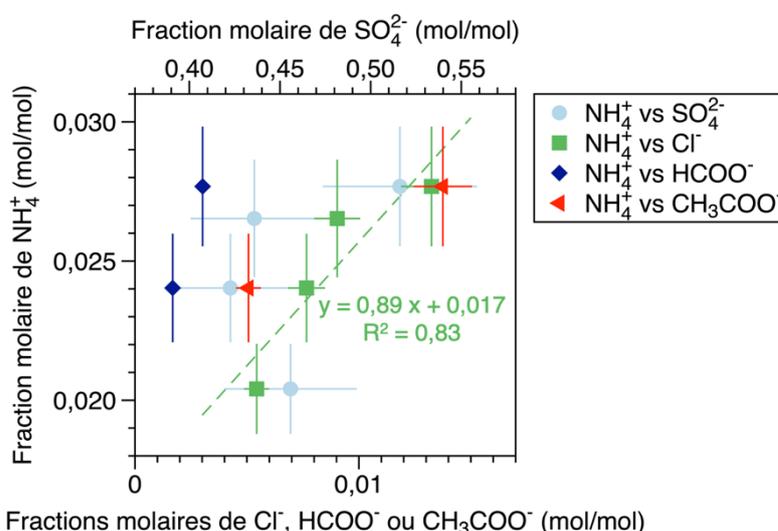


Figure 3.16 : Fraction molaire (quantité de matière de l'ion divisé par la quantité de matière de l'ensemble des ions extraits, en mol/mol) d'ammonium extrait des répliques d'Orgueil (de bas en haut : OMa, OFb, OFc, OFa) en fonction de celles de  $\text{SO}_4^{2-}$  (cercles verts),  $\text{Cl}^-$  (carrés bordeaux),  $\text{HCOO}^-$  (carrés à bords bleus) et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (triangles rouges). Est représentée en pointillés la droite de régression de la corrélation  $\text{NH}_4^+$ - $\text{Cl}^-$ .

Pour pousser plus loin l'étude de corrélations entre l'ammonium et de potentiels contre-ions de sels, j'ai également cherché à savoir si l'ammonium était extrait de la même manière que ces contre-ions au cours du protocole de lessivage. En effet, si la quantité d'ammonium extraite à chaque extraction est corrélée avec celle des potentiels contre-ions de sels, on s'attend

alors à ce que ces ions aient été solubilisés à partir d'une phase de même solubilité et/ou de la même phase, i.e. du sel correspondant. Si l'ammonium est corrélé avec un anion et que la pente de la corrélation est égale à la stœchiométrie du sel potentiel (par exemple 2 si le sel est de la forme  $(\text{NH}_4)_2\text{X}$  avec X un anion de charge -2), cela suggère que ces deux ions forment un sel d'ammonium. Cependant, si l'ammonium est corrélé avec un ion mais que la pente de la corrélation n'est pas égale à la stœchiométrie du sel, cela ne permet pas d'exclure la possibilité que ces deux ions forment quand même un sel d'ammonium, car le contre-ion pourrait également être associé à d'autres molécules en plus du sel.

Par cette étude, il apparaît que l'ammonium est corrélé avec  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et puisse donc potentiellement se trouver sous forme de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCOO}$  et  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  dans toutes les CIs et C2-ung pour lesquelles ces ions ont été analysés, à l'exception de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  dans Orgueil-Fa et les sels organiques pour Orgueil-Fb (Figure 3.17, Tableau 3.12). La variabilité observée entre les répliques d'Orgueil pourrait s'expliquer par les différences des rapports de la masse de météorite sur le volume de solvant utilisé lors du protocole de lessivage (chapitre 2 partie 2.2.1). Entre les répliques d'Orgueil, ce rapport étant 2,4 fois plus faible pour Orgueil-Fc, les résultats des corrélations obtenues pour OF sont probablement les plus fiables.

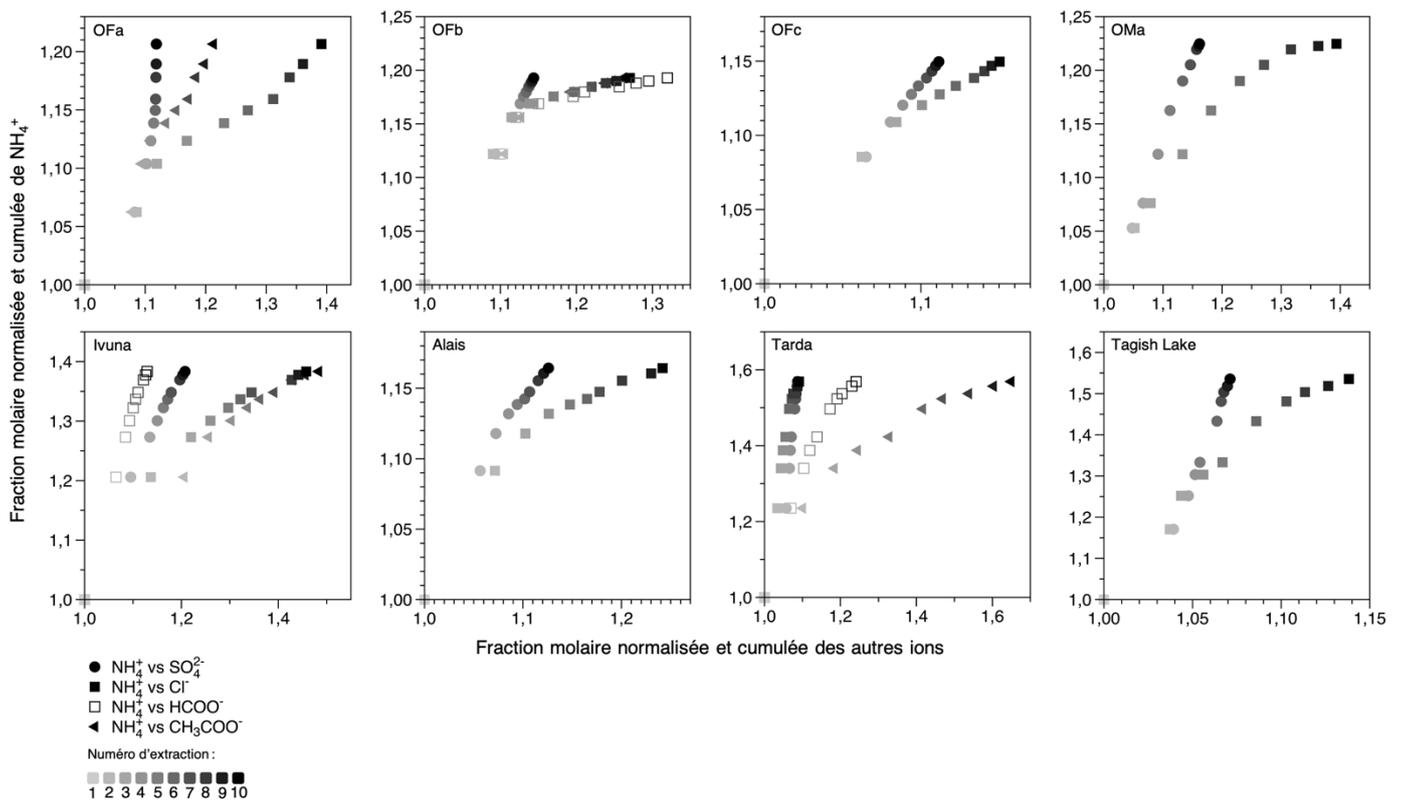


Figure 3.17 : Fractions molaires (quantité de matière de l'ion divisé par la quantité de matière de l'ensemble des ions extraits) cumulées et normalisées à la première extraction de l'ammonium extrait en fonction des sulfates (cercles pleins), chlorures (carrés pleins), formiates (carrés vides) et acétates (triangles pleins) extraits dans les répliques d'Orgueil et les météorites d'Ivuna, Alais, Tarda et Tagish Lake. Entre les répliques d'Orgueil, le rapport masse de météorite / volume de solvant étant plus faible pour OFc (environ 12,5 mg/mL contre 30 mg/mL pour OFa, OFb et OMa, voir chapitre 2 partie 2.2.1), les résultats obtenus pour cet échantillon sont probablement les plus fiables.

Échantillon		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> VS			
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Orgueil-Fa	Pente	1,51	0,47		0,95
	R <sup>2</sup>	0,787	0,950		0,978
Orgueil-Fb	Pente	1,35	0,62	0,50	0,67
	R <sup>2</sup>	0,9997	0,789	0,746	0,836
Orgueil-Fc	Pente	1,35	0,95		
	R <sup>2</sup>	0,999	0,955		
Orgueil-Ma	Pente	1,46	0,57		
	R <sup>2</sup>	0,993	0,925		
Ivuna	Pente	1,84	0,76	3,01	0,79
	R <sup>2</sup>	0,991	0,897	0,992	0,955
Alais	Pente	1,28	0,61		
	R <sup>2</sup>	0,970	0,861		
Tarda	Pente	6,68	6,41	2,29	0,76
	R <sup>2</sup>	0,936	0,960	0,948	0,871
Tagish Lake	Pente	7,88	3,89		
	R <sup>2</sup>	0,928	0,955		

Tableau 3.12 : Valeurs des pentes et coefficients de corrélation des régressions linéaires calculées sur les courbes des fractions molaires (quantité de matière de l'ion divisé par la quantité de matière de l'ensemble des ions extraits) cumulées et normalisées à la première extraction de l'ammonium extrait en fonction des sulfates, chlorures, formiates et acétates extraits dans les répliques d'Orgueil et les météorites d'Ivuna, Alais, Tarda et Tagish Lake (Figure 3.17). Entre les répliques d'Orgueil, le rapport masse de météorite / volume de solvant étant plus faible pour OFc (voir chapitre 2 partie 2.2.1), les résultats obtenus pour cet échantillon sont probablement les plus fiables.

La recherche d'autres corrélations possibles entre l'ammonium et les ions analysés en IC montre que l'ammonium pourrait également se trouver sous forme de sels de méthylsulfonate d'ammonium (NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) dans Orgueil et Tarda (annexe 9.13).

D'après l'étude ci-dessus, il est donc possible que l'ammonium soit présent sous forme de sels ((NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>HCOO, NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO et NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) dans les CIs et C2-ung analysées. Une autre manière de chercher à savoir si ces sels sont bien présents dans ces météorites est de regarder si les ions ammoniums sont corrélés aux abondances de matrice. En effet, les sels d'ammonium étant des phases très solubles dans l'eau, il est plus probable qu'ils se trouvent dans la matrice des chondrites. J'ai donc cherché à savoir si la quantité d'ammonium extrait des météorites était reliée aux abondances en matrice des météorites analysées. On voit apparaître sur la Figure 3.18 une corrélation entre la quantité d'ions solubles dans l'eau et les abondances en matrices. En revanche, la corrélation semble moins bonne entre les abondances en ammonium et en matrice car les points sont plus dispersés. Cette dispersion pourrait être liée aux hétérogénéités de composition des échantillons analysés et/ou pourrait montrer que les sels d'ammonium ne sont pas les seuls porteurs d'ammonium dans les CIs et C2-ung mais qu'une autre phase, non présente dans la matrice, existe.

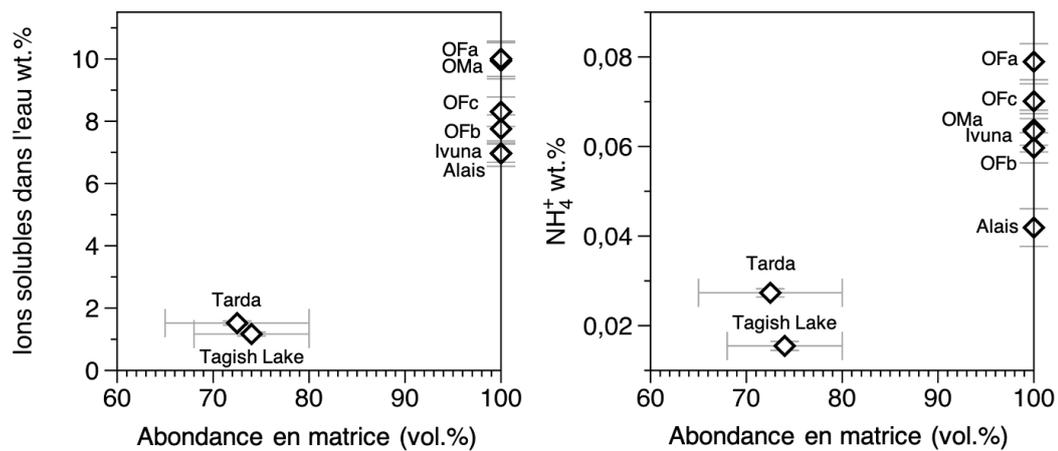


Figure 3.18 : Concentrations massiques d'ions solubles dans l'eau et d'ammonium en fonction des abondances en matrice des CIs et C2-ung analysées. Les abondances en matrices proviennent de la littérature (Tableau 2.1).

### 3.5.2. Adsorbé sur des sites minéraux et/ou organiques ?

Les ions ammonium et potassium étant de même charge et ayant un rayon ionique similaire ( $r(\text{NH}_4^+) = 1,45 \text{ \AA}$  et  $r(\text{K}^+) = 1,33 \text{ \AA}$ ), ils sont susceptibles d'occuper les mêmes sites d'adsorption de minéraux et/ou de phases organiques. Comme les CIs et C2-ung possèdent plus de 70 vol.% de minéraux phyllosilicatés (King et al., 2015 ; King et al., 2021), il devient probable que ces météorites contiennent de l'ammonium sous forme de phyllosilicates ammoniaqués. Dans ce cas, on peut prévoir d'observer une corrélation entre l'ammonium et les ions potassium extraits en solution.

Cette corrélation est visible entre les répliques d'Orgueil (Figure 3.19) et au cours des extractions de OFb, OFc, OMa, Tarda et Tagish Lake (Figure 3.20). Une phase porteuse de même solubilité que les ions potassium et/ou de l'ammonium piégé dans des phyllosilicates semblent donc être présents dans Orgueil et les C2-ung. La même corrélation n'est cependant pas visible pour Orgueil-Fa, Ivuna et Alais (Figure 3.20). Cependant, en traçant les abondances en phyllosilicates (rapportées dans la littérature) contenus dans les CIs et C2-ung étudiées en fonction des abondances en ammonium (mesurées dans cette étude), on observe une corrélation entre ces deux grandeurs (Figure 3.21). Il semblerait donc que l'ammonium soit bien porté par des phyllosilicates dans les CIs et C2-ung étudiées. De plus, l'abondance en phyllosilicates étant corrélée au degré d'altération aqueuse (Howard et al., 2015 et références mentionnées), la corrélation observée entre les abondances en phyllosilicates et ammonium (Figure 3.21) suggère également que la concentration en ammonium augmente avec l'altération aqueuse dans les CIs et C2-ung. Une possibilité pour vérifier la présence de phyllosilicates ammoniaqués dans ces chondrites serait de réaliser des mesures de l'espace interfeuillet des phyllosilicates avant et après lessivage, par diffraction par rayons X (Ehlmann et al., 2018). Si cet espace se rétrécit, il est probable que les phyllosilicates contenaient de l'ammonium qui a été libéré par

le lessivage de l'échantillon. De plus, il serait nécessaire de mener une étude approfondie des propriétés d'adsorption des phyllosilicates présents dans les matrices des CIs et C2-ung afin de déterminer leur capacité à adsorber l'ammonium.

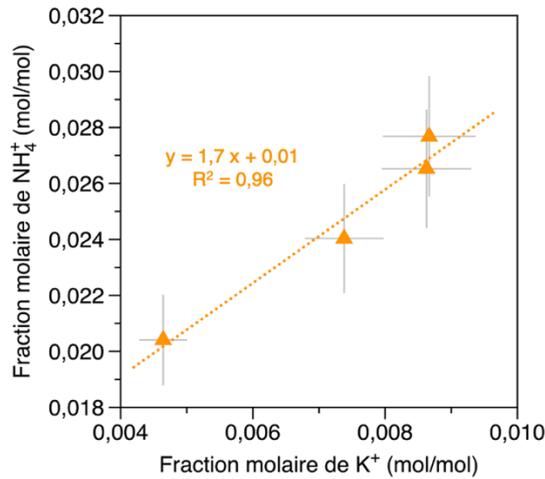


Figure 3.19 : Fraction molaire (quantité de matière de l'ion divisé par la quantité de matière de l'ensemble des ions extraits) d'ammonium extrait des répliques d'Orgueil (de bas en haut : OMa, OFb, OFc, OFa) en fonction de celle de  $K^+$ .

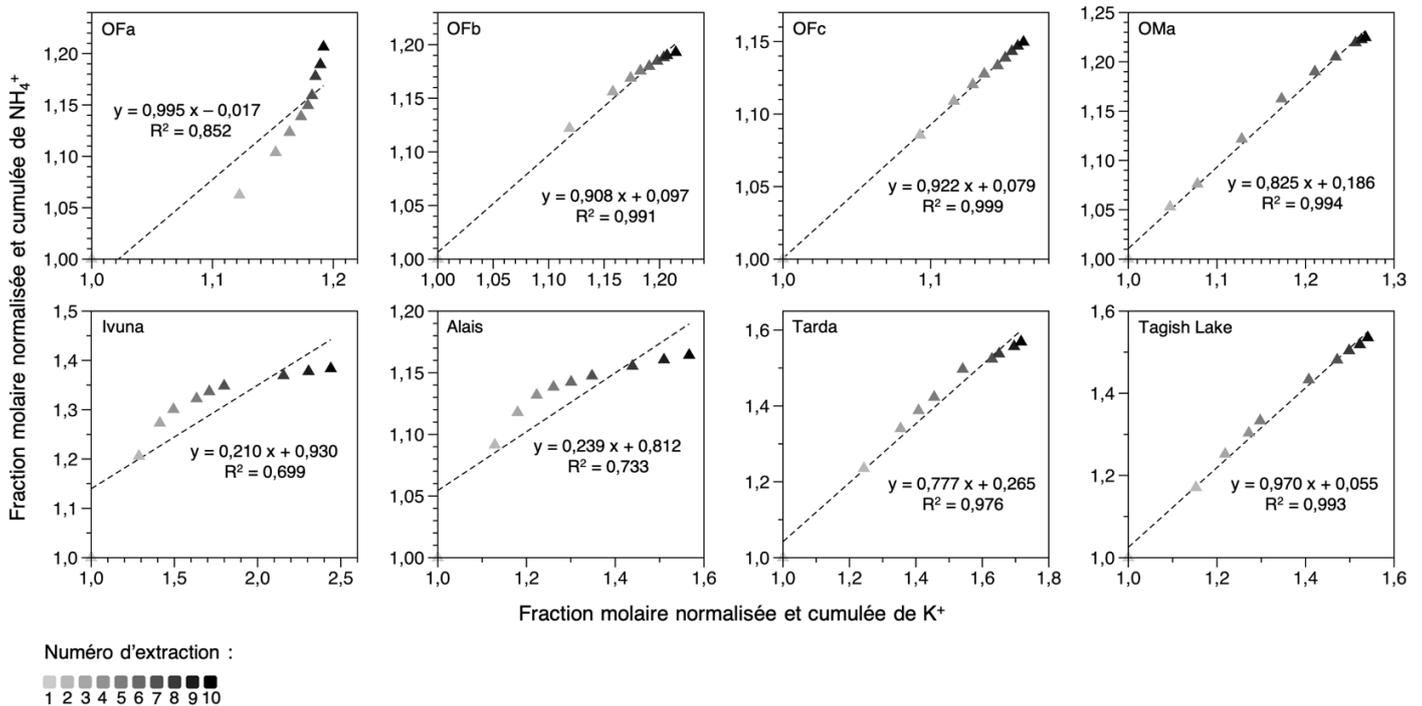


Figure 3.20 : Fractions molaires (quantité de matière de l'ion divisé par la quantité de matière de l'ensemble des ions extraits) cumulées et normalisées à la première extraction de l'ammonium extrait en fonction des ions potassium extraits dans les répliques d'Orgueil et les météorites d'Ivuna, Alais, Tarda et Tagish Lake et valeurs des pentes et coefficients de corrélation des régressions linéaires calculées sur ces courbes. Entre les répliques d'Orgueil, le rapport masse de météorite / volume de solvant étant plus faible pour OFc (environ 12,5 mg/mL contre 30 mg/mL pour OFa, OFb et OMa, chapitre 2 partie 2.2.1), les résultats obtenus pour cet échantillon sont probablement les plus fiables.

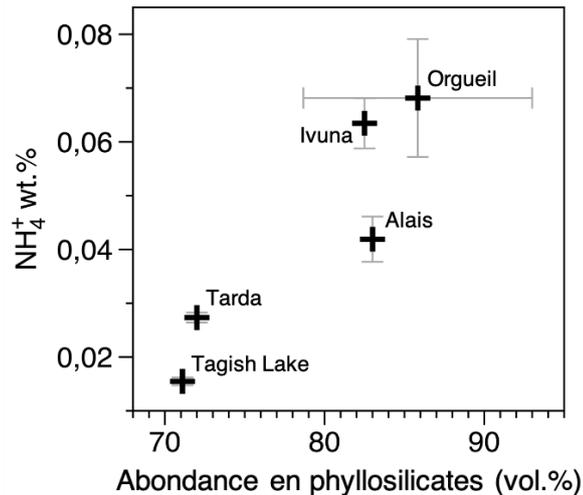


Figure 3.21 : Concentrations massiques d’ammonium en fonction du pourcentage volumique de phyllosilicates des CIs analysées. Les abondances en phyllosilicates proviennent de King et al., 2015 pour les trois CIs et de King et al., 2021 pour Tarda.

Dans les CIs et C2-ung, la recherche indirecte des phases porteuses d’ammonium permet de suggérer la présence potentielle de sels organiques et inorganiques d’ammonium ainsi que des phyllosilicates ammoniaqués. Des mesures de spectroscopie locale (par AFM-IR par exemple (microscopie à force atomique couplée à de la spectroscopie infrarouge)) permettrait de tenter d’identifier et localiser les phases porteuses d’ammonium dans ces météorites (Petit et al., 2006 ; Phan et al., 2022).

### 3.6. Incorporation et évolution de l’azote dans les CIs et C2-ung

Les résultats acquis sur les compositions isotopiques des différentes phases azotées contenues dans les CIs et C2-ung permettent de discuter de l’origine et de l’évolution de ces phases azotées sur les corps parents de ces chondrites, ainsi que de potentiels liens existants entre les groupes. Cependant, en plus des difficultés expérimentales et analytiques qui n’ont pas toujours permis d’obtenir des résultats précis (en particulier la composition isotopique de l’azote de l’ammonium et par conséquent celle de la fraction non-analysée) il convient de noter une difficulté additionnelle liée à l’histoire des objets que l’on analyse. En effet, ces objets ont évolué sur 4,5 milliards d’années, impliquant que les phases azotées mesurées actuellement ne se trouvent pas nécessairement sous leurs formes initiales, et il est très probable que leurs caractéristiques chimiques aient évoluées au cours du temps.

La.les origine.s de l’azote de l’ammonium et un lien potentiel entre l’ammonium et l’IOM seront discutés en commun avec l’étude des CMs et des CRs au chapitre 5 (voir chapitre 5 partie 5.1).

### 3.6.1. Les CIs pourraient-elles être issues de différents corps parents ?

Les météorites sont regroupées suivant leurs caractéristiques pétrologiques, minéralogiques, chimiques et la composition isotopique de leur oxygène (chapitre 1 partie 1.3.1.1). Comme expliqué par Krot et al. (2015), la classification des météorites a pour but de regrouper les météorites avec des origines ou histoires de formation similaires et provenant donc potentiellement d'un même corps parent. Cependant, comme souligné par Burbine et al. (2002), si des météorites possèdent des caractéristiques communes (notamment la composition isotopique de leur oxygène), elles sont susceptibles de provenir d'une même région de formation mais pas obligatoirement d'un même corps parent. Il est donc possible que les météorites d'un même groupe proviennent de corps parents distincts partageant des caractéristiques communes car formés dans une même région et/ou au même moment dans le système solaire. Il est également envisageable d'imaginer que deux météorites d'un même groupe puissent provenir d'un même corps primordial mais qui aurait potentiellement évolué entre les deux collisions qui ont donné naissance à ces objets. Dans ce cas, si le corps primordial évolue entre la production des deux météorites, peut-il être encore considéré comme étant le même corps parent ? De plus, il est également possible que suite aux collisions dans le système solaire, un objet initial se fragmente en plusieurs « objets fils » qui subiront peut-être des transformations différentes avant la production des futures météorites. Il se peut aussi que deux météorites proviennent d'un même corps parent mais présentent des caractéristiques différentes dues aux hétérogénéités de composition sur le corps parent.

Dans le groupe des chondrites CI, la composition du bulk d'Alais se distingue d'Orgueil et Ivuna par une déplétion en  $^{15}\text{N}$  (Alais :  $\sim +40\text{‰}$ , Orgueil et Ivuna :  $\sim +50\text{‰}$ , Tableau 3.1, Figure 3.1) et un enrichissement en carbone (3,5 wt.% pour Alais contre 3,0 wt.% pour Orgueil et Ivuna, Tableau 3.1, Figure 3.1). Comme discuté dans la partie 3.4.2, l'IOM d'Alais est différente des autres CIs. On peut voir qu'Alais contient une plus grande part d'azote total contenu dans l'IOM (43 %) qu'Orgueil (35 %) et Ivuna (38 %) et par conséquent une fraction d'azote total non-analysée moindre (34 % pour Alais contre 37 % et 41 % respectivement pour Orgueil et Ivuna) (Tableau 3.7, Figure 3.12). De plus, le carbone associé à l'IOM d'Orgueil et d'Ivuna a une composition isotopique plus importante qu'Alais (environ  $-18\text{‰}$  contre  $-22\text{‰}$  pour Alais, Tableau 3.2, Figure 3.1) et le rapport atomique N/C de l'IOM d'Orgueil et Ivuna (0,035 et 0,036 respectivement) est plus important que celui d'Alais (0,020) (Tableau 3.2). En plus des différences sur le bulk et l'IOM, Alais se différencie des autres CIs également sur l'abondance de certains composés solubles dans l'eau. Ainsi, Alais est moins riche en ammonium qu'Orgueil et Ivuna (0,042 wt.% pour Alais contre 0,068 wt.% et 0,063 wt.% pour Orgueil et Ivuna respectivement, Tableau 3.3) et les fractions molaires des ions ammonium et chlorure sont également plus faibles dans Alais que dans les deux autres CIs (annexe 9.11, Figure 3.4).

L'altération terrestre pourrait potentiellement être à l'origine de ces différences de bulk et de composés solubles entre Alais, et Orgueil et Ivuna. En effet, Alais est tombée sur Terre 58 ans avant Orgueil et 132 ans avant Ivuna (voir chapitre 2 partie 2.1.1). Sur ce laps de temps,

Alais a donc été plus exposée aux conditions terrestres qu'Orgueil et Ivuna. Cependant, cette différence d'altération terrestre ne pourrait pas expliquer les différences observées entre l'IOM d'Alais et celles des deux autres CIs. En effet, les comparaisons des compositions de l'IOM de différentes chutes et de trouvailles couvrant une longue période de temps ne montrent pas que la composition de l'IOM soit contrôlée par l'altération terrestre (Alexander et al., 2007 ; Cody & Alexander, 2005 ; Kebukawa et al., 2011 ; Orthous-Daunay et al., 2013 ; Quirico et al., 2018).

Si Orgueil, Ivuna et Alais proviennent d'un même corps parent, une autre explication serait que ce corps soit hétérogène et qu'Alais soit issue d'une zone qui ait connu un scénario d'évolution différent des autres zones à l'origine d'Orgueil et d'Ivuna. Dans la littérature, on trouve qu'Alais semble moins bréchée qu'Orgueil mais pas forcément qu'Ivuna (Bischoff et al., 2006 ; Morlok et al., 2002 ; Alfing et al., 2019 ; Endress and Bischoff 1993) et Endress & Bischoff (1996) montrent qu'Alais contient moins de carbonates qu'Orgueil et Ivuna. Les carbonates étant produits par altération aqueuse sur le corps parent des météorites (par exemple Alexander et al., 2013b), il est alors possible que Alais soit issue d'une zone qui ait expérimenté moins d'altération aqueuse qu'Orgueil et Ivuna, bien que cette déduction ne soit pas confirmée par d'autres études de la littérature.

Une dernière hypothèse pour expliquer les différences observées serait qu'Alais ne provienne pas du même corps parent qu'Orgueil et Ivuna.

La provenance à partir d'un corps parent unique ou de différents corps parents pour les chondrites CIs n'est donc pas clair. Dans les discussions qui suivent, je considérerai donc possible que les chondrites CIs, et par extension les C2-ung, puissent provenir d'un même corps parent ou de corps parents distincts.

### **3.6.2. De potentielles traces du système solaire primitif**

De la même manière que pour la part d'azote total non-analysé (voir partie 3.4), il m'est possible de calculer la composition isotopique de l'azote non-analysé grâce aux parts d'azote contenues dans la roche totale, l'IOM et l'ammonium et leurs  $\delta^{15}\text{N}$  respectifs. Pour Orgueil, la valeur calculée du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{non-analysé}}$  est comprise entre les compositions isotopiques de l'azote bulk et IOM, soit entre +24 ‰ et +55 ‰ (Tableau 3.13, Figure 3.22).

Les valeurs du  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  des autres météorites n'étant pas bien contraintes (voir partie 3.1.3), par conséquent, celles du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{non-analysé}}$  ne le sont pas non plus. Je calcule alors des gammes de variations de la composition isotopique de l'azote porté par la fraction non-analysée. Pour Alais, cette gamme s'étend de -125 ‰ à +41 ‰ (Tableau 3.13). Si les CIs proviennent d'un corps parent unique, il est plus probable qu'une même phase azotée possède une composition isotopique similaire d'une météorite à l'autre. Dans ce cas, il serait plus probable que le  $\delta^{15}\text{N}$  de la fraction non-analysée d'Alais se rapproche de celui d'Orgueil, soit +39 ‰ (Tableau 3.13). En revanche, si Alais provient d'un corps parent distinct d'Orgueil, la composition isotopique de son azote non-analysé pourrait être également distinct de celui

d'Orgueil. Dans ce cas, il y aurait une possibilité que l'azote contenu dans la fraction non-analysée d'Alais soit très appauvrie en  $^{15}\text{N}$ , se rapprochant des valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  mesurées sur les molécules gazeuses azotées actuellement observées dans le milieu interstellaire local (de -244 ‰ à -93 ‰ avec une moyenne à -176 ‰, Hily-Blant et al., 2017, 2018, 2020 ; Taniguchi et Saito, 2017 ; Kahane et al., 2018 ; Magalhães et al., 2018) (Figure 3.22).

Météorite	$\delta^{15}\text{N}$ fraction non-analysée (‰)	
	min	max
Orgueil*	+24	+55
Ivuna	-27	+66
Alais	-125	+41
Tarda	-7	+70
Tagish Lake	+35	+55

Tableau 3.13 : Compositions isotopiques minimales et maximales calculées de l'azote contenu dans la fraction non-analysée à partir des données des compositions isotopiques et des abondances de l'azote bulk, IOM et  $\text{NH}_4^+$ .

\*Les valeurs pour Orgueil sont calculées à partir des moyennes des compositions isotopiques et des abondances de l'azote bulk, IOM et  $\text{NH}_4^+$  obtenues sur les échantillons d'OF et OM.

Il existe donc une possibilité que l'azote contenu dans la fraction non-analysée d'Alais soit hérité d'un réservoir isotopique très appauvri en  $^{15}\text{N}$ . Il est également possible cet azote présent dans Alais soit plus primordial que les autres CIs qui auraient été davantage altérées.

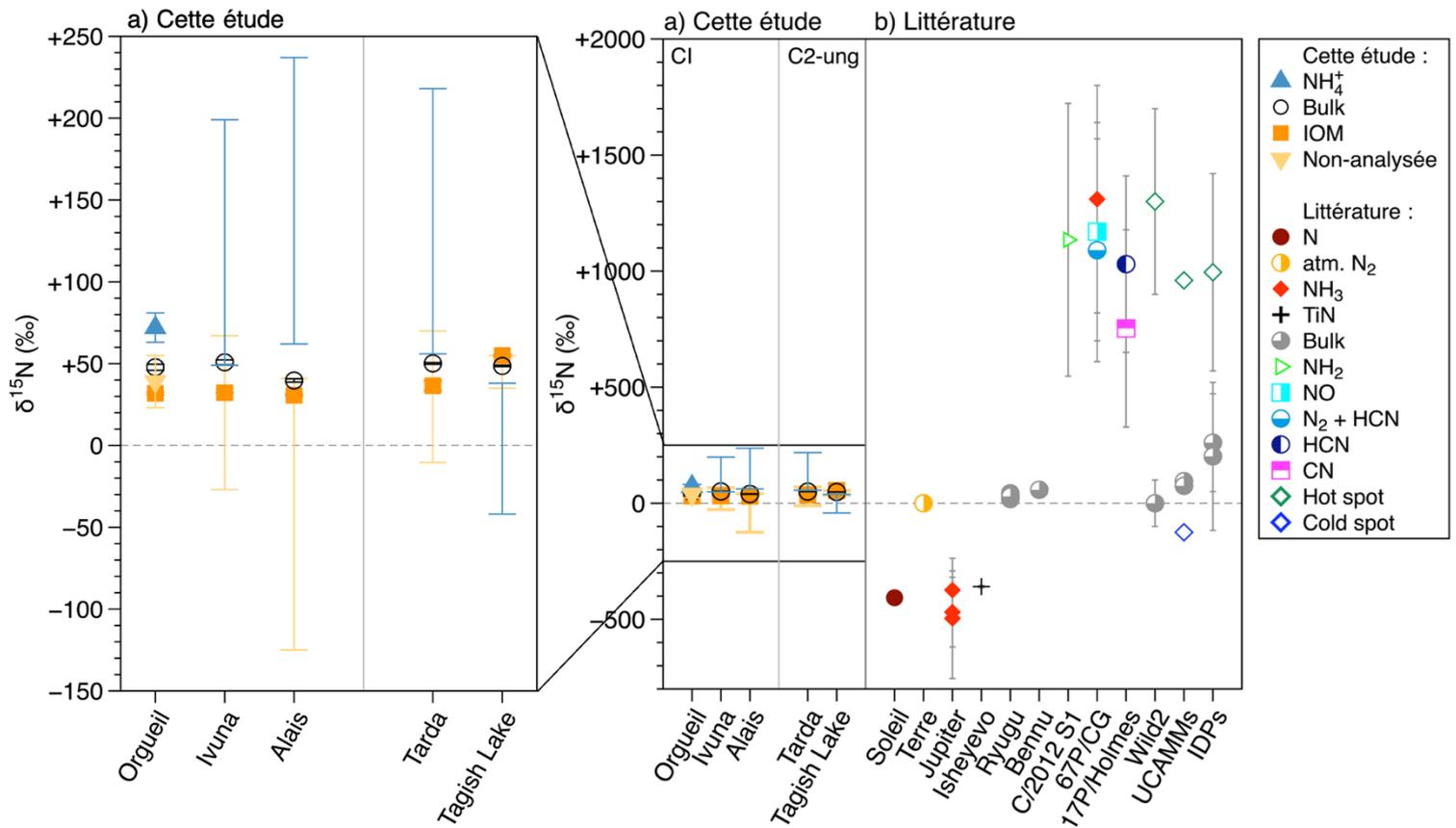


Figure 3.22 : a) Compositions isotopiques de l'azote bulk, IOM et ammonium (mesurées) et de l'azote de la fraction non-analysée (calculées) des CIs et C2-ung analysées dans cette étude. Les valeurs pour Orgueil correspondent aux moyennes calculées sur les différents échantillons d'OF et OM analysés. La correction du fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium n'étant pas bien contrainte pour Ivuna, Alais, Tarda et Tagish Lake, les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  des phases ammonium et non-analysée sont représentées sous formes d'intervalles entre les valeurs maximales et minimales possibles (Tableau 3.1, Tableau 3.2, Tableau 3.6 et Tableau 3.13). Ces intervalles ne sont donc pas des intervalles de confiance et celui de l'azote de la phase autre et interdépendant de celui de l'azote porté par l'ammonium en plus des valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  bulk et IOM. b) Composition isotopiques de différentes phases azotées mesurées dans les objets du système solaire (Soleil : Marty et al., 2011 ; Terre : Nier, 1950 ; Jupiter : Fouchet et al., 2000, Owen et al., 2001, Fletcher et al., 2014 ; Isheyevo : Meibom et al., 2007 ; Ryugu : Broadley et al., 2023, Grady et al., 2023 ; Bennu : Grady et al., 2024 ; C/2012 S1 : Shinnaka et al., 2014 ; 67P/Churyumov-Gerasimenko : Altwegg et al., 2019, Hoppe et al., 2023 ; 17P/Holmes : Bockelée-Morvan et al., 2008 ; Wild2 : McKeegan et al., 2006 ; UCAMMs (Ultra Carbonaceous MicroMeteorites) : Dartois et al., 2013, Thèse de N. Bardin ; IDPs (Interplanetary Dust Particles) : Stadermann et al., 1989, Floss et al., 2006).

### 3.6.3. Une origine commune aux phases azotées des CIs et C2-ung ?

Dans la littérature, Marrocchi et al. (2021) montrent que Tarda et Tagish Lake proviendraient toutes deux d'astéroïdes de type D, formés dans le système solaire externe, mais leurs corps parents seraient différents de ceux des chondrites CIs. En effet, les C2-ung se distinguent des CIs par la présence de chondres (Marrocchi et al., 2021 et références mentionnées), un enrichissement en éléments réfractaires (Marrocchi et al., 2021), une déplétion en éléments volatils (Marrocchi et al., 2021), une abondance plus faible en phyllosilicates (King et al., 2015, 2021), et un enrichissement en deutérium et  $^{13}\text{C}$  bulk (Marrocchi et al., 2021 ; Alexander et al., 2012 ; Vacher et al., 2020). Par les analyses isotopiques du carbone bulk, je retrouve dans mon étude l'enrichissement en  $^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$  plus important pour les C2-ung (Tableau 3.1, Figure 3.1). L'analyse des ions solubles dans l'eau montre également que les C2-ung se distinguent des CIs par des concentrations en ions totaux solubles dans l'eau et en ammonium et nitrates plus faibles pour les C2-ung (Tableau 3.4, Figure 3.3, Figure 3.4).

En revanche, les chondrites CIs et C2-ung étudiées présentent des similitudes quant aux abondances et compositions isotopiques de leurs phases azotées. En effet, on observe que les abondances et compositions isotopiques de l'azote bulk et IOM sont similaires entre les 5 chondrites (Tableau 3.1, Tableau 3.2, Figure 3.1) et que les compositions isotopiques de l'azote porté par l'ammonium balayent la même gamme de valeurs entre Ivuna, Alais et Tarda (Tableau 3.6, Figure 3.6.b). Comme discuté partie 3.3.2, il est possible que l'appauvrissement en  $^{15}\text{N}$  de l'ammonium de Tagish Lake soit dû à une contamination terrestre.

De plus, les CIs étant les météorites les plus abondantes en éléments volatils et en eau, comme pour les C2-ung, leurs corps parents se sont très probablement accrétés loin du Soleil, dans une région relativement froide du disque protoplanétaire où les glaces et hydrates de  $\text{NH}_3$  peuvent s'y condenser (Alexander et al., 2013b ; Desch et al., 2018 ; Lodders, 2021).

Les différences entre CIs et C2-ung peuvent s'expliquer par le fait que ces météorites ne proviendraient pas des mêmes corps parents. Cependant, les similitudes de compositions isotopiques observées entre leurs phases azotées et la provenance de leurs corps parents dans des régions lointaines du système solaire laissent supposer que les CIs et C2-ung ont pu incorporer leurs différentes phases azotées au même moment et/ou au même endroit du disque protoplanétaire.

### 3.6.4. Recherche des corps parents des chondrites CIs

Les chondrites CI ont la composition chimique la plus proche de celle de la photosphère solaire (Anders et Grevesse, 1989) et sont donc chimiquement les météorites les plus primitives. Elles sont souvent considérées comme les vestiges des matériaux les plus primitifs du système solaire. Les astéroïdes de type C-complex sont considérés comme étant parmi les astéroïdes les plus primitifs, avec une surface sombre, riche en eau et en organique (Rivkin et al., 2015). Il est donc possible que les CIs soient issues d'astéroïdes de ce type (Rivkin et al., 2015). Cependant,

une origine cométaire des CIs est également débattue dans la littérature car les paramètres orbitaux d'Orgueil suggèrent que cette météorite proviendrait de la région de la famille des comètes de Jupiter (Gounelle et al., 2006).

A ce jour, deux missions spatiales ont rapporté des échantillons d'astéroïdes de type C-complex : la mission Hayabusa 2 (Tsuda et al., 2019) dont des échantillons de Ryugu, astéroïde de type-C (Campins et al., 2013) ont été rapportés en décembre 2020 et la mission OSIRIS-REx (Lauretta et al., 2017) dont des échantillons de l'astéroïde de type-B Bennu (Clark et al., 2011) ont été rapportés sur Terre en septembre 2023.

Les propriétés spectroscopiques, pétrologiques et chimiques des échantillons de Ryugu sont fortement similaires aux chondrites CI et les différences observées entre les deux sont en grande partie interprétées comme l'effet de l'altération terrestre sur les CIs (Yokoyama et al., 2022 ; Yada et al., 2022 ; Greenwood et al., 2022 ; Amano et al., 2023). Cependant, en comparant les résultats obtenus sur Orgueil dans cette étude et ceux sur Ryugu de la littérature, on observe que le bulk des échantillons de Ryugu semble plus appauvri en  $^{15}\text{N}$  qu'Orgueil. De plus, les échantillons de Ryugu semblent également moins abondants en azote bulk et en ammonium (Grady et al., 2023 ; Broadley et al., 2023 ; Grady et al., 2024, Yoshimura et al., 2023, Figure 3.23). Les différences en abondance et composition isotopique de l'azote bulk ont été interprétées par Broadley et al. (2023) comme la perte préférentielle d'un composé organique riche en  $^{15}\text{N}$ , potentiellement lors d'altérations aqueuses subies sur le planétésimal de Ryugu. Sachant que l'ammonium mesuré dans Orgueil a une composition isotopique enrichie en  $^{15}\text{N}$  par rapport à l'azote bulk d'Orgueil et de Ryugu et que l'ammonium est moins abondant dans Ryugu qu'Orgueil (Figure 3.23), il est possible que l'ammonium soit un des ces composés riches en  $^{15}\text{N}$  perdus lors de l'altération de Ryugu mentionnés par Broadley et al. (2023). Cependant, il n'existe actuellement aucune preuve que Ryugu ait subi plus d'altération aqueuse qu'Orgueil. Les deux semblent avoir subi une altération aqueuse importante, voire même moins marquée pour certains grains de Ryugu (Nakamura E. et al., 2022 ; Nakamura T. et al., 2023). De plus, la plus faible abondance en ammonium dans Ryugu pourrait également provenir d'un chauffage localisé de courte durée et de faible intensité, par des collisions par exemple (Bonal et al., 2024 ; Tomioka et al. 2023 ; Nakamura E. et al. 2022 ; Nakamura T. et al. 2023). Une autre hypothèse serait que Ryugu et Orgueil n'ont pas les mêmes abondances en ammonium car les corps parents de ces objets ne se seraient pas formés à partir du même matériau et/ou aux mêmes moments et/ou mêmes endroits dans le disque protoplanétaire. Une dernière hypothèse serait que les conditions chimiques de l'altération aqueuse de Ryugu (pH, température et force ionique du fluide) étaient moins favorables à la formation de sels d'ammonium, comme discuté dans Yoshimura et al. (2023).

Les récents résultats obtenus sur les échantillons de Bennu montrent une plus faible abondance en azote bulk qu'Orgueil mais un enrichissement en  $^{15}\text{N}$  de cet azote (Grady et al., 2024, Figure 3.23).

Aux vues de ces premiers résultats et différences entre les échantillons d'Orgueil, et de Ryugu et Bennu, il serait intéressant de mener une étude complète des phases azotées présentes dans les échantillons de Ryugu et de Bennu par le même protocole que j'ai réalisé sur Orgueil

et les autres CIs. Ces nouvelles données permettront de comparer les abondances et compositions isotopiques des différentes phases azotées entre les CIs et les échantillons d'astéroïdes pour apporter de nouveaux éléments de réponses sur les origines des chondrites CIs. Ces nouvelles expériences avec des échantillons astéroïdaux seront discutées au Chapitre 6, partie 6.5.

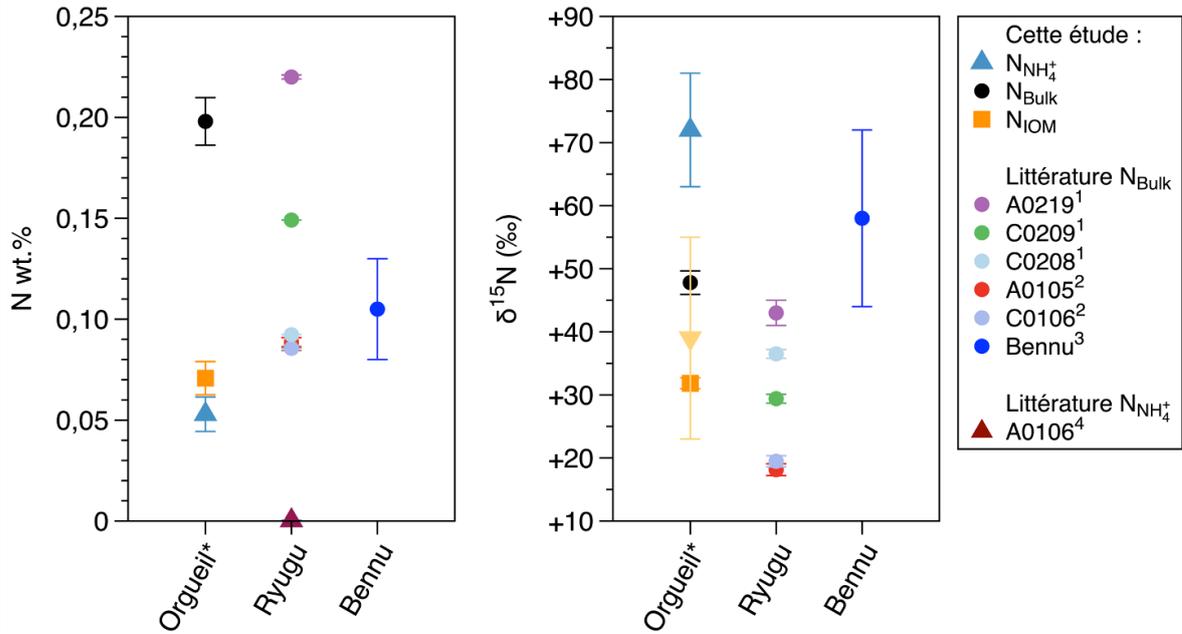


Figure 3.23 : Comparaisons des concentrations et compositions isotopiques de l'azote bulk, IOM et ammonium mesuré dans Orgueil dans cette étude avec des particules de Ryugu et Bennu de la littérature ([1] : Grady et al., 2023 ; [2] Broadley et al., 2023 ; [3] : Grady et al., 2024 ; [4] Yoshimura et al., 2023).

Les masses des échantillons utilisés pour les analyses bulk diffèrent entre les études : cette étude : OFd : 160 mg, OFe : 68 mg et OMb : 9,9 mg ; Grady et al. (2023) : A0219 : env. 2 mg, C0208 : 1,7 mg et C0209 : 2,5 mg ; Broadley et al. (2023) : A0105 : 0,14 mg et C0106 : 0,17 mg ; Grady et al. (2024) : 1,427 mg et 1,170 mg.

\*Les valeurs pour Orgueil sont les moyennes des mesures réalisées sur les échantillons d'OF et OM.

### 3.7. Conclusions

L'étude des abondances et compositions isotopiques de l'azote bulk, IOM et ammonium dans les CI<sub>1</sub> Orgueil, Ivuna et Alais et les C<sub>2</sub>-ung Tarda et Tagish Lake a permis de mettre en évidence que l'ammonium contenu dans ces météorites est d'origine extraterrestre et constitue un réservoir abondant d'azote dans les CI<sub>1</sub> (contenant environ 1/4 de l'azote total des CI<sub>1</sub>) et non-négligeable dans les C<sub>2</sub>-ung (contenant 8 % et 13 % de l'azote total de Tagish Lake et Tarda respectivement). L'ammonium est le porteur principal de l'azote soluble dans l'eau, comptabilisant plus de 80 % de l'azote total soluble dans l'eau dans Orgueil, Alais et Tagish Lake. La recherche des potentielles phases porteuses d'ammonium révèle qu'il pourrait se trouver sous forme de sels organiques et inorganiques et/ou dans des sites minéraux et/ou organiques. La corrélation entre les concentrations en ammonium extrait des CI<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>-ung et leurs abondances en phyllosilicates suggère que les phyllosilicates soient porteurs d'ammonium dans ces météorites et que la concentration en ammonium augmente avec le degré d'altération aqueuse.

Alais se distingue d'Orgueil et Ivuna entre autres par une déplétion en <sup>15</sup>N bulk, une concentration en ammonium plus faible et une part d'azote total contenu dans l'IOM plus importante. Ces différences nous amènent à se questionner sur une possible pluralité de corps parents à l'origine de la famille des chondrites CI<sub>1</sub>. L'azote qui n'est pas présent ni dans l'IOM ni sous forme d'ammonium et nitrates (si ces derniers sont bien extraterrestres) constitue une fraction non-analysée qui serait majoritairement composée d'azote organique soluble dans les acides et/ou contiendrait de l'azote d'IOM perdue. Pour Alais, la composition isotopique de cet azote est contenue dans l'intervalle [-125 ; +41] ‰. Si Alais provient bien d'un corps parent différent des autres CI<sub>1</sub>, il existe donc une possibilité que ce corps parent ait incorporé de l'azote hérité d'un réservoir isotopique très appauvri en <sup>15</sup>N.

Bien que les CI<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>-ung proviendraient de corps parents différents, les similitudes entre leurs abondances et compositions isotopiques de l'azote bulk et IOM ainsi qu'entre leurs compositions isotopiques de l'azote porté par l'ammonium suggèrent qu'il existe des liens entre ces deux groupes de météorites et que les corps parents des CI<sub>1</sub> et Tarda ont pu incorporer leurs phases azotées au même moment/et ou endroit du système solaire.

Pour les CI<sub>1</sub>, la comparaison des compositions isotopiques des phases azotées mesurées dans les échantillons étudiés avec des données de la littérature sur l'azote présent dans les échantillons d'astéroïdes (Ryugu et Bennu), de comètes (Wild 2) et des comètes (67P/CG, 17P/Holmes), n'invalident pas des liens potentiels entre les CI<sub>1</sub> et les comètes ou les astéroïdes. Une étude complète des phases azotées présentes dans les échantillons de Ryugu et Bennu serait donc nécessaire pour investiguer plus en détails les liens potentiels entre les corps parents des CI<sub>1</sub> et les comètes et astéroïdes.





## Chapitre 4

# Étude élémentaire et isotopique des phases azotées et carbonées présentes dans les chondrites CM et CR

<b>4.1. Analyses élémentaires et isotopiques .....</b>	<b>154</b>
4.1.1. Compositions élémentaires et isotopiques de l'azote et du carbone bulk et IOM	154
4.1.1.1. Résultats sur les poudres non lessivées .....	154
4.1.1.2. Résultats sur les poudres lessivées .....	160
4.1.2. Quantification de l'ammonium et autres solubles dans l'eau.....	161
4.1.3. Composition isotopique de l'azote de l'ammonium.....	166
<b>4.2. Les nitrites et nitrates : des contaminations ?.....</b>	<b>170</b>
4.2.1. Les nitrates : une potentielle contamination .....	170
4.2.2. Les nitrites : des contaminations lors du protocole expérimental .....	173
<b>4.3. Effets de l'altération terrestre sur l'abondance et la composition isotopique des phases azotées .....</b>	<b>174</b>
4.3.1. Altération de la.des phase.s porteuse.s de l'ammonium des CMs.....	174
4.3.2. Effets de l'oxydation des météorites CRs.....	175
<b>4.4. Distribution de l'azote et du carbone.....</b>	<b>179</b>
4.4.1. Azote soluble dans l'eau.....	182
4.4.1.1. Distribution de l'azote total entre $\text{NH}_4^+$ et $\text{NO}_3^-$ .....	182
4.4.1.2. Distribution de l'azote soluble dans l'eau entre $\text{NH}_4^+$ et $\text{NO}_3^-$ .....	182
4.4.2. Parts d'azote et de carbone dans l'IOM.....	183
4.4.3. La fraction non-analysée .....	186
<b>4.5. Recherche de la.des phase.s porteuse.s de l'ammonium .....</b>	<b>188</b>
4.5.1. Sous formes de sels ?.....	188
4.5.2. Adsorbé sur des sites minéraux et/ou organiques ?.....	190
4.5.3. Une phase porteuse prédominante ? .....	192
<b>4.6. Incorporation et évolution de l'azote dans les CMs et CRs .....</b>	<b>194</b>
4.6.1. Effets de l'altération aqueuse du.des corps parent.s des CMs et CRs sur les phases azotées .....	194

4.6.2. Une origine commune de l'ammonium des CIs et de Murchison et Winchcombe ? .....	198
4.6.3. Un potentiel lien entre le.s corps parent.s des CRs et les comètes ? .....	198
<b>4.7. Conclusions .....</b>	<b>201</b>

Dans ce quatrième chapitre seront présentés les résultats des analyses élémentaires et isotopiques de l'azote et du carbone bulk et IOM des chondrites CM (Paris, Murchison, Aguas Zarcas, Cold Bokkeveld, Winchcombe, Mukundpura, Sutter's Mill) et CR (MIL 090657, EET 92159, MIL 090001, Renazzo, GRO 95577, NWA 6116) analysées, ainsi que la quantification des ions extraits après lessivage des échantillons et l'analyse de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium. Pour tenter de mieux comprendre comment l'azote a été incorporé et a évolué sur les corps parents des CMs et CRs, ces résultats seront ensuite discutés dans un contexte cosmochimique.

Les résultats obtenus pour les CMs et CRs étant de même nature que ceux des CIs et C2-ung, une approche analytique similaire à celle employée au chapitre 3 sera réalisée dans ce chapitre. Par conséquent, des renvois au chapitre précédent seront incorporés tout au long de ce quatrième chapitre lorsque des explications et/ou raisonnements scientifiques seront en commun avec le chapitre précédent.

De même que pour le chapitre 3, les compositions isotopiques de l'azote et du carbone seront exprimées selon les notations « delta » usuelles (voir chapitre 1 partie 1.1.2).

## **4.1. Analyses élémentaires et isotopiques**

### **4.1.1. Compositions élémentaires et isotopiques de l'azote et du carbone bulk et IOM**

#### **4.1.1.1. Résultats sur les poudres non lessivées**

Les analyses élémentaires et isotopiques du carbone et de l'azote bulk effectuées sur les poudres de météorites bulk de la série d'échantillons considérée lors de ce travail de thèse montrent une variation des concentrations et des compositions isotopiques de l'azote et du carbone bulk au sein des CMs et des CRs ainsi qu'une nette différence entre NWA 6116 et les autres CRs. Les quantités d'azote et de carbone bulk varient respectivement d'un facteur 1,9 et 2,3 entre la CM la moins concentrée (i.e. Winchcombe-2, [N] =  $0,062 \pm 0,005$  wt.% et [C] =  $1,341 \pm 0,057$  wt.%) et la CM la plus concentrée (i.e. Paris pour l'azote, [N] =  $0,118 \pm 0,004$  wt.% ; et Cold Bokkeveld pour le carbone, [C] =  $3,046 \pm 0,033$  wt.%) (Tableau 4.1, Figure 4.1). Pour les CRs, ces facteurs sont de 5,3 pour l'azote et 4,0 pour le carbone, entre

NWA 6116 ([N] = 0,0272 ± 0,0004 wt.% ; [C] = 0,422 ± 0,006 wt.%) et MIL 090657 ([N] = 0,143 ± 0,041 wt.%, [C] = 1,676 ± 0,155 wt.%) (Tableau 4.1, Figure 4.1).

La concentration d'azote bulk de MIL 096057 est entachée d'une incertitude environ 10 fois plus importante que les autres CRs (Tableau 4.1, Figure 4.1). Cette incertitude est due à une plus grande variabilité entre les trois répliques mesurée à l'IRMS ([N]<sub>1</sub> = 0,189 wt.%, [N]<sub>2</sub> = 0,113 wt.%, [N]<sub>3</sub> = 0,127 wt.%). Cet échantillon présentait une hétérogénéité de composition avec une lithologie particulière sphérique qui avait été écartée lors des mesures bulk à l'IRMS (Figure 4.2). De plus pour cet échantillon, deux fois moins de matière bulk a été broyée et homogénéisée pour réaliser les trois répliques à l'IRMS (~ 100 mg contre ~ 200 mg pour les autres CRs, voir chapitre 2 partie 2.1.3). La séquence analytique ne présentant pas d'anomalies particulières, il est probable que la plus grande variabilité observée entre les répliques de MIL 090657 soit due aux hétérogénéités de compositions, notamment liées à la présence de chondres, de minéraux et de métaux, qui n'ont pas été correctement compensées en raison d'un trop faible volume d'échantillon initial.

Échantillon	N (wt.%)		$\delta^{15}\text{N}$ (‰)		Bulk C (wt.%)		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		N/C (at.)	
		$\sigma$		$\sigma$		$\sigma$		$\sigma$		u
<b>Poudres non lessivées</b>										
CM										
Paris (n=3)	0,118	0,004	+49,6	0,5	2,10	0,04	-3,65	0,26	0,048	0,002
Murchison (n=2)	0,089	0,007	+41,0	0,2	1,85	0,07	-7,69	2,19	0,042	0,004
Aguas Zarcas (n=2)	0,080	0,002	+29,4	2,0	1,61	0,08	-2,41	0,33	0,043	0,002
Cold Bokkeveld (n=2)	0,088	0,001	+27,1	0,1	3,05	0,03	-16,5	< 0,1	0,025	< 0,001
Winchcombe-2 (n=3)	0,062	0,005	+24,8	1,1	1,34	0,06	-3,66	0,08	0,040	0,003
Mukundpura (n=2)	0,087	0,003	+31,5	0,2	2,07	0,01	-4,13	1,50	0,036	0,001
Sutter's Mill (n=2)	0,065	< 0,001	+9,89	0,29	2,26	0,02	-15,0	< 0,1	0,025	< 0,001
CR										
MIL 090657 (n=3)	0,143	0,041	+154	32	1,68	0,16	-5,23	0,15	0,073	0,022
EET 92159 (n=3)	0,060	0,004	+176	1	0,89	0,03	-5,54	0,17	0,058	0,004
MIL 090001 (n=2)	0,067	0,004	+263	14	0,85	< 0,01	+4,65	2,66	0,068	0,004
Renazzo (n=2)	0,091	0,003	+184	2	1,66	0,09	-7,00	0,16	0,047	0,003
GRO 95577 (n=2)	0,061	0,009	+221	6	1,56	0,34	-7,68	6,79	0,034	0,009
NWA 6116 (n=2)	0,027	< 0,001	+85,1	6,8	0,42	0,01	-14,1	0,5	0,055	0,001
<b>Poudres lessivées</b>										
CM										
Winchcombe-2 (n=3)	0,077	0,003	+20,5	0,9	1,72	0,01	-1,97	0,36	0,038	0,001
CR										
MIL 090657 (n=3)	0,092	0,002	+186	< 1	1,34	0,02	-5,74	0,26	0,059	0,002
EET 92159 (n=3)	0,073	0,001	+182	1	1,06	0,05	-8,93	0,50	0,059	0,003

Tableau 4.1 : Données des quantifications et compositions isotopiques de l'azote et du carbone des poudres bulk non lessivées et lessivées par le protocole d'extraction de l'ammonium, acquises à l'IRMS. Les incertitudes sont données comme l'écart type ( $\sigma$ ) entre les n répliques, excepté pour les rapports atomiques N/C qui sont calculés à partir des données élémentaires et qui ont donc des incertitudes composées (u). Les CMs et CRs sont classées par ordre d'altération aqueuse croissante (voir partie 4.6.1).

On observe une variation des compositions isotopiques de l'azote et du carbone bulk au sein des CMs telle que le  $\delta^{15}\text{N}$  varie entre +10 ‰ (Sutter's Mill) et +50 ‰ (Paris), et le  $\delta^{13}\text{C}$  varie entre -17 ‰ (Cold Bokkeveld) et -2 ‰ (Aguas Zarcas) (Tableau 4.1, Figure 4.1). Les CRs

sont environ 1,2 fois plus enrichies en  $^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  que les CMs, avec des compositions isotopiques allant de +85 ‰ (NWA 6116) à +263 ‰ (MIL 090001) (Tableau 4.1, Figure 4.1). Cependant, les compositions isotopiques du carbone bulk des CRs sont similaires aux CMs, comprises entre -14 ‰ (NWA 6116) et +5 ‰ (MIL 090001) (Tableau 4.1, Figure 4.1).

En comparaison avec les données de la littérature, les échantillons de Murchison et Winchcombe que j'ai caractérisés apparaissent moins riches en carbone bulk (annexe 9.5). De plus, l'échantillon de Winchcombe analysé dans ma thèse apparaît plus riche en  $^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  que l'échantillon étudié par King et al. (2022) (annexe 9.5). Pour les CRs, la concentration d'azote bulk de MIL 090657 est plus haute que la valeur mesurée par Davidson et al., (2015) (annexe 9.5). Les analyses des autres CMs et CRs sont en accord avec les données de la littérature, lorsque disponibles (annexe 9.5).

Suite au protocole destiné à extraire l'IOM contenue dans les CMs et les CRs de cette étude, j'ai pu mesurer par IRMS les compositions élémentaires et isotopiques de l'azote et du carbone du résidu organique obtenu. Les résultats, combinés dans le Tableau 4.2 et illustrés Figure 4.1, montrent que les concentrations et compositions isotopiques de l'azote et du carbone IOM sont variables au sein des deux groupes. De même que pour les analyses bulk, la composition du résidu extrait de NWA 6116 se distingue nettement des autres CRs.

Dans le groupe des CMs, la concentration d'azote total contenu dans l'IOM est comprise entre 0,025 wt.% (Winchcombe-2) et 0,050 wt.% (Paris) et celle du carbone entre 0,70 wt.% (Winchcombe-2) et 2,27 wt.% (Sutter's Mill). Le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'IOM varie entre -2 ‰ (Winchcombe-2) et +16 ‰ (Paris) tandis que le  $\delta^{13}\text{C}$  est compris entre +27 ‰ (Murchison) et -19 ‰ (Cold Bokkeveld).

Les CRs analysées, à l'exception de NWA 6116, ont une concentration moyenne d'azote total contenu dans l'IOM de 0,03 wt.%, une concentration moyenne de carbone d'environ 0,9 wt.% et un  $\delta^{15}\text{N}_{\text{IOM}}$  en moyenne égal à +210 ‰. Parmi les CRs, MIL 090001 est la plus déplétée en  $^{13}\text{C}$  (-30 ‰) tandis que MIL 090657 est la moins déplétée en  $^{13}\text{C}$  (-24 ‰). NWA 6116 se distingue des CRs par de faibles concentrations en azote et carbone totaux contenus dans l'IOM (0,002 wt.% et 0,06 wt.% respectivement) et une nette déplétion en  $^{15}\text{N}$  (+12 ‰).

En analysant mes données et celles de la littérature, on observe une variabilité à la fois des fractions massiques d'IOM extraites des météorites suivant les études mais également des fractions massiques d'azote et de carbone de l'IOM et de leurs compositions isotopiques (annexe 9.5, partie 3.4.2).

En comparant les résultats des analyses élémentaires du carbone bulk et IOM, on s'aperçoit que Murchison et Sutter's Mill présentent des fractions de carbone total contenu dans l'IOM plus importantes que la fraction de carbone totale elle-même ( $[\text{C}_{\text{bulk}}] = 1,845 \pm 0,071$  wt.% contre  $[\text{C}_{\text{bulk dans IOM}}] = 2,012 \pm 0,108$  wt.% pour Murchison et  $[\text{C}_{\text{bulk}}] = 2,263 \pm 0,023$  wt.% contre  $[\text{C}_{\text{bulk dans IOM}}] = 2,274 \pm 0,117$  wt.% pour Sutter's Mill, Tableau 4.1, Tableau 4.2, Figure 4.1). Il n'est a priori pas possible que l'IOM contienne plus de carbone que le total disponible dans la météorite. Cependant, les larges incertitudes des concentrations en carbone bulk et bulk contenu dans l'IOM permettent de calculer un domaine

de concentrations dans lequel tout ou presque tout le carbone bulk est contenu dans l'IOM pour ces météorites.

Si tout le carbone bulk est effectivement contenu dans l'IOM de Murchison et Sutter's Mill, on s'attendrait à ce que les compositions isotopiques du carbone bulk et du carbone de l'IOM soient similaires, à la condition que le protocole d'extraction de l'IOM n'induisse pas un fractionnement isotopique. Les résultats obtenus sur ces météorites montrent que les compositions isotopiques du carbone bulk et IOM sont différentes : Murchison :  $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}} = -7,69 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{IOM}} = -27,3 \text{ ‰}$ , Sutter's Mill :  $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}} = -15,0 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{IOM}} = -27,0 \text{ ‰}$  (Tableau 4.1, Tableau 4.2). Il doit donc exister une ou plusieurs autres phases que l'IOM contenant également du carbone dans ces météorites. De plus, on observe pour Murchison et Sutter's Mill que les rapports atomiques N/C de l'IOM extrait sont plus faibles que pour les autres météorites étudiées (0,018 pour Murchison et 0,015 pour Sutter's Mill contre 0,032 en moyenne pour les autres CMs, Tableau 4.2), indiquant que Murchison et Sutter's Mill ont plus de carbone dans leur IOM que les autres CMs analysées. Les rapports N/C de l'IOM mesuré dans mon étude sont également plus faibles que ceux de la littérature (Figure 4.17, annexe 9.5). Ces résultats sont en cohérence avec le fait que plus de résidu ont été extraits de Murchison et de Sutter's Mill lors du protocole destiné à extraire l'IOM. En effet, les fractions de résidu extrait en fin de protocole sont de 5,4 wt.% pour Murchison et 6,4 wt.% pour Sutter's Mill, contre 2 wt.% à 3 wt.% en général pour les autres CMs étudiées (Tableau 4.2). Pour Murchison, cette fraction de résidu est également plus importante dans le cas de mon étude comparée à celles de la littérature (entre 1,4 wt.% et 3,6 wt.% dans la littérature, annexe 9.5). Il semble donc que pour Murchison et Sutter's Mill, plus de résidu contenant plus de carbone ait été extrait comparé aux autres CMs et aux études de la littérature sur Murchison. Ces résultats n'étant propres qu'au carbone, une hypothèse serait que des phases carbonées, comme les carbonates par exemple, ne soient pas totalement solubilisées lors du protocole destiné à extraire l'IOM et augmenterait ainsi la fraction de carbone total contenu dans l'IOM. Une étude de la composition du résidu extrait de ces météorites, par MEB par exemple, serait nécessaire pour conclure sur ces résultats.

Échantillon	Résidu		N <sub>résidu</sub>		N <sub>IOM</sub> dans bulk		Résidus insolubles dont IOM				δ <sup>13</sup> C <sub>IOM</sub>		N/C <sub>IOM</sub>			
	wt.%	σ	wt.%	σ	wt.%	u	δ <sup>15</sup> N <sub>IOM</sub>	C <sub>résidu</sub>	C <sub>IOM</sub> dans bulk	wt.%	u	%	σ	at.	u	
<b>Poudres non lessivées</b>																
<b>CM</b>																
Paris (n=3)	3,2	0,3	1,56	0,12	0,050	0,006	+16,3	2,2	39,8	0,6	1,28	0,12	-20,7	0,4	0,034	0,003
Murchison (n=3)	5,4	0,3	0,77	0,02	0,042	0,002	+8,48	0,18	37,3	0,3	2,01	0,11	-27,3	0,3	0,018	< 0,001
Aguas Zarcas (n=3)	3,6	0,3	1,25	0,02	0,045	0,004	+6,36	0,63	33,9	0,1	1,21	0,10	-20,3	< 0,1	0,032	0,001
Cold Bokkeveld (n=3)	2,1	0,3	1,62	0,06	0,035	0,005	+1,75	1,83	38,3	0,2	0,82	0,11	-18,6	0,3	0,036	0,001
Winchcombe-2 (n=1)	2,0	0,3	1,24	0,20	0,025	0,005	-1,79	0,08	35,1	0,9	0,70	0,10	-20,3	0,1	0,030	0,005
Mukundpura (n=3)	2,9	0,3	1,08	0,02	0,032	0,003	+3,84	1,48	31,5	0,1	0,92	0,09	-21,5	0,1	0,030	< 0,001
Sutter's Mill (n=3)	6,4	0,3	0,62	0,01	0,040	0,002	-1,04	0,47	35,5	0,9	2,27	0,12	-27,0	0,3	0,015	< 0,001
<b>CR</b>																
MIL 090657 (n=2)	2,2	0,3	1,78	0,01	0,040	0,005	+178	3	45,2	0,8	1,00	0,13	-24,1	< 0,1	0,034	0,001
EET 92159 (n=2)	0,8	0,3	1,97	0,00	0,016	0,006	+183	3	46,8	0,5	0,39	0,13	-24,7	< 0,1	0,036	< 0,001
MIL 090001 (n=2)	1,5	0,3	1,43	0,02	0,022	0,004	+273	3	33,8	0,4	0,52	0,10	-29,6	0,1	0,036	0,001
Renazzo (n=3)	3,2	0,3	1,25	0,01	0,040	0,004	+179	3	41,5	0,3	1,32	0,12	-26,4	0,1	0,026	< 0,001
GRO 95577 (n=2)	2,2	0,3	1,70	0,03	0,038	0,005	+236	< 1	50,0	1,2	1,11	0,15	-27,7	0,1	0,029	0,001
NWA 6116 (n=2)	0,3	0,3	0,74	0,12	0,002	0,002	+12,1	2,8	17,4	1,7	0,06	0,05	-27,9	2,2	0,036	0,007
<b>Poudres lessivées</b>																
Winchcombe-1 (n=2)	2,1	0,3	1,00	0,03	0,021	0,003	-3,93	1,283	32,5	2,1	0,68	0,10	-20,5	0,9	0,026	0,002

Tableau 4.2 : Quantifications et compositions isotopiques de l'azote et du carbone de l'IOM extraite des poudres bulk et de poudres lessivées mesurées à l'IRMS. L'incertitude sur l'abondance en résidu est l'écart type entre les abondances en résidu obtenues entre les 3 répliques d'Orgueil (OFd, OFe et OMc, chapitre 3 partie 3.1.1.1). Les incertitudes des compositions élémentaires et isotopiques sont données comme l'écart type (σ) entre les n répliques analysés pour chaque échantillon. Les incertitudes sur les concentrations d'azote et de carbone IOM dans le bulk, les rapports atomiques N/C et les rapports des masses d'azote et carbone IOM sur les masses d'azote et carbone bulk sont des incertitudes composées (u).

Les CMs et CRs sont classées par ordre d'altération aqueuse croissante (voir partie 4.6.1).

\*Les masses d'azote et carbone bulk sont celles de Winchcombe-2 non lessivée car le bulk de Winchcombe-1 n'a pas été analysé.

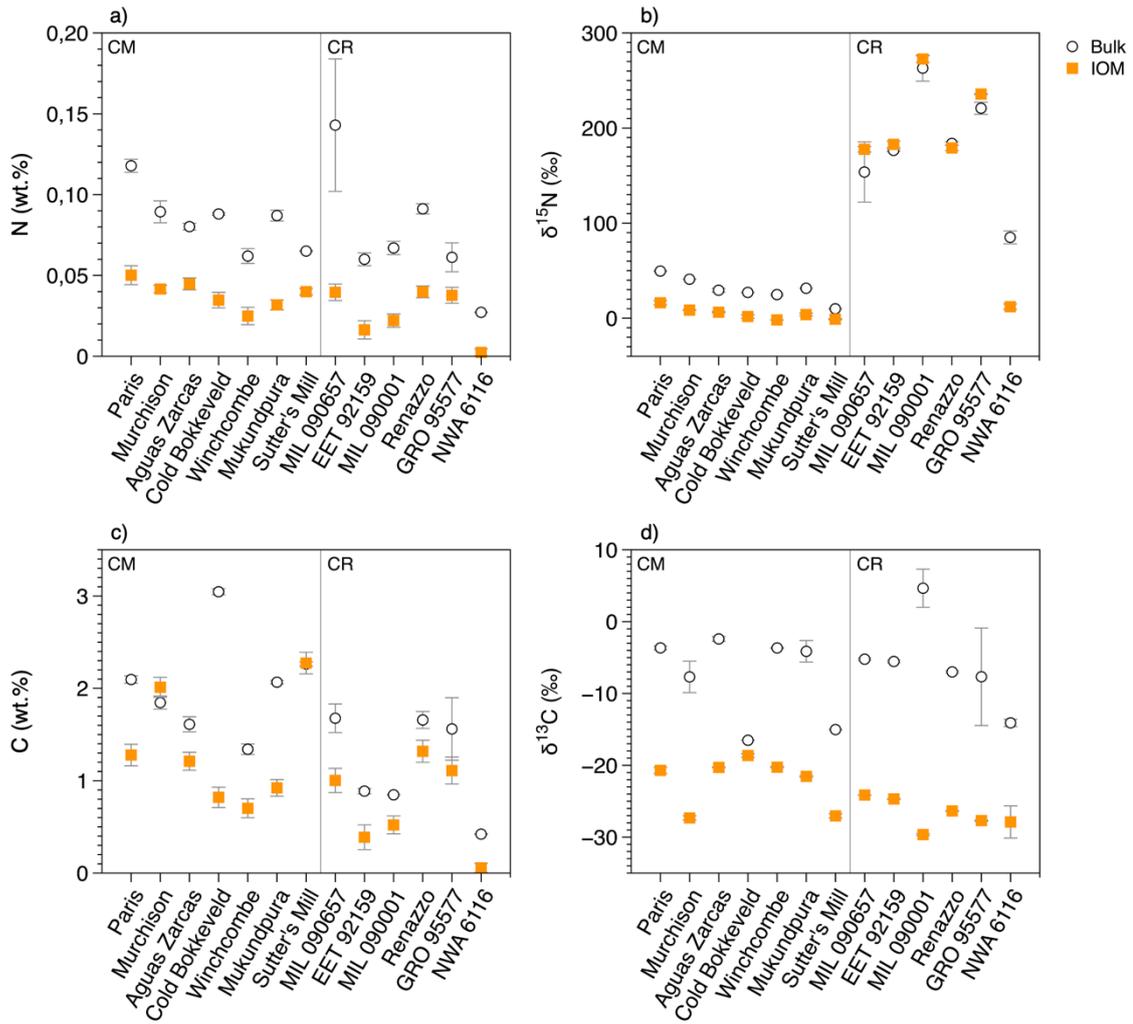


Figure 4.1 : Abondances a) de l'azote, c) du carbone et compositions isotopiques b) de l'azote et d) du carbone bulk total (cercles) et bulk contenu dans l'IOM (carrés oranges) analysés dans les CMs et CRs de cette étude. Les CMs et CRs sont classées de gauche à droite par ordre d'altération aqueuse croissante (voir partie 4.6.1).



Figure 4.2 : Images en lumière réfléchi de la lithologie sphérique se distinguant du bulk de MIL 090657.

#### 4.1.1.2. Résultats sur les poudres lessivées

Il est à noter que les concentrations en azote et carbone bulk des poudres lessivées par le protocole d'extraction de l'ammonium de Winchcombe-2 et EET 92159 sont supérieures à celles des poudres non lessivées (Tableau 4.1).

Comme expliqué au chapitre 3 (partie 3.1.1.2), la composition de la poudre lessivée dépend à la fois des composés solubilisés et des composés potentiellement perdus. Si les météorites ont subi d'importantes pertes de masses pendant le lessivage, avec perte préférentielle de matériau pauvres en azote et carbone, il se peut donc que les concentrations en azote et carbone des poudres lessivées soient supérieures à celles des poudres non lessivées. Pour Winchcombe-2 et EET 92159, peu de perte de matière a été observée pendant l'extraction de ces échantillons (Tableau 4.3). Une perte importante de matériau pauvre en azote et carbone ne semble donc pas être la source des concentrations observées.

Échantillon	m avant lessivage (mg)	m après lessivage (mg)	Perte de masse (%)
<b>CM</b>			
Paris	150,7 ± 0,1	131,5 ± 0,1	13
Murchison	159,1 ± 0,1	141,5 ± 0,1	11
Aguas Zarcas	148,6 ± 0,1	138,4 ± 0,1	7
Cold Bokkeveld	154,4 ± 0,1	130,7 ± 0,1	15
Winchcombe-1	444,9 ± 0,1	283,6 ± 0,1	36
Winchcombe-2	148,0 ± 0,1	120,2 ± 0,1	19
Mukundpura	147,2 ± 0,1	134,1 ± 0,1	9
Sutter's Mill	153,3 ± 0,1	144,9 ± 0,1	5
<b>CR</b>			
MIL 090657	147,0 ± 0,1	143,2 ± 0,1	3
EET 92159	156,0 ± 0,1	145,6 ± 0,1	7
MIL 090001	160,9 ± 0,1	n.a.	n.a.
Renazzo	150,7 ± 0,1	130,5 ± 0,1	13
GRO 95577	152,9 ± 0,1	133,1 ± 0,1	13
NWA 6116	153,1 ± 0,1	125,5 ± 0,1	18

Tableau 4.3 : Pourcentages de pertes de masses associées à la perte de matière météoritique lors du protocole d'extraction de l'ammonium. Ces pertes sont principalement causées par les particules en suspension dans le surnageant extrait et filtré, et qui sont donc retenues et perdues dans les filtres. La masse après lessivage pour MIL 090001 n'a pas été mesurée (brisement du tube entraînant la perte de la poudre).

Sachant que les analyses élémentaires des poudres non lessivées et lessivées sont réalisées sur des fragments différents des météorites bulk, il est possible que des hétérogénéités de compositions soient à l'origine des différences de concentrations, a priori incohérentes, observées entre les poudres non lessivées et lessivées. Pour Winchcombe, j'observe une différence de concentration en carbone bulk mesurée entre mon étude et celle de King et al. (2022) (annexe 9.5). En effet, la concentration de 1,34 wt.% de carbone mesurée sur l'échantillon reçu pour mes travaux de recherche est 1,5 fois plus faible que celle de 2 wt.% mesurée par King et al. (2022) (annexe 9.5). Les concentrations d'azote mesurées entre les deux études sont similaires (0,06 wt.% dans mon étude, 0,04 wt.% dans l'étude de King et al. (2022), annexe 9.5). Les différences de concentrations en carbone pourraient révéler la présence d'hétérogénéités de compositions et expliquer pourquoi on observe une concentration en

carbone plus importante dans la poudre lessivée de Winchcombe-2 que dans la poudre non lessivée. En revanche, le manque de données de la littérature pour EET 92159 ne me permet pas de conclure pour cette météorite.

En raison de ces différences de concentrations, pour Winchcombe-2 et EET 92159 il ne sera donc pas possible de calculer la part d'azote total soluble dans l'eau (voir partie 4.4.1.2). Seul ce bilan sera calculé pour MIL 090657. Il est cependant à noter que les résultats obtenus pour MIL 090657 sont potentiellement également affectés de la même manière que Winchcombe-2 et EET 92159, sans aboutir à une incohérence notable.

#### 4.1.2. Quantification de l'ammonium et autres solubles dans l'eau

Suite à la quantification de l'ammonium et des nitrates solubles dans l'eau extraits des CMs et CRs analysées, il apparaît que la quantité de ces ions extraits atteint un plateau seulement dans le cas de l'ammonium de Winchcombe-1 (Figure 4.3). Ainsi, même en prolongeant le temps d'ultrasonification des solutions dans le but d'améliorer la solubilisation de ces ions ammonium et nitrates, le protocole d'extraction des solubles dans l'eau semble inefficace pour extraire la totalité de ces ions des CMs et des CRs (voir chapitre 2 partie 2.2.1, section « Optimisations »). Les concentrations totales des ions analysés seront donc des valeurs minimales, à l'exception des sulfates et des ions sodium, dont les réservoirs disponibles via ce protocole d'extraction semblent entièrement vidés (annexe 9.10). Une méthode pour estimer la concentration réelle de chaque ion qui serait extraite par solubilisation serait d'extrapoler les courbes obtenues par des lois adaptées. Pour les ions autres que les nitrates, il semblerait qu'une loi cinétique de type  $[X]_n = [X] * (1 - e^{-kn})$ , avec  $[X]$  la concentration de l'ion,  $n$  le numéro d'extraction et  $k$  une constante qui quantifierait l'efficacité de dissolution de l'ion.

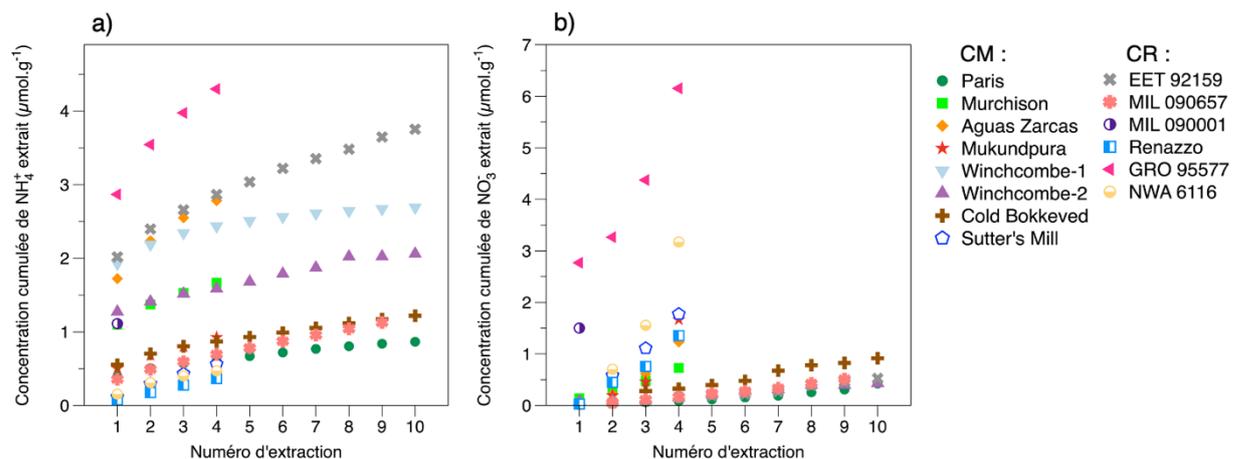


Figure 4.3 : Évolutions des quantités cumulées a) d'ammonium et b) de nitrates par masse d'échantillon extraits lors des 4 ou 10 extractions principales des lessivages des CMs et CRs par l'eau. MIL 090001 et MIL 090657 contiennent respectivement 1 et 9 extractions principales (fracturation des tubes contenant les échantillons à la seconde - MIL 090001 - et à la 10<sup>e</sup> extraction - MIL 090657). Seuls les cations ont été analysés pour Winchcombe-1.

	Paris wt.%	Murchison wt.%	Aguas Zarcas wt.%	Cold Bokkeveld wt.%	Winchcombe-1 wt.%	Winchcombe-2 wt.%	Mukundpura wt.%	Sutter's Mill wt.%
Sulfate*	1,05 ± 0,04	2,59 ± 0,11	0,990 ± 0,044	1,09 ± 0,04	n.a.	1,03 ± 0,10	1,05 ± 0,05	0,223 ± 0,008
Calcium*	0,229 ± 0,006	0,364 ± 0,014	0,160 ± 0,004	0,322 ± 0,018	7,36 ± 0,33.10 <sup>-2</sup>	0,176 ± 0,007	0,202 ± 0,005	0,163 ± 0,004
Sodium*	0,178 ± 0,007	0,373 ± 0,017	0,398 ± 0,018	0,184 ± 0,015	0,381 ± 0,022	0,342 ± 0,018	0,319 ± 0,014	0,126 ± 0,008
Magnésium*	0,138 ± 0,005	0,384 ± 0,014	0,136 ± 0,004	0,215 ± 0,013	5,87 ± 0,24.10 <sup>-2</sup>	0,137 ± 0,006	0,189 ± 0,006	0,326 ± 0,010
Acétate*	5,64 ± 0,15.10 <sup>-2</sup>	8,49 ± 0,33.10 <sup>-2</sup>	3,14 ± 0,10.10 <sup>-2</sup>	7,30 ± 0,18.10 <sup>-2</sup>	n.a.	n.a.	6,34 ± 0,24.10 <sup>-2</sup>	< 1,72.10 <sup>-6</sup>
Formiate*	2,99 ± 0,12.10 <sup>-2</sup>	5,03 ± 0,20.10 <sup>-2</sup>	6,69 ± 0,45.10 <sup>-3</sup>	2,40 ± 0,08.10 <sup>-2</sup>	n.a.	n.a.	1,87 ± 0,07.10 <sup>-2</sup>	4,81 ± 0,19.10 <sup>-3</sup>
Oxalate*	2,94 ± 0,08.10 <sup>-2</sup>	3,40 ± 0,09.10 <sup>-2</sup>	4,30 ± 0,24.10 <sup>-3</sup>	2,94 ± 0,08.10 <sup>-2</sup>	n.a.	n.a.	9,33 ± 0,30.10 <sup>-3</sup>	2,98 ± 0,11.10 <sup>-3</sup>
Chlorure*	1,52 ± 0,11.10 <sup>-2</sup>	2,80 ± 0,21.10 <sup>-2</sup>	1,77 ± 0,14.10 <sup>-2</sup>	3,65 ± 0,13.10 <sup>-2</sup>	n.a.	1,86 ± 0,17.10 <sup>-2</sup>	3,08 ± 0,26.10 <sup>-2</sup>	7,23 ± 0,50.10 <sup>-3</sup>
Succinate*	1,22 ± 0,04.10 <sup>-2</sup>	3,59 ± 0,11.10 <sup>-3</sup>	1,49 ± 0,05.10 <sup>-3</sup>	1,52 ± 0,05.10 <sup>-2</sup>	n.a.	n.a.	2,99 ± 0,12.10 <sup>-3</sup>	7,21 ± 0,33.10 <sup>-3</sup>
Potassium*	1,14 ± 0,06.10 <sup>-2</sup>	1,92 ± 0,07.10 <sup>-2</sup>	2,67 ± 0,09.10 <sup>-2</sup>	2,06 ± 0,11.10 <sup>-2</sup>	3,24 ± 0,17.10 <sup>-2</sup>	2,32 ± 0,19.10 <sup>-2</sup>	1,62 ± 0,10.10 <sup>-2</sup>	2,33 ± 0,10.10 <sup>-3</sup>
Nitrate*	4,21 ± 0,09.10 <sup>-3</sup>	2,34 ± 0,06.10 <sup>-2</sup>	3,57 ± 0,08.10 <sup>-2</sup>	9,39 ± 0,18.10 <sup>-3</sup>	n.a.	3,15 ± 0,15.10 <sup>-3</sup>	3,44 ± 0,09.10 <sup>-2</sup>	3,73 ± 0,10.10 <sup>-2</sup>
MSA*	4,25 ± 0,24.10 <sup>-3</sup>	7,60 ± 0,31.10 <sup>-3</sup>	4,13 ± 0,16.10 <sup>-3</sup>	2,39 ± 0,04.10 <sup>-3</sup>	n.a.	n.a.	5,85 ± 0,22.10 <sup>-3</sup>	8,33 ± 0,33.10 <sup>-3</sup>
Pyruvate*	4,27 ± 0,20.10 <sup>-3</sup>	4,07 ± 0,20.10 <sup>-3</sup>	9,93 ± 0,50.10 <sup>-4</sup>	3,31 ± 0,14.10 <sup>-4</sup>	n.a.	n.a.	1,23 ± 0,06.10 <sup>-3</sup>	< 6,26.10 <sup>-7</sup>
Lactate	3,96 ± 0,06.10 <sup>-3</sup>	1,44 ± 0,05.10 <sup>-2</sup>	2,43 ± 0,06.10 <sup>-3</sup>	8,12 ± 0,12.10 <sup>-3</sup>	n.a.	n.a.	6,44 ± 0,22.10 <sup>-3</sup>	1,08 ± 0,04.10 <sup>-2</sup>
Phosphate*	2,25 ± 0,09.10 <sup>-3</sup>	7,57 ± 0,36.10 <sup>-4</sup>	4,00 ± 0,20.10 <sup>-4</sup>	1,11 ± 0,03.10 <sup>-3</sup>	n.a.	n.a.	4,56 ± 0,27.10 <sup>-4</sup>	1,50 ± 0,04.10 <sup>-3</sup>
Ammonium*	1,85 ± 0,08.10 <sup>-3</sup>	3,15 ± 0,21.10 <sup>-3</sup>	5,15 ± 0,33.10 <sup>-3</sup>	2,59 ± 0,11.10 <sup>-3</sup>	4,73 ± 0,41.10 <sup>-3</sup>	3,82 ± 0,27.10 <sup>-3</sup>	1,84 ± 0,10.10 <sup>-3</sup>	1,17 ± 0,03.10 <sup>-3</sup>
Glutarate*	9,52 ± 0,27.10 <sup>-4</sup>	3,72 ± 0,11.10 <sup>-3</sup>	1,27 ± 0,08.10 <sup>-3</sup>	7,11 ± 0,18.10 <sup>-4</sup>	n.a.	n.a.	6,18 ± 0,24.10 <sup>-3</sup>	1,89 ± 0,06.10 <sup>-4</sup>
Fluorure*	4,88 ± 0,11.10 <sup>-4</sup>	4,65 ± 0,14.10 <sup>-4</sup>	1,22 ± 0,05.10 <sup>-4</sup>	3,57 ± 0,06.10 <sup>-4</sup>	n.a.	n.a.	9,61 ± 0,28.10 <sup>-5</sup>	7,07 ± 0,19.10 <sup>-5</sup>
Bromure*	2,19 ± 0,12.10 <sup>-4</sup>	1,33 ± 0,12.10 <sup>-4</sup>	9,15 ± 0,72.10 <sup>-5</sup>	4,72 ± 0,11.10 <sup>-5</sup>	n.a.	3,32 ± 0,23.10 <sup>-4</sup>	2,04 ± 0,18.10 <sup>-4</sup>	5,64 ± 0,48.10 <sup>-5</sup>
Manganèse*	4,23 ± 0,26.10 <sup>-5</sup>	8,09 ± 0,56.10 <sup>-6</sup>	9,07 ± 0,58.10 <sup>-6</sup>	8,77 ± 0,37.10 <sup>-5</sup>	n.a.	n.a.	2,39 ± 0,15.10 <sup>-5</sup>	2,97 ± 0,22.10 <sup>-5</sup>
Strontium*	3,11 ± 0,31.10 <sup>-6</sup>	< 7,54.10 <sup>-8</sup>	< 8,08.10 <sup>-8</sup>	< 7,77.10 <sup>-8</sup>	n.a.	n.a.	< 8,15.10 <sup>-8</sup>	< 7,83.10 <sup>-8</sup>
Lithium*	3,86 ± 0,29.10 <sup>-7</sup>	1,07 ± 0,07.10 <sup>-6</sup>	7,75 ± 0,49.10 <sup>-7</sup>	5,72 ± 0,37.10 <sup>-7</sup>	n.a.	n.a.	3,67 ± 0,27.10 <sup>-7</sup>	1,70 ± 0,10.10 <sup>-6</sup>
<b>Total</b>	<b>1,77 ± 0,07</b>	<b>3,99 ± 0,17</b>	<b>1,82 ± 0,08</b>	<b>2,04 ± 0,09</b>		<b>1,73 ± 0,14</b>	<b>1,96 ± 0,08</b>	<b>0,921 ± 0,033</b>
	mEq/g							
Σ <sup>+</sup>	0,309 ± 0,010	0,666 ± 0,026	0,374 ± 0,014	0,424 ± 0,027	0,262 ± 0,014	0,357 ± 0,017	0,401 ± 0,014	0,405 ± 0,014
Σ <sup>-</sup>	0,251 ± 0,010	0,589 ± 0,025	0,226 ± 0,010	0,268 ± 0,010		0,220 ± 0,021	0,253 ± 0,011	0,060 ± 0,002

Tableau 4.4 : Quantification des différents ions mesurés à l'IC dans les solutions d'extractions des météorites CMs analysées (MSA : méthannelsufonate). Seuls les cations majeurs de Winchcombe-1 ayant été quantifiés, ni le total des ions solubles ni le total des anions n'ont pu être calculés. Les incertitudes sont des incertitudes composées décrites chapitre 2 partie 2.4.3.

Les nitrites ne sont pas représentés car proviennent très probablement de contaminations (voir partie 4.2).

n.a. : les ions n'ont pas été analysés (car ions non inclus dans la séquence de calibration).

Les CMs sont classées de gauche à droite par ordre d'altération aqueuse croissante (voir partie 4.6.1).

\*La concentration de la première extraction est corrigée de la LoB (chapitre 2 partie 2.4.5).

	MIL 090657	EET 92159	MIL 090001	Renazzo	GRO 95577	NWA 6116
	wt. %					
Sulfate*	0,334 ± 0,017	0,550 ± 0,024	0,448 ± 0,022	0,172 ± 0,007	2,64 ± 0,12	4,77 ± 0,18.10 <sup>-2</sup>
Calcium*	3,63 ± 0,13.10 <sup>-2</sup>	7,25 ± 0,31.10 <sup>-2</sup>	8,96 ± 0,44.10 <sup>-2</sup>	0,146 ± 0,004	0,533 ± 0,018	0,154 ± 0,004
Sodium*	0,118 ± 0,006	4,24 ± 0,20.10 <sup>-2</sup>	8,19 ± 0,41.10 <sup>-2</sup>	9,73 ± 0,32.10 <sup>-2</sup>	0,211 ± 0,010	4,21 ± 0,24.10 <sup>-3</sup>
Magnésium*	6,48 ± 0,27.10 <sup>-2</sup>	8,14 ± 0,35.10 <sup>-2</sup>	5,63 ± 0,28.10 <sup>-2</sup>	8,59 ± 0,22.10 <sup>-2</sup>	0,425 ± 0,017	3,58 ± 0,12.10 <sup>-2</sup>
Acétate*	n.a.	n.a.	9,16 ± 0,31.10 <sup>-3</sup>	9,19 ± 0,35.10 <sup>-2</sup>	1,68 ± 0,04.10 <sup>-2</sup>	2,18 ± 0,06.10 <sup>-2</sup>
Formiate*	n.a.	n.a.	5,21 ± 0,24.10 <sup>-3</sup>	4,32 ± 0,17.10 <sup>-2</sup>	7,13 ± 0,28.10 <sup>-3</sup>	1,12 ± 0,04.10 <sup>-2</sup>
Oxalate*	n.a.	n.a.	2,43 ± 0,12.10 <sup>-3</sup>	9,76 ± 0,32.10 <sup>-3</sup>	4,44 ± 0,12.10 <sup>-3</sup>	7,81 ± 0,22.10 <sup>-3</sup>
Chlorure*	6,41 ± 0,46.10 <sup>-3</sup>	8,61 ± 0,69.10 <sup>-3</sup>	2,39 ± 0,12.10 <sup>-2</sup>	8,13 ± 0,47.10 <sup>-3</sup>	3,99 ± 0,18.10 <sup>-2</sup>	3,37 ± 0,17.10 <sup>-3</sup>
Succinate*	n.a.	n.a.	4,37 ± 0,19.10 <sup>-4</sup>	2,16 ± 0,07.10 <sup>-3</sup>	8,69 ± 0,25.10 <sup>-4</sup>	8,60 ± 0,24.10 <sup>-4</sup>
Potassium*	3,30 ± 0,12.10 <sup>-3</sup>	3,95 ± 0,18.10 <sup>-3</sup>	4,43 ± 0,20.10 <sup>-3</sup>	1,38 ± 0,08.10 <sup>-3</sup>	1,87 ± 0,06.10 <sup>-2</sup>	1,39 ± 0,06.10 <sup>-2</sup>
Nitrate*	6,10 ± 0,19.10 <sup>-3</sup>	6,71 ± 0,21.10 <sup>-3</sup>	3,06 ± 0,09.10 <sup>-2</sup>	6,52 ± 0,18.10 <sup>-2</sup>	7,29 ± 0,16.10 <sup>-2</sup>	4,64 ± 0,10.10 <sup>-2</sup>
MSA*	n.a.	n.a.	2,86 ± 0,13.10 <sup>-3</sup>	2,43 ± 0,06.10 <sup>-3</sup>	8,91 ± 0,38.10 <sup>-3</sup>	1,17 ± 0,03.10 <sup>-3</sup>
Pyruvate*	n.a.	n.a.	1,94 ± 0,09.10 <sup>-4</sup>	< 6,37.10 <sup>-7</sup>	3,39 ± 0,15.10 <sup>-4</sup>	< 6,27.10 <sup>-7</sup>
Méthylammonium*	3,65 ± 0,13.10 <sup>-5</sup>	1,77 ± 0,05.10 <sup>-4</sup>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Lactate	n.a.	n.a.	6,72 ± 0,16.10 <sup>-4</sup>	7,76 ± 0,25.10 <sup>-3</sup>	1,85 ± 0,04.10 <sup>-3</sup>	1,95 ± 0,05.10 <sup>-3</sup>
Phosphate*	n.a.	n.a.	3,85 ± 0,37.10 <sup>-5</sup>	6,74 ± 0,32.10 <sup>-4</sup>	1,27 ± 0,07.10 <sup>-4</sup>	1,33 ± 0,05.10 <sup>-3</sup>
Ammonium*	2,50 ± 0,11.10 <sup>-3</sup>	6,90 ± 0,45.10 <sup>-3</sup>	2,21 ± 0,20.10 <sup>-3</sup>	8,85 ± 0,35.10 <sup>-4</sup>	7,90 ± 0,54.10 <sup>-3</sup>	1,01 ± 0,05.10 <sup>-3</sup>
Glutarate*	n.a.	n.a.	5,78 ± 0,29.10 <sup>-4</sup>	6,42 ± 0,30.10 <sup>-3</sup>	8,60 ± 0,28.10 <sup>-4</sup>	4,83 ± 0,21.10 <sup>-4</sup>
Fluorure*	n.a.	n.a.	1,18 ± 0,05.10 <sup>-5</sup>	7,02 ± 0,26.10 <sup>-5</sup>	5,17 ± 0,19.10 <sup>-5</sup>	1,18 ± 0,03.10 <sup>-4</sup>
Bromure*	9,29 ± 0,24.10 <sup>-5</sup>	6,78 ± 0,22.10 <sup>-5</sup>	2,42 ± 0,23.10 <sup>-5</sup>	4,32 ± 0,21.10 <sup>-4</sup>	5,32 ± 0,23.10 <sup>-5</sup>	8,01 ± 0,65.10 <sup>-5</sup>
Manganèse*	n.a.	n.a.	3,87 ± 0,26.10 <sup>-6</sup>	1,93 ± 0,21.10 <sup>-5</sup>	2,56 ± 0,21.10 <sup>-5</sup>	1,06 ± 0,07.10 <sup>-5</sup>
Strontium*	n.a.	n.a.	2,64 ± 0,13.10 <sup>-4</sup>	< 7,96.10 <sup>-8</sup>	< 7,85.10 <sup>-8</sup>	5,31 ± 0,15.10 <sup>-4</sup>
Lithium*	2,71 ± 0,10.10 <sup>-7</sup>	1,01 ± 0,04.10 <sup>-7</sup>	< 6,46.10 <sup>-8</sup>	9,67 ± 0,64.10 <sup>-7</sup>	4,00 ± 0,29.10 <sup>-7</sup>	1,04 ± 0,05.10 <sup>-5</sup>
<b>Total</b>	<b>0,571 ± 0,027</b>	<b>0,773 ± 0,034</b>	<b>0,759 ± 0,037</b>	<b>0,741 ± 0,024</b>	<b>3,99 ± 0,17</b>	<b>0,354 ± 0,010</b>
	mEq/g	mEq/g	mEq/g	mEq/g	mEq/g	mEq/g
Σ <sup>+</sup>	0,125 ± 0,005	0,127 ± 0,006	0,129 ± 0,006	0,187 ± 0,005	0,717 ± 0,028	0,113 ± 0,003
Σ <sup>-</sup>	0,072 ± 0,004	0,118 ± 0,005	0,109 ± 0,005	0,079 ± 0,003	0,580 ± 0,026	0,027 ± 0,001

Tableau 4.5 : Quantification des différents ions mesurés à l'IC dans les solutions d'extractions des météorites CRs analysées (MSA : méthannelsufonate). Pour MIL 090657, la quantification des ions repose sur l'analyse de 9 extractions principales et 10 extractions secondaires (fracture du tube lors de la centrifugation de l'extraction 10). Pour MIL 090001, elle repose sur 1 extraction principale et 4 extractions secondaires (fracture du tube lors de la centrifugation de l'extraction 1). Les CRs sont classées de gauche à droite par ordre d'altération aqueuse croissante (voir partie 4.6.1). Les incertitudes sont des incertitudes composées décrites chapitre 2 partie 2.4.3.

Les nitrites ne sont pas représentés car proviennent très probablement de contaminations (voir partie 4.2).

n.a. : les ions n'ont pas été analysés (car ions non inclus dans la séquence de calibration).

\*La concentration de la première extraction est corrigée de la LoB (chapitre 2 partie 2.4.5).

En moyenne, les CRs apparaissent moins enrichies en ions solubles dans l'eau que les CMs (~ 0,6 wt.% pour les CRs contre ~ 1,7 wt.% pour les CMs). Murchison et GRO 95577 se distinguent respectivement des CMs et des CRs par leur forte teneur en ions (~ 4 wt.% pour ces deux météorites) (Tableau 4.4, Tableau 4.5).

Dans la littérature, peu d'études existent sur les solubles dans l'eau extraits des météorites. J'ai cependant trouvé quelques publications portant sur Murchison, Aguas Zarcas et Sutter's Mill. Concernant la météorite de Murchison, pour la plupart des ions solubles dans l'eau analysés en commun entre mon étude et celle de Mautner (2014), je trouve des quantités égales ou supérieures à celles rapportées par Mautner (2014), à l'exception des ions ammonium et potassium qui sont respectivement 10 fois et 5 fois moins abondants dans mon étude comparée à celle de Mautner (2014) (Tableau 4.6). Pour Aguas Zarcas, la concentration totale en ions solubles de 1,82 wt.% de mon étude est plus élevée que celle de 0,6 wt.% mesurée par Garvie (2021). De plus, je trouve également des concentrations égales à ou plus importantes que l'étude de Pizzarello et al. (2020) pour les ions extraits en commun avec cette étude (sulfate, magnésium, sodium, chlorure, nitrate, ammonium, formiate, acétate) à l'exception des ions potassium (Tableau 4.6). Concernant la météorite de Sutter's Mill, cette fois-ci je trouve des concentrations en générale plus faibles que celles de Jenniskens et al. (2012) (échantillon pré-pluie), à l'exception des ions magnésium dont la concentration est 27 fois plus importante dans mon étude que dans celle de Jenniskens et al. (2012) (Tableau 4.6). Les différences entre échantillons pré- et post-pluie seront discutées partie 4.2.

Comme discuté en amont, le protocole que j'emploie dans mes travaux de thèse est inefficace à extraire la totalité des ions solubles dans l'eau (Figure 4.3). Les paramètres utilisés lors de l'extraction des solubles dans l'eau sont donc cruciaux pour permettre une solubilisation efficace des espèces chimiques. Ainsi, au-delà des hétérogénéités de compositions possibles, il est probable que la cause majeure des différences des quantifications des ions solubles dans l'eau observées entre mes résultats et ceux de la littérature soient dues aux différences de protocole (Tableau 4.6).

Murchison			Aguas Zarcas			Sutter's Mill			
Ion	Cette étude	Mautner, 2014	Ion	Cette étude	Pizzarello et al., 2020	Ion	Cette étude	Jenniskens et al., 2012	post-pluie
	wt.%	wt.%		wt.%	wt.%		wt.%	wt.%	wt.%
Sulfate	2,591	1,827	Sulfate	0,990	0,326	Sulfate	0,223	0,130	tr
Magnésium	0,384	0,257	Magnésium	0,136	7,29.10 <sup>-2</sup>	Magnésium	0,326	1,17.10 <sup>-2</sup>	
Sodium	0,373	0,217	Sodium	0,398	0,492	Sodium	0,126	1,90.10 <sup>-1</sup>	
Calcium	0,364	0,293	Chlorure	1,77.10 <sup>-2</sup>	1,42.10 <sup>-2</sup>	Chlorure	7,23.10 <sup>-3</sup>	2,62.10 <sup>-2</sup>	tr
Chlorure	2,80.10 <sup>-2</sup>	3,50.10 <sup>-2</sup>	Nitrate	3,57.10 <sup>-2</sup>	tr	Formiate	4,81.10 <sup>-3</sup>	8,00.10 <sup>-3</sup>	tr
Nitrate	2,34.10 <sup>-2</sup>	3,54.10 <sup>-3</sup>	Potassium	2,67.10 <sup>-2</sup>	5,47.10 <sup>-2</sup>	Acétate	< 1,72.10 <sup>-6</sup>	7,00.10 <sup>-2</sup>	1,00. 10 <sup>-2</sup>
Potassium	1,92.10 <sup>-2</sup>	2,40.10 <sup>-2</sup>	Ammonium	5,15.10 <sup>-3</sup>	tr				
Ammonium	3,15.10 <sup>-3</sup>	3,00.10 <sup>-2</sup>	Formiate	6,69.10 <sup>-3</sup>	5,40.10 <sup>-3</sup>				
Phosphate	7,57.10 <sup>-4</sup>	3,07.10 <sup>-4</sup>	Acétate	3,14.10 <sup>-2</sup>	1,42.10 <sup>-2</sup>				
Bromure	1,33.10 <sup>-4</sup>	9,20.10 <sup>-4</sup>							

Tableau 4.6 : Comparaison des concentrations (wt.%) des ions solubles extraits en commun de Murchison, Aguas Zarcas et Sutter's Mill entre cette étude (150 mg, 12 mL d'eau, à froid, 9h) et les études de Mautner (2014) (25 mg, 0,5 mL d'eau, 20°C 4 jours ou 121°C 15 mins), Pizzarello et al. (2020) (1,8 g, 300 mL d'eau, 46h) et Jenniskens et al. (2012) (100 mg pré-pluie, 0,2 mg post-pluie, 100°C, 24h, pas d'information sur le volume d'eau utilisé). tr = trace.

A quelques exceptions près, les fractions molaires en ions majeurs et mineurs sont similaires au sein des CMs et des CRs et entre ces deux groupes (Figure 4.4). EET 92159 se distingue par son importante fraction molaire en ammonium (annexe 9.11, Figure 4.4) et NWA 6116 par ses hautes fractions molaires en calcium, potassium et nitrate (annexe 9.11, Figure 4.4).

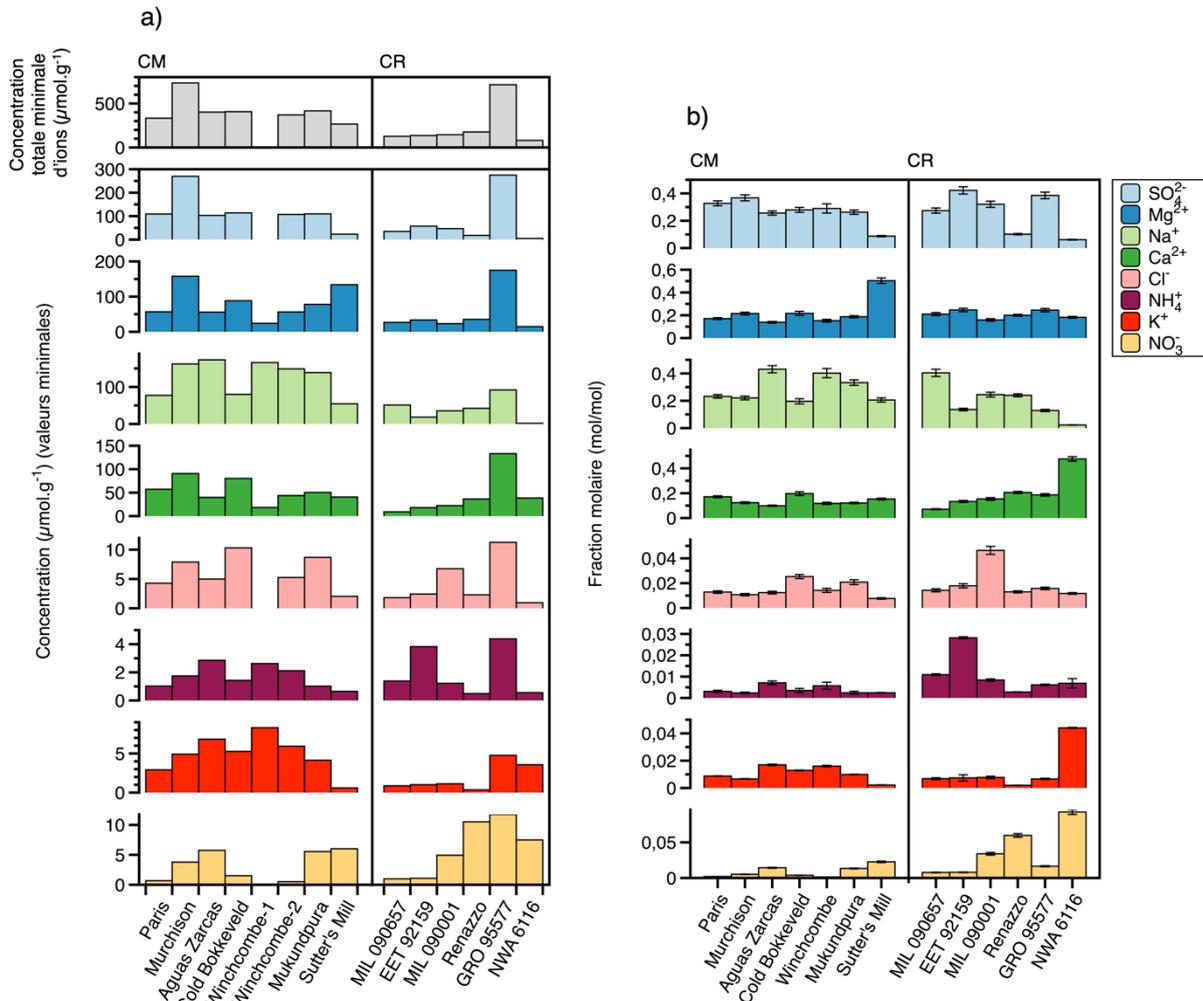


Figure 4.4 : a) Concentrations totales en ions majeurs et mineurs d'intérêts solubles dans l'eau (en  $\mu\text{mol}$  par gramme de météorite) et détail des concentrations par ions. b) Fractions molaires de ces ions dans les différentes CMs et CRs analysées. Comme seuls les cations majeurs ont été quantifiés pour Winchcombe-1, le total des ions solubles dans l'eau, et donc les fractions molaires des différents ions, n'est pas calculable pour cet échantillon. Aucune barre d'erreur n'est montrée pour les concentrations en  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  car ce sont des valeurs minimales, les extractions des ions solubles dans l'eau n'étant pas totales pour les CMs et CRs analysées (Figure 4.3). Les CMs et CRs sont classées de gauche à droite par ordre d'altération aqueuse croissante (voir partie 4.6.1). Les nitrites ne sont pas représentés car proviennent très probablement de contaminations (voir partie 4.2).

Sauf dans le cas de Paris et EET 92159, la concentration d'azote porté par l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$  (wt. %) \*  $M_{\text{N}}/M_{\text{NH}_4^+}$ ) est inférieure à celle de l'azote porté par les nitrates ( $\text{NO}_3^-$  (wt. %) \*  $M_{\text{N}}/M_{\text{NO}_3^-}$ ) dans les CMs et CRs analysées (Figure 4.5).

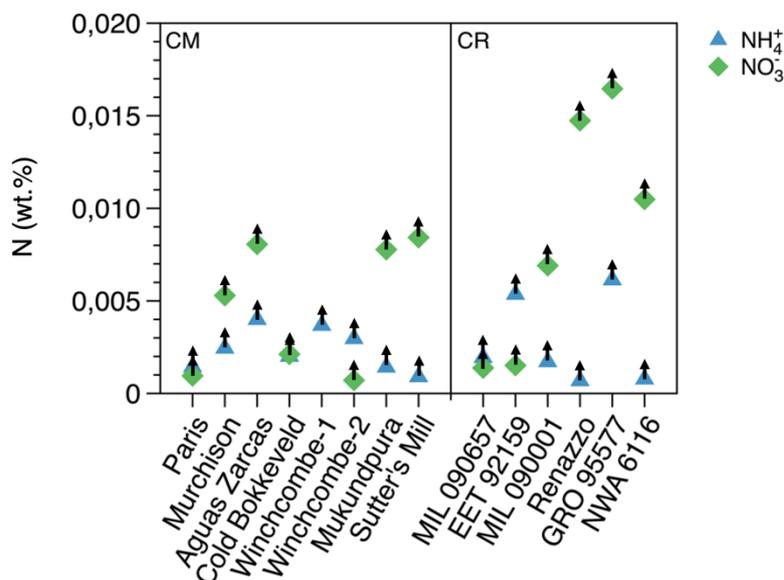


Figure 4.5 : Concentrations minimales d'azote porté par l'ammonium (triangles bleus) et les nitrates (losanges verts) des CMs et CRs analysées (les nitrates de Winchcombe-1 n'ont pas été analysés). Les CMs et CRs sont classées de gauche à droite par ordre d'altération aqueuse croissante (voir partie 4.6.1).

### 4.1.3. Composition isotopique de l'azote de l'ammonium

En raison de problèmes expérimentaux (perte de l'ammonium suite à son isolation sur colonne de résine cationique, voir chapitre 2 partie 2.5.3) la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium des échantillons de Paris, Mukundpura, Sutter's Mill, Renazzo et NWA 6116 n'a pas pu être mesurée. Concernant Winchcombe, l'analyse de Winchcombe-1 ayant été réalisée avant d'utiliser le protocole d'isolation de l'ammonium sur colonne cationique, seuls les résultats pour Winchcombe-2 seront présentés (chapitre 2 partie 2.5.3).

Pour rappel, la composition isotopique de l'azote de l'ammonium mesurée à l'IRMS doit être corrigée des différents fractionnements isotopiques qui ont lieu durant toute la séquence expérimentale et analytique. Une première valeur brute ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{raw}}$ ) corrigée des blancs, de l'azide et de l'effet de blanc est obtenue à l'issue de l'analyse à l'IRMS. Cette valeur brute doit également être corrigée du fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium. Cependant, ce fractionnement s'étant révélé différent suivant le rapport concentration d'ammonium sur masse d'échantillon mis en solution ( $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$ ), deux corrections sont applicables : la correction A pour laquelle  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}} \sim 0,07 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$  ou la correction B pour laquelle  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}} \sim 3 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$  (voir chapitre 2 partie 2.5.5.1).

Les rapports  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  sont variables d'une CM et CR à l'autre mais se rapprochent de l'ordre de grandeur de celui de la correction A ( $0,1-0,2 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ , Tableau 4.7, Figure

4.6). Il semble donc plus pertinent d'appliquer la correction A plutôt que B pour les CMs et les CRs analysées. Cependant, les expériences pour faire cette correction ont été réalisées via l'extraction de standards isotopiques d'ammonium en présence de poudre de SWy-3. Cette argile permet de se rapprocher au mieux de la composition minéralogique d'une météorite de type CI (chapitre 2 partie 2.5.5.1). En revanche, les CMs et CRs se distinguent des CIs par de plus faibles abondances en matrice (environ 70 vol.% pour les CMs et 30-50 vol.% pour les CRs contre environ 95 vol.% pour les CIs) et la présence de chondres et de métaux qui sont quasi absents des CIs (chapitre 1 partie 1.3.1.2). Par conséquent, il semble que la SWy-3 ne soit pas entièrement appropriée pour examiner les fractionnements isotopiques potentiels induit lors de l'extraction de l'ammonium d'une météorite de type CM ou CR, car elle ne tient pas compte des interactions possibles avec les chondres, les minéraux ou les métaux. Aucune expérience à l'heure actuelle ne nous assure donc que la correction A est réellement adaptée pour les météorites CMs et CRs analysées. Ne connaissant pas l'influence de la phase minérale sur le fractionnement isotopique induit, on ne peut également pas exclure que très peu, voir aucun, fractionnement ne soit observé lors de l'extraction de l'ammonium des CMs et CRs. Par conséquent, pour les valeurs de compositions isotopiques de l'azote porté par l'ammonium extrait des CMs et les CRs analysées, je donnerai des intervalles de valeurs potentielles de  $\delta^{15}\text{N}$ . Ces intervalles seront encadrés par les valeurs brutes  $\delta^{15}\text{N}_{\text{raw}}$  et les valeurs corrigées par la correction A (Tableau 4.7). Ces valeurs correspondraient respectivement (i) au cas où il n'y aurait pas de fractionnement isotopique et (ii) au cas où le fractionnement isotopique observé serait équivalent à celui mesuré lors des expériences avec la SWy-3 et les standards isotopiques d'ammonium à des rapports  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  de l'ordre de  $0,1 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ . Il sera donc difficile de comparer les compositions isotopiques de l'azote porté par l'ammonium des CMs et CRs avec d'autres objets dans un contexte cosmochimique.

Les résultats obtenus sur les CRs montrent que l'ammonium extrait est d'origine extraterrestre, avec un fort enrichissement en  $^{15}\text{N}$  (que ça soit sur le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{raw}}$  ou sur les valeurs corrigées par la correction A, Tableau 4.7) supérieur aux valeurs terrestres ( $\delta^{15}\text{NH}_x$  compris entre -50 ‰ et +50 ‰, Coplen et al., 2002 ; David Felix et al., 2013 ; Bhattarai et al., 2021). De même, la valeur de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{raw}}$  et la valeur corrigée par la correction A de Winchcombe-2 sont supérieures à +50 ‰ et donc cohérentes avec une provenance extraterrestre de l'ammonium contenu dans cette météorite (Tableau 4.7). Les autres CMs analysées ont des  $\delta^{15}\text{N}_{\text{raw}}$  et des valeurs corrigées par la correction A qui sont semblables aux valeurs terrestres (Tableau 4.7). Pour ces météorites, il est possible que (i) l'ammonium soit d'origine extraterrestre et que sa composition isotopique ait été affectée par l'altération terrestre (voir chapitre 3 partie 3.3.2), (ii) l'ammonium soit d'origine extraterrestre mais avec une composition isotopique originelle appauvrie en  $^{15}\text{N}$ , (iii) l'ammonium soit d'origine terrestre.

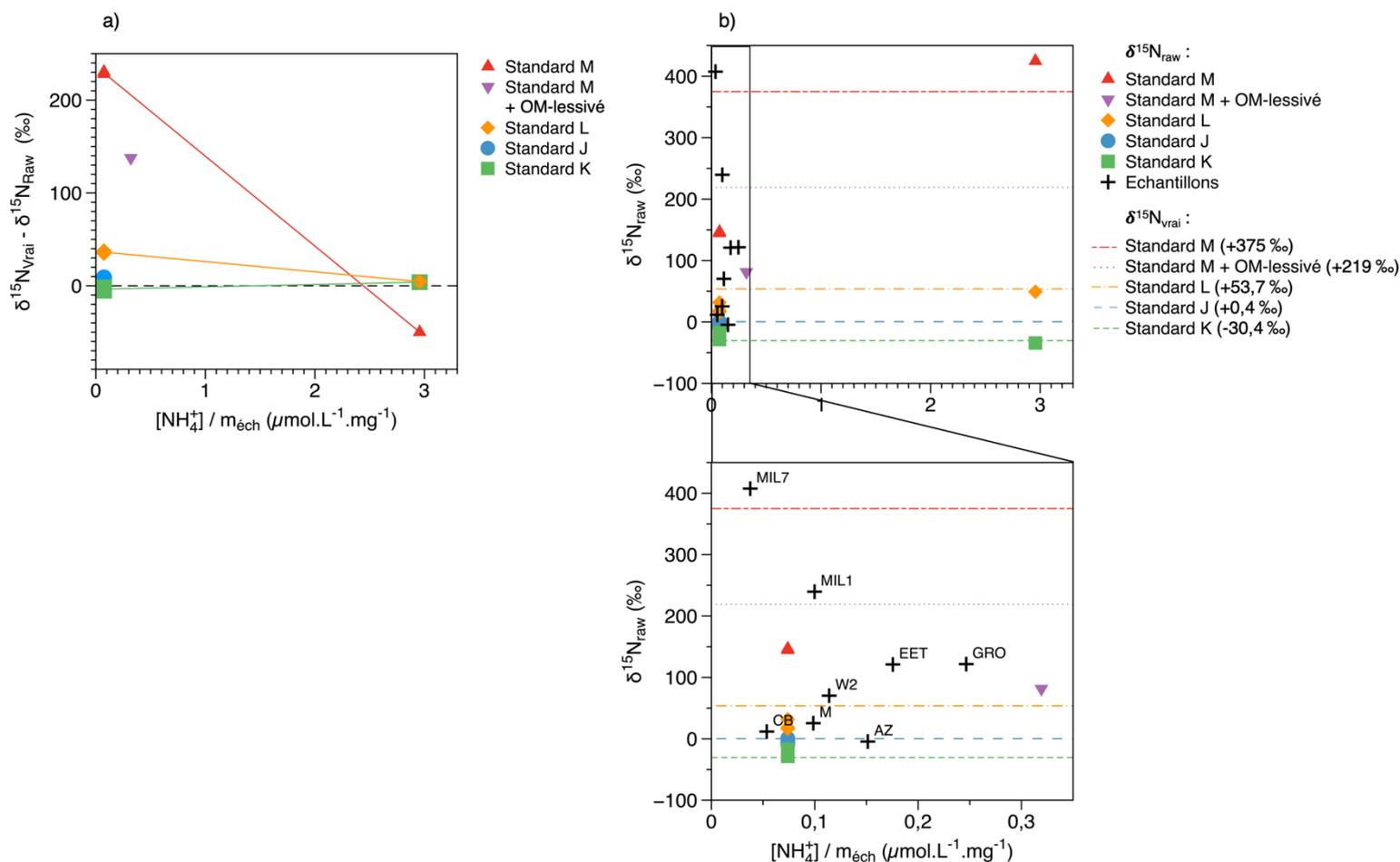


Figure 4.6 :

a) Différences entre la composition isotopique « vraie » et « raw » de l'azote de l'ammonium des standards isotopiques J, K, L et M mesuré par IRMS en fonction du rapport  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  (« vraie » : valeur réelle du standard, « raw » : mesure corrigée des blancs, de l'azide et de l'effet de blanc mais pas du fractionnement issu du protocole d'extraction de l'ammonium). On observe que plus le rapport  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  est faible et plus le fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium est important. Les droites sont représentées pour faciliter la lecture de la figure mais ne représente probablement pas les variations réelles, encore inconnues aujourd'hui.

b) Compositions isotopique de l'azote porté par l'ammonium, en fonction du rapport  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$ , mesuré (« raw ») par IRMS dans les standards et les échantillons. En pointillés sont représentées les valeurs vraies des compositions isotopiques des standards.

M : Murchison, AZ : Aguas Zarcas, CB : Cold Bokkeveld, W2 : Winchcombe-2, EET : EET 92159, MIL7 : MIL 090657, MIL1 : MIL 090001, GRO : GRO 95577.

La donnée pour Winchcombe correspond à Winchcombe-2, l'ammonium de Winchcombe-1 n'ayant pas été isolé sur colonne.

Par comparaison des gammes de valeurs possibles (obtenues par le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{raw}}$  et par la correction A) du  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  entre CMs, CRs et la valeur obtenue pour Orgueil (Figure 4.7), on observe que l'ammonium des CRs apparaît plus enrichi en  $^{15}\text{N}$  que celui d'Orgueil contrairement aux CMs (à l'exception de Winchcombe). De plus, suivant la correction appliquée, il est possible que l'azote porté par l'ammonium de Murchison et Winchcombe ait la même signature isotopique que l'ammonium d'Orgueil (Figure 4.7).

Échantillon	$[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ )	$\text{NH}_4^+$	
		$\delta^{15}\text{N}_{\text{raw}} \text{‰}^a$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{possible}} \text{‰}^b$
<b>CM</b>			
Murchison	0,09	+25 ± 2	[+25 ; +76]
Aguas Zarcas	0,14	-4 ± 2	[-4 ; +4]
Cold Bokkeveld	0,05	+12 ± 2	[+12 ; +43]
Winchcombe-2	0,11	+70 ± 3	[+70 ; +184]
<b>CR</b>			
MIL 090657	0,03	+407 ± 3	[+407 ; +1000]
EET 92159	0,17	+121 ± 0,4	[+121 ; +307]
MIL 090001	0,09	+240 ± 2	[+240 ; +594]
GRO 95577	0,24	+122 ± 2	[+122 ; +309]

Tableau 4.7 : Compositions isotopiques de l'azote porté par l'ammonium extrait des météorites CMs et CRs solubilisées dans l'eau et mesuré à l'IRMS (Paris, Winchcombe-1, Mukundpura, Sutter's Mill, Renazzo et NWA 6116 n'ont pas pu être mesurées à cause de problème expérimentaux, voir chapitre 2 partie 2.5.3). Les CMs et CRs analysées sont classées par ordre d'altération aqueuse croissante (voir partie 4.6.1).

<sup>a</sup>Valeurs et incertitudes associées à la mesure IRMS corrigées des blancs, de l'azide et de l'effet de blanc mais pas du fractionnement induit par le protocole d'extraction de l'ammonium.

<sup>b</sup>Intervalle de valeurs possibles du  $\delta^{15}\text{N}$  réel de l'ammonium. Intervalle compris entre le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{raw}}$  (pas de fractionnement) et le  $\delta^{15}\text{N}$  corrigé du fractionnement isotopique induit par le protocole de lessivage par la correction A (chapitre 2 partie 2.5.5.1) ( $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  de  $\sim 0,07 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ ). Cependant, la correction A a été réalisée par extraction d'une poudre analogue de CIs dont la compatibilité avec des poudres de types CM ou CR n'a pas encore été testée.

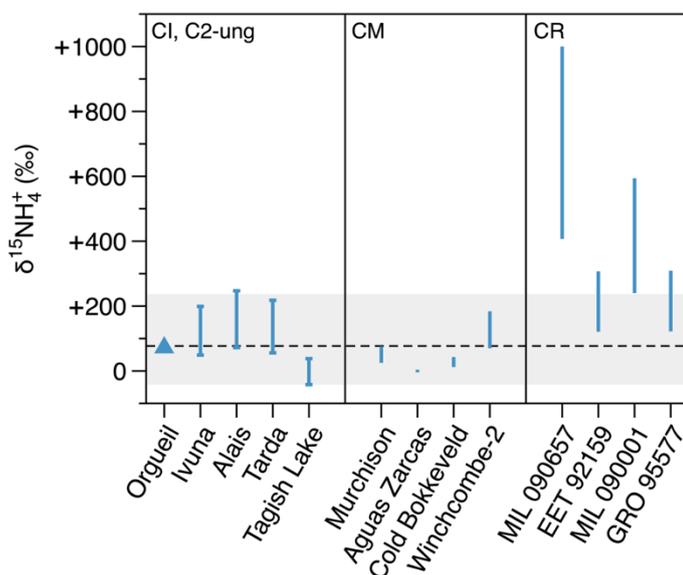


Figure 4.7 : Gammes de valeurs possibles de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium des CMs et CRs analysées. Ces valeurs sont celles des  $\delta^{15}\text{N}_{\text{raw}}$  (valeurs minimales) et des  $\delta^{15}\text{N}_{\text{raw}}$  corrigés du fractionnement isotopique induit par le protocole de lessivage via la correction A (valeurs maximales). Les gammes sont volontairement représentées avec des lignes non encadrées car actuellement, aucun résultat ne nous permet d'affirmer que les valeurs de ces gammes sont des valeurs extrêmes.

Les compositions isotopiques de l'azote de l'ammonium d'Orgueil (ligne en pointillés) et des autres CIs et C2-ung (zone grisée opaque) sont données à titre de référence. Les CMs et CRs analysées sont classées de gauche à droite par ordre d'altération aqueuse croissante (voir partie 4.6.1).

## 4.2. Les nitrites et nitrates : des contaminations ?

De même que pour les CIs et C2-ung, on peut de nouveau écarter l'hypothèse que l'ammonium provienne de contaminations au laboratoire car les concentrations mesurées dans les premières extractions principales des CMs et CRs analysées sont systématiquement (i) supérieures à la  $LoB^2$  calculées sur les blancs réalisés sur le protocole de lessivage et (ii) supérieures à la concentration maximale mesurée dans ces blancs (annexe 9.8). En revanche, l'origine des nitrites et nitrates est moins claire, comme évoqué au chapitre 3 (partie 3.2) pour les CIs et C2-ung. Il est possible que les nitrites et la totalité ou partie des nitrates mesurés soient d'origine terrestre et/ou soient produits lors de la dégradation de matière organique lors des lessivages des échantillons.

### 4.2.1. Les nitrates : une potentielle contamination

Pour les nitrates, les premières extractions de 2 CMs sur 7 et de la moitié des CRs (annexe 9.8) sont au-dessus de la  $LoB$ . De plus, contrairement aux autres ions, exceptés les nitrites (discutés sections suivantes), les quantités mesurées des nitrates ont tendance à être nettement plus importantes lors du protocole de lessivage destiné à extraire l'ammonium que lors de celui destiné à extraire l'IOM (7 météorites sur 10, Figure 4.8). L'étape de broyage étant différente entre ces deux protocoles (rediscuté au chapitre 6, partie 6.2.1), il semblerait alors que des nitrates soient relargués au cours du broyage cryogénique des CMs et CRs, par détérioration des billes et du bol de broyage. Par ailleurs, on observe une tendance générale de diminution de la composition isotopique de l'azote bulk des CMs avec l'augmentation de la concentration en nitrates (Figure 4.9.a), les données pour Winchcombe et Cold Bokkeveld étant en dehors de cette corrélation. Si les nitrates proviennent de contaminations et que leur composition isotopique est donc appauvrie en  $^{15}N$  par rapport à l'azote bulk des CMs, il est donc probable que la tendance observée soit due à une origine terrestre des nitrates dans ces météorites. Cette tendance n'étant en revanche non visible dans les CRs (Figure 4.9.c), il est possible qu'une partie des nitrates soit endogène aux CRs et/ou que la diminution du  $\delta^{15}N_{Bulk}$  par la présence de nitrates ne soit pas perceptible du fait de l'important enrichissement en  $^{15}N$  des CRs. Il existe donc un risque que les nitrates extraits des CMs et CRs proviennent de contaminations lors des manipulations expérimentales.

Pour les CMs, les nitrates sont entre 0,8 fois (Winchcombe-2) et 32 fois (Sutter's Mill) plus concentrés que l'ammonium et entre 1,0 fois (EET 92159) et 74 fois (Renazzo) plus concentrés que l'ammonium dans les CRs (Tableau 4.4, Tableau 4.5). Les concentrations en nitrates ne sont constantes ni au sein de la famille des CMs ni de celle des CRs. On observe qu'elles varient de  $4,21 \cdot 10^{-3}$  wt.% (Paris) à  $3,73 \cdot 10^{-2}$  wt.% (Sutter's Mill) dans les CMs et de  $6,10 \cdot 10^{-3}$  wt.% (MIL 090657) à  $7,29 \cdot 10^{-2}$  wt.% (GRO 95577) dans les CRs (Tableau 4.4,

---

<sup>2</sup> Pour rappel,  $LoB = [ion] + 1,645 \cdot \sigma$ , avec  $[ion]$  la concentration moyenne de l'ion mesurée dans les blancs et  $\sigma$  l'écart type entre les différentes concentrations mesurées dans les blancs effectués. La  $LoB$  représente la concentration la plus élevée attendue dans les blancs (Armbruster et Pry, 2008).

Tableau 4.5). Si ces différences de concentrations entre météorites d'une même famille ne sont pas dues à des différences de compositions sur les corps parents de ces familles, il est possible qu'elles soient dues à des différences en intensité de contaminations terrestres (lors de leur temps de résidence sur Terre et/ou lors du protocole d'extraction des solubles dans l'eau) et/ou différentes intensités de dégradation de matière organique lors du lessivage des échantillons, dégradation qui produirait ces nitrates.

En analysant les pourcentages des nitrates extraits lors des extractions secondaires des poudres lessivées (annexe 9.9), on s'aperçoit qu'entre 9 % (Winchcombe-2) et 75 % (Aguas Zarcas) du total des nitrates extraits des météorites CMs et qu'entre 43 % (EET 92159) et 84 % (Renazzo) du total extrait des CRs le sont lors des extractions secondaires. De même que pour les CIs et C2-ung, ces pourcentages sont en moyenne nettement supérieurs à ceux des ions majeurs (sulfate, sodium, magnésium, calcium, chlorure, potassium, ammonium), ce qui suggère que les nitrates proviennent de sources différentes de ces ions. Ils pourraient par exemple provenir de résidus de météorite qui auraient une composition en solubles différente du bulk, ou bien d'une phase broyée particulière (éventuellement de la matière organique), fine et/ou collante, qui resterait sur les parois du bol et des billes de broyage ou encore de matière des billes et bol de broyage arrachée pendant le protocole.

De plus, l'allure des courbes des quantités cumulées de nitrates extraits au cours des extractions est similaire aux nitrites mais différente des autres ions analysés (Figure 4.3, annexe 9.10). Pour les nitrites et nitrates, on observe une croissance avec une tendance exponentielle tandis que pour les autres ions cette croissance semble suivre une loi cinétique (de type  $[X]_n = [X] * (1 - e^{-kn})$ ), avec  $[X]$  la concentration de l'ion,  $n$  le numéro d'extraction et  $k$  une constante qui quantifierait l'efficacité de dissolution de l'ion). Ces différences suggèrent que de même que pour les nitrites, les nitrates proviendraient d'une source différente que les autres ions, potentiellement de contaminations terrestres et/ou de dégradation de matière organique et/ou matière des ustensiles de broyage lors du protocole de lessivage.

Pour explorer l'hypothèse d'une production de nitrates par dégradation de matière organique lors du protocole de lessivage, il est intéressant d'étudier les concentrations en nitrates extraits des météorites en fonction des concentrations d'azote total contenu dans l'IOM ( $N_{IOM \text{ dans bulk}}$ ). Aucune corrélation entre les concentrations en nitrates et la quantité d'azote total contenu dans l'IOM n'étant visible (Figure 4.10), il ne semble pas, avec cette recherche, que les nitrates proviennent d'une potentielle dégradation d'IOM pendant le lessivage.

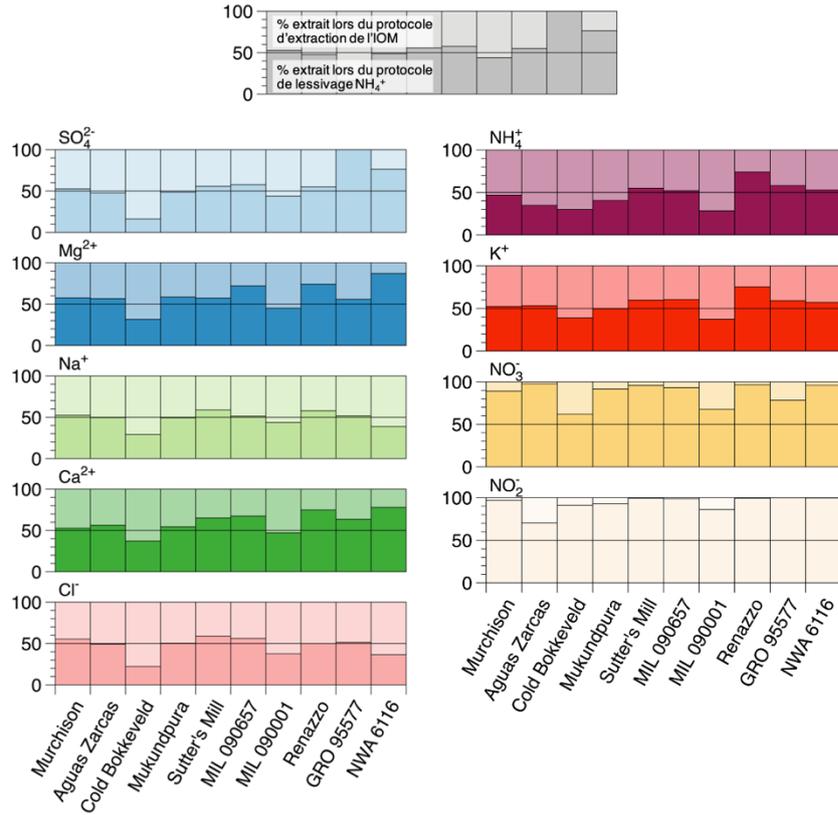


Figure 4.8 : Comparaison des quantités d'ions solubles dans l'eau extrait lors du protocole destiné à extraire l'IOM et lors du protocole de lessivage de l'ammonium. La comparaison est réalisée en calculant les parts de la quantité totale d'un ion extraite dans une météorite par les deux protocoles : lors du protocole destiné à extraire l'IOM (barres supérieures claires) et lors du protocole destiné à extraire l'ammonium (barres inférieures foncées).

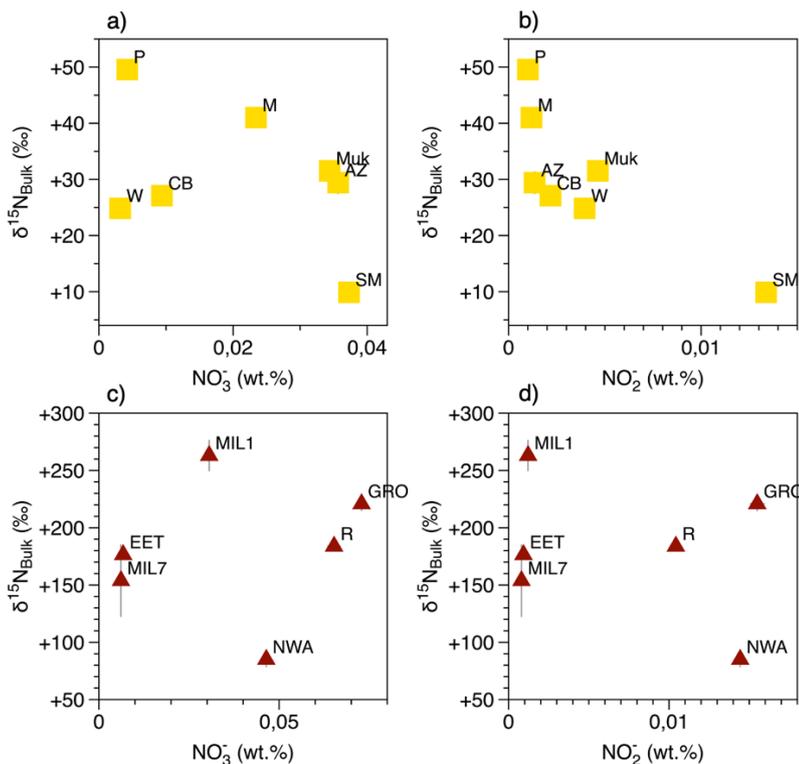


Figure 4.9 : Composition isotopique de l'azote bulk en fonction de la concentration en nitrites a) des CMs, c) des CRS et en fonction de la concentration en nitrates b) des CMs, d) des CRs, extraits de ces météorites. P : Paris, M : Murchison, AZ : Aguas Zarcas, CB : Cold Bokkeveld, W : Winchcombe-2, Muk : Mukundpura, SM : Sutter's Mill, MIL7 : MIL 090657, EET : EET 92159, MIL1 : MIL 090001, R : Renazzo, GRO : GRO 95577, NWA : NWA 6116. Lorsque non visible, les barres d'erreur sont incluses dans les points.

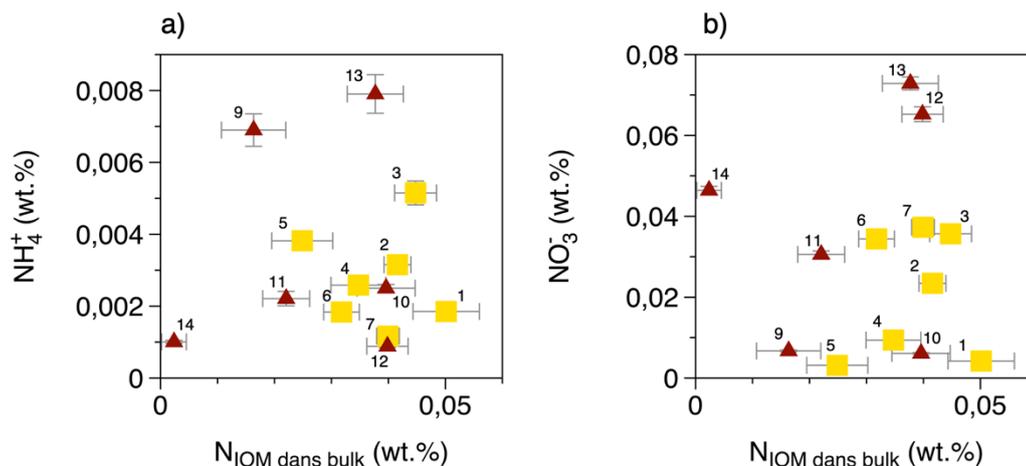


Figure 4.10 : Concentration d'azote total contenu dans l'IOM en fonction a) de la concentration en ammonium et b) de la concentration en nitrates des CMs (carrés jaunes) et CRs (triangles bordeaux) analysées. 1 : Paris, 2 : Murchison, 3 : Aguas Zarcas, 4 : Cold Bokkeveld, 5 : Winchcombe-2, 6 : Mukundpura, 7 : Sutter's Mill, 9 : EET 92159, 10 : MIL 090657, 11 : MIL 090001, 12 : Renazzo, 13 : GRO 95577, 14 : NWA 6116. Lorsque non visible, les barres d'erreur sont incluses dans les points.

## 4.2.2. Les nitrites : des contaminations lors du protocole expérimental

Pour les nitrites, aucune première extraction des CMs n'est au-dessus de la LoB et une seule CR se trouve au-dessus de cette limite (annexe 9.8). Comme évoqué dans la partie précédente, il apparaît également que seules les quantités mesurées des nitrates et nitrites sont plus importantes lors du protocole de lessivage destiné à extraire l'ammonium que lors de celui destiné à extraire l'IOM (Figure 4.8). De plus, la composition isotopique de l'azote bulk des CMs diminuent avec l'augmentation de la concentration en nitrites (Figure 4.9.a). De même que pour les nitrates, si les nitrites sont des contaminations et que leur composition isotopique est donc appauvrie en  $^{15}\text{N}$  par rapport à l'azote bulk des CMs, il est donc probable que la tendance observée soit due à une origine terrestre des nitrites dans ces météorites. De nouveau, la même tendance n'est en revanche pas visible dans les CRs (Figure 4.9.c). Il est possible que seule une partie des nitrites provienne de contaminations dans les CRs et/ou que la diminution du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  par la présence de nitrites ne soit pas perceptible du fait de l'important enrichissement en  $^{15}\text{N}$  des CRs.

De même que pour les CIs et C2-ung, les contaminations en nitrites apportées par le protocole actuel ne permettent donc pas de détecter des nitrites endogènes. Les résultats obtenus pour les nitrites seront donc de nouveau écartés.

De la même façon que pour les CIs et C2-ung, les résultats expérimentaux actuels ne permettent pas totalement de conclure quant à une origine terrestre ou extraterrestre des nitrates dans les CMs et CRs étudiées, tandis que les nitrites proviennent très probablement de

contaminations lors du protocole de lessivage. Pour conclure sur l'origine terrestre ou extraterrestre des nitrates dans les CMs et CRs, il sera donc nécessaire d'effectuer des expériences supplémentaires, notamment des mesures de la composition isotopique de l'azote porté par cette molécule.

## **4.3. Effets de l'altération terrestre sur l'abondance et la composition isotopique des phases azotées**

### **4.3.1. Altération de la phase porteuse de l'ammonium des CMs**

Les météorites CMs étudiées sont toutes des chutes à l'exception de Paris (qui semble présenter peu de signes d'altération terrestre, Weisberg et al., 2010 ; Rubin, 2015). Une fois récoltées, ces météorites sont conservées dans des conditions permettant de les isoler au mieux de l'altération terrestre. Cependant, comme discuté au chapitre 3 pour les CIs et C2-ung (partie 3.3), les météorites subissent quand même les effets de l'altération terrestre lors de leur stockage et/ou avant d'avoir été récoltées. En effet, en comparant la composition en solubles dans l'eau des échantillons bulk d'Orgueil et des efflorescences blanches présentes sur et dans les échantillons, on s'aperçoit notamment que cette altération tend à remobiliser les ions contenus dans la météorite en les déposant sous formes de veines ou de cristaux à la surface et au sein de l'échantillon (voir chapitre 3 partie 3.3.1). En plus de l'altération subie au cours du stockage des échantillons, ces derniers peuvent subir de l'altération terrestre importante pendant leur temps de résidence sur Terre avant collecte, notamment lorsqu'ils sont dans des conditions particulières. Par exemple pour Tagish Lake, on a vu au chapitre 3 que la mise en contact de cette météorite avec de l'eau liquide a pu avoir comme conséquences de diminuer le  $\delta^{15}\text{N}$  de son azote porté par l'ammonium ainsi que sa quantité d'ammonium (chapitre 3 partie 3.3.2).

De même que Tagish Lake, les échantillons étudiés d'Agua Zarcas et de Sutter's Mill ont peut-être été en contact d'eau liquide terrestre. Effectivement, certains fragments d'Agua Zarcas ont été récoltés avant des pluies, et d'autres après. Ceux récupérés après les pluies présentent des signes d'altération terrestre (Lücke et al., 2019). De même, la récolte des fragments de Sutter's Mill s'est déroulée en deux étapes : avant (les deux premiers jours) et après de fortes pluies (Ruzicka et al., 2014). Plusieurs études montrent les effets de l'altération par la pluie sur les échantillons de Sutter's Mill, notamment l'étude de Jenniskens et al. (2012) qui montre une importante diminution des concentrations en ions sulfates, chlorures et formiates entre un fragment post-pluie et un fragment pré-pluie (Tableau 4.6, Jenniskens et al., 2012). Ces diminutions sont très probablement le résultat d'un lessivage des fragments par la pluie terrestre. L'origine des échantillons d'Agua Zarcas et de Sutter's Mill en ma possession me sont malheureusement inconnues et il est possible qu'ils aient été récupérés avant ou après ces pluies.

Si le fragment d'Agua Zarcas que j'ai reçu pour mes travaux a été exposé à la pluie, on pourrait s'attendre à une diminution de la teneur en  $^{15}\text{N}$  de son ammonium (de façon similaire à Tagish Lake) et à ce que l'échantillon contienne une très faible quantité d'ions solubles dans l'eau s'il a été lessivé par la pluie (ce que l'on observe sur l'échantillon de Sutter's Mill post-pluie étudié par Jenniskens et al. (2012)). Suite aux analyses effectuées, on observe que l'échantillon étudié d'Agua Zarcas se distingue des autres CMs par la plus faible valeur de  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  (Tableau 4.7, Figure 4.7) mais ne présente pas d'appauvrissement en ions totaux solubles dans l'eau ou en ammonium par rapport aux autres CMs (Tableau 4.4, Figure 4.4). Si l'échantillon que j'ai étudié a été récolté après les pluies, il est alors possible que le faible  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  soit dû à l'altération terrestre par ces pluies et si elle s'est accompagnée d'un lessivage de la météorite, alors il serait possible que le fragment soit initialement plus concentré en solubles dans l'eau. Si le morceau étudié est un fragment pré-pluie, son apparente déplétion en  $^{15}\text{NH}_4^+$  pourrait s'expliquer (i) par une variabilité initiale de la composition isotopique de l'ammonium incorporé sur les corps parents des CMs, (ii) par une variabilité induite par différents degrés de processus secondaires, (iii) par des échanges isotopiques avec l'atmosphère terrestre pendant la conservation d'Agua Zarcas (moins probable étant donné que Agua Zarcas est une chute récente datant de 2019, Tableau 2.1).

Pour Sutter's Mill, je n'ai pas pu mesurer la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium extrait de cette météorite (voir chapitre 2 partie 2.5.3). En revanche, on voit que le fragment de Sutter's Mill que j'ai étudié présente, parmi les CMs, les plus faibles concentrations en ions sulfates, sodium, chlorures et potassium, et présente une concentration en ammonium parmi les plus basses mais présente les plus hautes concentrations en magnésium et nitrates (Tableau 4.4, Figure 4.4). Cet échantillon est également plus riche en ions sulfate, magnésium et sodium que l'échantillon pré-pluie étudié par Jenniskens et al. (2012) mais moins abondant en ions chlorures, formiates et acétates (Tableau 4.6). Par la seule comparaison des concentrations des solubles dans l'eau entre le fragment de Sutter's Mill étudié et les autres CMs ou un fragment pré-pluie, on ne peut pas conclure quant à une origine pré- ou post-pluie du fragment de Sutter's Mill étudié et donc étudier l'effet de l'altération terrestre sur les phases porteuses d'ammonium.

### 4.3.2. Effets de l'oxydation des météorites CRs

À l'exception de Renazzo, les météorites CRs sur lesquelles j'ai travaillé pendant ma thèse sont des trouvailles de déserts froids et de déserts chauds (météorites Antarctiques : EET 92159, MIL 090657, MIL 090001, GRO 95577 ; NWA 6116 provenant du Maroc). Durant leur séjour sur Terre,  $10^5$  ans en moyenne pour les CRs et entre 15 000 et 20 000 ans en moyenne pour les CMs (Bland et al., 2006 et références mentionnées), les météorites sont oxydées par l'environnement terrestre (Bland et al., 2006) en plus d'avoir été oxydées sur le corps parent suite aux épisodes d'altération aqueuse. Pour les météorites Antarctiques, cette oxydation est également provoquée par la circulation d'eau liquide terrestre. En effet, bien qu'emprisonnées dans la glace, les météorites Antarctiques absorbent les rayonnements solaires

en raison de leur couleur sombre, ce qui provoque un échauffement local et la fonte de la glace autour des météorites, notamment au printemps et en été (Schultz, 1986, 1990 ; Harvey, 2003).

L'évaluation du degré d'oxydation terrestre entre les météorites Antarctiques de mon étude et NWA 6116 n'est pas le même (voir chapitre 1 partie 1.3.1.1). NWA 6116 est classée W4 (oxydation totale (> 95 %) des métaux et de la troïlite (FeS) mais pas d'altération des silicates, Wlotzka, 1993) tandis que les CRs Antarctiques sont décrites comme présentant des degrés de rouille de modérés (MIL 090657, MIL 090001, GRO 95577) à importants (EET 92159). Bien que ces deux catégories de CRs ne soient pas classées de la même manière, on peut tout de même voir que NWA 6116 semble plus altérée que les autres CRs Antarctiques, à la fois par les critères définissant les degrés d'oxydation, visuellement (Figure 4.11) et par la couleur rouille de la première solution d'extraction de cette météorite (Figure 4.12). Dans la suite de la discussion, je propose donc le classement par degrés d'oxydation terrestre des trouvailles CRs suivant : MIL 090657, MIL 090001, GRO 95577 < EET 92159 < NWA 6116. Ce classement étant différent de celui de l'altération aqueuse subie sur le corps parent (voir partie 4.6.1), il est possible que l'on arrive ici à ne sonder que l'effet de l'altération terrestre en s'affranchissant de celui des épisodes d'altération aqueuse sur le corps parent.

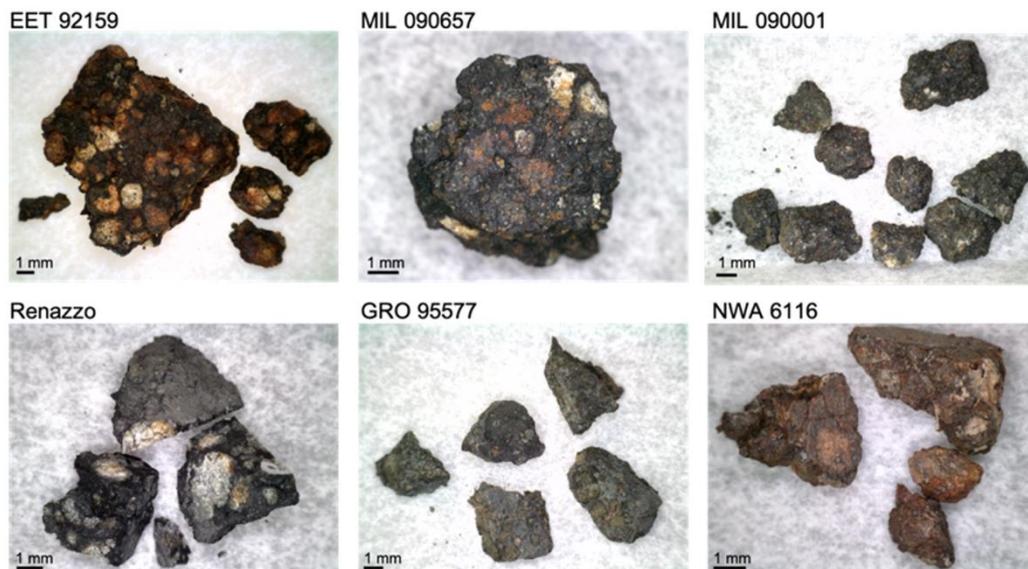


Figure 4.11 : Images au microscope optique des échantillons de chondrites CR analysées. On observe que les CRs présentent différents degrés d'oxydation (couleur rouille), NWA 6116 apparaît particulièrement oxydée.

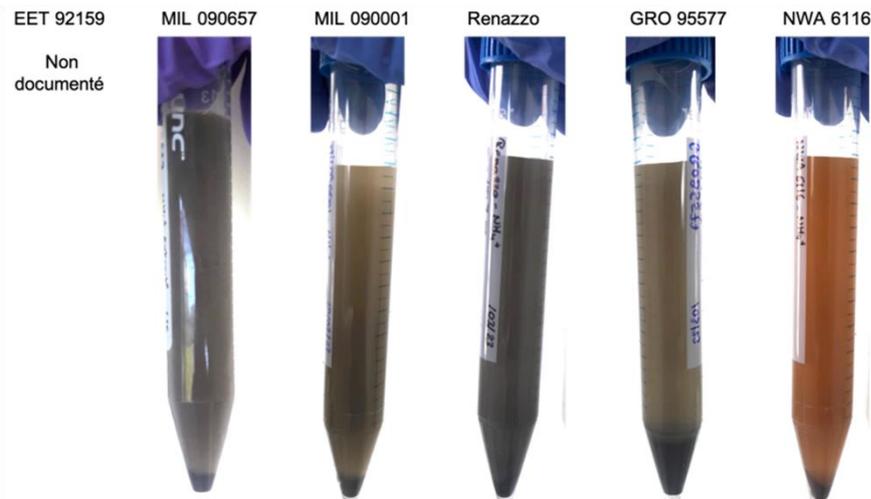


Figure 4.12 : Photos des solutions de première extraction des météorites CR analysées. NWA 6116 apparaît particulièrement oxydée, avec une solution de première extraction couleur rouille.

On observe que les concentrations en azote et carbone bulk et IOM ont tendance à diminuer avec l'augmentation du degré d'oxydation terrestre (Figure 4.13). A première vue, ces résultats suggèrent que de la matière organique est dégradée par altération terrestre. Ces résultats sont en accord avec la littérature qui montre une dégradation de la matière organique de météorites Sahariennes (Sephton et al., 1995) et de CMs Antarctiques (Sephton et al., 2004). De plus, la dégradation de la matière organique semble être accompagnée d'un appauvrissement en  $^{15}\text{N}$  de l'azote porté par l'IOM (Figure 4.13). En revanche, la composition isotopique en carbone bulk et IOM ne semble pas être affectée par l'altération terrestre (Figure 4.13).

N'ayant pas pu mesurer la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium dans la météorite CR la plus oxydée – NWA 6116 – il n'est à ce jour pas encore possible de savoir si l'oxydation des CR a une conséquence sur le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium.

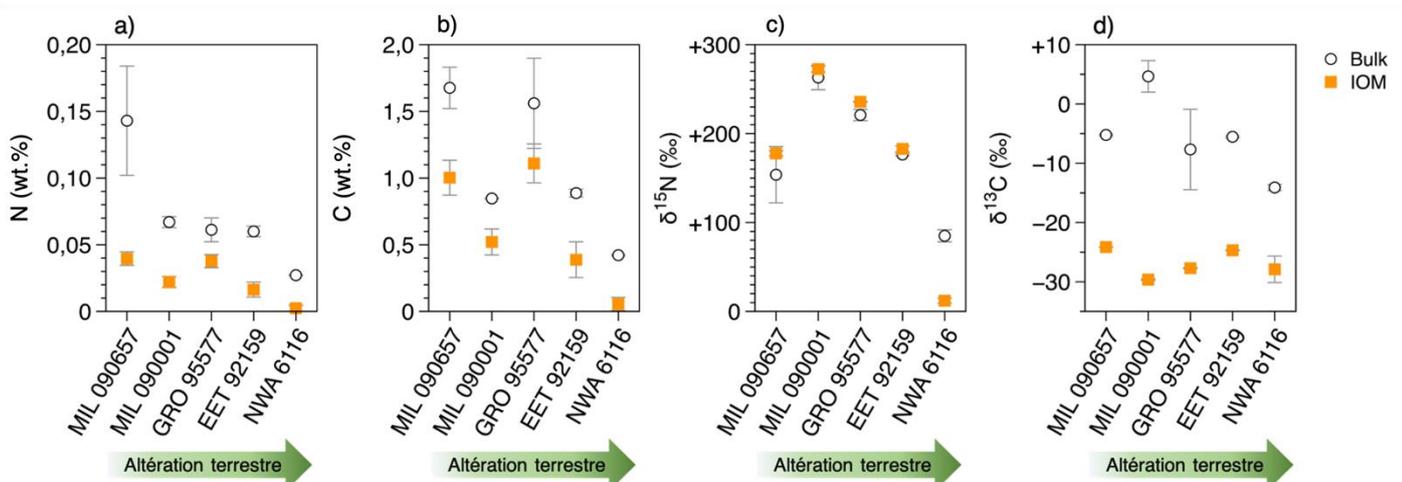


Figure 4.13 : Abondances (a, b) et compositions isotopiques (c, d) de l'azote et du carbone bulk total (cercles noirs) et bulk contenus dans l'IOM (carrés oranges) de chondrites CR, qui sont toutes des trouvailles. Le degré d'altération terrestre augmente de la gauche vers la droite (classement par degrés d'altération terrestre de la littérature, Tableau 2.1, et critères visuels, Figure 4.11, Figure 4.12).

En plus d'avoir subi plus d'oxydation que les autres trouvailles CRs, NWA 6116 possède également des fractions molaires en nitrates plus importantes (annexe 9.11, Figure 4.4). Comme discuté partie 4.2, il existe une possibilité que ces nitrates proviennent de contaminations terrestres. Les météorites Antarctiques ayant très probablement été mises au contact d'eau liquide, il est envisageable qu'une partie de ces nitrates soit donc terrestre et ait été déposée lors de la circulation du fluide dans la météorite. Il est également possible que ces nitrates aient été produits in situ par dégradation de matière météoritique lors de la circulation de ce même fluide, par exemple par oxydation d'ammonium et/ou par dégradation de matière organique. Dans ce cas, ils ne seraient pas d'origine terrestre mais auraient été produits par altération terrestre.

Via l'étude de l'évolution des fractions molaires d'ammonium en fonction de celles des nitrates (Figure 4.14), il semble qu'en général, moins une trouvaille CRs contient d'ammonium et plus elle contient de nitrates. Cependant, cette tendance ne suit pas l'évolution du degré d'oxydation terrestre de ces météorites. Ces résultats n'invalident pas le fait qu'une partie de l'ammonium puisse être oxydé en nitrates, mais ils indiquent que ces nitrates ne sont pas majoritairement produits par oxydation d'ammonium.

Comme évoqué plus haut, il semblerait que de la matière organique soit dégradée par altération terrestre, notamment par un appauvrissement en azote (Figure 4.13). Cependant, aucune corrélation n'étant visible entre les quantités d'azote total contenu dans l'IOM et les ions nitrates (Figure 4.10), il ne semble pas que la dégradation de matière organique par altération terrestre donne lieu à la production de nitrates dans les trouvailles CRs.

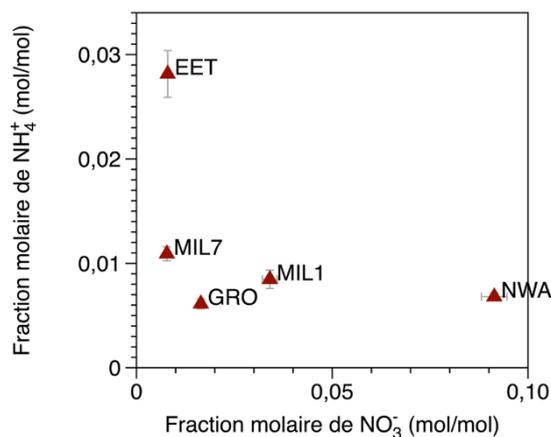


Figure 4.14 : Fractions molaires de  $\text{NH}_4^+$  en fonctions de celles de  $\text{NO}_3^-$  pour les différentes trouvailles CRs étudiées. EET : EET 92159, MIL7 : MIL 090657, MIL1 : MIL 090001, GRO : GRO 95577, NWA : NWA 6116. Lorsque non visible, les barres d'erreur sont incluses dans les points. Ordre d'altération terrestre : MIL 090657, MIL 090001, GRO 95577 < EET 92159 < NWA 6116. Ordre d'altération aqueuse subie sur le corps parent : MIL 090657 < EET 92159 < MIL 090001 < GRO 95577 (voir partie 4.6.1).

## 4.4. Distribution de l'azote et du carbone

De même que pour les CIs et C2-ung (chapitre 3 partie 3.4), l'ensemble des quantifications présentées partie 4.1 (azote et carbone bulk et IOM, azote de l'ammonium et des nitrates) permet de calculer les parts d'azote total et de carbone total contenus dans différentes phases porteuses : IOM, ammonium et nitrates pour l'azote ; IOM, formiate et acétate pour le carbone (Tableau 4.8, Tableau 4.9, Figure 4.15, Figure 4.16). Le protocole opéré ne permet cependant pas d'analyser toutes les phases porteuses du carbone et de l'azote (Figure 3.11). L'azote / le carbone non analysé est alors regroupé dans une fraction dite « non-analysée ». Pour rappel, la fraction azotée non-analysée contient (i) les restes d'ammonium et nitrates non extraits des météorites, (ii) les composés azotés solubles dans l'eau non analysés en IC (amines, amides, etc.), (iii) les composés azotés solubles dans les solvants organiques (méthanol, toluène, dioxane), (iv) les composés azotés solubles dans les acides (HCl, HF et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) évacués pendant le protocole d'extraction de l'IOM et donc non analysés, et (v) l'azote contenu dans de l'IOM qui a pu être perdu lors du protocole d'extraction de cette phase. La fraction non-analysée carbonée correspond (i) au carbone inorganique (carbone inorganique soluble dans l'eau, les carbonates), (ii) au carbone de la matière organique soluble dans les solvants organiques (méthanol, toluène, dioxane), (iii) au carbone soluble dans les acides (HCl, HF et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) évacués pendant le protocole d'extraction de l'IOM et (iv) à du carbone de l'IOM perdu pendant le protocole d'extraction de cette phase.

Échantillon	Part de l'azote total (%) présent dans :			
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	IOM	Fraction non-analysée
<b>CM</b>				
Paris	1,2 ± 0,1	0,81 ± 0,05	43 ± 6	55 ± 7
Murchison	2,8 ± 0,3	6,0 ± 0,6	47 ± 6	44 ± 7
Aguas Zarcas	5,0 ± 0,4	10 ± 0	56 ± 6	29 ± 7
Cold Bokkeveld	2,3 ± 0,1	2,4 ± 0,1	40 ± 6	56 ± 6
Winchcombe-2	4,8 ± 0,5	1,2 ± 0,1	41 ± 12	53 ± 13
Mukundpura	1,6 ± 0,1	9,0 ± 0,6	37 ± 5	53 ± 6
Sutter's Mill	1,4 ± 0,04	13 ± 0	61 ± 3	24 ± 4
<b>CR</b>				
MIL 090657	1,5 ± 0,4	1,1 ± 0,3	31 ± 13	66 ± 13
EET 92159	9,0 ± 0,9	2,5 ± 0,2	28 ± 11	60 ± 13
MIL 090001	2,6 ± 0,3	10 ± 1	33 ± 8	54 ± 10
Renazzo	0,8 ± 0,05	16 ± 1	44 ± 5	39 ± 7
GRO 95577	10 ± 1,7	28 ± 5	64 ± 17	0 ± 11
NWA 6116	2,9 ± 0,2	39 ± 1	8,8 ± 8,1	50 ± 10

Tableau 4.8 : Pourcentage de la quantité totale d'azote bulk contenue dans les phases azotées ammonium, nitrate, IOM et la fraction non-analysée de chaque échantillon CM et CR. Les parts calculées pour l'ammonium et les nitrates sont des valeurs minimales (protocole non efficace à extraire tous les ions solubles dans l'eau, Figure 4.3). Les nitrates sont potentiellement d'origine terrestre et/ou produit par oxydation de l'ammonium (voir parties 4.2 et 4.3.2). Comme les données ne sont pas complètes pour Winchcombe-1 (pas de mesure bulk, IOM ni nitrates), le même bilan n'est pas calculable pour cet échantillon. Les CMs et CRs sont classées par ordre d'altération aqueuse croissante (voir partie 4.6.1).

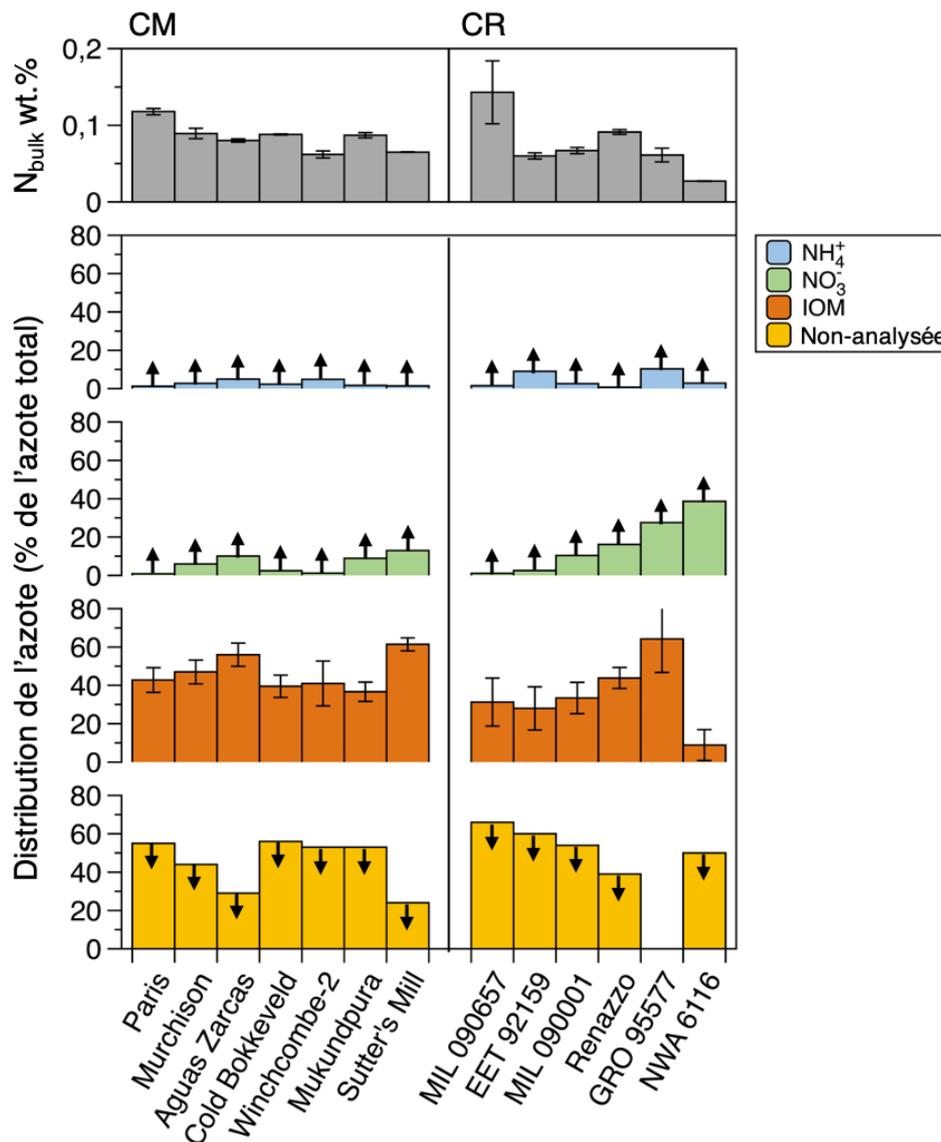


Figure 4.15 : Distribution de l'azote total dans les différentes phases azotées des CMs et CRs analysées. Concernant Winchcombe, seule Winchcombe-2 est représentée, le bilan n'étant pas calculable pour Winchcombe-1 car les données ne sont pas complètes (pas de mesure bulk, IOM ni nitrates). Les flèches vers le haut indiquent que les parts d'azote total contenu dans l'ammonium et les nitrates sont des valeurs minimales car la totalité de ces ions n'est pas extraite des météorites (Figure 4.3), par conséquent, la part d'azote total non-analysée est une valeur haute, indiquée par une flèche allant vers le bas. Les nitrates sont potentiellement d'origine terrestre et/ou produit par oxydation d'ammonium (voir parties 4.2 et 4.3.2).

Les CMs et CRs sont classées de gauche à droite par ordre d'altération aqueuse croissante (voir partie 4.6.1).

Échantillon	Part du carbone total (%) présent dans :			
	IOM	Formiate	Acétate	Fraction non-analysée
<b>CM</b>				
Paris	61 ± 4	0,38 ± 0,02	1,1 ± 0,1	37 ± 4
Murchison	109 ± 7	0,73 ± 0,06	1,9 ± 0,1	-12 ± 8
Aguas Zarcas	76 ± 7	0,11 ± 0,01	0,80 ± 0,06	24 ± 7
Cold Bokkeveld	27 ± 2	0,21 ± 0,01	1,0 ± < 0,1	72 ± 2
Winchcombe-2	53 ± 6	n.a.	n.a.	47 ± 6
Mukunpura	45 ± 3	0,12 ± < 0,01	0,37 ± 0,02	55 ± 3
Sutter's Mill	101 ± 4	0,04 ± < 0,01	0,09 ± < 0,01	-1 ± 5
<b>CR</b>				
MIL 090657	61 ± 10	n.a.	n.a.	39 ± 10
EET 92159	44 ± 9	n.a.	n.a.	56 ± 9
MIL 090001	62 ± 6	0,076 ± 0,004	0,25 ± 0,01	38 ± 6
Renazzo	80 ± 8	0,16 ± 0,01	1,1 ± 0,1	19 ± 8
GRO 95577	76 ± 22	0,080 ± 0,019	0,20 ± 0,05	24 ± 22
NWA 6116	13 ± 7	0,49 ± 0,02	1,1 ± 0,1	85 ± 7

Tableau 4.9 : Pourcentages de la quantité totale de carbone bulk contenu dans les phases IOM, formiate, acétate et la fraction non-analysée de chaque échantillon CM et CR. La cohérence des résultats des calculs des bilans pour Murchison et Sutter's Mill est discutée partie 4.1.1.1. Comme les données ne sont pas complètes pour Winchcombe-1 (pas de mesure bulk ni IOM), le même bilan n'est pas calculable pour cet échantillon. Les CMs et CRs sont classées par ordre d'altération aqueuse croissante (voir partie 4.6.1). n.a. : les ions n'ont pas été analysés (car ions non inclus dans la séquence de calibration).

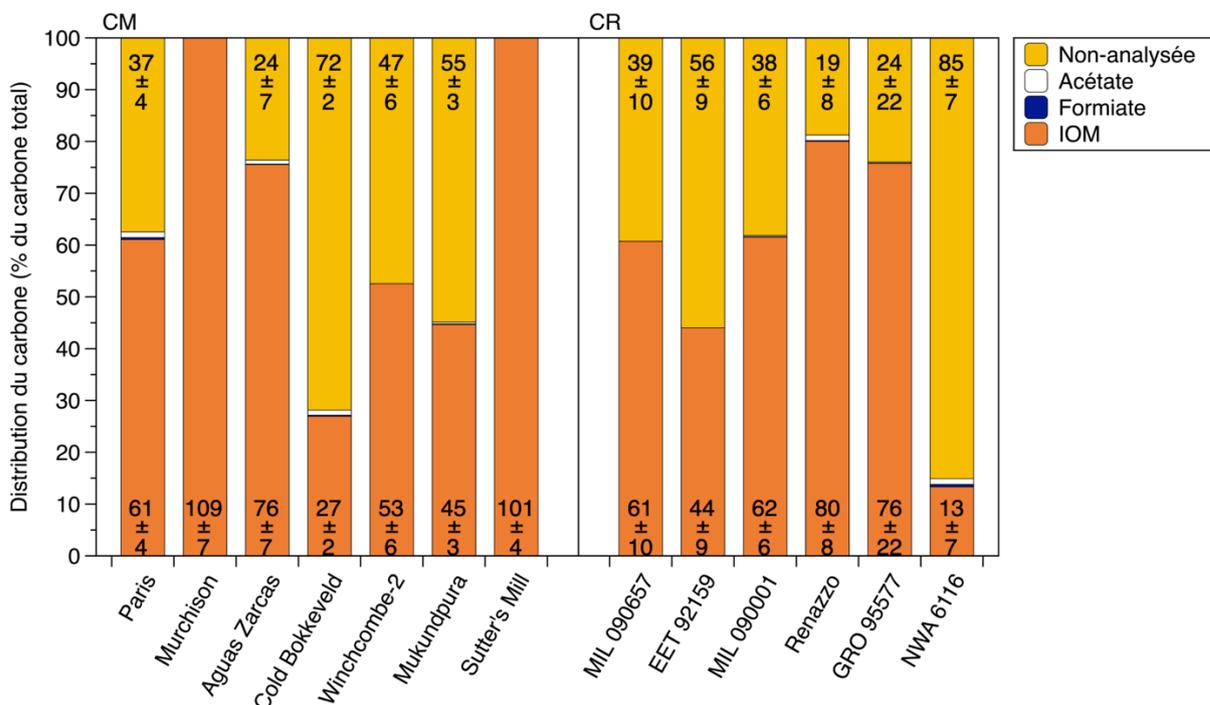


Figure 4.16 : Distribution du carbone total entre l'IOM, les ions formiates, les ions acétates et la fraction non-analysée des CMs et CRs analysées dans cette étude. La cohérence des résultats des calculs des bilans pour Murchison et Sutter's Mill est discutée partie 4.1.1.1. Pour Winchcombe, seule Winchcombe-2 est représentée, le bilan n'étant pas calculable pour Winchcombe-1 car les données ne sont pas complètes (pas de mesure bulk ni IOM). Pour Winchcombe-2, MIL 090657 et EET 92159, les ions formiates et acétates n'ont pas été mesurés et par conséquent, les parts de carbone total contenu dans ces phases non pas été déterminées. Les CMs et CRs sont classées de gauche à droite par ordre d'altération aqueuse croissante (voir partie 4.6.1).

## 4.4.1. Azote soluble dans l'eau

### 4.4.1.1. Distribution de l'azote total entre $\text{NH}_4^+$ et $\text{NO}_3^-$

Avant de commencer toute discussion sur la répartition de l'azote bulk dans les différentes phases azotées solubles dans l'eau, je tiens à attirer l'attention du/de la lecteur.trice sur le fait que le protocole employé pour extraire les solubles dans l'eau a été optimisé pour les chondrites CI, mais n'est pas totalement efficace pour les météorites CM et CR (Figure 4.3). De ce fait, les parts d'azote total contenu dans l'ammonium et les nitrates sont des valeurs minimales. De plus, les nitrates sont potentiellement d'origine terrestre et/ou produit par oxydation d'ammonium (voir parties 4.2 et 4.3.2).

Contrairement aux CIs et C2-ung (chapitre 3 partie 3.4.1.1), l'ammonium ne semble pas constituer un réservoir important d'azote dans les météorites CRs et CMs (Tableau 4.8, Figure 4.15). En moyenne, seulement 3 % et 5 % de l'azote total des CMs et CRs respectivement est porté par l'ammonium. Cette part augmente jusqu'à un maximum de 5 % pour les CMs (Aguas Zarcas) et de 10 % pour les CRs (GRO 95577). Cependant, il n'est pas à exclure que l'ammonium contenu dans les CMs et CRs constitue une part plus importante de l'azote bulk que celle présentement calculée compte tenu des difficultés expérimentales.

Les nitrates semblent porter environ deux fois plus d'azote total que l'ammonium, avec des pourcentages de 6 % et 12 % en moyenne de l'azote bulk contenu dans les CMs et les CRs respectivement (Tableau 4.8, Figure 4.15). Cependant, il est possible que ces nitrates soient d'origine terrestre (voir partie 4.2) et/ou soient le produit d'oxydation de composés azotés présents dans la météorite (voir partie 4.3.2).

### 4.4.1.2. Distribution de l'azote soluble dans l'eau entre $\text{NH}_4^+$ et $\text{NO}_3^-$

De façon similaire aux CIs et C2-ung (chapitre 3 partie 3.4.1.2), il m'est possible de calculer la part d'azote total soluble dans l'eau (SE) par comparaison des analyses élémentaires en azote des poudres bulk avant et après lessivage et de leur fraction IOM (Tableau 4.1, Tableau 4.2). L'azote total est alors distribué entre la phase non soluble dans l'eau (contenant l'IOM et une fraction non-analysée) et la phase SE. Pour rappel, la fraction non-analysée contient cette fois (i) les restes d'azote soluble dans l'eau non extrait des météorites, (ii) les composés azotés solubles dans les solvants organiques (méthanol, toluène, dioxane), (iii) les composés azotés solubles dans les acides ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  et  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) évacués pendant le protocole d'extraction de l'IOM et donc non analysés, et (iv) l'azote contenu dans l'IOM qui a pu être perdue lors du protocole d'extraction de cette phase.

En raison des mesures de plus hautes concentrations d'azote dans les poudres lessivées de Winchcombe-2 et EET 92159 que dans leur poudre non lessivée, il n'est pas possible de calculer la part d'azote total soluble dans l'eau pour ces météorites (voir partie 4.1.1.2). Ce calcul n'est réalisable que pour la CR MIL 090657. Cependant l'IOM de la poudre lessivée de cette météorite n'ayant pas été extraite ni analysée en IC, je ferai l'hypothèse que sa composition est la même, avant et après lessivage. Cette hypothèse est cohérente (i) avec les

analyses de l'IOM de Winchcombe-2 avant lessivage et Winchcombe-1 après lessivage, et des poudres d'Orgueil-OFb, -OFc et -OMa et (ii) avec l'étude sur l'origine des nitrates qui montre que ces ions ne semblent pas provenir de dégradation de l'IOM pendant le protocole de lessivage (voir partie 4.2).

Pour MIL 090657, bien qu'au moins 2,6 % de l'azote total soit contenu dans l'ensemble ammonium-nitrates, je calcule que  $31 \pm 21$  % de tout l'azote est soluble dans l'eau (incertitude importante due à la non-répétabilité des mesures de l'azote bulk, Tableau 4.1). Parmi ces 31 %, environ 12 % sont portés par l'ammonium et 8 % par les nitrates. Il reste donc une part majeure d'azote soluble dans l'eau (ASE,  $80 \pm 16$  %) qui ne se trouve ni dans l'ammonium ni dans les nitrates. Cependant, la concentration d'azote bulk de MIL 090657 est plus haute que les autres CRs mesurées (Tableau 4.1, Figure 4.1), est également plus haute que les valeurs mesurées par Davidson et al., (2015) et Messenger et al. (2016) (annexe 9.5) et est entachée d'une grande incertitude (Tableau 4.1). Au vu de ces différences, il est plus probable que la part réelle de l'azote total contenu dans les SE soit plus faible, de l'ordre de la valeur minimale possible en prenant en compte les incertitudes ( $31 - 21 = 10$  % de SE) et que la part d'ASE soit alors plus basse, de l'ordre de  $80 - 16 = 64$  %.

À ma connaissance, aucune étude de la littérature n'a mesuré l'abondance des acides aminés et amines solubles seulement dans l'eau de la météorite MIL 090657. En revanche, une étude de Aponte et al. (2020) mesure une concentration en acides aminés et amines totaux (après hydrolyse acide des solutions d'extraction aqueuses) de respectivement  $1410 \pm 50$  nmol.g<sup>-1</sup> et  $772$  nmol.g<sup>-1</sup> dans MIL 090657. Ces concentrations sont nécessairement plus hautes que celles des acides aminés et amines uniquement solubles dans l'eau puisqu'elles comptabilisent également ceux solubles dans l'acide chlorhydrique dans cette étude. En rapportant ces données à la concentration d'azote soluble dans l'eau mesurée dans mon échantillon de MIL 090657, je peux alors calculer un pourcentage majoré de la part de l'azote SE porté par ces acides aminés et amines. Je trouve qu'au maximum 4 % et 2 % de l'azote SE est porté par respectivement les acides aminés et les amines. Ces données indiquent qu'au moins 73 % de l'azote soluble dans l'eau est donc sous une autre forme que l'ammonium, les nitrates, les acides aminés et les amines. Si on considère que la valeur de la concentration en azote bulk de la météorite se rapproche en réalité de la valeur minimale mesurée (au vu de la différence de concentration avec les CRs et les données de la littérature), cette part minimale d'azote soluble autre qu'ammonium, nitrates, acides aminés et amines tombe à 38 %.

#### **4.4.2. Parts d'azote et de carbone dans l'IOM**

De même que pour les CIs et C2-ung (chapitre 3 partie 3.4.2), on observe une variabilité à la fois des fractions massiques de résidus extraits des CMs et CRs suivant les études mais également des concentrations et parts d'azote et de carbone de l'IOM contenus dans la météorite bulk, ainsi qu'une variation de leur composition isotopique (annexe 9.5, Figure 4.17, Figure 4.18). Comme expliqué au chapitre 3 (chapitre 3 partie 3.4.2), la pluralité des protocoles utilisés pour extraire l'IOM aboutissent à des résidus de nature différente. Pour s'affranchir de la nature

du résidu obtenu et pouvoir comparer les abondances en azote et carbone contenus dans l'IOM entre différents échantillons ou différentes études, il est nécessaire de comparer soit les concentrations ou parts d'azote et de carbone total contenu dans l'IOM soit les rapports atomiques N/C de l'IOM.

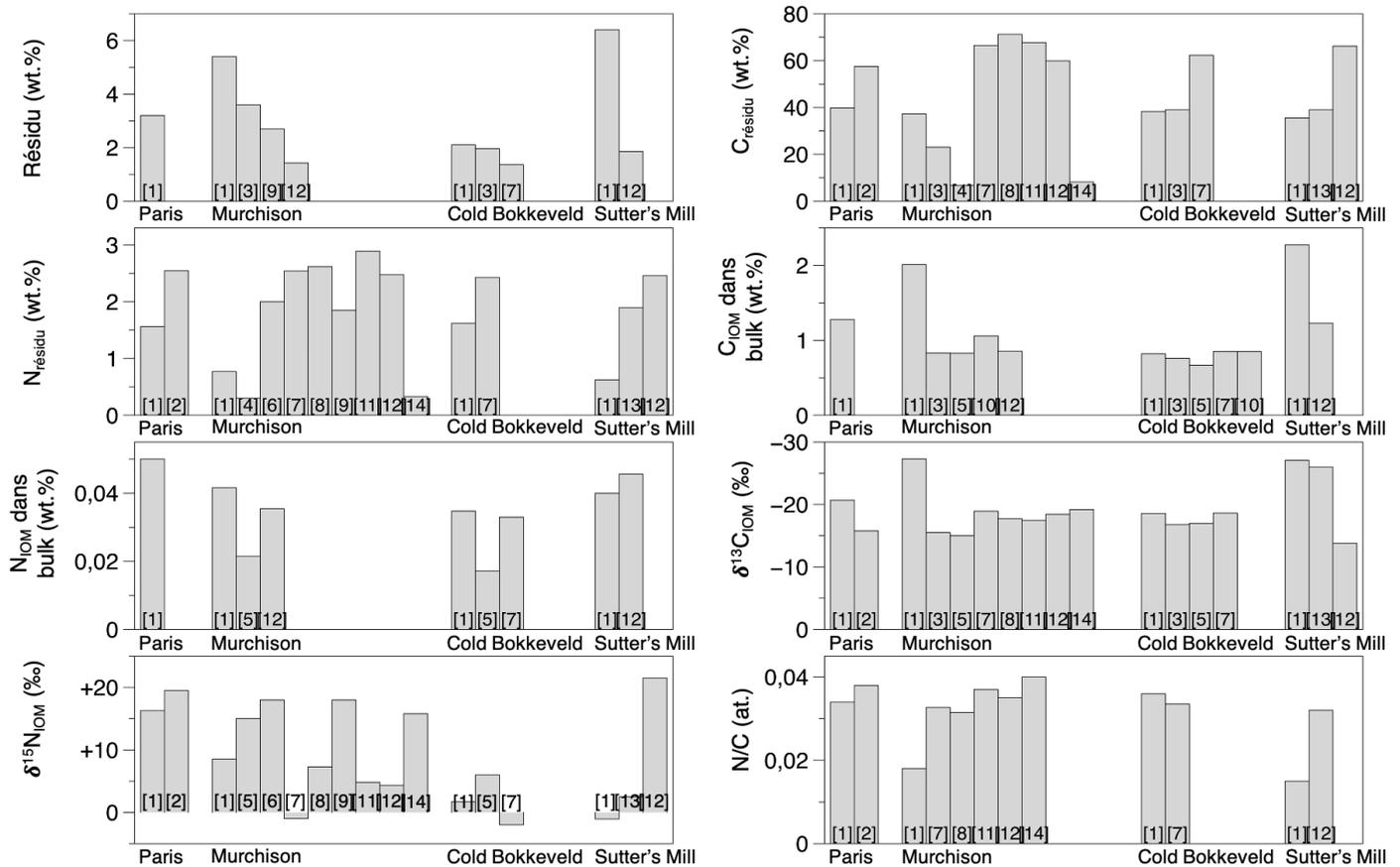


Figure 4.17 : Illustration de la variabilité des pourcentages massiques d'IOM, des abondances et compositions isotopiques de l'azote et du carbone de l'IOM et des rapports atomiques N/C de Paris, Murchison, Cold Bokkeveld et Sutter's Mill (annexe 9.5). [1] Cette étude ; [2] Vinogradoff et al., 2017 ; [3] Yang et Epstein, 1983 ; [4] Cronin et al., 1987 ; [5] Alexander et al., 1998 ; [6] Remusat et al., 2005 ; [7] Alexander et al., 2007 ; [8] Alexander et al., 2010 ; [9] Pizzarello et Williams, 2012 ; [10] Alexander et al., 2015 ; [11] Foustoukos et al., 2021 ; [12] Cody et al., 2024 ; [13] Pizzarello et al., 2013 ; [14] Sephton et al., 2003.

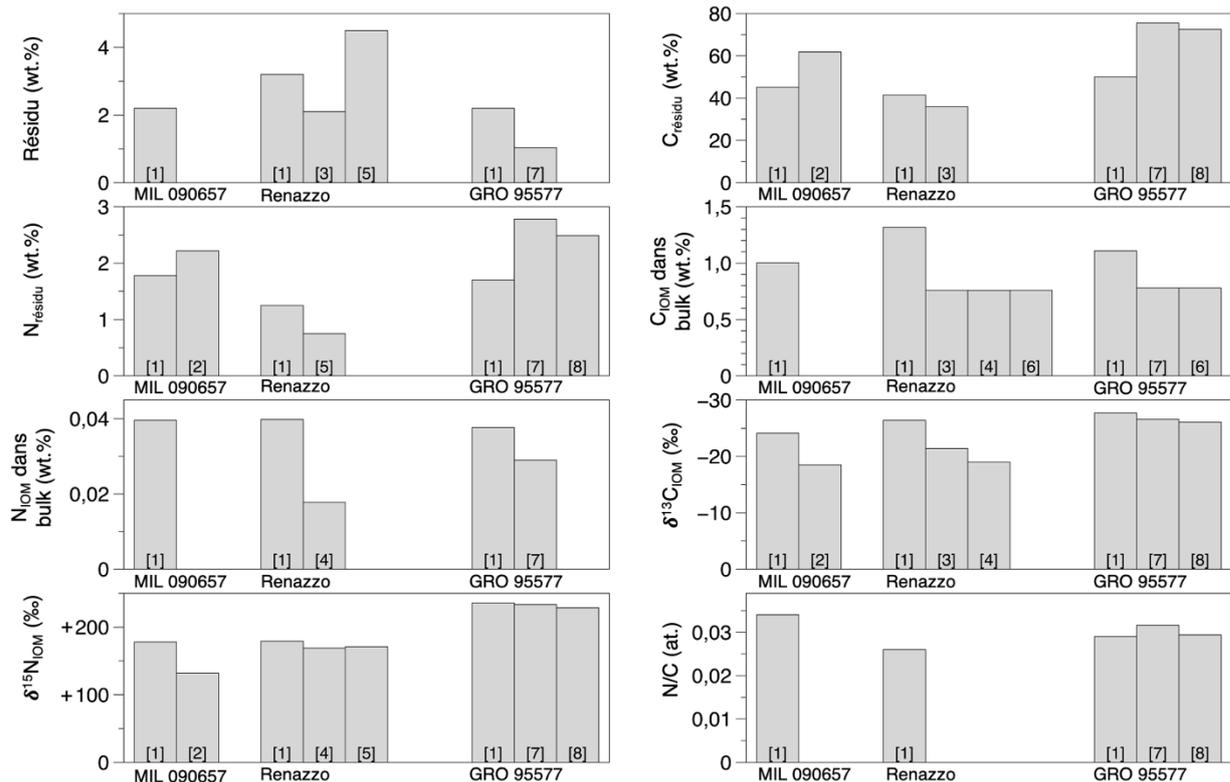


Figure 4.18 : Illustration de la variabilité des pourcentages massiques d'IOM, des abondances et compositions isotopiques de l'azote et du carbone de l'IOM et des rapports atomiques N/C de MIL 090657, Renazzo et GRO 95577 (annexe 9.5). [1] Cette étude ; [2] Davidson et al., 2015 ; [3] Yang et Epstein, 1983 ; [4] Alexander et al., 1998 ; [5] Pizzarello et Williams, 2012 ; [6] Alexander et al., 2015 ; [7] Alexander et al., 2007 ; [8] Alexander et al., 2010.

De façon similaire aux CIs et C2-ung (chapitre 3 partie 3.4.2), on observe que les fractions d'azote et de carbone présentes dans l'IOM sont très variables entre météorites CMs et CRs. Entre 37 % (Mukundpura) et 61 % (Sutter's Mill), pour les CMs, et entre 9 % (NWA 6116) et 64 % (GRO 95577), pour les CRs, de l'azote total est contenu dans leur IOM (Tableau 4.8, Figure 4.15). Pour le carbone, c'est entre 27 % (Cold Bokkeveld) et la totalité du carbone bulk (Murchison et Sutter's Mill) des CMs qui est porté par l'IOM et entre 13 % (NWA 6116) et 80 % (Renazzo) du carbone total des CRs (Tableau 4.9, Figure 4.16).

Comme pour les CIs et C2-ung, on voit donc qu'une part non-négligeable, voir importante de carbone n'est pas contenue dans l'IOM des CMs et CRs contrairement à ce qui est souvent évoqué dans la littérature (par exemple Grady et Wright, 2003 ; Alexander et al., 2017). Le carbone non comptabilisé dans l'IOM pourrait tout de même provenir de cette phase porteuse. En effet, il est possible qu'une partie de l'IOM soit perdue lors du protocole destiné à extraire l'IOM car sous forme de grains fins ou pour d'autres raisons encore inconnues à ce jour (Alexander et al., 2013a).

### 4.4.3. La fraction non-analysée

La part d'azote total contenu dans les solubles dans l'eau n'est connue avec précision pour aucune des CRs et CMs étudiées. En effet, seules Winchcombe-2, EET 92159 et MIL 090657 ont été étudiées avant et après lessivage (voir partie 4.1.1) et le bilan d'azote entre les SE, l'IOM et la fraction non-analysée n'a pu être réalisé seulement pour MIL 090657 (voir partie 4.4.1.2). Cependant, même pour cette météorite, le bilan est incertain car la mesure de la concentration d'azote bulk est entachée d'importantes incertitudes et est supérieure aux données de la littérature (Tableau 4.1, annexe 9.5). Contrairement aux CIs et C2-ung (chapitre 3 partie 3.4.3), il ne m'est donc pas possible pour les CMs et les CRs de soustraire tous les composés solubles dans l'eau de la fraction non-analysée. De plus, la totalité de l'ammonium et des nitrates n'ayant pas été totalement solubilisée lors de l'extraction des solubles dans l'eau (voir partie 4.1.2), une partie de l'azote de la fraction non-analysée devrait être compatibilisée dans ces solubles. Cependant, si les nitrates proviennent de contaminations, alors la part d'azote total non-analysé serait sous-estimée. En tenant compte de ces contraintes, on calcule de manière informative que la fraction non-analysée représente entre 24 % et 56 % de l'azote total dans les CMs et entre 0 % et 66 % dans les CRs (Tableau 4.8, Figure 4.15).

Pour le carbone, les bilans montrent que 34 % en moyenne du carbone total des CMs est contenu dans une fraction non-analysée, ce pourcentage augmentant à 44 % pour les CRs (Tableau 4.9, Figure 4.16). Il est donc probable que tout ou partie de l'azote de la fraction non-analysée soit associé au carbone et se trouve sous forme de molécules azotées organiques dans les météorites bulk.

À partir de mes données, des données de Becker et Epstein (1982) et des données de Robert et Epstein (1982), je trouve que dans les météorites de Murchison et Renazzo, entre 0,5 % et 1,7 % de l'azote total et entre 2,0 % et 2,4 % du carbone total se trouve dans une phase soluble dans le méthanol (solvant polaire), et entre 0 % et 0,4 % de l'azote total et entre 0,4 % et 1,1 % du carbone total se trouve soluble dans le tétrachlorométhane (CCl<sub>4</sub>, solvant apolaire). Si le comportement des CMs et des CRs se rapproche respectivement de Murchison et Renazzo, il est probable que les CM/CR en général ne contiennent que très peu d'azote et de carbone sous forme de molécules organiques azotées polaires et apolaires. De plus, Smith et Kaplan (1970) montrent également que moins de 5 % du carbone total de Cold Bokkeveld est soluble dans un mélange benzène-méthanol (80:20 vol.%) (Figure 4.19). L'azote soluble dans cet extrait (composé de molécules polaires et apolaires) étant très probablement organique et donc relié au carbone, il est donc peu probable qu'une quantité importante d'azote se trouve dans les molécules organiques apolaires dans les CMs, résultat appuyant les études évoquées précédemment (Becker & Epstein 1982 ; Robert & Epstein 1982).

Les analyses de Murchison, Cold Bokkeveld, Renazzo et GRO 95577 rapportées par Smith et Kaplan (1970) et Alexander et al. (2015) montrent que les carbonates, les molécules organiques solubles (SOM) et l'IOM ne représentent respectivement qu'environ 4 % à 14 %, 3 % à 5 % et 35 % à 66 % du carbone total (Figure 4.19).

De même que pour les CIs et C2-ung (chapitre 3 partie 3.4.3), si le carbone et l'azote ne se trouvent pas majoritairement sous forme de composés solubles dans les solvants organiques,

il est très probable que la fraction non-analysée soit majoritairement composée d'azote et de carbone organique solubles dans les acides et/ou ait été perdu lors du protocole d'extraction de l'IOM. Cette observation rejoint l'étude d'Alexander et al. (2012) qui montre qu'environ plus de la moitié du carbone de différentes chondrites carbonées CI, CM, CR, CV, CO (notamment Murchison et GRO 95577 en commun avec mes travaux) se trouve dans une phase organique autre que l'IOM (Alexander et al., 2007 ; Alexander et al., 2010). Cette phase « non-identifiée » étant libérée après traitement acide avec HCl, elle pourrait être soit soluble dans l'acide (Alexander et al., 2012), et/ou non soluble dans l'acide mais lessivée par le traitement acide car elle pourrait se trouver sous forme de fines particules qui sont perdues lors de l'isolement de l'IOM (Alexander et al., 2013a). Il se peut également que le carbone non-identifié soit piégé dans des phyllosilicates et/ou dans des nano-carbonates (Garvie et Buseck, 2006 ; Le Guillou et al., 2014).

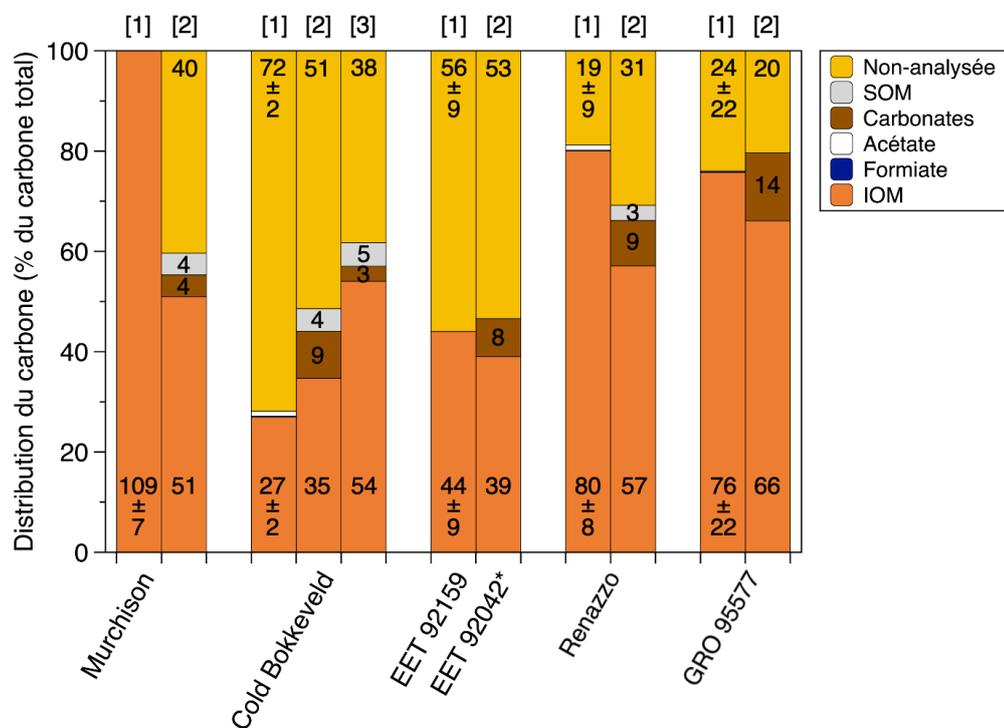


Figure 4.19 : Comparaison de la distribution du carbone entre les phases IOM, formiate, acétate, SOM, carbonates et la fraction non-analysée de Murchison, Cold Bokkeveld, EET 92159, Renazzo et GRO 95577 entre [1] cette étude, [2] Alexander et al., 2015 (et références mentionnées) et [3] Smith et Kaplan, 1970. Lorsque non apparentes, les phases SOM, formiate, acétate et carbonate n'ont pas été mesurées.

La cohérence des résultats de cette étude pour Murchison est discutée partie 4.1.1.1.

\*EET 92042 étant appariée à EET 92159, j'ai choisi de la représenter à titre de comparaison.

## 4.5. Recherche de la.des phase.s porteuse.s de l'ammonium

Comme expliqué au chapitre précédent (chapitre 3 partie 3.5), une fois lessivé, l'ammonium se retrouve sous forme d'ion libre en solution. Pour tenter de déterminer si l'ammonium est initialement présent sous forme de sels d'ammonium ou porté par des phyllosilicates, une méthode consiste à chercher des corrélations (i) entre les fractions molaires cumulées d'ammonium et celles de différents ions solubilisés et (ii) entre les abondances en ammonium et en matrice et phyllosilicates.

### 4.5.1. Sous formes de sels ?

Pour rappel (voir chapitre 3 partie 3.5.1), une corrélation entre les fractions molaires cumulées d'ammonium solubilisé au cours des extractions et celles d'un autre ion avec une pente égale à la stœchiométrie du potentiel sel d'ammonium correspondant suggèrerait que ces ions forment le sel d'ammonium en question. En revanche, l'ammonium et le contre ion lui-même pouvant être associés à d'autres molécules, si l'ammonium est corrélé avec un ion mais que la pente de la corrélation n'est pas égale à la stœchiométrie du sel, cela n'invalide pas le fait que ces deux ions puissent tout de même former un sel d'ammonium. De plus, la manière dont les ions sont solubilisés au cours des extractions peut être variable pour plusieurs échantillons d'une même météorite (cf. dispersion des résultats sur les répliques d'Orgueil, chapitre 3 partie 3.5.1). Cette investigation est donc limitée et une recherche plus ciblée (in situ) de ces sels serait nécessaire.

Par l'étude de l'évolution conjointe des fractions molaires cumulées sur les différentes extractions et normalisées à la première extraction de  $\text{NH}_4^+$  avec  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  des CMs et CRs analysées (Figure 4.20, Tableau 4.10), il apparaît que la quantité de  $\text{NH}_4^+$  extrait aux cours des lessivages soit corrélée avec celles de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  pour toutes les CMs et CRs analysées à l'exception de Cold Bokkeveld dont les corrélations sont moins évidentes (Figure 4.20, Tableau 4.10). Ces résultats suggèrent que  $\text{NH}_4^+$  pourrait être porté par une.des phase.s de même solubilité et/ou la même phase que  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  comme par exemple les sels correspondants.

La recherche d'autres corrélations possibles entre l'ammonium et les ions analysés en IC montre des corrélations entre l'ammonium et les ions méthylsulfonates (MSA :  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ) ou oxalates ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) pour quelques CMs et CRs mais pas de façon systématique (annexe 9.13). Il est donc possible que pour Murchison, Aguas Zarcas, Mukundpura, Renazzo, GRO 95577 et NWA 6116 l'ammonium soit sous forme de sel  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  et sous forme de sel  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{SO}_3$  dans Paris, Murchison, Aguas Zarcas, Mukundpura, Sutter's Mill, Renazzo, GRO 95577 et NWA 6116.

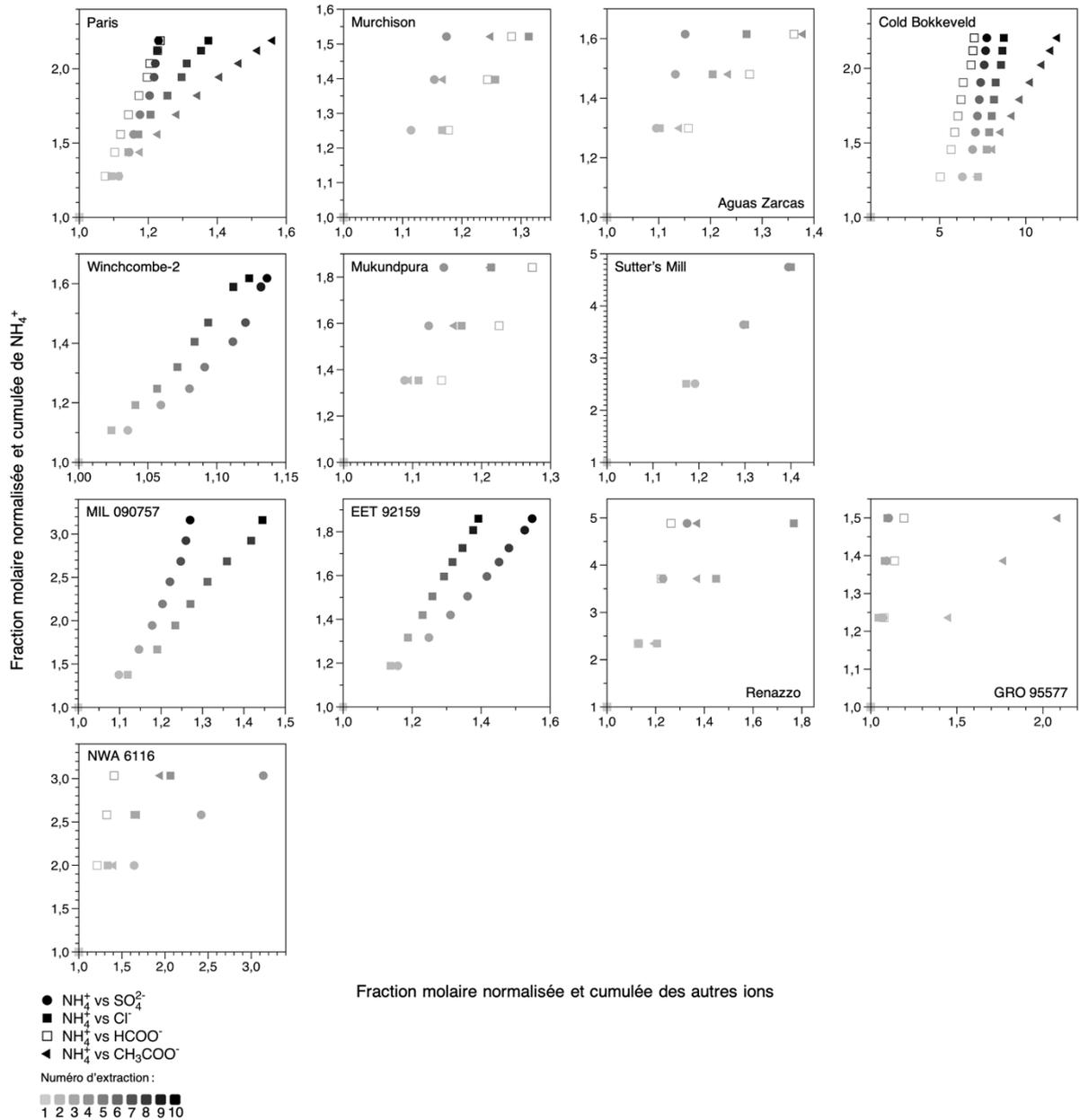


Figure 4.20 : Fractions molaires (mol/mol) cumulées et normalisées à la première extraction de l'ammonium extrait en fonction des sulfates (cercles pleins), chlorures (carrés pleins), formiates (carrés vides) et acétates (triangles pleins) extraits des CMs et CRs étudiées. Les données pour Winchcombe-1 ne sont pas calculables comme seuls les cations majeurs ont été quantifiés pour cet échantillon. La courbe d'un ion n'est pas tracée lorsque cet ion n'a pas été analysé ou qu'il n'a pas été détecté dans la solution de première extraction.

Échantillon		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> VS	
				HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
<b>CM</b>					
Paris	Pente	5,20	3,23	5,19	2,13
	R <sup>2</sup>	0,903	0,998	0,992	0,992
Murchison	Pente	2,83	1,63	1,76	2,03
	R <sup>2</sup>	0,962	0,995	0,974	0,924
Aguas Zarcas	Pente	3,90	2,23	1,70	1,64
	R <sup>2</sup>	0,974	0,987	0,997	0,963
Cold Bokkeveld	Pente	0,15	0,13	0,19	0,11
	R <sup>2</sup>	0,608	0,605	0,746	0,862
Winchcombe-2	Pente	4,58	5,24		
	R <sup>2</sup>	0,956	0,991		
Mukundpura	Pente	5,45	3,82	2,95	3,90
	R <sup>2</sup>	0,950	0,985	0,978	0,997
Sutter's Mill	Pente	9,44	9,26		
	R <sup>2</sup>	0,991	0,997		
<b>CR</b>					
MIL 090657	Pente	8,29	5,08		
	R <sup>2</sup>	0,927	0,987		
EET 92159	Pente	1,59	2,28		
	R <sup>2</sup>	0,990	0,981		
Renazzo	Pente	11,9	5,05	14,1	9,04
	R <sup>2</sup>	0,997	0,983	0,963	0,906
GRO 95577	Pente	4,49	4,97	2,60	0,46
	R <sup>2</sup>	0,947	0,995	0,993	0,994
NWA 6116	Pente	0,92	1,89	4,95	2,17
	R <sup>2</sup>	0,954	0,947	0,999	0,993

Tableau 4.10 : Valeurs des pentes et coefficients de corrélation des régressions linéaires calculées sur les courbes des fractions molaires cumulées et normalisées à la première extraction de l'ammonium extrait en fonction des sulfates, chlorures, formiates et acétates extraits des CMs et CRs étudiées (Figure 4.20). Les données pour Winchcombe-1 ne sont pas calculables comme seuls les cations majeurs ont été quantifiés pour cet échantillon. Les données sont absentes lorsqu'un ion n'a pas été analysé ou qu'il n'a pas été détecté dans la solution de première extraction.

## 4.5.2. Adsorbé sur des sites minéraux et/ou organiques ?

La recherche de la présence de phyllosilicates ammoniaqués peut être réalisée par la recherche de corrélations entre l'ammonium et les ions potassiums extraits en solution. En effet, ces deux ions partageant des propriétés communes (charges et rayons ioniques communs), ils sont donc susceptibles de se trouver dans des sites minéraux ou organiques communs, potentiellement des phyllosilicates (chapitre 3 partie 3.5.2).

On peut voir sans ambiguïté sur la Figure 4.21 que l'ammonium et le potassium sont extraits de la même manière au cours des lessivages de toutes les CMs et CRs analysées. Il est donc probable que des phyllosilicates ammoniaqués et/ou une phase porteuse de même solubilité que les ions potassium soient présents dans les chondrites CM et CR.

Une possibilité pour sonder si des phyllosilicates sont porteurs d'ammonium dans ces chondrites serait de réaliser des mesures de l'espace interfeuille des phyllosilicates avant et après lessivage, par diffraction par rayons X (Ehlmann et al., 2018). Si cet espace se rétrécit, il

est probable que les phyllosilicates contenaient de l'ammonium qui a été libéré par le lessivage de l'échantillon. De plus, il serait nécessaire de mener une étude approfondie des propriétés d'adsorption des phyllosilicates présents dans les matrices des CMs et CRs afin de déterminer leur capacité à adsorber l'ammonium.

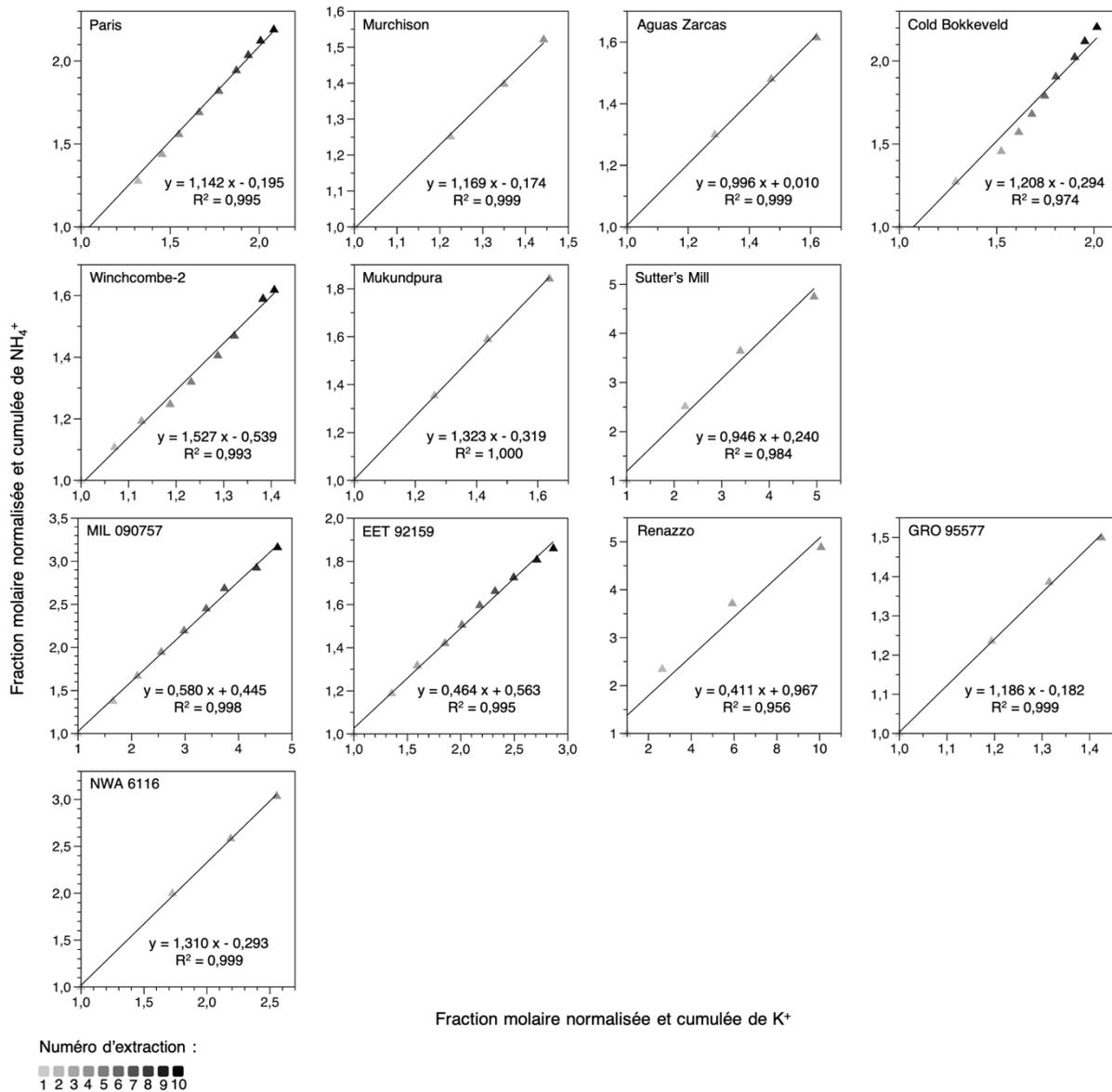


Figure 4.21 : Fractions molaires cumulées et normalisées à la première extraction de l'ammonium extrait en fonction des ions potassium extraits dans les CMs et CRs analysées, équations et coefficients de corrélation des régressions linéaires calculées sur ces courbes. Winchcombe-1 n'est pas représentée étant donné que seuls les cations majeurs ont été quantifiés pour cet échantillon et donc que les fractions molaires ne sont pas calculables.

### 4.5.3. Une phase porteuse prédominante ?

Si dans les CMs et CRs l'ammonium est principalement porté par des phyllosilicates par exemple, on s'attendrait alors à observer une corrélation entre les abondances en ammonium et en phyllosilicates dans les échantillons étudiés.

Par mes recherches bibliographiques, j'ai pu trouver les abondances en phyllosilicates présents dans Paris, Murchison, Cold Bokkeveld, Winchcombe, Mukundpura, MIL 090657 et GRO 95577 (Zanetta et al., 2019 ; Bland et al., 2004 ; Howard et al., 2009, 2015 ; Bates et al., 2023 ; Baliyan et al., 2021 ; Davidson et al., 2019). En traçant ces abondances en fonctions des concentrations en ammonium extraits des météorites (Figure 4.22), on observe que pour les CRs, les données disponibles sur seulement deux météorites montrent que plus il y a de phyllosilicates et plus il y a d'ammonium. Cependant, ces deux seuls points ne permettent pas de conclure sur la présence d'une corrélation. Des mesures complémentaires (par PSD-XRD par exemple) seraient nécessaires pour mesurer les abondances en phyllosilicates des autres CRs étudiées pour conclure quant à une potentielle corrélation entre abondance de phyllosilicates et abondances d'ammonium.

Pour les CMs, on n'observe pas de corrélation entre les abondances en phyllosilicates et en ammonium (Figure 4.22). Cependant, comme discuté partie 4.1.2, il se peut que tout l'ammonium n'ait pas été extrait de ces météorites. En traçant les abondances d'ions solubles dans l'eau et d'ammonium extraits des météorites étudiées en fonction des abondances en matrice trouvées dans la littérature (Figure 4.23), on s'aperçoit que ni l'abondance en ions totaux solubles dans l'eau ni l'abondance en ammonium n'est corrélée aux abondances en matrice pour les CMs. Les ions solubles dans l'eau se trouvant très probablement dans la matrice, leurs concentrations seraient un bon proxy du taux de matrice présent dans les météorites. La non corrélation entre leurs abondances et l'abondances de matrice dans les CMs confirmerait donc que la totalité des ions solubles, dont l'ammonium, n'a effectivement pas été extrait des chondrites CMs. Le manque de données sur les concentrations réelles en ammonium contenu dans les CMs ne nous permet alors pas de conclure quant à une possible corrélation entre les abondances en phyllosilicates et les abondances en ammonium dans les chondrites CMs. Une autre explication serait que les ions solubles dans l'eau aient été perdus sur le.s corps parent.s de ces chondrites ou même qu'ils n'aient jamais été présents sur ce.s corps.

Les données actuelles ne nous permettent donc pas de conclure sur l'existence d'une phase porteuse prédominante d'ammonium dans les chondrites CMs et CRs.

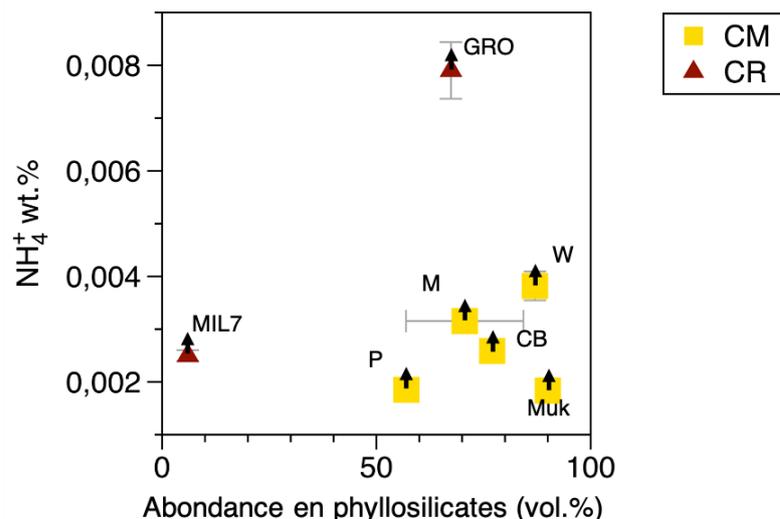


Figure 4.22 : Concentrations massiques d'ammonium (données de cette étude) en fonction du pourcentage volumique de phyllosilicates de P : Paris (Zanetta et al., 2019), M : Murchison (Zanetta et al., 2019 ; Bland et al., 2004 ; Howard et al., 2009), CB : Cold Bokkeveld (Howard et al., 2009), W : Winchcombe (Bates et al., 2023), Muk : Mukundpura (Baliyan et al., 2021), MIL7 : MIL 090657 (Davidson et al., 2019), GRO : GRO 95577 (Howard et al., 2015). Les flèches illustrent le fait que les concentrations en ammonium mesurées sont des valeurs minimales (voir partie 4.1.2).

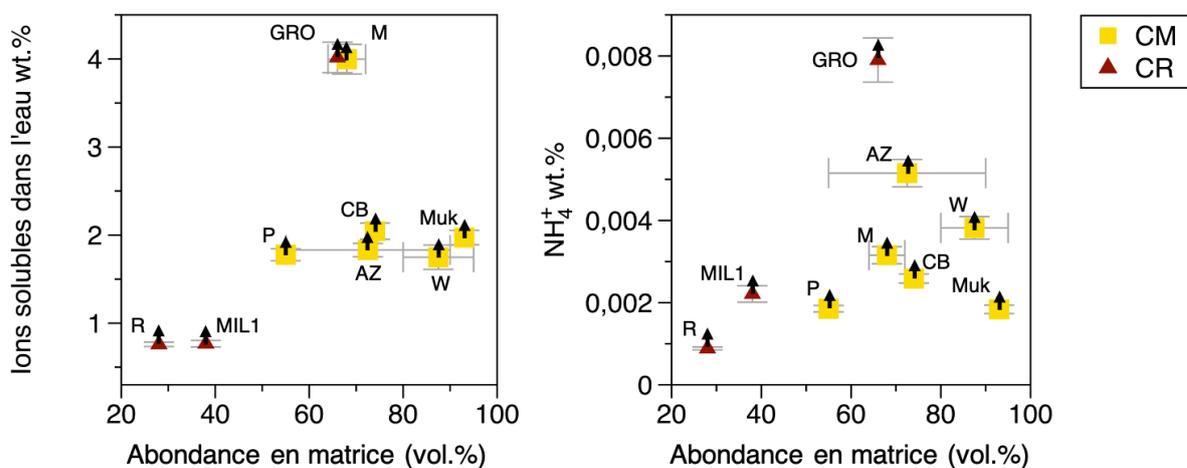


Figure 4.23 : Concentrations massiques d'ions solubles dans l'eau et d'ammonium en fonction des abondances en matrice des C1 et C2-ung analysées. Les abondances en matrice proviennent de la littérature (Tableau 2.1). Les flèches illustrent le fait que les concentrations en ions solubles dans l'eau sont des valeurs minimales (voir partie 4.1.2). P : Paris, M : Murchison, AZ : Aguas Zarcas, CB : Cold Bokkeveld, W : Winchcombe, Muk : Mukundpura, EET : EET 92159, MIL1 : MIL 090001, R : Renazzo, GRO : GRO 95577.

## 4.6. Incorporation et évolution de l'azote dans les CMs et CRs

Les résultats des compositions isotopiques des différentes phases azotées permettent de discuter de l'origine et de l'évolution de ces phases sur les corps parents de chondrites carbonées, ainsi que de potentiels liens existants entre les groupes. Comme évoqué au chapitre 3, il est utile de souligner qu'en plus des difficultés expérimentales, notamment sur la composition isotopique de l'azote de l'ammonium et par conséquent celle de la fraction non-analysée, une difficulté d'analyse supplémentaire vient de l'histoire des objets que l'on étudie. En effet, l'ensemble des résultats obtenus aujourd'hui ne sont probablement pas ceux initiaux puisque ces objets ont évolué sur 4,5 milliards d'années.

La discussion réalisée autour de la possibilité que les CIs et C2-ung puissent provenir de différents corps parents (voir chapitre 3 partie 3.6.1) est également valable pour les CMs et les CRs. De même que pour les CIs et C2-ung, dans les discussions suivantes, j'étudierai donc les résultats obtenus sur les CMs et CRs à la fois individuellement mais aussi de façon globale.

Comme signalé au chapitre précédent, la.les origine.s de l'azote de l'ammonium et un lien potentiel entre l'ammonium et l'IOM seront discutés au chapitre 5, en commun avec l'étude des CIs et des C2-ung (partie 5.1).

### 4.6.1. Effets de l'altération aqueuse du. des corps parent.s des CMs et CRs sur les phases azotées

Les CMs et CRs proviennent de corps non différenciés qui ont subi deux types principaux de transformations après leur accréation : du métamorphisme thermique et de l'altération aqueuse. Comme évoqué au chapitre 1 (partie 1.3.1.1), un type pétrologique est alors attribué aux chondrites, traduisant l'importance de l'altération qu'elles ont subies. Les CMs et CRs étant principalement subi de l'altération aqueuse, c'est sur ce type d'altération que les discussions suivantes se concentrent.

#### **Classement des CMs par degré d'altération aqueuse croissant**

Les CMs sont des météorites bréchiques composées de différentes lithologies avec des degrés d'altération aqueuse différents. Ainsi, selon l'échelle de Rubin (Rubin et al., 2007), Paris peut avoir des types pétrologiques compris entre 2.7 et 2.9, Murchison est classée 2.5, Aguas Zarcas entre 2.0 et 2.8, Cold Bokkeveld classée 2.2, Winchcombe peut avoir des lithologies allant de 2.0 à 2.6, Mukundpura est entre 2.0 et 2.1 et Sutter's Mill semble très altérée mais n'a pas de type pétrologique (Tableau 2.1, Figure 4.24.a). Les échantillons en ma possession pouvant être composés d'une ou plusieurs lithologies différentes, il ne m'est pas possible de les classer précisément par ordre d'altération aqueuse croissante. J'ai alors combiné l'étude d'Alexander et al. (2013) avec une étude spectroscopique réalisée par Trygve Prestgard (ancien doctorant de l'IPAG) pour classer mes échantillons par ordre d'altération aqueuse croissante. En effet, Alexander et al. (2013b) mettent en évidence que l'abondance en phyllosilicates

augmente (i.e.  $1 /$  l'abondance en phyllosilicates diminue) avec l'altération aqueuse (en accord avec Howard et al., 2015 ; Rubin et al., 2007) tandis que le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  diminue. Cette diminution du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  avec l'augmentation du degré d'altération aqueuse, et plus généralement du type pétrologique, avait également été mise en évidence par Pearson et al. (2006) sur une étude regroupant des chondrites de type CI, CM, CR, CV, CO, CK et non-groupé.

Par le critère de la diminution du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  (Figure 4.24.b) on trouve le classement suivant d'altération aqueuse croissante parmi les CMs considérées : Paris < Murchison < Mukundpura < Aguas Zarcas < Cold Bokkeveld < Winchcombe < Sutter's Mill. Par le critère d'augmentation de l'abondance en phyllosilicates (diminution de  $1 /$  abondance) (Figure 4.24.c), les échantillons se retrouvent classés de cette manière : Paris < Murchison < Aguas Zarcas < Cold Bokkeveld < Winchcombe < Mukundpura < Sutter's Mill. Par spectroscopie infrarouge en transmission, Trygve Prestgard a analysé la région 13-25  $\mu\text{m}$  dans laquelle se trouvent les signatures des silicates anhydres riches en magnésium consommés par altération aqueuse, et des phyllosilicates riches en magnésium produits suite à l'altération aqueuse de ces silicates (Prestgard et al., 2023). L'intensité relative de ces signatures permet alors d'approximer au premier ordre le degré d'altération de la météorite. De cette manière, les échantillons de CMs en ma possession ont été classés par Trygve Prestgard dans l'ordre suivant d'altération aqueuse : Paris ~ Murchison < Aguas Zarcas < Cold Bokkeveld < Mukundpura ~ Winchcombe < Sutter's Mill (Figure 4.24.d).

En combinant ces trois classements, je trouve le classement final par degré croissant d'altération aqueuse suivant : Paris < Murchison < Aguas Zarcas < Cold Bokkeveld < Mukundpura < Winchcombe < Sutter's Mill. C'est ce classement que j'utiliserai dans la suite de cette étude, et qui est déjà utilisé dans les tableaux et sur les figures de ce chapitre.

### **Classement des CRs par degré d'altération aqueuse croissant**

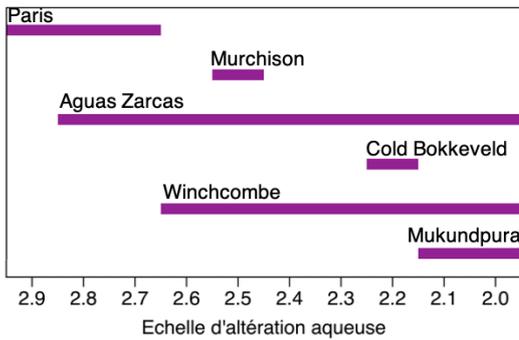
Pour les CRs, j'ai trouvé dans la littérature les types pétrologiques suivant l'échelle d'Alexander et al. (2013b) et/ou d'Harju et al. (2014) (Tableau 2.1) des CRs EET 92042 (appariée avec EET 92159), MIL 090657, MIL 090001, Renazzo et GRO 95577, mais pas de NWA 6116. Ces deux échelles donnent respectivement les classements suivants :

MIL 090657 < EET 92159 ~ Renazzo < GRO 95577

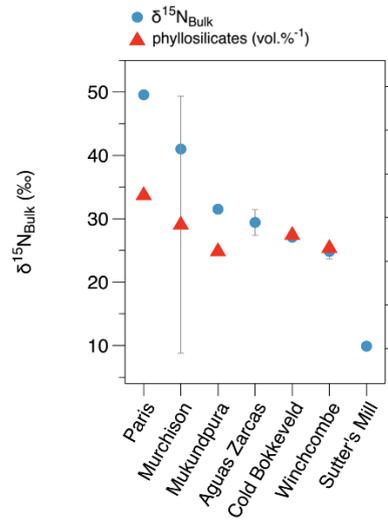
EET 92159 < MIL 090001 ~ Renazzo < GRO 95577

En combinant ces deux classements, je propose le classement des CRs par ordre de degré d'altération aqueuse croissant suivant : MIL 090657 < EET 92159 < MIL 090001 ~ Renazzo < GRO 95577. C'est ce classement que j'utiliserai dans la suite de cette étude, et qui est déjà utilisé dans les tableaux et sur les figures de ce chapitre.

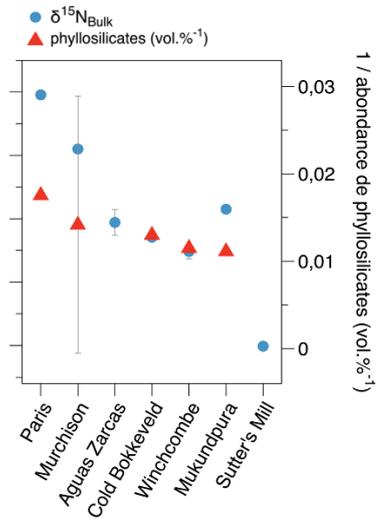
a) Degrés d'altération aqueuse des CMs (échelle de Rubin)



b) Classement des CMs en fonction du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  décroissant



c) Classement des CMs en fonction de l'abondance en phyllosilicates croissante



d) Classement par spectrométrie IR

Paris ~ Murchison < Aguas Zarcas < Cold Bokkeveld < Mukundpura ~ Winchcombe

Figure 4.24 : a) Degrés d'altération aqueuse des CMs étudiées (échelle de Rubin, Tableau 2.1) et classement des CMs par ordre d'altération aqueuse croissante b) selon la décroissance du  $\delta^{15}\text{N}$  de l'azote bulk (mes données) et c) selon l'abondance en phyllosilicates croissant (données de la littérature : Paris : Zanetta et al., 2019, Murchison : Zanetta et al., 2019 ; Bland et al., 2004 ; Howard et al., 2009, Cold Bokkeveld : Howard et al., 2009, Winchcombe : Bates et al., 2023, Mukundpura : Baliyan et al., 2021, MIL 090657 : Davidson et al., 2019, GRO 95577 : Howard et al., 2015) et d) selon une comparaison des signatures spectrales en transmission dans la région 13-25  $\mu\text{m}$  par Trygve Prestgard (Prestgard et al., 2023).

### Effet de l'altération aqueuse sur les phases azotées des CMs

Ayant utilisé les études de Pearson et al. (2006) et Alexander et al. (2013b) pour classer les météorites étudiées par ordre d'altération aqueuse croissante, je retrouve bien les mêmes conclusions que ces articles : plus l'altération aqueuse augmente et plus l'abondance en azote bulk de ces météorites diminue tout en perdant un des composés riches en  $^{15}\text{N}$  (Figure 4.1).

Dans les études de Sephton et al. (2003) et Alexander et al. (2017), on trouve que l'altération aqueuse affecte l'IOM et qu'il semblerait que cette matière perde préférentiellement du  $^{15}\text{N}$ . En reprenant l'entièreté de mon étude réalisée sur les CMs avec le classement par degré d'altération aqueuse croissante, j'observe également que la composition isotopique de l'azote de l'IOM diminue lorsque le degré d'altération aqueuse augmente (Figure 4.1). De plus, il semblerait également que la quantité d'azote de l'IOM ait tendance à diminuer avec l'altération aqueuse (Figure 4.1), sans toutefois changer la part d'azote total contenu dans l'IOM (Figure 4.15) puisque la quantité d'azote total contenu dans les météorites diminue également avec l'altération aqueuse. Ceci illustre bien que la majorité de l'azote se trouve sous forme organique dans les CMs, la part d'azote total contenu dans l'IOM + la fraction non-analysée (probablement majoritairement de la matière organique) étant en moyenne de 89 % dans les CMs.

Par la présente étude, on observe également que ni la concentration en azote porté par l'ammonium (Figure 4.5), ni la part d'azote total porté par l'ammonium (Figure 4.15), ni la

composition isotopique de l'azote de l'ammonium (Figure 4.7) ne semblent être affectés par l'altération aqueuse.

### **Effet de l'altération aqueuse sur les phases azotées des CRs**

Par comparaison des données acquises sur les CRs de cette étude en fonction de leur degré d'altération aqueuse relatif (en excluant NWA 6116 par manque de données sur le degré d'altération aqueuse de cette météorite), on s'aperçoit que contrairement aux CMs, les compositions élémentaires et isotopiques de l'azote bulk et IOM ne semblent pas affectés par l'altération aqueuse (Figure 4.1). Cependant, on observe que la part d'azote total contenu dans l'IOM augmente avec l'altération aqueuse (Figure 4.15). Cette tendance pourrait signifier que de l'IOM serait produite suite à l'altération aqueuse (par transformation d'autre type de matière organique par exemple) mais il semble plus probable qu'elle soit due à la perte d'azote provenant d'une autre phase azotée. En effet, comme la part d'azote total contenu dans l'IOM est calculée à partir des quantités d'azote total et d'azote IOM, si une phase azotée autre que l'IOM est perdue par altération aqueuse, la quantité totale d'azote diminuera, augmentant alors la part d'azote total contenu dans l'IOM. Comme l'on n'observe pas de diminution de l'azote bulk, ni des parts d'azote total contenu dans l'ammonium et les nitrates, il est probable que ça soit de l'azote de la fraction non-analysée qui soit perdu par altération aqueuse.

L'ammonium ne semble pas être affecté par l'altération aqueuse car ni les concentrations massiques, ni les fractions molaires, ni les concentrations d'azote porté par l'ammonium et ni les parts d'azote total contenu dans l'ammonium n'augmentent ou diminuent avec le degré d'altération aqueuse (Figure 4.4, Figure 4.5, Figure 4.15). En revanche, il semble peut-être y avoir une diminution de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium lorsque le degré d'altération aqueuse augmente (Figure 4.7). Cette variation est cependant très incertaine car les valeurs de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium ne sont pas connues avec précision.

Pour les nitrates, si réellement endogènes aux météorites (voir partie 4.2), leurs concentrations massiques, leurs fractions molaires et les parts d'azote total contenu dans les nitrates augmentent avec l'altération aqueuse (Figure 4.4, Figure 4.5, Figure 4.15). Il est possible que ces nitrates soient le produit d'oxydation de composés azotés suite à la circulation d'eau liquide sur le corps parent. Il n'est cependant pas exclu qu'ils soient une contamination terrestre autre que provenant du laboratoire (voir partie 4.2), notamment pour les météorites Antarctiques qui ont très probablement été en contact d'eau liquide terrestre (voir partie 4.3.2).

Après avoir classé les chondrites CMs et CRs par ordre de degré d'altération aqueuse croissant grâce aux études antérieures de la littérature (Pearson et al., 2006 ; Alexander et al., 2013b ; Prestgard et al., 2023 ; Harju et al., 2014), on retrouve que l'IOM de ces météorites semble perdre un des composés riches en  $^{15}\text{N}$  lors de l'altération aqueuse (cette étude ; Sephton et al., 2003 ; Alexander et al., 2017). En revanche, au sein de ces familles, l'ammonium ne semble pas être affecté par cette l'altération aqueuse, ni en termes de composition isotopique ni en termes d'abondances. Cependant, il semblerait qu'à abondance en phyllosilicates ou matrice égales, les CMs soient plus pauvres en ammonium que les CRs (Figure 4.22, Figure 4.23). Ce résultat suggère que l'ammonium ait été incorporé et/ou évolué différemment dans

le.s corps parent.s de ces objets. Cependant, cette observation étant réalisées seulement avec les données sur GRO 95577, il serait nécessaire de compléter le jeu de données des CRs pour confirmer cette hypothèse.

#### **4.6.2. Une origine commune de l'ammonium des CIs et de Murchison et Winchcombe ?**

Murchison et Winchcombe sont classées comme des chondrites de type CM et présentent des compositions élémentaires en carbone et azote bulk et IOM tout à fait semblables aux autres CMs (Figure 4.1). Cependant, suivant la correction du fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium appliqué, il semblerait que le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium de ces deux météorites puissent avoir une valeur proche de celle des CIs et de Tarda (Figure 4.7). Existerait-il un lien entre l'ammonium des CIs, de Murchison et de Winchcombe ?

Murchison et Winchcombe appartiennent à la famille des chondrites CM dont les membres pourraient être liés très probablement aux astéroïdes de type C-complex (Vernazza et al., 2016). Les astéroïdes de type C-complex proviendraient potentiellement du système solaire externe, et ont donc pu se former dans une région similaire au corps parent d'Orgueil (voir chapitre 3 partie 3.6.4). De plus, Desch et al., (2018) montrent par modèle numérique que les corps parents des CMs et des CIs partagent potentiellement une période d'accrétion commune (relativement tardive) (Desch et al., 2018). Il est alors envisageable que Murchison et Winchcombe aient pu incorporer de l'ammonium provenant du même réservoir que celui d'Orgueil, au même moment et/ou même endroit dans le système solaire. Il est également possible qu'au lieu d'incorporer de l'ammonium « de type Orgueil » au moment de leur formation, le.s corps parent.s de Murchison et Winchcombe aient acquis son.leur ammonium post-accrétion, par exemple après impact avec le corps parent d'Orgueil ou avec un objet contenant de l'ammonium dont la signature isotopique était similaire à celui d'Orgueil.

#### **4.6.3. Un potentiel lien entre le.s corps parent.s des CRs et les comètes ?**

Les chondrites CR se distinguent des autres chondrites carbonées notamment par des compositions isotopiques en azote bulk et IOM plus élevées (par exemple Alexander et al. 2012, 2015 ; Kung and Clayton 1978 ; Pearson et al., 2006). Cet enrichissement en  $^{15}\text{N}$  pourrait être un héritage de matière interstellaire (Pearson et al., 2006) et pourrait indiquer que le.s corps parent.s de ces chondrites aurait.ent été accréte.s dans une région externe du système solaire. Il est également possible que cette distinction soit due à un âge d'accrétion différent entre les CRs et les autres chondrites carbonées (Sugiura et Fujiya, 2014 ; Desch et al., 2018).

Comme l'IOM des CRs présente des enrichissements en deutérium et en  $^{15}\text{N}$  similaires aux IDPs (Busemann et al., 2006 ; Alexander et al., 2007, 2010), Alexander et al. (2007)

suggèrent que leur.s corps parent.s auraient incorporé leur IOM très probablement dans une région externe du système solaire. Dans une étude ultérieure, Alexander et al. (2012) suggèrent un lien entre CRs et comètes basé sur une étude de l'origine astéroïdale ou cométaire des IDPs de Joswiak et al. (2000). Cependant, les conclusions de cet article ne démontrant pas clairement une origine majoritairement cométaire des IDPs comme mentionné par Alexander et al. (2012) (40 % d'IDPs d'origine non identifiée, 29 % d'origine astéroïdale et 31 % d'origine cométaire, Joswiak et al., 2000), il ne semble pas possible avec pour seule contrainte la ressemblance IOM CRs – IOM IDPs de conclure quant à un lien entre CRs et comètes. Par une étude de la composition isotopique du chrome en fonction de celle du magnésium, Van Kooten et al. (2016) mettent en évidence que le.s corps parent.s des CRs auraient accréte des composants primitifs issus du système solaire externe. Cette étude soutient donc également l'hypothèse que le.s corps parent.s des CRs auraient pu se former dans le système solaire externe.

En étudiant les températures maximales atteintes lors du métamorphisme des chondrites carbonées en fonction de la composition isotopique du chrome, Sugiura et Fujiya (2014) montrent que les CMs et CRs se seraient formées après les CIs. Cependant, l'étude de Desch et al. (2018) ne confirme pas ce résultat. Par combinaison de leur modèle numérique prédisant la densité de surface, la température et les abondances en CAIs et éléments réfractaires à tout moment et distance du Soleil dans le disque protoplanétaire, avec les données sur les abondances en CAIs et natures des éléments réfractaires présents dans les chondrites, Desch et al. (2018) trouvent que les CIs se seraient formées après les CMs et CRs. La formation des CRs aurait commencé en même temps que celle des CMs, mais celle des CMs aurait été plus longue. Leurs résultats mettent également en évidence que les CRs se seraient formées plus loin du Soleil que les CMs mais dans une région similaire (autour de 3,8 ua), tandis que les CIs se seraient formées beaucoup plus loin (au-delà de 15 ua).

Par la présente étude, je retrouve que les CRs sont plus enrichies en  $^{15}\text{N}$  bulk et IOM que les autres chondrites carbonées (Figure 3.22, Figure 4.25). En plus du bulk et de l'IOM, je trouve également que les compositions isotopiques de l'ammonium et de la fraction non-analysée sont plus enrichies en  $^{15}\text{N}$  dans les CRs que les CIs et les CMs (Figure 3.22, Figure 4.25). Il semble donc que le.s corps parent.s des CRs ait.ent incorporé non seulement son.leur azote IOM mais également son.leur azote ammonium et non-analysé à des moments et/ou endroits différents des CIs et CMs.

On observe sur la Figure 4.25 que les phases azotées des CRs ont des compositions isotopiques proches de celles des comètes et des objets du système solaire externe (UCAMMs, IDPs) tandis qu'elles sont plus enrichies que l'azote bulk de certains géocroiseurs (Ryugu, Bennu). Ces observations pourraient suggérer que le.s corps parent.s des CRs partagent une histoire commune avec les comètes et se serait.ent potentiellement formé.s au même endroit et même moment que ces petits corps.

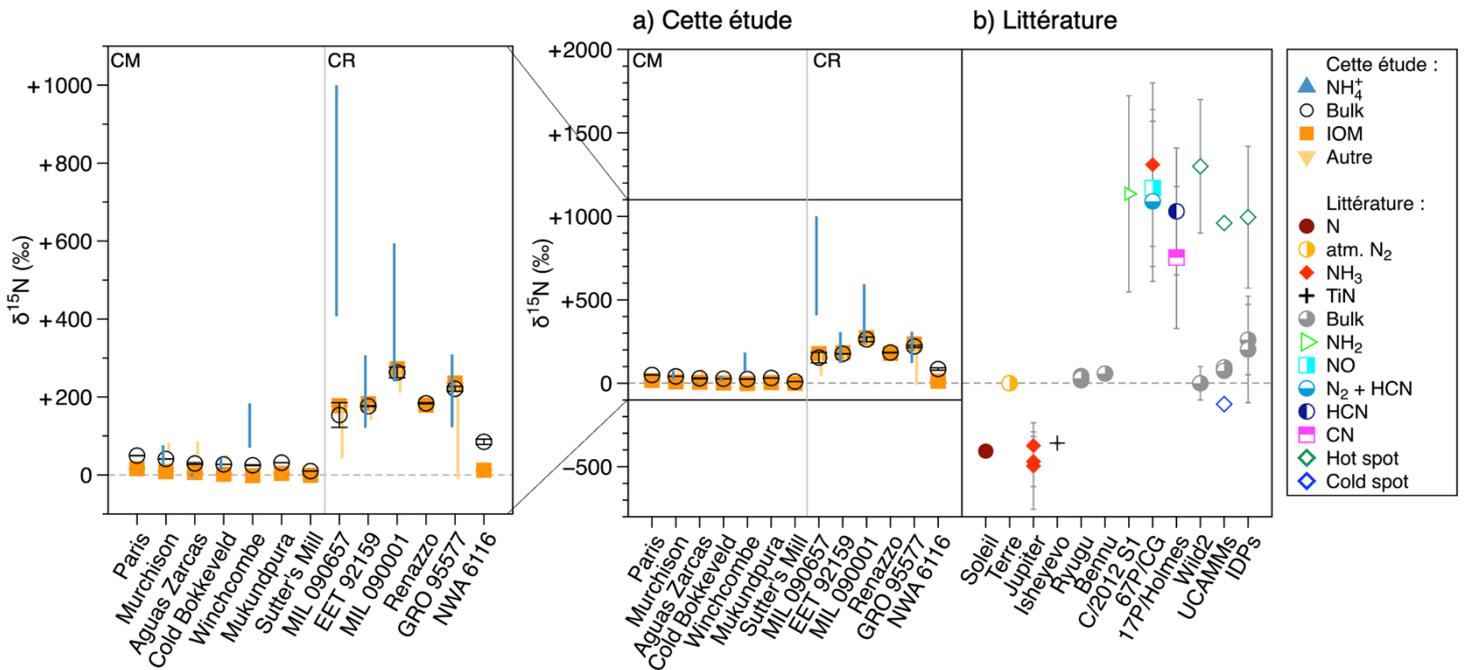


Figure 4.25 : a) Compositions isotopiques de l'azote bulk et IOM, des CMs et CRs analysées dans cette étude. La correction du fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium n'étant pas bien contrainte, les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  des phases ammonium et non-analysée sont représentées sous forme d'intervalles entre les valeurs brutes et valeurs maximales possibles suivant la correction A (Tableau 4.7 et Tableau 4.11).

b) Compositions isotopiques de différentes phases azotées mesurées dans les objets du système solaire (Soleil : Marty et al., 2011 ; Terre : Nier, 1950 ; Jupiter : Fouchet et al., 2000, Owen et al., 2001, Fletcher et al., 2014 ; Isheyevo : Meibom et al., 2007 ; Ryugu : Broadley et al., 2023, Grady et al., 2023 ; Bennu : Grady et al., 2024 ; C/2012 S1 : Shinnaka et al., 2014 ; 67P/Churyumov-Gerasimenko : Altwegg et al., 2019, Hoppe et al., 2023 ; 17P/Holmes : Bockelée-Morvan et al., 2008 ; Wild2 : McKeegan et al., 2006 ; UCAMMs (Ultra Carbonaceous MicroMeteorites) : Dartois et al., 2013, Thèse de N. Bardin ; IDPs (Interplanetary Dust Particles) : Stadermann et al., 1989, Floss et al., 2006).

Échantillon	$\delta^{15}\text{N}$ non-analysé (‰)	
	min	max
<b>CM</b>		
Murchison	+62	+83
Aguas Zarcas	+52	+86
Cold Bokkeveld	+39	+52
Winchcombe-2	+35	+36
<b>CR</b>		
MIL 090657	+43	+183
EET 92159	+140	+185
MIL 090001	+211	+280
GRO 95577	-9	+238

Tableau 4.11 : Compositions isotopiques minimales et maximales de l'azote contenu dans la fraction non-analysée, calculées à partir des données des compositions isotopiques et des abondances de l'azote bulk, IOM et  $\text{NH}_4^+$ .

## 4.7. Conclusions

L'étude des abondances et compositions isotopiques de l'azote bulk, IOM et ammonium des CMs Paris, Murchison, Aguas Zarcas, Cold Bokkeveld, Winchcombe, Mukundpura et Sutter's Mill et les CRs MIL 090657, EET 92159, MIL 090001, Renazzo, GRO 95577 et NWA 6116 a permis de mettre en évidence que l'ammonium contenu dans ces météorites est probablement d'origine extraterrestre ( $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  non suffisamment contraint) et comptabilise en moyenne au moins 4 % de l'azote total (le protocole s'est révélé inefficace à extraire tout l'ammonium). La recherche de corrélations entre les abondances d'ammonium et d'autres ions solubles dans l'eau montre que l'ammonium pourrait se trouver dans les mêmes phases porteuses que les CIs et C2-ung, i.e. sous forme de sels organiques et inorganiques et/ou dans des sites minéraux organiques et/ou inorganiques (comme des phyllosilicates).

De même que pointé dans la littérature, l'IOM n'apparaît pas comme le réservoir majeur d'azote. L'azote total est réparti principalement entre deux phases : l'IOM (46 % et 42 % de l'azote total en moyenne respectivement dans les CMs et CRs) et une fraction non-analysée, probablement composée d'azote soluble dans les acides et/ou d'IOM perdu (45 % et 46 % de l'azote total en moyenne respectivement dans les CMs et CRs). Les CRs semblent plus abondantes en nitrates que les CMs (12 % contre 6 % de l'azote total en moyenne). Il est cependant possible que ces nitrates proviennent de contaminations au laboratoire, comme cela a été confirmé dans le cas des nitrites.

Par les études antérieures de la littérature sur l'effet de l'altération aqueuse des CMs et CRs, et des mesures spectroscopiques réalisées par Trygve Prestgard, j'ai pu classer les échantillons de mon étude par degré d'altération aqueuse croissant. De même que présenté dans la littérature, mes résultats montrent que l'altération aqueuse des CMs altère l'IOM qui semble perdre un des composés riches en  $^{15}\text{N}$ . En revanche, l'IOM des CRs ne semble pas être affectée par l'altération aqueuse. À la fois pour les CMs et CRs, il ne semble pas que l'altération aqueuse affecte l'abondance ou la composition isotopique de l'ammonium. De plus dans les CRs, on observe une augmentation de la concentration en nitrates avec l'augmentation du degré d'altération aqueuse. Si ces nitrates sont réellement endogènes, ils pourraient potentiellement avoir été produit par oxydation de composés azotés suite à l'altération aqueuse se produisant sur les corps parents des CRs.

Malgré de larges gammes de valeurs de  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  induites par les limitations expérimentales, celles-ci se recoupent pour Murchison, Winchcombe et les CIs. Cela laisse supposer que les corps parents de ces météorites ont pu incorporer leur ammonium d'un même réservoir dans le système solaire, ou bien que de la matière provenant de corps parents des CI ait été mélangée aux corps parents de Murchison et Winchcombe, par exemple lors d'impacts lors de leur formation.

L'IOM et l'ammonium des CRs sont plus enrichis en  $^{15}\text{N}$  que les CMs. De plus, les  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  des CRs se rapprochent de la composition isotopique de l'azote porté par les molécules azotées présentes dans les comae des comètes. Ces résultats suggèrent que les CRs aient une potentielle origine cométaire.



## Chapitre 5

# Étude comparative entre CIs, C2-ung, CMs et CRs

<b>5.1. Origine.s de l'ammonium des chondrites carbonées.....</b>	<b>204</b>
5.1.1. L'ammonium comme produit de dégradation de la matière organique macromoléculaire ?.....	204
5.1.1.1. L'altération aqueuse de l'IOM produit-elle de l'ammonium ?.....	204
5.1.1.2. Les CRs porteraient-elles le précurseur commun de l'IOM des chondrites carbonées ? .....	208
5.1.2. De potentiels liens entre l'ammonium et les acides aminés et amines.....	210
5.1.3. L'ammonium comme traceur des glaces et/ou des hydrates accrétés sur les corps parents des chondrites carbonées ?.....	213
<b>5.2. CIs, C2-ung, CMs et CRs : des histoires d'accrétion et d'évolutions différentes ....</b>	<b>216</b>
<b>5.3. Perspectives analytiques .....</b>	<b>221</b>
<b>5.4. Conclusions .....</b>	<b>222</b>

---

Ce cinquième chapitre présente une étude comparative des résultats obtenus sur les chondrites CIs, C2-ung, CMs et CRs analysées lors de ces travaux de thèse et présentés dans les chapitres 3 et 4. Cette étude vise à essayer d'apporter des éléments de réponses quant à aux origine.s de l'ammonium dans les chondrites carbonées, les liens potentiels qui existeraient entre phases azotées d'un même groupe de chondrites, et également entre groupes.

Les résultats présentés pour Orgueil correspondent à la moyenne des analyses effectuées sur les trois échantillons d'Orgueil-Fiole et celui d'Orgueil-Musée (chapitre 3). Ceux pour Winchcombe correspondent à l'analyse complète de Winchcombe-2 (chapitre 4).

De même que dans les chapitres précédents, les compositions isotopiques de l'azote seront exprimées selon les notations delta usuelles (chapitre 1 partie 1.1.2).

## 5.1. Origines de l'ammonium des chondrites carbonées

L'ammonium présent dans les chondrites carbonées pourrait provenir de différentes sources. Un premier scénario envisageable est que l'origine de l'ammonium ne soit pas primordiale mais que l'ammonium résulte de processus d'altérations secondaires, post-accrétionnels, sur le corps parent (aqueuses et thermiques). Ces processus d'altération peuvent avoir formé l'ammonium par dégradation de matière organique présente dans le corps parent. Un second scénario possible est qu'il peut avoir été incorporé suite à l'accrétion et/ou l'apport tardif de glaces de  $\text{NH}_3$ , d'hydrates de  $\text{NH}_3$  ou encore de sels d'ammonium sur les corps parents des météorites. Dans ce cas, chaque corps parent a pu incorporer de l'ammonium dans des proportions différentes et avec des signatures isotopiques distinctes des autres corps suivant le lieu et/ou le moment de l'accrétion de ces composés.

### 5.1.1. L'ammonium comme produit de dégradation de la matière organique macromoléculaire ?

Comme évoqué au chapitre 1 (partie 1.3.2.1), il est proposé dans la littérature que les corps parents des chondrites aient accru un précurseur commun de matière organique macromoléculaire. Selon cette hypothèse, les variabilités de compositions chimiques et isotopiques de l'IOM aujourd'hui observées entre les différents groupes sont en grande partie attribuées aux processus secondaires d'altération subis sur les petits corps du système solaire (Alexander et al., 1998, 2007, 2017). Par exemple, cette variabilité de compositions se retrouve dans différentes lithologies de Tagish Lake ayant subi différents degrés d'altération aqueuse (Herd et al., 2011 ; Blinova et al., 2014 ; Alexander et al., 2014) et se retrouve également dans les produits des expériences d'altération hydrothermale effectuées sur des chondrites CM (Yabuta et al., 2007 ; Oba & Naraoka, 2009 ; Foustoukos et al., 2021) (Alexander et al., 2017).

#### 5.1.1.1. L'altération aqueuse de l'IOM produit-elle de l'ammonium ?

Durant l'altération aqueuse, l'IOM des chondrites semble perdre un composé labile riche en  $^{15}\text{N}$  (chapitre 4 partie 4.6.1, Alexander et al., 2013b ; Pizzarello & Williams, 2012 ; Foustoukos et al., 2021). L'étude de Pizzarello & Williams (2012) montre qu'une altération hydrothermale (300°C, 100 MPa, 6 jours) de l'IOM de chondrites de types CI, C2-ung, CM, CR et CV engendre un dégagement de  $\text{NH}_3$  enrichi en  $^{15}\text{N}$  par rapport au matériau IOM de départ, comptabilisant entre 8 % et 55 % de l'azote total de l'IOM (Tableau 5.1). De même, lors de l'altération hydrothermale de l'IOM de la CM Murchison, Foustoukos et al. (2021) trouvent que du  $\text{NH}_3$  enrichi de 103 % en  $^{15}\text{N}$  par rapport à l'IOM, est dissous en solution (Tableau 5.1). Le  $\text{NH}_3$  relargué lors de ces études pourrait être issu de la perte de groupes fonctionnels N-H labiles, qui ont pu potentiellement en amont former de l'ammonium. Si l'altération aqueuse de l'IOM produit de l'ammonium dégazé en  $\text{NH}_3$  sans induire (ou très peu) de fractionnement isotopique, on pourrait alors s'attendre à ce que les compositions isotopiques de l'azote porté par l'ammonium et le  $\text{NH}_3$  dégazé soient similaires.

Le Tableau 5.1 regroupe les données des  $\delta^{15}\text{NH}_3$  dégazés de différentes chondrites CI, C2-ung, CM, CR et CV des expériences de Pizzarello & Williams (2012) et de Murchison des expériences de Foustoukos et al. (2021). Le Tableau 5.2 regroupe, entre autres, les mesures des  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  des chondrites étudiées lors de mes travaux de thèse. Par comparaison des  $\delta^{15}\text{NH}_3$  dégazés (Tableau 5.1) et des  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  (Tableau 5.2) des chondrites étudiées en commun entre les études de Pizzarello & Williams (2012) et de Foustoukos et al. (2021), et de mes travaux, on observe que pour Orgueil et Murchison, les  $\delta^{15}\text{NH}_3$  et  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  sont effectivement du même ordre de grandeur. De plus, le  $\delta^{15}\text{NH}_3$  d'Ivuna est compris dans l'intervalle des valeurs possibles du  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  et pour les CRs, bien que les intervalles de valeurs possibles pour le  $\delta^{15}\text{NH}_3$  et  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  sont grands, le  $\delta^{15}\text{NH}_3$  mesuré dans les CRs est du même ordre de grandeur que celui de l'ammonium. En revanche pour Tagish Lake, le  $\text{NH}_3$  mesuré par Pizzarello & Williams (2012) est bien plus enrichi en  $^{15}\text{N}$  (d'un facteur 1,14) que l'ammonium extrait de l'échantillon étudié dans mes travaux de thèse. Cependant, il est probable que l'ammonium mesuré dans l'échantillon de Tagish Lake que j'ai étudié soit une contamination post-chute (chapitre 3 partie 3.3.2).

Par la comparaison des  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium et du  $\text{NH}_3$  dégazé suite à l'altération hydrothermale de l'IOM d'Orgueil, d'Ivuna, de Murchison et de chondrites CRs, il semblerait donc que ces deux composés soient reliés, suggérant que l'ammonium pourrait être produit par altération aqueuse d'IOM.

	N/C (at.)		$\delta^{15}\text{N}_{\text{IOM}}$ (‰)		N-IOM dégazé (%)	N-IOM dégazé en $\text{NH}_3$ (%)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_3}$ dégazé (‰)
	avant altération	après altération	avant altération	après altération			
<b>Pizzarello &amp; Williams 2012</b>							
Orgueil (CI)			+29,4	+8,7	14	24	+53,4
Ivuna (CI)			+40,5	+17,0	37	8	+66,4
Tagish Lake (C2-ung)			+139,7		40		+140
Bells (CM)			+409,0	+366,0	17	12	+455,5
Murchison (CM)			+18,0	-3,8	19	16	+51,7
Renazzo (CR)			+171,0	+153,0	21	19	+239,1
GRA 95229 (CR)			+195,9	+170,5		55	+223
Allende (CV)			-70,0	-63,6			
<b>Foustoukos et al., 2021</b>							
Murchison (CM)	0,037	0,020	+4,8	-16			+41

Tableau 5.1 : Données des compositions élémentaires et isotopiques de l'IOM de différentes chondrites avant et après altération hydrothermale des études de Pizzarello & Williams (2012) (300°C, 100 MPa, 6 jours) et Foustoukos et al. (2021) (entre 250°C et 450°C, 3909 h), ainsi que des quantités d'azote de l'IOM et de  $\text{NH}_3$  dégazés via altération aqueuse et la composition isotopique de l'azote porté par le  $\text{NH}_3$  dégazé.

	N/C <sub>Bulk</sub>		δ <sup>15</sup> N <sub>Bulk</sub>		N/C <sub>IOM</sub>		δ <sup>15</sup> N <sub>IOM</sub>		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		N <sub>NH4+</sub>		δ <sup>15</sup> N <sub>NH4+</sub>		N/C <sub>IOM + NH4+</sub>		δ <sup>15</sup> N <sub>IOM + NH4+</sub>		N/C <sub>IOM + NH4+ + non-analysée</sub>		δ <sup>15</sup> N <sub>IOM + NH4+ + non-analysée</sub>	
	at.	err.	%	err.	at.	err.	%	err.	wt.%	err.	wt.%	err.	%	err.	at.	err.	%	err.	at.	err.	%	err.
<b>CI</b>																						
Orgueil	0,058	0,006	+47,9	1,6	0,037	0,007	+31,9	0,7	0,068	0,011	0,053	0,008	+72	9	0,064	0,019	+50	7	0,057	0,026	+44	16
Ivuna	0,070	0,004	+50,8	1,5	0,036	0,001	+32,2	0,1	0,063	0,005	0,049	0,004	+124	75	0,056	0,006	+66	29	0,070	0,014	+44	42
Alais	0,038	0,002	+39,7	1,0	0,020	0,001	+30,6	0,5	0,042	0,004	0,032	0,003	+150	88	0,030	0,003	+72	33	0,038	0,008	+21	61
<b>C2-ung</b>																						
Tarda	0,047	0,001	+50,1	0,5	0,039	0,001	+36,5	2,9	0,027	0,001	0,021	0,001	+137	81	0,048	0,005	+55	19	0,047	0,007	+47	28
Tagish Lake	0,039	<0,001	+48,6	0,5	0,027	<0,001	+54,9	0,6	0,015	0,001	0,012	0,001	-2	40	0,030	0,002	+50	5	0,039	0,004	+48	7
<b>CM</b>																						
Paris	0,048	0,002	+49,6	0,5	0,034	0,003	+16,3	2,2	0,002	<0,001	0,001	<0,001			0,035	0,005						
Murchison	0,042	0,004	+41,0	0,2	0,018	<0,001	+8,5	0,2	0,003	<0,001	0,002	<0,001	+51	26	0,019	0,001	+10	2	0,038	0,005	+45	10
Aguas Zarcas	0,043	0,002	+29,4	2,0	0,032	0,001	+6,4	0,6	0,005	<0,001	0,004	<0,001	0	4	0,035	0,004	+6	1	0,043	0,009	+33	12
Cold Bokkeveld	0,025	<0,001	+27,1	0,1	0,036	0,001	+1,7	1,8	0,003	<0,001	0,002	<0,001	+28	16	0,038	0,007	+2	3	0,025	0,004	+28	7
Winchcombe	0,040	0,003	+24,8	1,1	0,030	0,005	-1,8	0,1	0,004	<0,001	0,003	<0,001	+127	57	0,034	0,008	+6	14	0,040	0,013	+22	12
Mukundpura	0,036	0,001	+31,5	0,2	0,030	<0,001	+3,8	1,5	0,002	<0,001	0,001	<0,001			0,031	0,004						
Sutter's Mill	0,025	<0,001	+9,9	0,3	0,015	<0,001	-1,0	0,5	0,001	<0,001	0,001	<0,001			0,015	0,001						
<b>CR</b>																						
MIL 090657	0,073	0,022	+153,8	31,7	0,034	0,001	+177,7	2,9	0,002	<0,001	0,002	<0,001	+704	297	0,035	0,006	+230	54	0,073	0,032	+92	125
EET 92159	0,058	0,004	+176,5	1,24	0,036	0,000	+182,8	3,4	0,007	<0,001	0,005	<0,001	+214	93	0,048	0,021	+186	13	0,058	0,025	+166	23
MIL 090001	0,068	0,004	+263	13,7	0,036	0,001	+272,6	3,4	0,002	<0,001	0,002	<0,001	+417	177	0,039	0,010	+284	17	0,068	0,020	+226	3
Renazzo	0,047	0,003	+183,8	1,7	0,026	<0,001	+179,0	2,7	0,001	<0,001	0,001	<0,001			0,026	0,003						
GRO 95577	0,034	0,009	+220,9	6,4	0,029	0,001	+235,8	0,5	0,008	0,001	0,006	<0,001	+216	94	0,034	0,006	+233	14	0,034	0,017	+159	63
NWA 6116	0,055	0,001	+85,1	6,8	0,036	0,007	+12,1	2,8	0,001	<0,001	0,001	<0,001			0,048	0,055						

Tableau 5.2 : Concentrations et compositions isotopiques de l'azote porté par l'ammonium (mesurés) et rapports atomiques N/C et compositions isotopiques du bulk (mesurés), de l'IOM (mesurés), de la phase IOM + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (calculés), et de l'IOM + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + non-analysée (calculés, non-analysée = bulk – IOM – NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Suite aux mesures des compositions isotopiques de l'azote porté par l'ammonium et l'IOM dans les chondrites CI, C2-ung, CMs et CRs analysées durant mes travaux de thèse, et les calculs des compositions isotopiques de l'azote de la fraction non-analysée (non-analysé = bulk – IOM – NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) (Tableau 5.2), on s'aperçoit que la différence entre la composition isotopique de l'azote porté par l'IOM et par l'ammonium semble similaire au sein d'une famille de météorite et entre familles (à l'exception de Tagish Lake, MIL 090657 et GRO 95577) (Figure 5.1.a). De plus, en étudiant l'évolution du  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  en fonction du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{IOM}}$  (Figure 5.2.a) sur toutes les familles, on observe que ces deux grandeurs sont proches de l'alignement avec la droite  $y = x$ , bien que ce ne soit pas le cas au sein de chaque famille. Enfin, dans une moindre mesure étant données les incertitudes importantes, il semblerait que l'on puisse observer cette même tendance entre le  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  et le  $\delta^{15}\text{N}$  de la fraction non-analysée (Figure 5.2.b). La fraction non-analysée contenant très probablement de l'IOM perdu pendant le protocole chimique destiné à extraire et isoler l'IOM, ces résultats suggèrent de nouveau, et avec un jeu de données plus important, que l'ammonium serait relié à l'IOM dans les chondrites étudiées et qu'il ait donc pu être produit suite à l'altération aqueuse de cette matière organique.

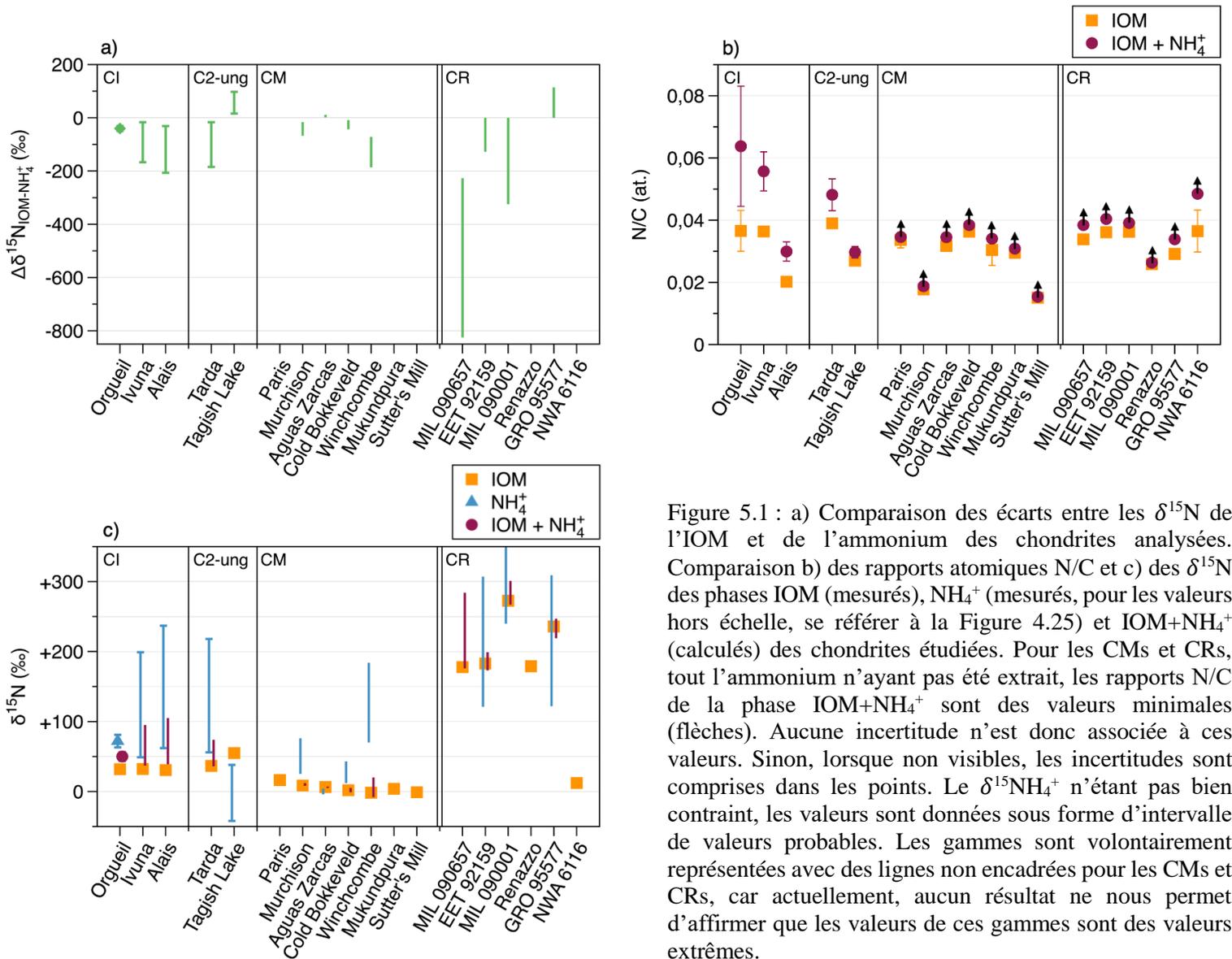


Figure 5.1 : a) Comparaison des écarts entre les  $\delta^{15}\text{N}$  de l'IOM et de l'ammonium des chondrites analysées. Comparaison b) des rapports atomiques N/C et c) des  $\delta^{15}\text{N}$  des phases IOM (mesurés),  $\text{NH}_4^+$  (mesurés, pour les valeurs hors échelle, se référer à la Figure 4.25) et IOM+ $\text{NH}_4^+$  (calculés) des chondrites étudiées. Pour les CMs et CRs, tout l'ammonium n'ayant pas été extrait, les rapports N/C de la phase IOM+ $\text{NH}_4^+$  sont des valeurs minimales (flèches). Aucune incertitude n'est donc associée à ces valeurs. Sinon, lorsque non visibles, les incertitudes sont comprises dans les points. Le  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  n'étant pas bien contraint, les valeurs sont données sous forme d'intervalle de valeurs probables. Les gammes sont volontairement représentées avec des lignes non encadrées pour les CMs et CRs, car actuellement, aucun résultat ne nous permet d'affirmer que les valeurs de ces gammes sont des valeurs extrêmes.

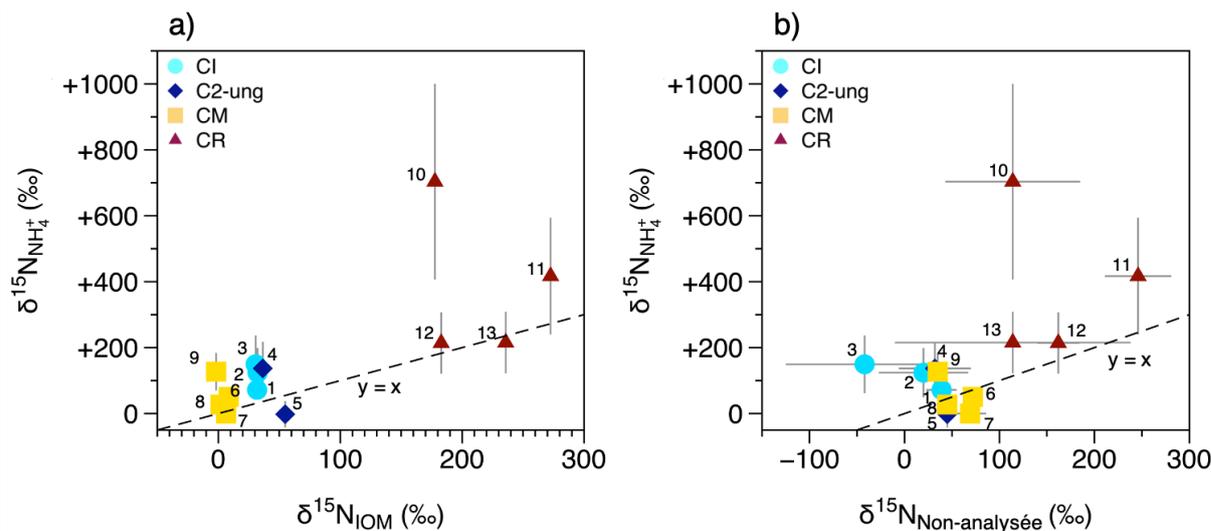


Figure 5.2 : Composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium (mesurée) en fonction a) de la composition isotopique de l'azote de l'IOM (mesurée) et b) de celle de l'azote de la fraction non-analysée (autre que IOM et ammonium, calculée) des CIs, C2-ung, CMs et CRs étudiées. En pointillés est représentée la droite  $y = x$ .

1 : Orgueil, 2 : Ivuna, 3 : Alais, 4 : Tarda, 5 : Tagish Lake, 6 : Murchison, 7 : Aguas Zarcas, 8 : Cold Bokkeveld, 9 : Winchcombe-2, 10 : MIL 090657, 11 : EET 92159, 12 : MIL 090001, 13 : GRO 95577.

### 5.1.1.2. Les CRs porteraient-elles le précurseur commun de l'IOM des chondrites carbonées ?

Dans mon étude, je trouve que les rapports atomiques N/C de l'IOM des CIs, C2-ung, CMs et CRs étudiées sont similaires à la fois dans une même famille et entre familles de chondrites carbonées (Tableau 5.2, Figure 5.1.b). Ces résultats suggèrent que la composition de l'IOM de toutes ces chondrites partage des caractéristiques communes et pourrait donc provenir d'un précurseur commun comme proposé notamment par Alexander et al. (1998, 2007, 2017). Les CRs possédant les rapports  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  de l'IOM les plus élevés et ayant la composition chimique de leur IOM la moins altérée parmi les chondrites carbonées, Alexander et al. (1998, 2007) suggèrent alors que ce serait ce groupe qui serait porteur du précurseur commun de l'IOM des chondrites carbonées.

Le  $\text{NH}_3$  produit par altération hydrothermale de la CM Bells et des deux CR Renazzo et GRA 95229 analysées par Pizzarello et al. (2012), a une composition isotopique respectivement de +455,5 ‰, +239,1 ‰ et +223 ‰ (Tableau 5.1). Ces compositions isotopiques sont plus importantes que le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$  de la plupart des CIs, C2-ung et CMs analysées dans ces travaux de recherche (Tableau 5.2), mais pourrait être, suivant la correction du fractionnement isotopique induit par le protocole de lessivage, du même ordre de grandeur que les valeurs maximales possibles du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$  d'Ivuna (+199 ‰), Alais (+237 ‰), Tarda (+218 ‰) et Winchcombe (+184 ‰) (Tableau 5.2). Cela n'invalide donc pas l'hypothèse selon laquelle l'ammonium pourrait être le produit de dégradation par altération aqueuse d'un précurseur commun de l'IOM, porté par les CRs.

Dans le cas où l'altération aqueuse de l'IOM est la source majeure de production d'ammonium dans les chondrites carbonées, on s'attendrait alors à ce que les rapports atomiques N/C et les compositions isotopiques de l'azote de la phase IOM + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> soient du même ordre de grandeur que ceux des CRs si les CRs portent effectivement le précurseur commun de l'IOM des chondrites carbonées. Il est également possible que l'altération de l'IOM produise d'autres composés que l'ammonium comme des nitrites ou nitrates, ce qui diminuerait le rapport atomiques N/C de la phase IOM + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Cependant, suite aux études réalisées aux chapitres 3 et 4, il apparaît que les nitrites et tout ou partie des nitrates proviennent de contaminations (chapitre 3 partie 3.2, chapitre 4 partie 4.2). Il est donc justifié de ne calculer les rapports atomiques que des phases IOM + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et non des phases IOM + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. De plus, une attention particulière est à porter au fait que pour les CMs et CRs, ces rapports atomiques N/C<sub>IOM+NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> sont très probablement sous-estimés car tout l'ammonium soluble dans l'eau n'a pas été extrait de ces météorites (voir chapitre 4 partie 4.1.2).

Après calculs, j'observe que les rapports atomiques N/C de la phase IOM + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> d'Orgueil, Ivuna et Tarda sont environ 1,7 fois supérieurs à ceux des CRs tandis que pour Alais et Tagish Lake, ces rapports sont du même ordre de grandeur (Tableau 5.2, Figure 5.1.b). Pour les CMs, à l'exception de Murchison et Sutter's Mill, les rapports atomiques N/C de la phase IOM + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sont du même ordre de grandeur que les CRs (Tableau 5.2, Figure 5.1.b). Concernant la comparaison des compositions isotopiques de l'azote de la phase IOM + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, on voit que l'azote de cette phase dans les CIs, C2-ung et CMs analysées dans cette étude est systématiquement appauvri en <sup>15</sup>N par rapport aux CRs (entre environ 1 et 40 fois, Tableau 5.2, Figure 5.1.c). Ces résultats semblent incompatibles avec le scénario selon lequel l'ammonium serait produit par dégradation de l'IOM provenant d'un précurseur commun à toutes les chondrites et qui serait porté par les CRs. Cependant, cette comparaison entre la phase IOM + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> des CIs, C2-ung et CMs avec celle des CRs fait l'hypothèse que le système étudié est fermé, alors qu'il est en réalité possible que les produits de dégradation de la matière organique aient pu être perdus et/ou être échangés avec d'autres phases. Ces échanges pourraient expliquer que les rapports atomiques N/C de la phase IOM + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> soient proches entre familles de chondrites mais que leurs δ<sup>15</sup>N soient différents.

## 5.1.2. De potentiels liens entre l'ammonium et les acides aminés et amines

L'ammonium est connu pour être un réactif permettant de favoriser la synthèse de molécules prébiotiques comme les acides aminés (Weber, 2007 ; Dzedzic et al., 2009 ; Glavin et al., 2010 ; Callahan et al., 2011 ; Elsilá et al., 2012 ; Burcar et al., 2016). A l'inverse, la décomposition d'acides aminés par hydrolyse peut donc former/redonner de l'ammonium (par exemple Antonczak et al., 1994 ; Zahn, 2003). Glavin et al. (2010) montrent que dans les familles des chondrites CM et CR, les météorites ayant subi le plus d'altération aqueuse contiennent les plus faibles abondances en acides aminés. L'altération aqueuse dans les chondrites carbonées dégrade donc les acides aminés, ce qui, comme mentionné en amont, peut produire de l'ammonium. L'ammonium ainsi libéré pourrait rester libre dans la météorite ou bien être réutilisé dans la synthèse de nouveaux acides aminés. En effet, Glavin et al. (2010) observent que les météorites les plus altérées contiennent le plus de  $\beta$ -alanine, molécule qui serait probablement produite par addition de  $\text{NH}_3$  sur la cyanoéthyne ( $\text{HC}_3\text{N}$ ) puis réduction/hydrolyse dans l'eau. Comme les amines sont chimiquement proches des acides aminés, il est possible que comme pour les acides aminés, l'ammonium puisse aussi être produit par dégradation d'amines via altération aqueuse, bien qu'à ma connaissance, il n'existe pas de littérature sur ce sujet. Dans ce cas, en plus d'être lié aux acides aminés, l'ammonium pourrait donc également être lié aux amines dans les chondrites carbonées.

Sur les 18 chondrites de mon étude, j'ai pu trouver des données de la littérature sur les concentrations (en  $\mu\text{mol}$  par gramme de météorite) d'acides aminés et/ou d'amines de 6 d'entre elles : Orgueil, Paris, Murchison, Aguas Zarcas, MIL 090657 et MIL 090001 (Figure 5.3, annexe 9.6). Les concentrations d'ammonium extrait de ces météorites sont supérieures aux concentrations d'acides aminés et amines, à l'exception de Paris (Figure 5.3, Tableau 5.2, annexe 9.6). Pour Orgueil, la concentration d'ammonium est 95 fois supérieures à celle des amines. Dans Murchison, elle est en moyenne 10 fois supérieure à celles des acides aminés et amines, tandis que ce rapport tombe à 1,4 pour MIL 090657. Dans Aguas Zarcas et MIL 090001, les concentrations d'ammonium sont nettement supérieures à celles des acides aminés, avec un rapport de 87 et 61 respectivement. On observe pour Paris une tendance inverse avec une concentration d'ammonium 15 fois inférieure à celles des acides aminés.

En étendant ces comparaisons entre les concentrations d'ammonium des CMs et CRs de mon étude et celles des acides aminés et amines de d'autres CMs et CRs de la littérature, il semblerait qu'en général, les concentrations d'ammonium soient supérieures à celles des acides aminés et amines (Figure 5.3, Tableau 5.2, annexe 9.6).

Au vu de ces résultats, il semble possible qu'une partie de l'ammonium extrait des chondrites carbonées proviennent d'acides aminés et d'amines. En revanche, il semble difficile d'imaginer que les acides aminés et amines constituent la source majeure d'ammonium dans ces météorites, notamment dans les CIs.

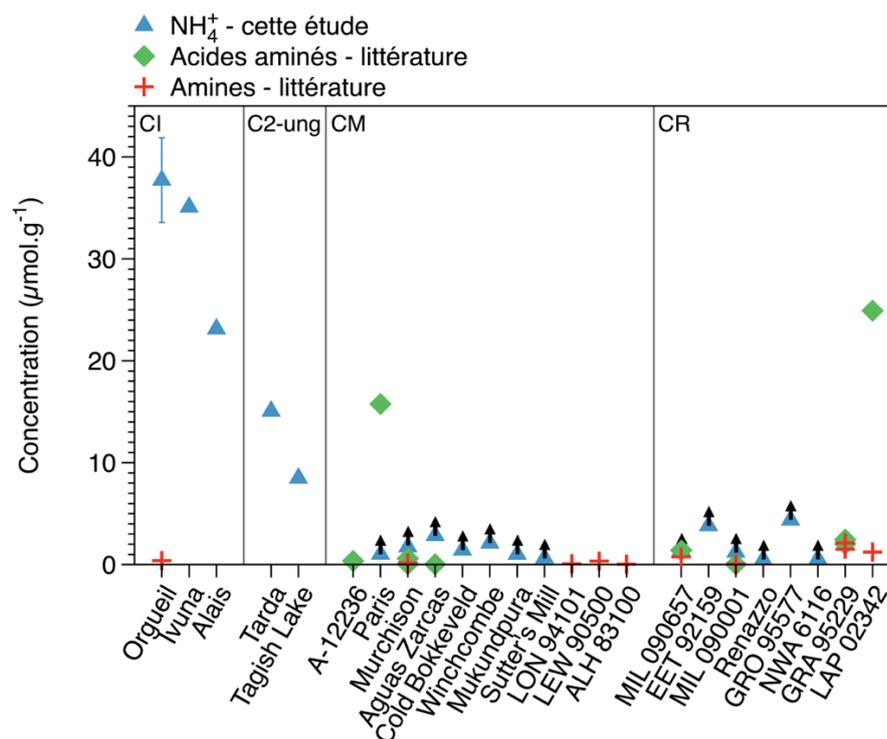


Figure 5.3 : Concentrations totales (en  $\mu\text{mol}$  par gramme de météorite) d'ammonium (cette étude), d'acides aminés (totaux, littérature) et d'amines (totaux, littérature) de différentes chondrites carbonées (voir annexe 9.6 pour les références bibliographiques de chaque météorite). Les barres d'erreurs des concentrations d'ammonium sont comprises dans les points lorsque non visibles pour les CIs et C2-ung. Pour les CMs et CRs, tout l'ammonium n'étant pas extrait des météorites (chapitre 4 partie 4.1.2), les concentrations mesurées sont des valeurs minimales symbolisées par les flèches.

Par comparaison des compositions isotopiques de l'azote porté par l'ammonium (extrait dans ces travaux de recherche, Tableau 5.1) et les acides aminés (valeurs de la littérature, annexe 9.6), il apparaît que pour les chondrites CIs, C2-ung et CMs, il existe un recouvrement entre les intervalles de valeurs du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$  et du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{acides aminés}}$  des CI-like et CMs de la littérature, notamment pour Murchison pour laquelle les valeurs possibles du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$  sont quasiment entièrement comprises dans l'intervalle de valeurs du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{acides aminés}}$  (Figure 5.4). Dans la famille des CRs, les intervalles de valeurs de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium extrait de MIL 090657 et MIL 090001 sont supérieurs à ceux de l'azote des acides aminés des CRs de la littérature alors qu'ils se recouvrent pour EET 92159 et GRO 95577 (Figure 5.4). Pour les CMs, il semblerait donc que l'azote de l'ammonium et des acides aminés proviennent d'un réservoir commun et/ou soient chimiquement étroitement liés. Pour les CRs, cette conclusion est moins évidente comme les  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$  de MIL 090657 et MIL 090001 sont supérieurs aux  $\delta^{15}\text{N}_{\text{acides aminés}}$  des CRs de la littérature. Des mesures supplémentaires des compositions isotopiques de l'azote porté par les acides aminés de ces météorites seraient nécessaire pour conclure.

En plus d'être des réactifs de formation et/ou décomposition de l'ammonium, les acides aminés pourraient également être impliqués dans la formation et/ou décomposition de matière organique macromoléculaire dans les chondrites carbonées. On remarque sur la Figure 5.4 que

les compositions isotopiques de l'azote de l'IOM des CRs sont soit enrichies en  $^{15}\text{N}$  soit dans la gamme de celles de l'azote des acides aminés, tandis que le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{IOM}}$  des CIs, C2-ung et CMs est systématiquement, avec le jeu de données actuel, plus faible que le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{acides aminés}}$  (Figure 5.4). Il semblerait alors que dans les CRs, les acides aminés soient majoritairement liés à la matière organique macromoléculaire tandis que dans les autres familles de chondrites carbonées, les acides aminés seraient plutôt liés à l'ammonium.

En plus d'avoir potentiellement été formé par dégradation de l'IOM par altération aqueuse, il est donc possible que l'ammonium puisse être également le produit de décomposition d'acides aminés et amines lors d'épisodes d'altération aqueuse sur les corps parents des chondrites carbonées, notamment dans les CIs, C2-ung et CMs.

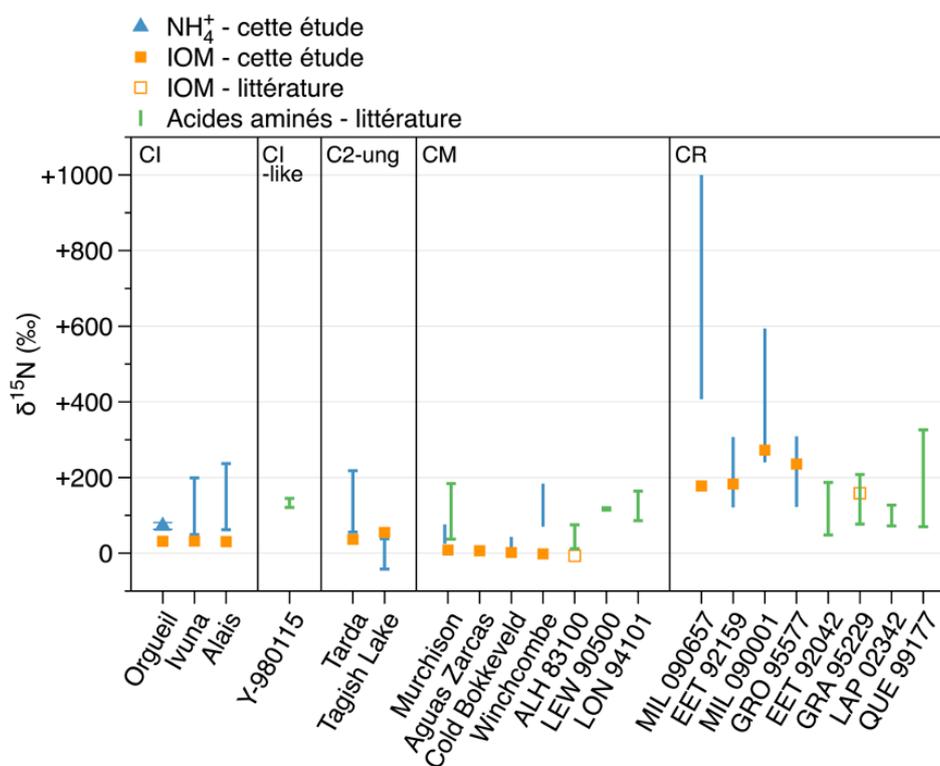


Figure 5.4 : Compositions isotopiques de l'azote porté par l'ammonium et l'IOM mesurées dans les météorites étudiées dans ce travail de recherche (Tableau 5.2) et de l'azote porté par l'IOM et les acides aminés de différentes chondrites carbonées analysées dans la littérature (annexe 9.6, les données des  $\delta^{15}\text{N}$  de l'IOM viennent de Alexander et al., 2007 et Pizzarello & Williams 2012. A ma connaissance, ces données ne sont pas disponibles pour les autres météorites).

### 5.1.3. L'ammonium comme traceur des glaces et/ou des hydrates accrétés sur les corps parents des chondrites carbonées ?

Si l'ammonium n'est pas ou pas totalement produit par décomposition de matière organique (IOM, acides aminés, amines) suite à l'altération aqueuse des corps parents des chondrites carbonées, il pourrait également être le traceur des composés ammoniacaux accrétés pendant et/ou après la formation des corps parents des chondrites carbonées.

Dans les régions froides du système solaire (température inférieure à 100 K en ordre de grandeur, Zhang et al., 2015), le  $\text{NH}_3$  peut se trouver sous forme de glace pure ou d'hydrates d'ammoniac ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et des sels d'ammonium peuvent être produits par réactions du  $\text{NH}_3$  avec des acides dans de la glace d'eau (Theulé et al., 2013 ; Bergner et al., 2016 ; Potapov et al., 2019). Les CIs étant les plus abondantes des chondrites carbonées en eau et éléments volatils (Alexander et al., 2013b ; Lodders, 2021), leur.s corps parent.s se seraient sûrement formé.s dans une région relativement froide du système solaire (Desch et al., 2018). Comme les C2-ung partagent des caractéristiques similaires aux CIs, il est également possible que leur.s corps parent.s se soit.ent formé.s dans une région similaire au.x corps parent.s des CIs (chapitre 3 partie 3.6.3). Le.s corps parent.s des CRs ayant potentiellement des liens avec les comètes (chapitre 4 partie 4.6.3), il est également envisageable qu'il.s se soit.ent formé.s dans une région externe et froide du système solaire. Les CIs, C2-ung et CRs ont donc pu accréter, et/ou incorporer après leur accréation, de la glace de  $\text{NH}_3$ , des hydrates de  $\text{NH}_3$  ou des sels d'ammonium. La composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium pourrait donc être héritée en partie du  $\text{NH}_3$  produit dans le milieu interstellaire et/ou dans la nébuleuse protosolaire. Cependant, le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium extrait des CIs, C2-ung et CRs est plus faible que les compositions isotopiques des molécules azotées mesurées dans les comètes de C2012 S1, 67P/Churyumov-Gerasimenko et 17P Holmes (Figure 5.5). De plus, le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium extrait des CIs, C2-ung et CRs est également inférieur aux valeurs extrêmes prédites par certains modèles théoriques de réactions d'échange ion-molécule et de photodissociation sélective par « self-shielding » ( $> +1000\%$ , Rodgers & Charnley, 2008a, 2008b ; Wirström et al., 2012 ; Heays et al., 2014 ; Chakraborty et al., 2014). Au vu de ces résultats, l'ammonium extrait des CIs, C2-ung et CRs pourrait donc potentiellement être un reste de glace cométaire réfractaire pauvre en  $^{15}\text{N}$  et/ou provenir d'autres sources comme la matière organique (IOM, acides aminés, amines, cf. parties 5.1.1 et 5.1.2).

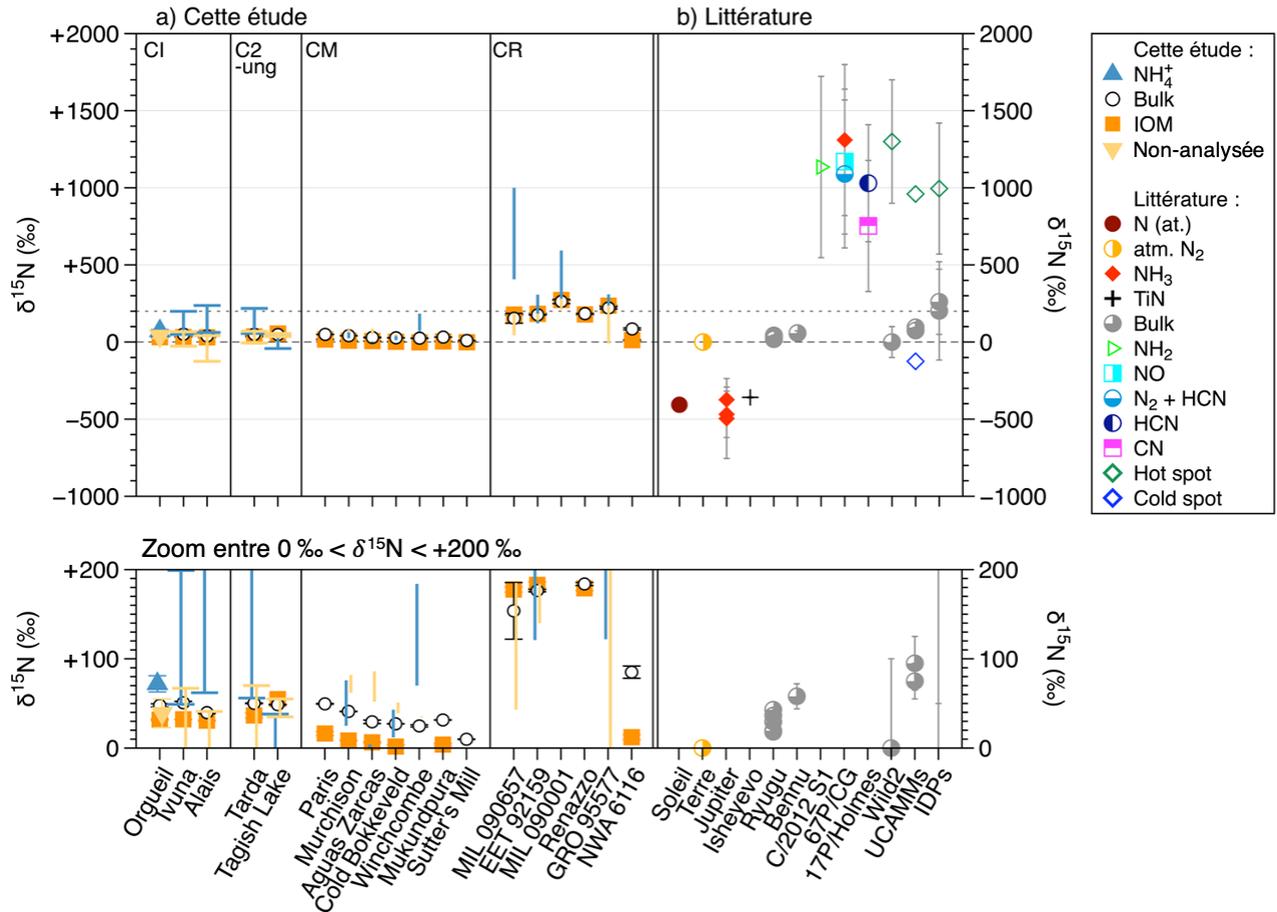


Figure 5.5 :

a) Compositions isotopiques de l'azote bulk, de l'IOM, de l'ammonium et de la fraction non-analysée des chondrites carbonées étudiées. La correction du fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium est contrainte seulement pour Orgueil. Des intervalles de valeurs possibles du  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ , et par conséquent du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{non analysée}}$  sont donc donnés pour les autres météorites. Pour les CMs et CRs, aucune donnée actuelle ne nous permet de dire si les bords de ces intervalles sont des valeurs extrêmes. Pour ces familles, ils sont donc représentés sans barres de démarcation finale.

b) Compositions isotopiques de différentes phases azotées mesurées dans les objets du système solaire (Soleil : Marty et al., 2011 ; Terre : Nier, 1950 ; Jupiter : Fouchet et al., 2000, Owen et al., 2001, Fletcher et al., 2014 ; Isheyevo : Meibom et al., 2007 ; Ryugu : Broadley et al., 2023, Grady et al., 2023 ; Bennu : Grady et al., 2024 ; C/2012 S1 : Shinnaka et al., 2014 ; 67P/Churyumov-Gerasimenko : Altwegg et al., 2019, Hoppe et al., 2023 ; 17P/Holmes : Bockelée-Morvan et al., 2008 ; Wild2 : McKeegan et al., 2006 ; UCAMMs (Ultra Carbonaceous MicroMeteorites) : Dartois et al., 2013, Thèse de N. Bardin ; IDPs (Interplanetary Dust Particles) : Stadermann et al., 1989, Floss et al., 2006).

Sont représentés en pointillés des valeurs clés pour la lecture de cette figure : à 0 ‰ (valeur terrestre) et à +200 ‰ (valeur moyenne de la composition isotopique de l'azote de l'IOM des CRs de cette étude).

L'origine de phyllosilicates ammoniaqués à la surface de Cérés n'est pas encore connu avec précision à l'heure actuelle. Il a d'abord été proposé qu'ils se soient formés lors d'altération aqueuse par circulation de fluide riche en  $\text{NH}_3$  (King et al., 1992). Suite aux expériences de Pizzarello & Williams (2012) et des travaux sur les propriétés des smectites de Borden & Giese (2001), De Sanctis et al., (2015) proposent que l'ammonium ait été incorporé dans les phyllosilicates de Cérés par échange cationique du  $\text{NH}_3$  lors d'altération hydrothermale. Les expériences de Singh et al., 2021 montrent quant à elles que les phyllosilicates ammoniaqués à la surface de Cérés peuvent avoir été produits par des processus thermiques de transfert de protons entre la glace de  $\text{NH}_3$  à la surface des phyllosilicates et les molécules d'eau présentes dans les espaces interfeuillettes.

Sugahara et al., 2017 montrent que le  $\text{NH}_3$  peut être adsorbé sur les phyllosilicates de type smectite, en étant piégé dans les espaces interfeuillettes et/ou en formant des complexes de coordination avec  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  dans les espaces interfeuillettes et/ou par protonation puis adsorption de  $\text{NH}_4^+$  soit en surface soit dans les espaces interfeuillettes. Cette incorporation de  $\text{NH}_3$  ou de  $\text{NH}_4^+$  dans les smectites s'accompagne d'un fractionnement isotopique inversement lié à la quantité de  $\text{NH}_3$  adsorbé (Sugahara et al., 2017). Aux chapitres 3 et 4, je montrais qu'il est possible que l'ammonium puisse se trouver sous formes de sels et/ou dans des phyllosilicates dans les chondrites étudiées (chapitre 3 partie 3.5, chapitre 4 partie 4.5). De plus, la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium extrait des chondrites étudiées dans ces travaux de thèse varie non seulement entre familles de chondrites, mais également entre météorites d'un même groupe (Figure 5.5). Comme discuté aux chapitres précédents, il est possible que les météorites d'une même famille de chondrites proviennent de différents corps parents ou d'un même corps parent hétérogène (chapitre 3 partie 3.6.1). Il est alors envisageable que les phases porteuses d'ammonium soient différentes entre famille et/ou entre objets d'une même famille. Dans ce cas, serait-il possible que chaque phase porteuse d'ammonium ait une signature isotopique distincte ? En mesurant le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium, sonde-t-on la nature de la phase porteuse d'ammonium ?

En traçant les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium mesurées dans les chondrites carbonées étudiées en fonction des pourcentages volumiques de matrice et de phyllosilicates contenus dans ces météorites, il n'apparaît pas de corrélation nette entre ces paramètres, bien que le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium semble diminuer avec l'augmentation des abondances en matrice et phyllosilicates (Figure 5.6). Il semblerait donc par cette étude qu'on ne puisse pas déterminer si les phases porteuses sels d'ammonium et phyllosilicates ammoniaqués ont une signature isotopique propre. L'absence de corrélation pourrait résulter du fait que l'ammonium ne soit pas associé à une phase majoritaire mais provienne de différentes sources comme discuté dans les parties précédentes et/ou que son azote ait été incorporé à partir de différents réservoirs portant des signatures isotopiques distinctes. L'abondance en phyllosilicates étant un indicateur probable du degré d'altération aqueuse d'un échantillon (Alexander et al., 2013b), la diminution apparente du  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium avec l'augmentation de l'abondance en phyllosilicates (Figure 5.6) pourrait alors être le produit de fractionnement isotopique se produisant lors de l'altération aqueuse des météorites, comme observé dans les cas des CRs (voir chapitre 4 partie 4.6.1).

Il est intéressant de noter que sur la Figure 5.6, Winchcombe se rapproche du groupe des CIs non seulement par sa composition isotopique en azote porté par l'ammonium (évoqué chapitre 4 partie 4.6.2) mais également par ses taux de matrice et phyllosilicates. Ces observations renforcent l'idée que le corps parent de Winchcombe pourrait avoir un lien de parenté avec celui. ceux des chondrites CIs comme évoqué au chapitre précédent (chapitre 4 partie 4.6.2).

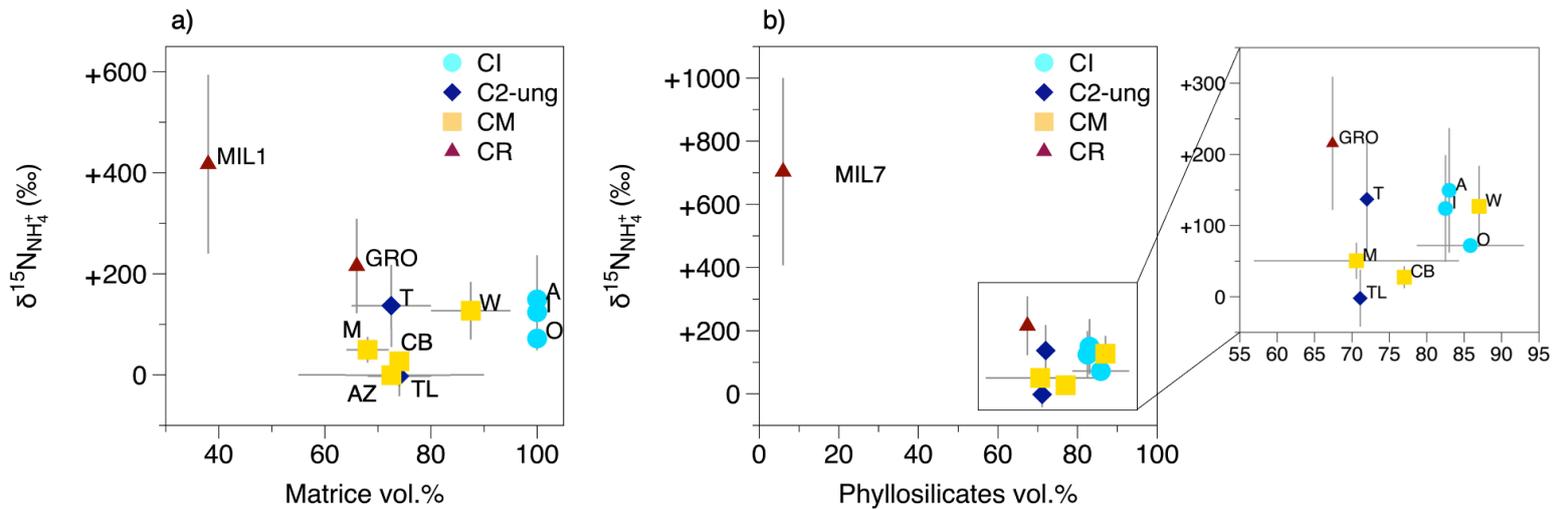


Figure 5.6 : a) Composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium (mesurée) en fonction du pourcentage volumique de matrice (littérature, Tableau 2.1) de CIs, C2-ung, CMs et CRs. b) Composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium (mesurée) en fonction du pourcentage volumique de phyllosilicates (littérature, Tableau 2.1) de CIs, C2-ung, CMs et CRs.

O : Orgueil, I : Ivuna, A : Alais, T : Tarda, TL : Tagish Lake, M : Murchison, AZ : Aguas Zarcas, CB : Cold Bokkeveld, W : Winchcombe, MIL7 : MIL 090657, EET : EET 92159, MIL1 : MIL 090001, GRO : GRO 95577.

## 5.2. CIs, C2-ung, CMs et CRs : des histoires d'accrétion et d'évolutions différentes

Comme évoqué au chapitre 4 (partie 4.6.3), les précédentes études de la littérature montrent que les chondrites CRs se différencient des autres chondrites carbonées, notamment par un enrichissement en  $^{15}\text{N}$  de l'azote bulk et IOM (Alexander et al. 2012, 2015 ; Kung and Clayton 1978 ; Pearson et al., 2006), suggérant que les corps parents des CRs puissent avoir une histoire d'accrétion et d'évolution différente de ceux des autres chondrites carbonées (Van Kooten et al., 2016 ; Sugiura & Fujiya, 2014).

Mes travaux de recherches sur les CIs, C2-ung, CMs et CRs sont en accord avec ces travaux antérieurs. Mon étude montre en plus que l'ammonium extrait des CRs étudiées est également plus enrichi en  $^{15}\text{N}$  que l'ammonium extrait des CIs, C2-ung et CMs analysées (Figure 5.5). De plus, en traçant les données acquises sur les  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$ ,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{IOM}}$  et  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$  en fonction de différentes grandeurs ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{IOM}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{IOM}}$ , abondances en azote bulk et azote bulk

contenu dans l'IOM, rapports atomiques N/C du bulk et de l'IOM), on observe que les CRs constituent dans chaque cas de figure un groupe distinct des CIs, C2-ung et CMs (Figure 5.7, annexe 9.15). En accord avec les précédentes études de la littérature (Van Kooten et al., 2016 ; Sugiura & Fujiya, 2014) ces données suggèrent que les corps parents des CRs puissent avoir une histoire d'accrétion et d'évolution différente de ceux des autres chondrites.

La Figure 5.7 ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  en fonction de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{IOM}}$ ), montre qu'en plus de former un groupe distinct des CIs, C2-ung et CMs, les CRs se trouvent légèrement en dessous et parallèles à la droite  $y = x$  tandis que les CMs et CIs se trouvent au-dessus de cette droite et semblent s'en écarter (Figure 5.7). Le parallélisme entre la droite  $y = x$  ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{IOM}}$ ) et le groupe des CRs montre que l'azote serait principalement porté, dans cette famille, par l'IOM et/ou une phase de même composition isotopique. Sachant que l'azote est quasiment entièrement porté par l'IOM et la fraction non-analysée dans les CRs (comptabilisant en moyenne 85 % de l'azote total, Figure 5.9), ces résultats suggèrent que la fraction non-analysée porterait la même signature isotopique que l'IOM et soit donc reliée à cette matière organique. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle la fraction non-analysée serait principalement de la matière organique soluble dans les acides et/ou de l'IOM perdu (chapitre 4 partie 4.4.3). De plus, le faible écart entre la droite  $y = x$  et le groupe des CRs suggère que cette famille contiendrait une phase peu abondante, non-identifiée actuellement, moins enrichie en  $^{15}\text{N}$  que le bulk. Bien que la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium des CRs ne soit pas bien contrainte, il semblerait qu'elle soit très enrichie en  $^{15}\text{N}$  et potentiellement plus enrichie que le bulk (Figure 5.5, Tableau 5.2). Il est donc peu probable que l'ammonium soit la phase azotée pauvre en  $^{15}\text{N}$  recherchée. Les nitrites et nitrates pourraient correspondre à cette phase, notamment s'ils proviennent de contaminations terrestres pré-analyses (chapitre 4 partie 4.2). En effet, si tel est le cas, leur composition isotopique serait donc très appauvrie en  $^{15}\text{N}$  par rapport au bulk des CRs, avec un différentiel entre les  $\delta^{15}\text{N}$  hypothétiques des nitrites et nitrates et le  $\delta^{15}\text{N}$  du bulk d'environ 200 ‰, ce qui expliquerait le faible écart observé entre la droite  $y = x$  et le groupe des CRs.

Pour les CIs et CMs, la composition isotopique de l'azote bulk est supérieure à celle de l'IOM, suggérant qu'une phase azotée plus enrichie que le bulk est présente dans les météorites de ces familles (Figure 5.7). Pour Orgueil, Alais et Winchcombe, l'azote porté par l'ammonium étant plus enrichi en  $^{15}\text{N}$  que le bulk (Figure 5.5, Tableau 5.2). Pour Ivuna, Murchison et Cold Bokkeveld, il existe des intervalles de valeurs possibles du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$  tels que l'ammonium est également plus enrichi en  $^{15}\text{N}$  que le bulk (Figure 5.5, Tableau 5.2). Dans les CIs et CMs, l'ammonium pourrait donc correspondre à cette phase azotée.

Au sein des CIs, l'écart à la droite  $y = x$  (Figure 5.7) augmente linéairement. L'augmentation en  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  est corrélée à l'augmentation de la quantité d'azote total (Figure 5.8.a). Elle n'est cependant pas corrélée à la diminution de la concentration en nitrates des CIs (Figure 5.8.b), suggérant qu'elle ne soit pas due à la présence de contaminations pré-analyses en nitrates terrestres. De plus, l'augmentation du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  n'apparaît pas non plus corrélée à la quantité d'azote dans l'IOM (Figure 5.8.c), et ne semble donc pas reliée au degré d'altération aqueuse des CIs. Avec les données actuelles, je n'ai donc pas d'explication sur cet écart linéaire

des CIs. Il se peut qu'il soit dû à des différences subtiles de conditions d'altération aqueuse entre CIs, que je ne peux pour l'instant pas sonder avec les données disponibles.

Pour les CMs, l'écart entre la composition isotopique de l'azote bulk et celle de l'azote de l'IOM s'amplifie également avec l'augmentation des valeurs de ces compositions isotopiques (Figure 5.7). Cette augmentation est corrélée à (i) l'augmentation de la concentration totale en azote et (ii) à la diminution de la concentration en nitrates (Figure 5.8.d.e). Comme discuté au chapitre 4 (partie 4.2), ces corrélations ont été interprétées comme l'effet de contaminations en nitrates terrestres. Il semblerait que la déviation à la droite  $y = x$  observée soit donc due à une contamination par les nitrates terrestres et/ou un gain/une perte d'azote total dans la météorite. Les CMs n'étant pas classées dans le même ordre de degré d'altération aqueuse sur la Figure 5.7 (l'ordre du degré croissant de l'altération aqueuse est le même que l'ordre dans lesquels sont données les CMs dans la légende de la figure), il ne semble pas que l'altération aqueuse soit la cause de la déviation à la droite  $y = x$  observée.

Les parts d'azote total contenu dans les nitrates des CMs et les fractions molaires de ces ions étant en moyenne plus faibles que dans les CRs (Figure 5.9, annexe 9.11), si la déviation à la droite  $y = x$  des CMs est réellement provoquée par des contaminations terrestres en nitrates, alors on devrait observer une déviation encore plus importante pour les CRs comme ces ions sont encore plus abondants dans cette famille. Les CRs ne se comportant pas de cette manière, il serait alors probable que la majorité des nitrates des CRs soit d'origine extraterrestre. De plus, comme discuté au chapitre 4 (partie 4.2), l'évolution du  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  des CRs ne présente aucune corrélation avec les concentrations en nitrates détectés dans les CMs (Figure 5.8.h). Ces résultats pourraient montrer qu'une partie de ces ions est en effet endogène aux CRs et/ou que le fort enrichissement en  $^{15}\text{N}$  du bulk des CRs par rapport au  $\delta^{15}\text{N}$  de ces ions s'ils sont terrestres (entre -50 ‰ et +50 ‰, Coplen et al., 2002 ; David Felix et al., 2013 ; Bhattarai et al., 2021), ne permettent pas de voir l'effet d'une contamination terrestre en nitrates sur le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  des CRs.

De même que pour les CRs, l'IOM et la fraction non-analysée (probablement de la matière organique soluble dans les acides et/ou de l'IOM perdu, chapitre 4 partie 4.4.3) des CMs comptabilise la grande majorité de leur azote total (en moyenne 90 %, Figure 5.9). Sans contaminations terrestres, on pourrait donc s'attendre à ce que, comme pour les CRs, la droite de corrélation entre le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$  et le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{IOM}}$  des CMs soit parallèle à la droite  $y = x$ , et que l'azote soit majoritairement porté par une phase organique de composition isotopique similaire à l'IOM.

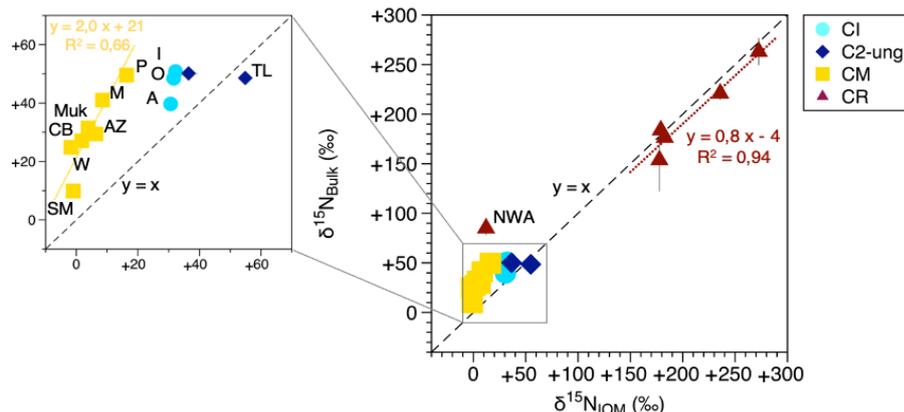


Figure 5.7 : Composition isotopique de l'azote bulk en fonction de la composition isotopique de l'azote de l'IOM (en pointillés sont représentés les régressions linéaires pour chaque famille en excluant NWA 6116 pour les CRs qui la plus altérée des CRs).  
 O : Orgueil, I : Ivuna, A : Alais, TL : Tagish Lake, P : Paris, M : Murchison, AZ : Aguas Zarcas, CB : Cold Bokkeveld, W : Winchcombe, Muk : Mukundpura, SM : Sutter's Mill, NWA : NWA 6116.

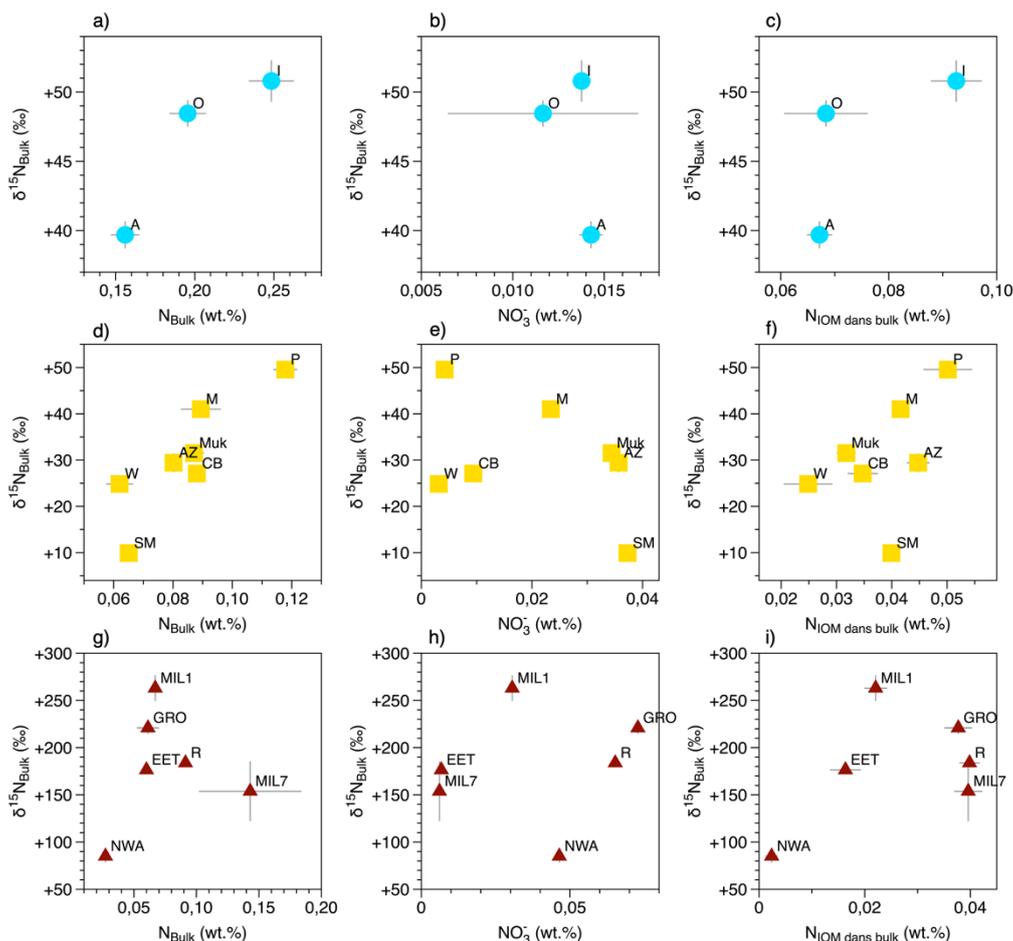


Figure 5.8 :  $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$  en fonction de la concentration d'azote total a) des CIs, d) des CMs, g) des CRs, en fonction de la concentration des nitrates détectés dans b) les CIs, e) les CMs, h) des CRs, et en fonction de la concentration d'azote de l'IOM dans le bulk c) des CIs, f) des CMs, i) des CRs. O : Orgueil, I : Ivuna, A : Alais, P : Paris, M : Murchison, AZ : Aguas Zarcas, CB : Cold Bokkeveld, W : Winchcombe-2, Muk : Mukundpura, SM : Sutter's Mill. MIL7 : MIL 090657, EET : EET 95577, MIL1 : MIL 090001, R : Renazzo, GRO : GRO 95577, NWA : NWA 6116.

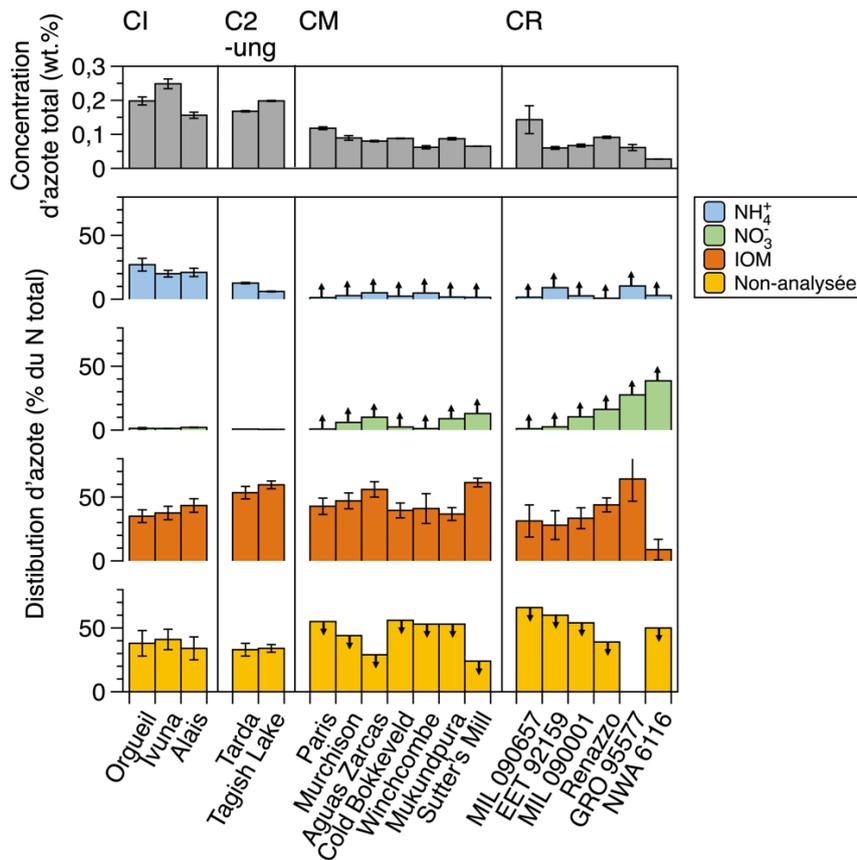


Figure 5.9 : Concentration d'azote total (wt.%) et distribution de l'azote total dans les phases ammonium, nitrates, IOM et non-analysée des CIs, C2-ung, CMs et CRs étudiées. La totalité des ions solubles dans l'eau n'ayant pas été extraite des CMs et CRs (chapitre 4 partie 4.1.2), les parts d'azote total contenu dans l'ammonium, les nitrates et nitrites sont donc des valeurs minimales et par conséquent celles dans la fraction non-analysée des valeurs maximales (représentées par les flèches).

En traçant les fractions molaires en ammonium en fonction des fractions molaires des autres ions solubles dans l'eau (annexe 9.14), il semblerait que les chondrites CM et CR forment un sous-groupe distinct des CIs et C2-ung. Il est également intéressant de noter que les fractions molaires en ammonium diminuent avec l'augmentation des fractions molaires des ions potassium au sein de la famille des CIs tandis que le comportement inverse est observé pour les CMs. De plus, d'autres relations intéressantes entre les différentes familles sont à souligner quant à l'évolution de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium en fonction des fractions molaires des ions solubles dans l'eau (annexe 9.16). Par exemple, on observe un appauvrissement en  $^{15}\text{N}$  de l'ammonium avec l'augmentation de la fraction molaire en sulfates pour les CRs, non visible pour les autres familles de chondrites carbonées. Ces similitudes et différences observées entre familles soulignent que leur.s corps parent.s a.ont vécu des histoires d'accrétion et d'évolutions différentes. Les relations entre les fractions molaires d'ammonium et la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium en fonction des fractions molaires des autres ions solubles dans l'eau seraient très intéressantes à approfondir pour étudier plus en détail l'histoire des corps parents des chondrites carbonées mais dépassent actuellement le cadre de mes travaux de recherches sur l'incorporation et l'évolution de l'azote dans les chondrites carbonées.

### 5.3. Perspectives analytiques

La correction du fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium n'étant pas correctement calibrée pour les chondrites carbonées autre qu'Orgueil, j'ai donné tout au long de ce manuscrit les valeurs des  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium extrait et mesuré dans les CIs (autre qu'Orgueil), C2-ung, CMs et CRs sous forme d'intervalle de valeurs possible suivant la correction du fractionnement isotopique appliquée. Ces intervalles pouvant avoir une variation importante (allant jusqu'à  $\Delta\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+} = 590 \text{ ‰}$  pour MIL 090657, Figure 5.5.a), il est parfois difficile de conclure quant à aux origine.s de l'ammonium dans les chondrites carbonées, les liens entre les différentes phases azotées au sein d'un groupe de chondrites et les potentiels liens qui pourraient exister entre groupes de chondrites carbonées. Des expériences de calibration supplémentaires seraient nécessaires pour pouvoir contraindre la valeur de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium extrait des météorites analysées et seront discutées au chapitre 6 (partie 6.1).

Une fois les valeurs des  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium contraintes, il serait notamment possible de voir si Orgueil, Ivuna et Alais possèdent le même  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  ou bien si par exemple Alais diffère des deux autres CIs comme elle diffère par ses plus faibles valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  bulk et IOM, ses plus importantes proportions d'azote et de carbone total contenu dans l'IOM et ses différences de concentrations d'ions solubles dans l'eau (voir chapitre 3 partie 3.6.1). Il serait alors possible d'apporter de nouveaux éléments de réponses sur une existence potentielle de corps parents distincts pour d'une part Orgueil et Ivuna et d'autre part Alais et/ou si Alais a subi des transformations/altérations différentes sur le même corps parent et/ou lors de son temps de résidence sur Terre (pour rappel, Alais semble moins brécchée qu'Orgueil (Bischoff et al., 2006, Morlok et al., 2002, Alfing et al., 2019, Endress & Bischoff 1993) et contient moins de carbonates qu'Orgueil et Ivuna (Endress & Bischoff et al., 1996).

En contraignant les valeurs de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium des chondrites étudiées, il serait également possible de savoir si le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium extrait de Winchcombe et Murchison est réellement de la même valeur que celui des CIs (chapitre 4 partie 4.6.2), ou bien si Winchcombe et Murchison diffèrent des autres CMs étudiées dans ces travaux, par de l'ammonium très enrichi en  $^{15}\text{N}$  (Figure 5.5.a), ce qui supposerait qu'elles aient connu une histoire d'incorporation et d'évolution de l'ammonium différente des autres CMs analysée. Une hypothèse serait que Winchcombe et Murchison provienne d'une zone d'un corps parent de type CM qui aurait subi des impacts de matériel de types CIs.

Si les valeurs des  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  corrigées du fractionnement isotopique induit par le protocole de lessivage d'Ivuna, Alais, Tagish Lake et Winchcombe se rapprochent de +200 ‰, elles seraient similaires aux  $\delta^{15}\text{N}$  de l'IOM des CRs (Figure 5.5.a). Cette corrélation apporterait alors un nouveau regard sur la possible origine de l'ammonium comme produit de dégradation de l'IOM des CRs discutée partie 5.1.1.

Les futures expériences de calibration du fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction de l'ammonium des chondrites carbonées permettront donc d'apporter et/ou de confirmer des éléments de réponses sur la.les origine.s de l'ammonium dans les chondrites carbonées, les potentiels liens entre phases azotées au sein d'un groupe de chondrites

et les potentiels liens entre chondrites CIs, C2-ung, CMs et CRs afin de, *in fine*, mieux comprendre comment l'azote a été incorporé et a évolué dans le système solaire jeune et sur les corps parents des chondrites carbonées.

## 5.4. Conclusions

Une étude combinée des abondances et compositions isotopiques de l'azote de l'IOM (cette étude), de l'ammonium (cette étude), des acides aminés (littérature) et autres molécules azotées mesurées dans les objets du système solaire (littérature) montre que l'ammonium extrait des chondrites étudiées pourrait potentiellement provenir de la décomposition d'IOM et/ou d'acides aminés et/ou pourrait être le traceur des glaces et hydrates de  $\text{NH}_3$  accrétés sur les corps parents des chondrites carbonées. En effet, les études de Pizzarello & Williams (2012) et Foustoukos et al., 2014 montre que du  $\text{NH}_3$  est relargué après traitement hydrothermal d'IOM de chondrites carbonées, avec un enrichissement en  $^{15}\text{N}$  similaire à l'ammonium extrait des chondrites de mes travaux de thèse. De plus, bien que les concentrations en amines et acides aminés de chondrites de la littérature soient inférieures aux concentrations d'ammonium extrait des chondrites de mon études, la similitude entre leurs compositions isotopiques indique un lien entre ces composés azotés.

Par l'étude des relations entre les compositions isotopiques de l'azote bulk et IOM, il semble que la matière organique soit bien la phase porteuse majoritaire de l'azote dans les chondrites carbonées étudiées. Cette étude montre également que les CRs se distinguent des CIs, C2-ung et CMs, notamment par, comme étudié dans la littérature, des enrichissements en  $^{15}\text{N}$  du bulk, de l'IOM, mais également des enrichissements en  $^{15}\text{N}$  de l'ammonium et des abondances en nitrates plus importantes (cette étude). Ces différences suggèrent que le.s corps parent.s de ces météorites a.ont vécu une histoire de formation et d'évolution différentes des corps parents des autres chondrites. De plus, en liant la composition isotopique à l'abondance en nitrates extraits des chondrites, il semblerait que les nitrates mesurés dans les CIs, C2-ung et CMs soient reliés à un appauvrissement en  $^{15}\text{N}$  du bulk de ces météorites et proviennent donc de contaminations terrestres. En revanche, cette corrélation n'étant pas observée pour les CRs, ces chondrites contiendraient des nitrates endogènes. Cette observation renforce l'hypothèse selon laquelle le.s corps parent.s des CRs a.ont vécu une histoire différente des corps parents des autres chondrites. De futures expériences permettront d'affiner ces résultats.





# Chapitre 6

## Perspectives expérimentales

<b>6.1. Mesure de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium .....</b>	<b>225</b>
<b>6.2. Amélioration de l'efficacité d'extraction des solubles dans l'eau .....</b>	<b>228</b>
6.2.1. Étape de broyage .....	229
6.2.2. Isoler la matrice .....	231
6.2.3. Favoriser la solubilisation de l'ammonium par échanges cationiques .....	232
<b>6.3. Sonder les sources de contaminations en nitrates et nitrites .....</b>	<b>233</b>
<b>6.4. Analyse de la fraction non-identifiée .....</b>	<b>234</b>
<b>6.5. Vers l'analyse de matériaux astéroïdaux rapportés sur Terre.....</b>	<b>236</b>
<b>6.6. Conclusions .....</b>	<b>238</b>

---

Le développement d'un protocole durant mes travaux de thèse pour mener une étude, dans les chondrites carbonées, de la distribution de l'azote entre différentes phases azotées et l'analyse de leur composition isotopique m'a permis d'obtenir des données et de fournir des éléments de réponses sur les processus d'incorporation et d'évolution de l'azote dans le système solaire. Cependant, des limitations existent à différentes étapes de ce protocole, restreignant parfois l'interprétation de ces données nouvellement acquises. Ce chapitre 6 propose des expériences futures visant à corriger et améliorer le protocole actuel de l'étude de l'azote dans les chondrites carbonées.

### 6.1. Mesure de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium

La composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium est mesurée dans la première solution d'extraction du protocole de lessivage destiné à extraire l'ammonium et autres solubles dans l'eau (que je nommerai « protocole de lessivage  $\text{NH}_4^+$  » par la suite). La matière a donc d'abord été broyée à froid, a subi des ultrasons, a été centrifugée et filtrée sur

des filtres de 0,2  $\mu\text{m}$  (chapitre 2 partie 2.2.1). Un fractionnement isotopique peut se produire durant toutes ces étapes. Pour corriger ce fractionnement, nous avons appliqué le principe de « traitement identique » en faisant subir à des standards isotopiques (en solution) les mêmes étapes de lessivage que la poudre de météorite, en présence d'une phase solide simulant cette poudre (chapitre 2 partie 2.5.5.1). Cependant, j'ai rencontré plusieurs limitations liées à ces expériences de calibration, notamment :

- (i) le fractionnement isotopique est différent suivant le rapport  $[\text{NH}_4^+]/m$ , avec  $[\text{NH}_4^+]$  la concentration en ammonium et  $m$  la masse de la phase solide,
- (ii) la phase solide utilisée (SWy-3) ne simule pas forcément bien les poudres de chondrites carbonées.

Actuellement, les expériences de calibration du fractionnement isotopique ont été réalisées avec deux rapports  $[\text{NH}_4^+]/m$  différents ( $0,07 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$  et  $2,96 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ ), permettant de corriger le fractionnement isotopique pour Orgueil ( $[\text{NH}_4^+]/m = 3,00 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$  en moyenne) et de calculer un intervalle de valeurs extrêmes de  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  probables pour les autres météorites. Pour les météorites autres qu'Orgueil, un moyen de préciser la correction du fractionnement isotopique serait de réaliser de nouvelles expériences de calibration à des rapports  $[\text{NH}_4^+]/m$  variants entre  $0,07 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$  et  $2,96 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ . On pourrait par exemple penser à réaliser 8 expériences supplémentaires avec les deux standards extrêmes (K : -30,4 ‰, M : +375 ‰) à des rapports  $[\text{NH}_4^+]/m$  de [0,3 ; 0,7 ; 1,0 ; 1,3 ; 1,7 ; 2,0 ; 2,3 ; 2,7]  $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$  pour balayer correctement la gamme  $0,07$ - $2,96 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$  tout en limitant le nombre d'expériences. En faisant l'hypothèse d'une variation linéaire des  $\delta^{15}\text{N}$  sur la gamme de rapports  $[\text{NH}_4^+]/m$ , ces expériences supplémentaires permettraient d'avoir une idée précise du fractionnement isotopique induit à tout rapport  $[\text{NH}_4^+]/m$  et donc de pouvoir corriger celui induit lors de l'extraction de l'ammonium des météorites actuelles et de nouvelles météorites. Cependant, pour que le fractionnement isotopique soit correctement corrigé avec ces expériences, cela suppose d'avoir une phase solide simulant correctement la nature de chaque chondrite et les interactions réelles qui se passent entre l'ammonium et la poudre de météorite lors de l'extraction de cet ion.

Les expériences de calibration du fractionnement isotopique induit par le protocole de lessivage ont d'abord été opérées avec une phase minérale composée de montmorillonite (SWy-3, minérale de la famille des smectites) pour se rapprocher au mieux de la composition minérale d'Orgueil (principalement composée d'un mélange de phyllosilicates de type serpentines et smectites, mais avec prédominance de smectites (King et al., 2015 ; Viennet et al., 2023 ; Viennet et al., 2022)). Cependant, compte tenu des tests réalisés, on s'attendrait à ce que l'expérience avec la poudre SWy-3 à un rapport  $[\text{NH}_4^+]/m$  de  $0,32 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{mg}^{-1}$  donne lieu à un fractionnement légèrement inférieur à celui observé dans l'expérience avec la poudre d'Orgueil lessivée au même rapport  $[\text{NH}_4^+]/m$ . Par conséquent, il est possible que la poudre de SWy-3 ne soit pas totalement adaptée pour les simuler une poudre de type CI, mais elle reste tout de même le meilleur simulant terrestre que nous possédons à l'heure actuelle. De plus, aucun test n'a été réalisé pour évaluer la compatibilité de la SWy-3 avec une météorite de type CM ou CR. Les CMs et CRs contiennent des chondres et les CRs du métal (McSween, 1979 ; Scott et Krot, 2014), quasiment absent des chondrites CIs (Scott et Krot, 2014). De plus, la matrice des CMs et CRs est principalement composée de phyllosilicates, de type serpentine

dans les CMs et de types serpentine et smectite dans les CRs (Fuchs et al. 1973 ; Weisberg et al., 1993). Ces différences minéralogiques suggèrent que les interactions entre l'ammonium et la phase minérale d'une chondrite CM ou CR seront différentes d'une chondrite CI. Il est donc peu probable que la SWy-3 soit adaptée pour simuler la phase minérale des chondrites CMs et CRs.

Pour prendre en compte la nature de la matrice des CMs et CRs contenant à la fois des phyllosilicates de types smectite et serpentine, on pourrait penser à utiliser comme phase minérale lors des expériences de calibration un mélange de SWy-3 (smectite) et de serpentine du Chenaillet (serpentine). Bien que la structure des phyllosilicates de type serpentine soit compacte et qu'il y a peu de chance que l'ammonium puisse être présent dans ces phyllosilicates (Figure 1.9), l'ajout de ce second minéral de type serpentine permettrait tout de même de mieux simuler une phase minérale de type CM ou CR et donc les interactions qu'il peut y avoir entre l'ammonium et le reste des constituants de la météorite. Une autre possibilité serait d'utiliser comme phase solide, comme pour Orgueil-Musée, les poudres lessivées des météorites étudiées. Dans ce cas, on se rapprocherait au mieux de la composition de la phase solide de type CM ou CR et des interactions possibles entre l'ammonium et cette phase solide durant le protocole de lessivage. Pour ne pas multiplier les expériences et analyses, les calibrations pour les CMs et CRs pourraient être réalisées avec une seule CM et une seule CR, possédant un degré d'altération moyen, comme Murchison pour les CMs et MIL 090001 ou Renazzo pour les CRs. Dans l'idéal, il serait préférable de réaliser une expérience de calibration pour chaque météorite étudiée, mais ce procédé est lourd et multiplie les expériences. Chaque expérience de calibration pourrait être réalisée suite au lessivage de la météorite pour combiner les expériences et donc limiter la masse d'échantillon précieux à détruire. La poudre lessivée serait séchée et directement réutilisée pour l'expérience de calibration. De plus, il serait avantageux de procéder à la calibration après la quantification de l'ammonium pour pouvoir adapter le rapport  $[\text{NH}_4^+]/m$  utilisé. Dans ce cas, il n'y aurait plus besoin des expériences de calibration à différents rapports  $[\text{NH}_4^+]/m$  comme mentionné en amont, mais chaque météorite aurait sa propre calibration.

Dans le cas de l'expérience de calibration avec Orgueil-Musée, l'échantillon avait été lessivé par 10 extractions successives puis la poudre obtenue avait été réutilisée pour constituer la phase solide de l'expérience de calibration. La poudre lessivée d'OM avait donc subi ce qu'on pourrait appeler une 11<sup>e</sup> extraction, extraction durant laquelle la poudre peut encore relarguer de l'ammonium. La composition isotopique de l'azote de l'ammonium relargué s'additionne donc à celle de l'azote de l'ammonium du standard isotopique ajouté. Pour corriger cette « contamination », j'avais mesuré la quantité d'ammonium qui est relarguée lors d'une 11<sup>e</sup> extraction du premier échantillon lessivé d'Orgueil-Musée. Que ça soit pour chaque météorite analysée ou pour une seule CM et CR, il faudrait également connaître les quantités d'ammonium relarguées lors de ces 11<sup>e</sup> extractions et sa composition isotopique en azote. Pour ne pas répéter les expériences, on pourrait penser à mesurer la concentration d'ammonium dans l'extraction n°10 et l'extrapoler à la future extraction n°11. Cependant, pour que cette extrapolation soit valide, il faudra s'assurer en amont que l'extraction de l'ammonium soit bien optimisée (voir partie 6.2).

Pour compléter et affiner la correction du fractionnement isotopique induit par le protocole de lessivage, les expériences de calibration actuelles seraient donc à réaliser avec différents rapports  $[\text{NH}_4^+]/m$  et des poudres lessivées de météorites de types CMs et CRs. Cependant, lors du protocole de lessivage, l'ammonium est extrait de la météorite tandis que lors du protocole de calibration, l'ammonium est déjà en solution puis est mis en présence de la phase solide. Il est donc possible que le fractionnement induit soit différent. De plus, utiliser une poudre lessivée de météorite comme phase solide lors du protocole de calibration permet de mieux simuler les interactions entre l'ammonium et les autres composants de la météorite, mais la composition de la poudre lessivée diffère forcément de la poudre initiale. Il est donc nécessaire de garder à l'esprit que même avec les nouvelles expériences de calibration proposées, il existera encore des limitations sur ces calibrations et que les corrections obtenues devront être considérées comme les meilleures estimations possibles. Une autre piste à explorer serait potentiellement l'incorporation de standard lors des extractions des solubles dans l'eau des météorites, ce qui permettrait de réaliser les expériences de calibration dans les mêmes conditions que l'extraction de la météorite.

Dans la suite de ce chapitre, des propositions expérimentales seront avancées afin d'améliorer l'efficacité d'extraction des solubles dans l'eau. Tout changement de protocole nécessitera donc de refaire des expériences de calibration isotopiques dans les mêmes conditions que les nouveaux protocoles utilisés, en prenant en compte les développements proposés ci-dessus.

## **6.2. Amélioration de l'efficacité d'extraction des solubles dans l'eau**

Dans les CIs et C2-ung, l'extraction des ions solubles dans l'eau est efficace pour les ions majeurs (sulfate, magnésium, sodium, calcium, ammonium, chlorure et potassium), mais pas totalement pour les mineurs (nitrates entre autres). Pour les CMs et les CRs, l'extraction n'est pas totale pour l'ensemble des ions analysés (à l'exception des ions sulfates et sodium), même après modification du protocole en augmentant le temps d'ultrasonification des solutions d'extraction (chapitre 3 partie 3.1.2, chapitre 4 partie 4.1.2, annexe 9.13). Si l'augmentation du temps d'ultrasonification ne permet pas d'extraire plus efficacement les ions solubles dans l'eau, accroître le nombre total d'extractions et/ou améliorer l'étape de broyage de la météorite pourrait améliorer l'efficacité d'extraction. En effet, la diminution de la taille des grains de météorite permet d'augmenter leur surface de contact avec l'eau, et donc de favoriser la solubilisation des composés solubles dans l'eau. Les CIs étant principalement composées de matrice, le broyage est relativement aisé et efficace. En revanche, les CMs et CRs contiennent plus de chondres et de métaux que les CIs ce qui rend plus difficile cette étape.

Une seconde possibilité serait d'isoler la matrice des CMs et CRs afin de s'affranchir de l'étape de broyage et ainsi solubiliser tous les composés solubles dans l'eau. Il est également possible de favoriser le relargage des ions ammonium en effectuant des échanges cationiques par l'ajout d'ions calcium. Ces propositions seront étudiées dans un second et troisième temps.

## 6.2.1. Étape de broyage

Lors du protocole destiné à extraire l'IOM, la première étape est de lessiver la météorite à l'eau pour évacuer tous les composés solubles dans l'eau. Cette étape est réalisée en broyant à la main la météorite dans un mortier en agate puis en laissant la poudre obtenue sous agitation dans l'EUP pendant entre 2h30 et 40h (Tableau 6.1). Entre le protocole de lessivage destiné à extraire l'ammonium et la première étape du protocole destiné à extraire l'IOM, les rapports entre les masses d'échantillons et volumes de solvant utilisés sont similaires (Tableau 6.1). De plus, bien que les temps totaux de contact avec l'EUP soient variables entre protocoles et entre météorites analysées, ils sont du même ordre de grandeur (entre environ 2h et 9h) excepté pour Alais, Tagish Lake et MIL 090657 qui sont restés au contact d'EUP pendant 40h lors du protocole destiné à extraire l'IOM (Tableau 6.1). Le type de broyage diffère entre les deux protocoles (cryogénique et manuel dans un mortier en agate) et des ultra-sons sont appliqués dans le cas du protocole de lessivage destiné à extraire l'ammonium tandis que les échantillons sont solubilisés dans l'eau seulement sous agitation dans le cas de la première étape du protocole destiné à extraire l'IOM.

	Protocole lessivage NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			Protocole d'extraction de l'IOM				
	Type de broyage	Masse/volume (mg/mL)	Temps total de contact avec l'EUP	Temps total d'US	Type de broyage	Masse/volume (mg/mL)	Temps total de contact avec l'EUP	Temps total d'US
Ivuna		12	1h40	1h40		8	2h30	
Alais		12	1h40	1h40		30	40h	
Tarda		13	1h40	1h40		6	2h30	
Tagish Lake		13	1h40	1h40		40	40h	
Murchison		13	9h10	9h10		6	2h30	
Aguas Zarcas		12	9h10	9h10		6	2h30	
Cold Bokkeveld	Cryogénique	13	1h40	1h40	Manuel dans un mortier en agate	8	2h30	Pas d'US - agitation mécanique
Mukundpura		12	9h10	9h10		7	2h30	
Sutter's Mill		13	9h10	9h10		16	6h	
MIL 090657		12	1h40	1h40		39	40h	
MIL 090001		13	3h	3h		17	6h	
Renazzo		13	9h10	9h10		16	6h	
GRO 95577		13	9h10	9h10		17	6h	
NWA 6116	13	9h10	9h10	18	6h			

Tableau 6.1 : Comparaison des paramètres expérimentaux appliqués pour extraire les composés solubles dans l'eau dans le cas du protocole de lessivage destiné à extraire l'ammonium et dans le cas de la première étape du protocole destiné à extraire l'IOM. EUP : Eau Ultra Pure, US : Ultra-Son.

J'ai pu récupérer et analyser les eaux de rinçage de la première étape du protocole destiné à extraire l'IOM pour différentes météorites et comparer les quantités d'ions extraits lors de cette étape avec les quantités extraites lors du protocole de lessivage destiné à extraire l'ammonium. Cette comparaison est réalisée en additionnant les quantités d'ions extraites par les deux protocoles, puis en calculant les parts (en pourcentages) extraites par l'un ou l'autre des protocoles (Figure 6.1). Comme évoqué chapitres 3 et 4 (parties 3.2 et 4.2) on s'aperçoit que pour les ions autres que les nitrates et nitrites, les deux protocoles extraient en moyenne les mêmes quantités d'ions solubles dans l'eau (Figure 6.1). Il semblerait donc que l'étape de

broyage cryogénique ne soit pas plus efficace qu'un broyage manuel et apporterait des contaminations en nitrates et nitrites.

Lors du développement du protocole de lessivage, l'objectif était d'extraire efficacement l'ammonium sans altérer ou perdre cette phase porteuse d'azote. Un broyage cryogénique a donc été mis en place pour prévenir une potentielle formation et/ou transformation et/ou perte d'ammonium par chauffage dû au broyage (chapitre 2 partie 2.2.1). Pour broyer plus efficacement un échantillon de météorite, une possibilité serait d'augmenter la durée du broyage. Cependant, ce changement présente des difficultés techniques puisqu'il est nécessaire de refroidir le bol de broyage à l'azote liquide toutes les trois minutes pour éviter la fonte des billes de glace à l'intérieur du bol et une potentielle dégradation de l'ammonium. Néanmoins, les différents échantillons d'Orgueil (Orgueil-Fiole présentant moins de signes d'altération terrestre qu'Orgueil-Musée) contenant des quantités similaires d'ammonium entre eux et également similaire à la première quantification réalisée par Cloëz en 1864 (chapitre 3 partie 3.3.2), et l'ammonium n'étant pas perdu après chauffage à 110°C (Cloëz, 1864b), il semblerait que l'ammonium se trouve dans une phase peu volatile. Un broyage cryogénique ne semble donc pas nécessaire pour broyer les échantillons de météorite.

Un broyage cryogénique n'étant pas nécessaire pour préserver les phases porteuses d'ammonium dans les chondrites, n'apparaissant pas plus efficace qu'un broyage manuel dans un mortier en agate et apportant des contaminations en nitrates et nitrites, il serait remplaçable par un broyage non-cryogénique, tel qu'un broyage manuel dans un mortier en agate. Ce broyage manuel permettrait de simplifier les premières étapes du protocole destiné à extraire l'ammonium et autres solubles dans l'eau et diminuer les risques pour l'opérateur, notamment dus à la manipulation d'azote liquide. Cependant, pour tenter d'augmenter l'efficacité de broyage, il serait intéressant de réaliser de nouveaux tests sur des types de broyage plus performants, notamment un broyage en particules sub-micrométriques comme développé dans le travail de thèse de Robin Sultana (Sultana, 2022).

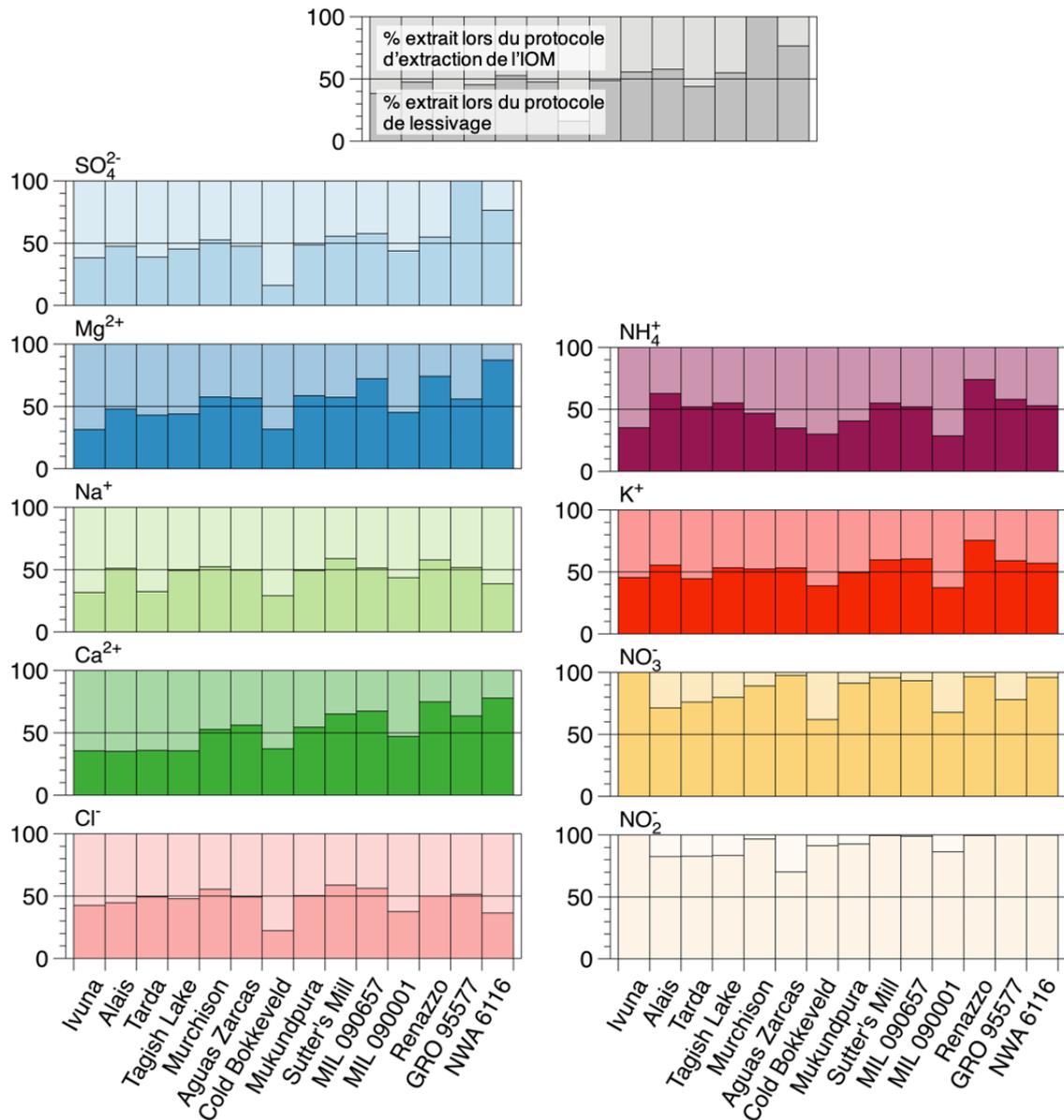


Figure 6.1 : Comparaison des quantités d'ions solubles dans l'eau réalisée en calculant les parts (en %) de la quantité totale d'un ion extraite dans une météorite par les deux protocoles, extraite lors du protocole destiné à extraire l'IOM (barres supérieures claires) et lors du protocole de lessivage (barres inférieures foncées).

## 6.2.2. Isoler la matrice

Comme mentionné dans l'introduction de cette section 6.2, la raison majeure pour laquelle le broyage des chondrites CMs et CRs est moins efficace que celui des CIs est la présence de chondres et de métaux. Une façon de s'affranchir de ces composants serait d'isoler la matrice. Cette isolation peut s'opérer grâce au processus de « gel-dégel » qui consiste à faire subir au matériau des cycles d'alternance entre un environnement froid et un chaud afin de faire travailler la matière et finalement fragmenter la météorite. Usuellement, les échantillons sont mis en contact d'eau et le gel et dégel de l'eau autour de l'échantillon et infiltré dans l'échantillon va permettre sa fragmentation par contraintes mécaniques (voir par exemple

Butterworth et al., 2004). Dans le cas de mes travaux de recherche, il serait très intéressant d'effectuer plusieurs cycles de gel-dégel avec de l'EUP tout en conservant cette eau pour analyses futures des ions solubles qui s'y seront dissous. Ce processus aura l'avantage de se faire dans un environnement clos et donc sans pertes, et de pouvoir enchaîner des cycles d'US sans transfert des extractions dans un autre tube. Cependant, des tests seront à réaliser en amont pour quantifier l'effet des US sur une potentielle abrasion des parois des tubes et donc des contaminations (voir partie 6.3).

Ce processus permettrait donc d'extraire la matrice des CMs et CRs pour se placer dans des conditions similaires à l'extraction des CIs, favorisant ainsi la solubilisation des composés solubles dans l'eau pour toutes les familles de chondrites carbonées étudiées. Suite à cette nouvelle étape préliminaire, le protocole initialement développé pour le lessivage des CIs pourrait être opéré sur les chondrites CMs et CRs, en tenant compte des améliorations et simplifications protocolaires proposées dans la partie précédente.

### **6.2.3. Favoriser la solubilisation de l'ammonium par échanges cationiques**

Suite aux extractions de l'ammonium effectuée sur les CIs, C2-ung, CMs et CRs, il apparaît qu'une partie de l'ammonium pourrait se trouver dans les espaces interfeuilletés des phyllosilicates, probablement de type smectite (chapitre 3 partie 3.5.2, chapitre 4 partie 4.5.2). Pour extraire les composés présents dans ces espaces interfeuilletés, une méthode utilisée dans la littérature est de saturer l'échantillon avec des ions calcium (Viennet et al., 2022). L'ajout d'ions calcium provoque des échanges cationiques permettant de solubiliser les cations, dont l'ammonium, présents dans les espaces interfeuilletés.

Les solutions de premières extractions contenant déjà des ions calcium en abondance, il est possible qu'une partie de l'ammonium présent dans les espaces interfeuilletés soit déjà naturellement extraite par échanges cationiques avec le calcium. Pour ne pas modifier les étapes de lessivage jusqu'à la première extraction et ne pas changer la calibration du fractionnement isotopique induit par ce protocole, il serait donc intéressant d'effectuer l'ajout de calcium après la première extraction, par exemple à la fin des 10 extractions pour s'assurer de récupérer tous les ions ammonium. Dans ce cas, les ions ajoutés perturbant la quantification des ions calcium extra-terrestres, il serait nécessaire de récupérer un volume connu de la 10<sup>e</sup> extraction avant de rajouter les ions calcium. L'ajout d'ions calcium étant en excès, il faudra les supprimer (par dialyse par exemple) avant l'analyse de la solution à l'IC pour ne pas saturer les colonnes de l'appareil. En plus de permettre la quantification des ions calcium de la 10<sup>e</sup> extraction, la première analyse de la solution avant ajout des ions calcium pourra être comparée à celle effectuée après cet ajout, permettant ainsi de quantifier le relargage des ions ammonium, ainsi que d'autres cations éventuellement libérés grâce aux échanges cationiques.

Suite aux améliorations décrites dans les sous-parties ci-dessus, de nouveaux tests devront être réalisés afin de déterminer le nombre total d'extractions nécessaires. La réduction du nombre d'extraction permettrait de diminuer le temps de préparation des échantillons, ainsi

que le temps d'analyse et de traitement de données, optimisant ainsi le protocole pour l'analyse en série d'échantillons chondritiques. Un important jeu de données permettra par la suite de mieux contraindre les résultats obtenus par familles de météorites, et de comparer ces résultats entre familles pour apporter de nouveaux éléments de réponses aux processus d'incorporation et d'évolution de l'azote dans le système solaire.

### **6.3. Sonder les sources de contaminations en nitrates et nitrites**

Comme discuté aux chapitre 3 et 4 (parties 3.2 et 4.2), les nitrites détectés dans les solutions d'extractions des chondrites analysées proviennent très probablement de contaminations lors du protocole de lessivage destiné à extraire l'ammonium, de même qu'une partie des nitrates extraits.

Les LoB des nitrates et nitrites sont calculées à partir de blancs effectués en faisant subir à de l'EUP seule, les premières étapes du protocole de lessivage jusqu'à la première extraction. Ces blancs ne prennent donc pas en comptes les contaminations éventuelles issues des étapes suivantes d'extractions successives. Les LoB calculées sont donc sous-estimées. En particulier, il est fort probable que des résidus solides produits par abrasion des billes et du bol de broyage relarguent progressivement des contaminants au cours des extractions et que les ultrasons répétés puissent dégrader les tubes utilisés et relarguer des contaminants. Des tests supplémentaires seraient à réaliser pour vérifier cette hypothèse. Ces tests pourraient consister à verser 12 mL d'EUP dans des tubes à centrifuger, faire subir de 1 à 10 répétitions de 10 minutes d'ultrasons sur les tubes puis mesurer et comparer les quantités de nitrates et nitrites relargués suivant le temps d'exposition du tube aux ultrasons. Pour voir si la poudre de météorite présente dans les tubes pourrait avoir un effet abrasif sur leurs parois et donc favoriser le relargage d'ions provenant de la dégradation de ces parois, il serait intéressant de concevoir un test dans lequel les quantités d'ions solubles présents dans l'EUP qui a subi des US dans un tube non dégradé seraient comparées avec celle qui a subi des US dans un tube dégradé. On pourrait imaginer que la dégradation du tube puisse être réalisée mécaniquement, par exemple avec une lame ou une sonotrode. En effet, il serait peu judicieux de prendre un tube dégradé par l'action de poudre de météorite car il est fort probable que de la matière extraterrestre reste dans le tube. Dans ce cas, il est possible que l'on détecte donc en solution des ions provenant de la poudre restante. On ne pourrait donc pas distinguer si les ions mesurés proviennent de la matière du tube ou de la matière extraterrestre restante.

Une seconde indication de l'origine terrestre ou extra-terrestre des nitrates mesurés dans les échantillons serait également possible par la mesure de la composition isotopique de leur azote. La méthode classique utilisée à l'IGE est la même que pour la mesure de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium. Le but est de convertir les nitrates en  $N_2O$  via une digestion bactérienne (Casciotti et al., 2002 ; Kaiser et al., 2007), séparer dans un four le  $N_2O$  en  $N_2$  et  $O_2$  pour ensuite mesurer la masse du  $N_2$  à l'IRMS et remonter à la composition isotopique de l'azote du nitrate de départ. Cependant, la conversion des nitrates en  $N_2O$  nécessite une quantité initiale de nitrates de 100 nmol et les solutions de premières extractions

de la majorité des chondrites analysées sont trop peu concentrées pour permettre ces analyses. Seules les solutions d'Orgueil (OFa, OFb et OMa), Alais, MIL 090001 et GRO 95577 pourraient être analysées via cette méthode mais je n'ai malheureusement pas eu l'occasion de le faire durant mes travaux de thèse. Pour les autres échantillons, une possibilité serait de les concentrer sur une résine anionique (par exemple la résine AG-1 de Bio-rad) sur le même principe que pour concentrer l'ammonium (chapitre 2 partie 2.5.3).

Dernièrement, l'IGE a également fait l'acquisition d'un Orbitrap permettant, entre autres, la mesure de la composition isotopique de l'azote porté par les nitrates peu concentrés en solution. Avec cette méthode, la quantité initiale requise de 10 nmol nécessiterait un volume entre 0,14 mL (Orgueil) et 17 mL (MIL 090657) de solutions de première extraction. Avec les volumes restants des premières extractions, toutes les CIs, toutes les C2-ung, Aguas Zarcas, Winchcombe, EET 92159 et GRO 95577 pourraient être analysées. Pour les autres météorites à l'exception de MIL 090657, de nouvelles extractions seraient nécessaires. Pour la CR MIL 090657, le volume nécessaire de 17 mL dépasse actuellement le volume obtenu pour une extraction (i.e. 12 mL) et ne pourra donc pas être analysée.

## 6.4. Analyse de la fraction non-identifiée

Le protocole complet actuellement opéré sur les chondrites carbonées permet l'analyse de l'azote bulk et de l'azote provenant des phases solubles dans l'eau et de l'IOM. Cependant, une part importante, voire majoritaire, de l'azote se trouve dans une fraction non-analysée à ce jour, qui serait probablement principalement composée de matière organique soluble dans les solvants organiques usuels (SOM), de matière organique soluble dans les acides, et d'IOM perdue lors de l'extraction (chapitre 3 partie 3.4.3, chapitre 4 partie 4.4.3). Il serait donc intéressant d'investiguer cette phase azotée non-identifiée afin de préciser la distribution de l'azote total dans les différentes phases azotées.

Lors du protocole destiné à extraire l'IOM, l'échantillon est dans un premier temps lessivé à l'EUP afin d'extraire tous les composés solubles dans l'eau. L'échantillon subit ensuite 5 lessivages successifs organiques et acides (Figure 6.2). L'azote extrait dans les lessivages organiques constituerait la phase SOM, tandis que celui extrait dans les lessivages acides constituerait la phase ASOM (Figure 6.2). La quantification et la mesure de la composition isotopique de l'azote contenu dans chaque solution obtenue après lessivage permettraient donc de préciser l'étude des phases azotées dans les chondrites carbonées.

À l'IPAG, les phases solubles dans le solvant méthanol-toluène sont généralement analysées grâce à un Orbitrap. Cependant, le traitement de données des analyses à l'Orbitrap n'est pas encore totalement optimisé et ces analyses ne permettent pas une mesure rapide et précise de la composition isotopique de l'azote. Une autre possibilité serait d'évaporer les solutions puis d'analyser le résidu solide à l'IRMS. Cependant, des tests préalables seraient à effectuer pour déterminer si de l'azote n'est pas perdu pendant l'évaporation des solutions.

Le même principe d'évaporation et analyse des résidus à l'IRMS pourrait également être opéré sur les lessivages acides. J'ai initié ce travail pour les lessivages à l'acide chlorhydrique (HCl). J'ai fait évaporer les solutions dans des verres de montre sur une plaque

chauffante et ai analysé le résidu visqueux obtenu pour Orgueil à l'IRMS (Figure 6.3). Cependant, l'absence d'un blanc élaboré dans les mêmes conditions n'a pas permis de corriger la concentration et la composition isotopique de l'azote mesurées d'éventuels contaminations ou fractionnements isotopiques. L'étude de l'azote soluble dans HCl nécessitera donc la réalisation et mesure de blancs pour être complétée.

Les analyses de la concentration et de la composition isotopique de l'azote soluble dans le mélange HCl/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> pourront être réalisées selon le même protocole que pour HCl. En revanche, pour le mélange HF/HCl, le fort caractère corrosif et la forte toxicité d'HF nécessitera au préalable une neutralisation, par exemple avec du carbonate de sodium ou du carbonate de calcium. Des tests et blancs seront à réaliser pour évaluer l'impact de cette neutralisation sur les composés azotés présents dans ces solutions. Sans neutralisation, une quantification des ions présents dans les solutions acides seraient éventuellement possible par dosage colorimétrique. J'avais pris contact avec Cindy Arnoldi, assistante ingénieure au LECA (Laboratoire d'ECologie Alpine), dans le but de mener ces expériences. Malheureusement cette prise de contact n'a pas encore permis d'aboutir à des tests en laboratoire.

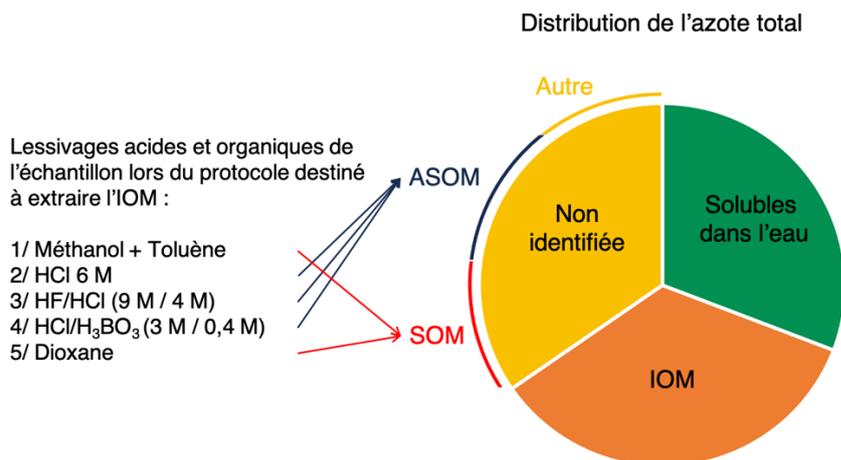


Figure 6.2 : Distribution de l'azote total dans les différentes phases azotées et contribution à ce bilan de l'azote lessivé durant le protocole destiné à extraire l'IOM.

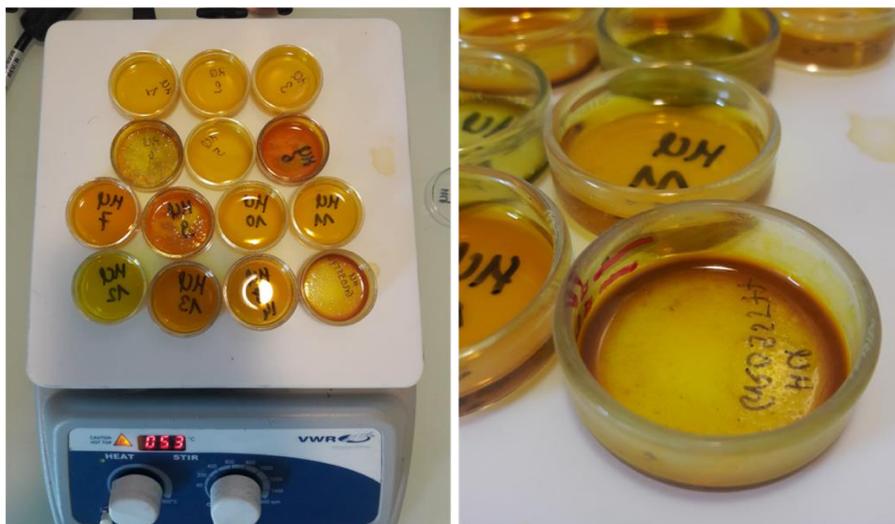


Figure 6.3 : Photos des solutions d'extraction à l'acide chlorhydrique en cours d'évaporation sur une plaque chauffante à environ 50°C. Le résidu obtenu après évaporation ressemble à un liquide orangeâtre de viscosité élevée.

## 6.5. Vers l'analyse de matériaux astéroïdaux rapportés sur Terre

Après le retour de la mission Hayabusa 2, Yoshimura et al. (2023) ont détectés dans un grain de l'astéroïde Ryugu de l'ammonium à une concentration de  $0,0003 \pm 0,0001$  wt.%. Cependant, aucune mesure de la composition isotopique de l'azote porté par cet ammonium n'a encore été rapportée dans la littérature.

Durant ma thèse, j'ai réalisé la mesure de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium extrait des chondrites carbonées étudiées grâce à l'IRMS de l'IGE. La mesure à l'IGE nécessite une quantité initiale de 50 nmol d'ammonium. En prenant comme seule contrainte cette limite et en se basant sur la concentration en ammonium mesurée par Yoshimura et al. (2023), la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium extrait de Ryugu nécessiterait une masse initiale d'environ 300 mg. Compte tenu de la valeur de ces échantillons, il n'est pas concevable d'utiliser autant de matière pour ces mesures.

Un moyen de dépasser cette limite d'analyse serait d'utiliser la méthode de dilution isotopique. Cette technique consiste à ajouter à l'échantillon d'intérêt une quantité connue d'un standard isotopique. Dans notre étude, l'addition de ce standard isotopique permettrait d'atteindre la quantité de 50 nmol d'ammonium souhaitée. Par différence entre la valeur de la composition isotopique attendue du standard et la valeur réellement mesurée, on obtiendrait la valeur de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium de notre échantillon. En théorie, on peut mesurer par cette technique le  $\delta^{15}\text{N}$  d'infimes quantités d'échantillon. En pratique, cela suppose de connaître à la perfection les quantités d'ammonium introduites par le standard et par l'échantillon. De très faibles variations de ces parts entraînent d'importantes variations du  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  final de l'échantillon. A titre d'exemple, en prenant un standard isotopique à  $\delta^{15}\text{N} = +375$  ‰ comprenant 99 % de la quantité totale d'ammonium et un échantillon à  $\delta^{15}\text{N} = +72$  ‰ contenant les 1 % d'ammonium restants, une faible variation de 0,1 % des parts d'ammonium engendre une variation d'environ 30 ‰ du résultat final de la mesure du  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  de l'échantillon. En revanche, avec une part plus importante d'échantillon, on peut diminuer ces incertitudes. Par exemple, avec les mêmes échantillons que précédemment, si cette fois-ci le standard ne contient que 50 % de la quantité d'ammonium totale mesurée, une variation de 0,1 % de cette part n'engendre qu'une variation d'environ 0,6 ‰ du résultat final de la mesure du  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  de l'échantillon. Pour diminuer les barres d'erreurs de cette technique, il sera donc intéressant de choisir le standard isotopique de  $\delta^{15}\text{N}$  le plus éloigné possible de celui de l'échantillon et d'essayer de se rapprocher au mieux et le plus précisément possible d'une distribution à 50/50 des quantités d'ammonium apportées par le standard et l'échantillon.

Dans le cas de Ryugu, il semble difficile de se rapprocher d'une distribution à 50/50 des quantités d'ammonium apportées par le standard et l'échantillon car une quantité de 25 nmol supposerait une masse initiale d'échantillon de 140 mg. Il est plus probable qu'on doive travailler avec une répartition entre 90/10 (standard/échantillon) et 99/1 (standard/échantillon), ce qui nécessiterait une masse initiale de Ryugu entre 3 mg et 30 mg. Si on fait l'hypothèse que les échantillons rapportés de l'astéroïde Bennu par la mission OSIRIS-REx contiennent autant d'ammonium que Ryugu, il sera envisageable d'essayer de demander une masse de 30 mg pour

nos analyses car la masse totale rapportée est d'environ 120 g (Lauretta et al., 2024), contre environ 5 g pour Ryugu (Yokoyama et al., 2022).

Réduire la quantité de matière initiale par rapport au protocole originalement conçu pour extraire l'ammonium et autres solubles dans l'eau nécessiterait une réévaluation des différentes étapes du procédé. Pour commencer, un broyage cryogénique ne semblant pas nécessaire (voir partie 6.2.1), il suffirait de broyer à la main les quelques mg d'échantillons puis ajouter les 12 mL d'EUP (volume fixé par la taille des tubes à centrifuger utilisés) directement sur la poudre obtenue. Pour éviter les pertes de matière, on pourrait penser à broyer l'échantillon dans un mortier en agate, transvaser la poudre obtenue dans un tube à centrifuger, puis collecter la poudre restante dans le mortier directement avec l'EUP. Garder le même volume de solvant avec une masse d'échantillon plus faible permettra de diminuer le rapport masse/volume et donc d'augmenter l'efficacité d'extraction. Il serait préférable de n'effectuer qu'une seule extraction pour minimiser les pertes de matière dans les filtres lors des extractions successives. Cette extraction unique pourra être optimisée en laissant la poudre dans l'eau pendant une longue durée et sous ultrasons si les contaminations en nitrites et nitrates ne viennent pas de la dégradation du tube suite aux ultrasons (voir partie 6.3). On pourra également penser à faire cette extraction unique via le processus gel-dégel qui permettra de favoriser la solubilisation des ions. La durée de cette extraction unique pourrait être déterminée grâce à des tests réalisés sur Orgueil, dont la composition pourrait se rapprocher de celle des échantillons de Ryugu et Bennu (Yokoyama et al., 2022 ; Lauretta et al., 2024) et dont la concentration en ammonium est précisément connue (chapitre 3 partie 3.1.2). Pour justifier la masse demandée, on pourrait penser à combiner les protocoles d'extraction des solubles dans l'eau et de l'IOM en utilisant la poudre lessivée à l'EUP pour l'extraction de l'IOM. De cette manière, la masse initiale permettrait de réaliser à la fois l'analyse de l'ammonium mais également de l'IOM sans augmenter la masse requise.

Travailler sur de faibles quantités de matière soulève en revanche la question de la représentativité des résultats obtenus. En effet, on considère généralement qu'il est nécessaire d'avoir une masse initiale d'au moins 50 mg pour s'affranchir des hétérogénéités de compositions à échelle microscopique. Dans ce cas, et si la masse allouée le permet, il serait souhaitable d'effectuer plusieurs répliques afin d'évaluer le degré d'homogénéité de la répartition de l'ion considéré dans l'objet étudié.

Le développement de ces expériences en vue des analyses des échantillons de Ryugu et Bennu pourront également être valorisé et utilisé dans le cadre de futures missions de retour d'échantillons, comme la mission MMX (Martian Moons Exploration) qui devrait rapporter d'ici 2031 des échantillons du satellite naturel Phobos de Mars.

## 6.6. Conclusions

Afin de mieux contraindre la mesure de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium et les quantifications des ions solubles dans l'eau extraits des chondrites carbonées de mes travaux de thèse, il sera nécessaire d'effectuer des tests et analyses complémentaires.

Concernant la mesure du  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ , de nouvelles calibrations avec des poudres de météorites de types CM et CR et à des rapports  $[\text{NH}_4^+]/m$  adaptés pour chaque météorite seront à réaliser. On pourra penser à réaliser ces expériences avec la poudre lessivée de chaque échantillon analysé, et après quantification de l'ammonium soluble dans l'eau pour adapter le rapport  $[\text{NH}_4^+]/m$ .

L'efficacité d'extraction des solubles dans l'eau pourra être optimisée grâce à un broyage sub-micrométrique et/ou une extraction par processus gel-dégel et/ou par échanges cationiques. Une fois cette efficacité optimisée, le protocole destiné à extraire les solubles dans l'eau pourra être combiné avec celui destiné à extraire l'IOM car la solubilisation des échantillons dans l'eau est la première étape du protocole destiné à extraire l'IOM. Cette combinaison pourra donc diminuer le nombre d'expériences à réaliser sur un échantillon et donc diminuer la masse totale nécessaire. Cette combinaison sera notamment propice à l'analyse de matériaux astéroïdaux rapportés sur Terre (Ryugu, Bennu) compte tenu de la valeur scientifique et de la faible masse disponible de ces échantillons.

En parallèle de ces développements expérimentaux, il sera nécessaire de faire des tests afin de sonder les sources de contaminations, notamment en nitrites et nitrates, détectées lors des analyses des chondrites de ces travaux de thèse. Les sources majeures suspectées sont actuellement la matière abrasée des billes et bols de broyage et des tubes à centrifuger.

L'étude de la distribution de l'azote entre les différentes phases porteuses présentes dans les chondrites carbonées pourra être complétée via la quantification et la mesure de la composition isotopique de l'azote présent dans les solutions d'extractions organiques (Méthanol-Toluène, dioxane) et d'extractions acides (HCl, HF,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), par exemple par Orbitrap ou IRMS. Ces nouvelles mesures permettront de déterminer la distribution de l'azote de la fraction non-analysée dans le protocole actuel de mes travaux de thèse, entre la phase soluble dans les solvants organiques et celle soluble dans les acides.

Au-delà du cadre actuel de mes travaux de thèse sur l'étude de la distribution de l'azote entre les phases IOM et solubles dans l'eau et l'analyse de leur composition isotopique en azote, de nombreuses analyses complémentaires pourront aider à étudier sous quelles formes et dans quelles phases l'azote est présent dans les chondrites carbonées. Entre autres, des mesures NanoSIMS, AFM-IR, de DRX ou XANES pourront permettre d'étudier comment l'azote est distribué et stocké aux échelles micrométriques et sub-micrométriques.





## Conclusions et perspectives

Au cours de mes travaux de thèse, j'ai combiné plusieurs protocoles expérimentaux et analytiques pour permettre la quantification et la mesure de la composition isotopique de l'azote bulk, IOM et ammonium contenu dans 3 chondrites CI, 2 C2-ung, 7 CM et 6 CR. J'ai notamment développé un protocole d'extraction et de quantification des ions solubles dans l'eau, élaboré initialement pour extraire l'ammonium sans contamination du  $\text{NH}_3$  terrestre (manipulations sous atmosphère contrôlée) et en évitant de potentielles dégradations des phases azotées et pertes de volatils (broyage cryogénique).

Dans les chondrites étudiées, l'azote total est réparti principalement entre deux phases : l'IOM (42 % de l'azote total en moyenne) et une fraction d'azote non-analysée, probablement composée d'azote soluble dans les acides et/ou d'IOM perdue (43 % de l'azote total en moyenne). Si la majorité de l'azote de la fraction non-analysée n'est pas de l'IOM perdue, alors l'IOM n'apparaît pas comme le réservoir principal d'azote dans les chondrites analysées contrairement à ce qui est généralement admis dans la littérature. Les quatre analyses réalisées sur les deux échantillons d'Orgueil (Orgueil-Fiole et Orgueil-Musée, OF ayant été probablement mieux conservé qu'OM), montrent qu'Orgueil est riche en ammonium, avec 1/4 de son azote total présent dans cette phase. Ivuna et Alais sont également riches en ammonium et en moyenne, les CIs semblent être les chondrites les plus riches en ammonium, comptabilisant environ 1/4 de leur azote total sous forme d'ammonium. L'origine extraterrestre de l'ammonium est confirmée par la composition isotopique de son azote, de  $+72 \pm 9$  ‰ dans Orgueil et entre  $+49$  ‰ et  $+237$  ‰ dans Ivuna and Alais. Pour les CMs et CRs, au moins 4 % en moyenne de l'azote total de ces chondrites serait porté par l'ammonium. La composition isotopique de son azote pourrait être comprise entre  $-4$  ‰ et  $+184$  ‰ dans les CMs et entre  $+121$  ‰ et  $+1000$  ‰ dans les CRs.

L'étude de corrélations entre les quantités extraites d'ammonium et des autres ions solubles dans l'eau montrent que l'ammonium pourrait être présent sous formes de sels (corrélations avec  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCOO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) et/ou dans des sites minéraux organiques et/ou inorganiques comme des phyllosilicates (corrélations avec  $\text{K}^+$ ). Dans les CIs et C2-ung, une corrélation supplémentaire entre les abondances en ammonium (cette étude) et celles en phyllosilicates (littérature), suggèrent que des phyllosilicates ammoniaqués soient présents dans ces chondrites. Une étude combinée des abondances et compositions isotopiques de l'azote de l'IOM (cette étude), de l'ammonium (cette étude), des acides aminés (littérature) et autres molécules azotées mesurées dans les objets du système solaire (littérature) montre que l'ammonium pourrait potentiellement provenir de la décomposition d'IOM et/ou d'acides aminés et/ou pourrait être le traceur des glaces et hydrates de  $\text{NH}_3$  accrétés sur les corps parents des chondrites carbonées.

De même que présenté dans la littérature, je trouve que l'IOM des CMs semble perdre un des composés riches en  $^{15}\text{N}$  suite à l'altération aqueuse subie sur le corps parent. En revanche, ni l'IOM des CRs, ni l'abondance et la composition isotopique de l'ammonium des CMs et CRs ne semblent être affectées par cette altération secondaire. De plus, l'augmentation

de l'altération aqueuse dans les CRs s'accompagne d'une hausse de la concentration en nitrates, suggérant une production de ces nitrates (si réellement endogènes) par oxydation de composés azotés présents sur le.s corps parent.s des CRs.

Dans la famille des CIs, Alais se distingue d'Orgueil et Ivuna entre autres par une déplétion en  $^{15}\text{N}$  bulk, une concentration en ammonium plus faible et une part d'azote total contenu dans l'IOM plus importante. Ces différences nous amènent à envisager la possibilité que les CIs puissent provenir d'un corps parent hétérogène ou de différents corps parents, possibilité qui pourrait être étendue aux autres familles de météorites.

Malgré les incertitudes liées aux limitations expérimentales, il semblerait que la CM Winchcombe partage des caractéristiques communes avec Orgueil, notamment sur son  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  et ses abondances en matrice et phyllosilicates. Cela suggère que les corps parents de ces météorites ont pu incorporer leur ammonium d'un même réservoir dans le système solaire, au même moment et/ au même endroit. Il est également possible que lors d'impacts sur le corps parent de Winchcombe par exemple, de la matière de type CI ait été mélangée avec de la matière de type CM. Les CRs semblent se distinguer des CIs, C2-ung et CMs, notamment par un enrichissement en  $^{15}\text{N}$  du bulk, de l'IOM et de l'ammonium. Il est donc probable que le.s corps parent.s des CRs aient connu une histoire d'accrétion différente de ceux des autre chondrites carbonées. Par une étude comparée des compositions isotopiques de l'azote bulk, IOM et  $\text{NH}_4^+$  (cette étude) avec les compositions isotopiques de l'azote de molécules azotées présentes dans divers objets du système solaire dont les gaz des comae des comètes (littérature), il semble que les compositions isotopiques de l'azote des CRs se rapprochent de celles des objets du système solaire externe, suggérant que l'ammonium de ces chondrites proviendrait d'un réservoir isotopique commun à l'azote des gaz cométaires.

De nouveaux développements expérimentaux permettront de corriger et améliorer les résultats obtenus lors de ces travaux de thèse. En effet, j'ai mis en évidence des limitations sur les protocoles opérés, notamment sur l'extraction des solubles dans l'eau qui s'est avérée inefficace à extraire la totalité des ions présents dans les chondrites CM et CR et sur le fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction des solubles dans l'eau qui présente une dépendance avec la masse d'échantillon utilisée et la concentration en ammonium extrait. De nouvelles calibrations du fractionnement isotopique induit par le protocole d'extraction des solubles dans l'eau seront donc nécessaires pour contraindre les valeurs des  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  mesurés. Ces calibrations devront être effectuées à différents rapports  $[\text{NH}_4^+]/m_{\text{éch}}$  et si possible avec des poudres lessivées des météorites étudiées pour tenter de simuler au mieux les interactions qui ont réellement lieu entre l'ammonium et la phase minérale lors de son extraction. De plus, les deux protocoles destinés à extraire l'ammonium et l'IOM semblent extraire les mêmes quantités d'ion solubles dans l'eau, à l'exception des nitrites et nitrates qui proviendraient de contaminations lors du protocole d'extraction de l'ammonium. Ce résultat suggère que les étapes du protocole destiné à extraire l'ammonium peuvent être simplifiées, notamment en remplaçant le broyage cryogénique par un broyage manuel et/ou un processus de fragmentation par gel-dégel, et en réduisant les 10 extractions à une unique extraction de temps de solubilisation augmenté (temps à déterminer). De cette manière, l'efficacité d'extraction des solubles dans l'eau pourra être améliorée. Par des échanges cationiques, il

serait également possible d'améliorer l'efficacité d'extraction de l'ammonium piégé dans les espaces interfeuilletés de phyllosilicates.

Le protocole d'analyse de l'abondance et de la composition isotopique de l'ammonium pourra également être adapté pour l'étude d'échantillons retours de missions spatiales dont la masse disponible est restreinte. Mes recherches montrent qu'il serait possible de travailler avec des masses entre 3 mg et 30 mg d'échantillons de concentration en ammonium similaire à Ryugu ( $0,0003 \pm 0,0001$  wt.%, soit 20 fois moins concentré qu'Orgueil). Ces nouvelles analyses seraient possibles en dépassant la limite de détection imposée par la mesure du  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  en utilisant la méthode de dilution isotopique.

En plus des premiers résultats obtenus lors de mes travaux de thèse, des développements expérimentaux supplémentaires pourront donc permettre d'affiner les résultats obtenus et d'étudier de nouveaux échantillons, dont les échantillons retours de missions spatiales, pour *in fine* apporter de nouveaux éléments de réponses sur les processus d'incorporation et d'évolution de l'azote dans le système solaire. De plus, de nombreuses analyses complémentaires pourront également aider à étudier sous quelles formes et dans quelles phases l'azote est présent dans les chondrites carbonées, comme par exemple des mesures NanoSIMS, AFM-IR, de DRX ou XANES qui pourront permettre d'analyser la distribution et le stockage l'azote aux échelles micrométriques et sub-micrométriques.



# Bibliographie

- Abreu, N. M. (2016). Why is it so difficult to classify Renazzo-type (CR) carbonaceous chondrites? – Implications from TEM observations of matrices for the sequences of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 194, 91-122.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.08.031>
- Adelberger, & al. (2011). Solar fusion cross sections II: the pp chain and CNO cycles. *Modern Physics*, 83(195). <https://arxiv.org/pdf/1004.2318>
- Alaerts, L., Lewis, R. S., & Anders, E. (1979). Isotopic anomalies of noble gases in meteorites and their origins—III. LL-chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(9), 1399-1415.  
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90134-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90134-0)
- Albarède, F. (2009). Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature*, 461(7268), 1227-1233. <https://doi.org/10.1038/nature08477>
- Aléon, J. (2010). Meteorites and the physico-chemical conditions in the early solar nebula. *EAS Publications Series*, 41, 253-300. <https://doi.org/10.1051/eas/1041020>
- Alexander, C. M. O., Bowden, Fogel, & Howard. (2013a). Carbonate abundances and isotopic compositions in chondrites. *LPSC*, 44.  
<https://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2013/pdf/2788.pdf>
- Alexander, C. M. O., Bowden, R., Fogel, M. L., & Howard, K. T. (2015). Carbonate abundances and isotopic compositions in chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 50(4), 810-833.  
<https://doi.org/10.1111/maps.12410>
- Alexander, C. M. O., Bowden, R., Fogel, M. L., Howard, K. T., Herd, C. D. K., & Nittler, L. R. (2012). The Provenances of Asteroids, and Their Contributions to the Volatile Inventories of the Terrestrial Planets. *Science*, 337(6095), 721-723. <https://doi.org/10.1126/science.1223474>
- Alexander, C. M. O., Cody, G. D., De Gregorio, B. T., Nittler, L. R., & Stroud, R. M. (2017). The nature, origin and modification of insoluble organic matter in chondrites, the major source of Earth's C and N. *Geochemistry*, 77(2), 227-256. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2017.01.007>
- Alexander, C. M. O., Cody, G. D., Kebukawa, Y., Bowden, R., Fogel, M. L., Kilcoyne, A. L. D., Nittler, L. R., & Herd, C. D. K. (2014). Elemental, isotopic, and structural changes in Tagish Lake insoluble organic matter produced by parent body processes. *Meteoritics & Planetary Science*, 49(4), 503-525. <https://doi.org/10.1111/maps.12282>
- Alexander, C. M. O., Fogel, M., Yabuta, H., & Cody, G. D. (2007). The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(17), 4380-4403.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.06.052>
- Alexander, C. M. O., Howard, K. T., Bowden, R., & Fogel, M. L. (2013b). The classification of CM and CR chondrites using bulk H, C and N abundances and isotopic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 17.
- Alexander, C. M. O., McKeegan, K. D., & Altwegg, K. (2018). Water Reservoirs in Small Planetary Bodies : Meteorites, Asteroids, and Comets. *Space Science Reviews*, 214(1), 36.  
<https://doi.org/10.1007/s11214-018-0474-9>
- Alexander, C. M. O., Newsome, S. D., Fogel, M. L., Nittler, L. R., Busemann, H., & Cody, G. D. (2010). Deuterium enrichments in chondritic macromolecular material—Implications for the origin and evolution of organics, water and asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(15), 4417-4437. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.05.005>
- Alexander, C. M. O., Russell, S. S., Arden, J. W., Ash, R. D., Grady, M. M., & Pillinger, C. T. (1998). The origin of chondritic macromolecular organic matter : A carbon and nitrogen isotope study. *Meteoritics & Planetary Science*, 33(4), 603-622.  
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1998.tb01667.x>

- Alfing, J., Patzek, M., & Bischoff, A. (2019). Modal abundances of coarse-grained (>5 µm) components within CI-chondrites and their individual clasts – Mixing of various lithologies on the CI parent body(ies). *Geochemistry*, 79(4), 125532. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2019.08.004>
- Al-Kathiri, A., Hofmann, B. A., Jull, A. J. T., & Gnos, E. (2005). Weathering of meteorites from Oman : Correlation of chemical and mineralogical weathering proxies with 14C terrestrial ages and the influence of soil chemistry. *Meteoritics & Planetary Science*, 40(8), 1215-1239. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2005.tb00185.x>
- Altwegg, K., Balsiger, H., & Fuselier, S. A. (2019). Cometary Chemistry and the Origin of Icy Solar System Bodies : The View After Rosetta. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 57(1), 113-155. <https://doi.org/10.1146/annurev-astro-091918-104409>
- Altwegg, K., Balsiger, H., Hänni, N., Rubin, M., Schuhmann, M., Schroeder, I., Sémon, T., Wampfler, S., Berthelier, J.-J., Briois, C., Combi, M., Gombosi, T. I., Cottin, H., De Keyser, J., Dhooche, F., Fiethe, B., & Fuselier, S. A. (2020). Evidence of ammonium salts in comet 67P as explanation for the nitrogen depletion in cometary comae. *Nature Astronomy*, 4(5), 533-540. <https://doi.org/10.1038/s41550-019-0991-9>
- Altwegg, K., Combi, M., Fuselier, S. A., Hänni, N., De Keyser, J., Mahjoub, A., Müller, D. R., Pestoni, B., Rubin, M., & Wampfler, S. F. (2022). Abundant ammonium hydrosulphide embedded in cometary dust grains. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 516(3), 3900-3910. <https://doi.org/10.1093/mnras/stac2440>
- Amano, K., Matsuoka, M., Nakamura, T., Kagawa, E., Fujioka, Y., Potin, S. M., Hiroi, T., Tatsumi, E., Milliken, R. E., Quirico, E., Beck, P., Brunetto, R., Uesugi, M., Takahashi, Y., Kawai, T., Yamashita, S., Enokido, Y., Wada, T., Furukawa, Y., ... Tsuda, Y. (2023). Reassigning CI chondrite parent bodies based on reflectance spectroscopy of samples from carbonaceous asteroid Ryugu and meteorites. *Science Advances*, 9(49), eadi3789. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adi3789>
- Amin, M., Lim, L. W., & Takeuchi, T. (2008). Determination of common inorganic anions and cations by non-suppressed ion chromatography with column switching. *Journal of Chromatography A*, 1182(2), 169-175. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.01.007>
- Anders, E., & Grevesse, N. (1989). Abundances of the elements : Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1), 197-214. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90286-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90286-X)
- Ansdell, & Dewar. (1886). XIII. On the gaseous constituents of meteorites. *Proc. R. Soc. Lond.*, 40, 549-559.
- Antonczak, S., Ruiz-Lopez, M. F., & Rivail, J. L. (1994). Ab Initio Analysis of Water-Assisted Reaction Mechanisms in Amide Hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 116(9), 3912-3921. <https://doi.org/10.1021/ja00088a030>
- Aponte, J. C., Dworkin, J. P., & Elsila, J. E. (2014). Assessing the origins of aliphatic amines in the Murchison meteorite from their compound-specific carbon isotopic ratios and enantiomeric composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141, 331-345. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.06.035>
- Aponte, J. C., Dworkin, J. P., & Elsila, J. E. (2015). Indigenous aliphatic amines in the aqueously altered Orgueil meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, 50(10), 1733-1749. <https://doi.org/10.1111/maps.12507>
- Aponte, J. C., Elsila, J. E., Hein, J. E., Dworkin, J. P., Glavin, D. P., McLain, H. L., Parker, E. T., Cao, T., Berger, E. L., & Burton, A. S. (2020). Analysis of amino acids, hydroxy acids, and amines in CR chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 55(11), 2422-2439. <https://doi.org/10.1111/maps.13586>
- Aponte, J. C., McLain, H. L., Dworkin, J. P., & Elsila, J. E. (2016). Aliphatic amines in Antarctic CR2, CM2, and CM1/2 carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 189, 296-311. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.06.018>

- Aponte, J. C., McLain, H. L., Simkus, D. N., Elsila, J. E., Glavin, D. P., Parker, E. T., Dworkin, J. P., Hill, D. H., Connolly, H. C., & Lauretta, D. S. (2020). Extraterrestrial organic compounds and cyanide in the CM2 carbonaceous chondrites Aguas Zarcas and Murchison. *Meteoritics & Planetary Science*, 55(7), 1509-1524. <https://doi.org/10.1111/maps.13531>
- Armbruster, D. A., & Pry, T. (2008). Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation. *The Clinical Biochemist Reviews*.
- Baliyan, S., Moitra, H., Sarkar, S., Ray, D., Panda, D. K., Shukla, A. D., Bhattacharya, S., & Gupta, S. (2021). Mineralogy and spectroscopy (visible near infrared and Fourier Transform Infrared) of Mukundpura CM2 : Implications for asteroidal aqueous alteration. *Geochemistry*, 81(1), 125729. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2020.125729>
- Bardin, N. (2015). *Composition isotopique des éléments légers dans les micrométéorites ultracarbonées par spectrométrie de masse à émission ionique secondaire à haute résolution en masse, contribution à la connaissance des surfaces cométaires*.
- Bates, H. C., King, A. J., Shirley, K. S., Bonsall, E., Schröder, C., Wombacher, F., Fockenberg, T., Curtis, R. J., & Bowles, N. E. (2023). The bulk mineralogy, elemental composition, and water content of the Winchcombe CM chondrite fall. *Meteoritics & Planetary Science*, maps.14043. <https://doi.org/10.1111/maps.14043>
- Becker, R. H., & Epstein, S. (1982). Carbon, hydrogen and nitrogen isotopes in solvent-extractable organic matter from carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(1), 97-103. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90294-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90294-0)
- Benedix, G. K., Leshin, L. A., Farquhar, J., Jackson, T., & Thiemens, M. H. (2003). Carbonates in CM2 chondrites : Constraints on alteration conditions from oxygen isotopic compositions and petrographic observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(8), 1577-1588. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01078-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01078-5)
- Bergin, E. A., Blake, G. A., Ciesla, F., Hirschmann, M. M., & Li, J. (2015). Tracing the ingredients for a habitable earth from interstellar space through planet formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(29), 8965-8970. <https://doi.org/10.1073/pnas.1500954112>
- Bergner, J. B., Öberg, K. I., Rajappan, M., & Fayolle, E. C. (2016). Kinetics and mechanisms of the acid-base reaction between NH<sub>3</sub> and HCOOH in interstellar ice analogs. *The Astrophysical Journal*, 829(2), 85. <https://doi.org/10.3847/0004-637X/829/2/85>
- Berthelot. (1869). Sur la matière carbonneuse des météorites. *Compte rendu de l'Académie des Sciences*.
- Berzelius, J. J. (1834). Ueber Meteorsteine. *Annalen der Physik*, 109(8-16), 113-148. <https://doi.org/10.1002/andp.18341090802>
- Beuther, Klessen, Dullemond, & Henning. (2014). *Protostars and Planets VI* (University of Arizona Press).
- Bhattarai, N., Wang, S., Pan, Y., Xu, Q., Zhang, Y., Chang, Y., & Fang, Y. (2021).  $\delta^{15}\text{N}$ -stable isotope analysis of NH<sub>x</sub> : An overview on analytical measurements, source sampling and its source apportionment. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 15(6), 126. <https://doi.org/10.1007/s11783-021-1414-6>
- Bischoff, A., Scott, E. R. D., Metzler, K., & Goodrich, C. A. (2006). Nature and Origins of Meteoritic Breccias. *Meteorites and the Early Solar System II*, 679-712. <https://doi.org/10.2307/j.ctv1v7zdmn>
- Bland, P. A., Cressey, G., & Menzies, O. N. (2004). Modal mineralogy of carbonaceous chondrites by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science*, 39(1), 3-16. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2004.tb00046.x>
- Bland, Zolensky, Benedix, & Sephton. (2006). Weathering of Chondritic Meteorites. In *Meteorites and the Early Solar System II*. University of Arizona Press. <https://doi.org/10.2307/j.ctv1v7zdmn>

- Blinova, A. I., Zega, T. J., Herd, C. D. K., & Stroud, R. M. (2014). Testing variations within the Tagish Lake meteorite—I : Mineralogy and petrology of pristine samples. *Meteoritics & Planetary Science*, 49(4), 473-502. <https://doi.org/10.1111/maps.12271>
- Boato, G. (1954). The isotopic composition of hydrogen and carbon in the carbonaceous chondrites. *Geochemica et Cosmochemica Acta*. <https://api.istex.fr/ark:/67375/6H6-XDJ1L56B-5/fulltext.pdf?sid=clickandread>
- Bockelée-Morvan, D., & Biver, N. (2017). The composition of cometary ices. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 375(2097), 20160252. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0252>
- Bockelée-Morvan, D., Biver, N., Jehin, E., Cochran, A. L., Wiesemeyer, H., Manfroid, J., Hutsemékers, D., Arpigny, C., Boissier, J., Cochran, W., Colom, P., Crovisier, J., Milutinovic, N., Moreno, R., Prochaska, J. X., Ramirez, I., Schulz, R., & Zucconi, J.-M. (2008). Large Excess of Heavy Nitrogen in Both Hydrogen Cyanide and Cyanogen from Comet 17P/Holmes. *The Astrophysical Journal*, 679(1), L49-L52. <https://doi.org/10.1086/588781>
- Boogert, A., Gerakines, P., & Whittet, D. (2015). Observations of the Icy Universe. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 53(1), 541-581. <https://doi.org/10.1146/annurev-astro-082214-122348>
- Borden, D., & Giese, R. F. (2001). Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays : Cation Exchange Capacity Measurements by the Ammonia-Electrode Method. *Clays and Clay Minerals*, 49(5), 444-445. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490510>
- Brearley, & Jones. (1998). Chondritic meteorites. *Planetary Materials, Reviews in Mineralogy*, 36.
- Broadley, M. W., Byrne, D. J., Füri, E., Zimmermann, L., Marty, B., Okazaki, R., Yada, T., Kitajima, F., Tachibana, S., Yogata, K., Sakamoto, K., Yurimoto, H., Nakamura, T., Noguchi, T., Naraoka, H., Yabuta, H., Watanabe, S., Tsuda, Y., Nishimura, M., ... Uemura, R. (2023). The noble gas and nitrogen relationship between Ryugu and carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 345, 62-74. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.01.020>
- Brown, P. G., Hildebrand, A. R., Zolensky, M. E., Grady, M., Clayton, R. N., Mayeda, T. K., Tagliaferri, E., Spalding, R., MacRae, N. D., Hoffman, E. L., Mittlefehldt, D. W., Wacker, J. F., Bird, J. A., Campbell, M. D., Carpenter, R., Gingerich, H., Glatiotis, M., Greiner, E., Mazur, M. J., ... Mazur, T. R. (2000). The Fall, Recovery, Orbit, and Composition of the Tagish Lake Meteorite : A New Type of Carbonaceous Chondrite. *Science*, 290(5490), 320-325. <https://doi.org/10.1126/science.290.5490.320>
- Brownlee, D., Tsou, P., Aléon, J., Alexander, C. M. O., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G. A., Bastien, R., Bland, P., Bleuet, P., Borg, J., Bradley, J. P., Brearley, A., Brenker, F., Brennan, S., Bridges, J. C., Browning, N. D., Brucato, J. R., Bullock, E., ... Zolensky, M. (2006). Comet 81P/Wild 2 Under a Microscope. *Science*, 314(5806), 1711-1716. <https://doi.org/10.1126/science.1135840>
- Burbine, McCoy, Meibom, Gladman, & Keil. (2002). Meteoritic Parent Bodies : Their Number and Identification. In *Asteroids III*. University of Arizona Press. <https://doi.org/10.2307/j.ctv1v7zdn4>
- Burcar, B., Pasek, M., Gull, M., Cafferty, B. J., Velasco, F., Hud, N. V., & Menor-Salván, C. (2016). Darwin's Warm Little Pond : A One-Pot Reaction for Prebiotic Phosphorylation and the Mobilization of Phosphate from Minerals in a Urea-Based Solvent. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(42), 13249-13253. <https://doi.org/10.1002/anie.201606239>
- Burnett, D. S., Barraclough, B. L., Bennett, R., Neugebauer, M., Oldham, L. P., Sasaki, C. N., Sevilla, D., Smith, N., Stansbery, E., Sweetnam, D., & Wiens, R. C. (2003). The Genesis Discovery Mission : Return of Solar Matter to Earth. In C. T. Russell (Éd.), *The Genesis Mission* (p. 1-26). Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-94-010-0241-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-010-0241-7_1)

- Burton, A. S., Grunsfeld, S., Elsila, J. E., Glavin, D. P., & Dworkin, J. P. (2014). The effects of parent-body hydrothermal heating on amino acid abundances in CI-like chondrites. *Polar Science*, 8(3), 255-263. <https://doi.org/10.1016/j.polar.2014.05.002>
- Busemann, H., Young, A. F., Alexander, C. M. O., Hoppe, P., Mukhopadhyay, S., & Nittler, L. R. (2006). Interstellar Chemistry Recorded in Organic Matter from Primitive Meteorites. *Science*, 312(5774), 727-730. <https://doi.org/10.1126/science.1123878>
- Butterworth, A. L., Aballain, O., Chappellaz, J., & Sephton, M. A. (2004). Combined element (H and C) stable isotope ratios of methane in carbonaceous chondrites. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 347(3), 807-812. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2004.07251.x>
- Callahan, M. P., Smith, K. E., Cleaves, H. J., Ruzicka, J., Stern, J. C., Glavin, D. P., House, C. H., & Dworkin, J. P. (2011). Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(34), 13995-13998. <https://doi.org/10.1073/pnas.1106493108>
- Campins, H., De León, J., Morbidelli, A., Licandro, J., Gayon-Markt, J., Delbo, M., & Michel, P. (2013). The origin of asteroid 162173 (1999 JU3). *The Astronomical Journal*, 146(2), 26. <https://doi.org/10.1088/0004-6256/146/2/26>
- Casciotti, K. L., Sigman, D. M., Hastings, M. G., Böhlke, J. K., & Hilkert, A. (2002). Measurement of the Oxygen Isotopic Composition of Nitrate in Seawater and Freshwater Using the Denitrifier Method. *Analytical Chemistry*, 74(19), 4905-4912. <https://doi.org/10.1021/ac020113w>
- Cecilia, J. A., García-Sancho, C., Vilarrasa-García, E., Jiménez-Jiménez, J., & Rodríguez-Castellón, E. (2018). Synthesis, Characterization, Uses and Applications of Porous Clays Heterostructures : A Review. *The Chemical Record*, 18(7-8), 1085-1104. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700107>
- Chakraborty, S., Muskatel, B. H., Jackson, T. L., Ahmed, M., Levine, R. D., & Thiemens, M. H. (2014). Massive isotopic effect in vacuum UV photodissociation of N<sub>2</sub> and implications for meteorite data. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(41), 14704-14709. <https://doi.org/10.1073/pnas.1410440111>
- Chan, Q. H. S., Chikaraishi, Y., Takano, Y., Ogawa, N. O., & Ohkouchi, N. (2016). Amino acid compositions in heated carbonaceous chondrites and their compound-specific nitrogen isotopic ratios. *Earth, Planets and Space*, 68(1), 7. <https://doi.org/10.1186/s40623-016-0382-8>
- Chan, Q. H. S., Watson, J. S., Sephton, M. A., O'Brien, Á. C., & Hallis, L. J. (2023). The amino acid and polycyclic aromatic hydrocarbon compositions of the promptly recovered CM2 Winchcombe carbonaceous chondrite. *Meteoritics & Planetary Science*, n/a(n/a). <https://doi.org/10.1111/maps.13936>
- Chang, Mack, & Lennon. (1978). Carbon Chemistry of Separated Phases of Murchison and Allende Meteorites. *Lunar and Planetary Science IX*, 157-159.
- Charnley, S. B., & Rodgers, S. D. (2002). The End of Interstellar Chemistry as the Origin of Nitrogen in Comets and Meteorites. *The Astrophysical Journal*, 569(2), L133-L137. <https://doi.org/10.1086/340484>
- Cheung, A. C., Rank, D. M., Townes, C. H., Thornton, D. D., & Welch, W. J. (1968). Detection of NH<sub>3</sub> Molecules in the Interstellar Medium by Their Microwave Emission. *Physical Review Letters*, 21(25), 1701-1705. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.21.1701>
- Chiar, J. E., Tielens, A. G. G. M., Adamson, A. J., & Ricca, A. (2013). The structure, origin, and evolution of interstellar hydrocarbon grains. *The Astrophysical Journal*, 770(1), 78. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/770/1/78>
- Clark, B. C., Mason, L. W., & Kissel, J. (1987). Systematics of the "CHON" and other light-element particle populations in comet P/Halley. In M. Grewing, F. Praderie, & R. Reinhard

- (Éds.), *Exploration of Halley's Comet* (p. 779-784). Springer Berlin Heidelberg.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-642-82971-0\\_133](https://doi.org/10.1007/978-3-642-82971-0_133)
- Clark, B. E., Binzel, R. P., Howell, E. S., Cloutis, E. A., Ockert-Bell, M., Christensen, P., Barucci, M. A., DeMeo, F., Lauretta, D. S., Connolly, H., Soderberg, A., Hergenrother, C., Lim, L., Emery, J., & Mueller, M. (2011). Asteroid (101955) 1999 RQ36 : Spectroscopy from 0.4 to 2.4 $\mu$ m and meteorite analogs. *Icarus*, 216(2), 462-475.  
<https://doi.org/10.1016/j.icarus.2011.08.021>
- Clayton, R. N. (2002). Self-shielding in the solar nebula. *Nature*, 415(6874), 860-860.  
<https://doi.org/10.1038/415860a>
- Cloëz. (1864b). Analyse chimique de la pierre meteorique d'Orgueil. *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, 59, 37-40.
- Cloëz. (1864a). Note sur la composition chimique de la pierre meteoritique d'Orgueil. *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, 58, 986-988.
- Cloutis, E. A., Hudon, P., Hiroi, T., & Gaffey, M. J. (2012). Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites : 3. CR chondrites. *Icarus*, 217(1), 389-407.  
<https://doi.org/10.1016/j.icarus.2011.11.004>
- Cody, G. D., & Alexander, C. M. O. 'D. (2005). NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4), 1085-1097. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.08.031>
- Cody, G. D., Alexander, C. M. O., Foustoukos, D. I., Busemann, H., Eckley, S., Burton, A. S., Berger, E. L., Nuevo, M., Sandford, S. A., Glavin, D. P., Dworkin, J. P., Connolly, H. C., & Lauretta, D. S. (2024). The nature of insoluble organic matter in Sutter's Mill and Murchison carbonaceous chondrites : Testing the effect of x-ray computed tomography and exploring parent body organic molecular evolution. *Meteoritics & Planetary Science*, 59(1), 3-22.  
<https://doi.org/10.1111/maps.14096>
- Cody, G. D., Alexander, C. M. O., & Tera, F. (2002). Solid-state (1H and 13C) nuclear magnetic resonance spectroscopy of insoluble organic residue in the Murchison meteorite : A self-consistent quantitative analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(10), 15.
- Cody, G. D., Heying, E., Alexander, C. M. O., Nittler, L. R., Kilcoyne, A. L. D., Sandford, S. A., & Stroud, R. M. (2011). Establishing a molecular relationship between chondritic and cometary organic solids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(48), 19171-19176. <https://doi.org/10.1073/pnas.1015913108>
- Coplen. (2002). *Compilation of minimum and maximum isotope ratios of selected elements in naturally occurring terrestrial materials and reagents*. <https://doi.org/10.3133/wri014222>
- Coustenis, A., Tokano, T., Burger, M. H., Cassidy, T. A., Lopes, R. M., Lorenz, R. D., Retherford, K. D., & Schubert, G. (2010). Atmospheric/Exospheric Characteristics of Icy Satellites. *Space Science Reviews*, 153(1-4), 155-184. <https://doi.org/10.1007/s11214-009-9615-5>
- Cronin, J. R., Pizzarello, S., & Frye, J. S. (1987). 13C NMR spectroscopy of the insoluble carbon of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(2), 299-303.  
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90242-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90242-0)
- Cuvier, F. (1824). *Dictionnaire des sciences naturelles*.  
<https://ia601307.us.archive.org/dictionnaire30cuvier.pdf>
- Cuzzi, J. N., Hogan, R. C., & Shariff, K. (2008). Toward Planetesimals : Dense Chondrule Clumps in the Protoplanetary Nebula. *The Astrophysical Journal*, 687(2), 1432-1447.  
<https://doi.org/10.1086/591239>
- Dartois, E., Engrand, C., Brunetto, R., Duprat, J., Pino, T., Quirico, E., Remusat, L., Bardin, N., Briani, G., Mostefaoui, S., Morinaud, G., Crane, B., Szwec, N., Delauche, L., Jamme, F., Sandt, Ch., & Dumas, P. (2013). UltraCarbonaceous Antarctic micrometeorites, probing the Solar System beyond the nitrogen snow-line. *Icarus*, 224(1), 243-252.  
<https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.03.002>

- David Felix, J., Elliott, E. M., Gish, T. J., McConnell, L. L., & Shaw, S. L. (2013). Characterizing the isotopic composition of atmospheric ammonia emission sources using passive samplers and a combined oxidation-bacterial denitrifier approach. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 27(20), 2239-2246. <https://doi.org/10.1002/rcm.6679>
- Davidson, J., Alexander, C. M. O., Schrader, D. L., Nittler, L. R., & Bowden, R. (2015). *Miller Range 090657 : A Very Pristine Renazzo-Like (CR) Carbonaceous Chondrite*. 1603.
- Davidson, J., Schrader, D. L., Alexander, C. M. O., Nittler, L. R., & Bowden, R. (2019). Re-examining thermal metamorphism of the Renazzo-like (CR) carbonaceous chondrites : Insights from pristine Miller Range 090657 and shock-heated Graves Nunataks 06100. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 267, 240-256. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.09.033>
- Davis. (2005). *Meteorites, comets, and planets* (Elsevier, Vol. 1).
- De Sanctis, M. C., Ammannito, E., Raponi, A., Marchi, S., McCord, T. B., McSween, H. Y., Capaccioni, F., Capria, M. T., Carrozzo, F. G., Ciarniello, M., Longobardo, A., Tosi, F., Fonte, S., Formisano, M., Frigeri, A., Giardino, M., Magni, G., Palomba, E., Turrini, D., ... Russell, C. T. (2015). Ammoniated phyllosilicates with a likely outer Solar System origin on (1) Ceres. *Nature*, 528(7581), 241-244. <https://doi.org/10.1038/nature16172>
- DeMeo, F. E., Alexander, C. M. O., Walsh, K. J., Chapman, C. R., & Binzel, R. P. (2015). The Compositional Structure of the Asteroid Belt. In P. Michel, F. E. DeMeo, & W. F. Bottke (Éds.), *Asteroids IV*. University of Arizona Press. [https://doi.org/10.2458/azu\\_uapress\\_9780816532131-ch002](https://doi.org/10.2458/azu_uapress_9780816532131-ch002)
- Derenne, S., & Robert, F. (2010). Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, 45(9), 1461-1475. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2010.01122.x>
- Desch, S. J., Kalyaan, A., & Alexander, C. M. O. (2018). The Effect of Jupiter's Formation on the Distribution of Refractory Elements and Inclusions in Meteorites. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 238(1), 11. <https://doi.org/10.3847/1538-4365/aad95f>
- Dixit, A., Tripathi, R. P., Kumar, S., Ansari, Mohd. A., & Sreenivas, K. (2022). Characterizing the degree of aqueous alteration in a fresh sample of Mukundpura CM chondrite fall using ATR-FTIR and TGA. *Meteoritics & Planetary Science*, 57(9), 1628-1640. <https://doi.org/10.1111/maps.13888>
- Dobrică, E., Engrand, C., Duprat, J., Gounelle, M., Leroux, H., Quirico, E., & Rouzaud, J. -N. (2009). Connection between micrometeorites and Wild 2 particles : From Antarctic snow to cometary ices. *Meteoritics & Planetary Science*, 44(10), 1643-1661. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2009.tb01196.x>
- Draine, B. T. (2003). Interstellar Dust Grains. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 41(1), 241-289. <https://doi.org/10.1146/annurev.astro.41.011802.094840>
- DuFresne, E. R., & Anders, E. (1961). The record in the meteorites—V. A thermometer mineral in the Mighei carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 23, 200-208.
- Durand, & Nicaise. (1980). Procedures for kerogen isolation. In *Kerogen-insoluble organic matter from sedimentary rocks* (B. Durand, p. 33-53). technip.
- Dziedzic, P., Bartoszewicz, A., & Córdova, A. (2009). Inorganic ammonium salts as catalysts for direct aldol reactions in the presence of water. *Tetrahedron Letters*, 50(52), 7242-7245. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.10.014>
- Ehlmann, B. L., Hodyss, R., Bristow, T. F., Rossman, G. R., Ammannito, E., De Sanctis, M. C., & Raymond, C. A. (2018). Ambient and cold-temperature infrared spectra and XRD patterns of ammoniated phyllosilicates and carbonaceous chondrite meteorites relevant to Ceres and other solar system bodies. *Meteoritics & Planetary Science*, 53(9), 1884-1901. <https://doi.org/10.1111/maps.13103>
- Ehrenfreund, P., Glavin, D. P., Botta, O., Cooper, G., & Bada, J. L. (2001). Extraterrestrial amino acids in Orgueil and Ivuna : Tracing the parent body of CI type carbonaceous chondrites.

- Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(5), 2138-2141.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.051502898>
- Elsila, J. E., Charnley, S. B., Burton, A. S., Glavin, D. P., & Dworkin, J. P. (2012). Compound-specific carbon, nitrogen, and hydrogen isotopic ratios for amino acids in CM and CR chondrites and their use in evaluating potential formation pathways: Amino acid stable isotopes and formation pathways. *Meteoritics & Planetary Science*, 47(9), 1517-1536.  
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2012.01415.x>
- Endreß, M., & Bischoff, A. (1993). Mineralogy, degree of brecciation, and aqueous alteration of CI chondrites Orgueil, Ivuna, and Alais. *Meteoritical Society Abstracts*.
- Endreß, M., & Bischoff, A. (1996). Carbonates in CI chondrites : Clues to parent body evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(3), 489-507. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00399-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00399-1)
- Engel, & Macko. (1997). Isotopic evidence for extraterrestrial nonracemic amino acids in the Murchison meteorite. *Nature*, 389.
- Engrand, C., & Maurette, M. (1998). Carbonaceous micrometeorites from Antarctica. *Meteoritics & Planetary Science*, 33(4), 565-580. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1998.tb01665.x>
- Epstein, S., Krishnamurthy, R. V., Cronin, J. R., Pizzarello, S., & Yuen, G. U. (1987). Unusual stable isotope ratios in amino acid and carboxylic acid extracts from the Murchison meteorite. *Nature*, 326(6112), 477-479. <https://doi.org/10.1038/326477a0>
- Flandinet, L., Quirico, E., Alexander, C. M. O., Bonal, L., & Orthous-Daunay, F.-R. (2014). *Improving the extraction of insoluble organic matter from primitive chondrites : A comparison of three protocols*.
- Fletcher, L. N., Greathouse, T. K., Orton, G. S., Irwin, P. G. J., Mousis, O., Sinclair, J. A., & Giles, R. S. (2014). The origin of nitrogen on Jupiter and Saturn from the 15 N/ 14 N ratio. *Icarus*, 238, 170-190. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.05.007>
- Floss, C., Stadermann, F. J., Bradley, J. P., Dai, Z. R., Bajt, S., Graham, G., & Lea, A. S. (2006). Identification of isotopically primitive interplanetary dust particles : A NanoSIMS isotopic imaging study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9), 2371-2399.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.023>
- Fouchet, T. (2000). ISO-SWS Observations of Jupiter : Measurement of the Ammonia Tropospheric Profile and of the 15N/14N Isotopic Ratio. *Icarus*, 143(2), 223-243.  
<https://doi.org/10.1006/icar.1999.6255>
- Foustoukos, D. I., Alexander, C. M. O., & Cody, G. D. (2021). H and N systematics in thermally altered chondritic insoluble organic matter : An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 300, 44-64. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.01.021>
- Frank, D. R., Huss, G. R., Zolensky, M. E., Nagashima, K., & Le, L. (2023). Calcium-aluminum-rich inclusion found in the Ivuna CI chondrite : Are CI chondrites a good proxy for the bulk composition of the solar system? *Meteoritics & Planetary Science*, 58(10), 1495-1511.  
<https://doi.org/10.1111/maps.14083>
- Fray, N., Bardyn, A., Cottin, H., Baklouti, D., Briois, C., Engrand, C., Fischer, H., Hornung, K., Isnard, R., Langevin, Y., Lehto, H., Roy, L. L., Mellado, E. M., Merouane, S., Modica, P., Orthous-Daunay, F.-R., Paquette, J., Ryno, J., Schulz, R., ... Hilchenbach, M. (2017). Nitrogen-to-carbon atomic ratio measured by COSIMA in the particles of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *MNRAS*, 469, 11.
- Friend, D., Poling, B., Thomson, G., Daubert, T., & Buck, E. (2007). *Physical and Chemical Data, Section 2*. McGraw Hill, New York, NY.
- Fuchs, L. H., Olsen, E., & Jensen, K. J. (1973). Mineralogy, Mineral-Chemistry, and Composition of the Murchison (C2) Meteorite. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences*.  
<http://repository.si.edu/xmlui/handle/10088/804>
- Füri, E., & Marty, B. (2015). Nitrogen isotope variations in the Solar System. *Nature Geoscience*, 8(7), 515-522. <https://doi.org/10.1038/ngeo2451>

- Gardinier, A., Derenne, S., Robert, F., Behar, F., Largeau, C., & Maquet, J. (2000). Solid state CP/MAS <sup>13</sup>C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites : Quantitative study. *Earth and Planetary Science Letters*, 184(1), 9-21. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00300-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00300-9)
- Garvie, L. A. J. (2021). Mineralogy of the 2019 Aguas Zarcas (CM2) carbonaceous chondrite meteorite fall. *American Mineralogist*, 106(12), 1900-1916. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7815>
- Garvie, L. A. J., & Buseck, P. R. (2006). Carbonaceous materials in the acid residue from the Orgueil carbonaceous chondrite meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, 41(4), 633-642. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2006.tb00486.x>
- Genge, M. J. (2008). Micrometeorites and Their Implications for Meteors. *Earth, Moon, and Planets*, 102.
- Gerin, M., Marcelino, N., Biver, N., Roueff, E., Coudert, L. H., Elkeurti, M., Lis, D. C., & Bockelée-Morvan, D. (2009). Detection of <sup>15</sup>NH<sub>2</sub>D in dense cores : A new tool for measuring the <sup>14</sup>N/<sup>15</sup>N ratio in the cold ISM. *Astronomy & Astrophysics*, 498(2), L9-L12. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200911759>
- Glavin, D. P., Callahan, M. P., Dworkin, J. P., & Elsila, J. E. (2010). The effects of parent body processes on amino acids in carbonaceous chondrites : Amino acids in carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 45(12), 1948-1972. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2010.01132.x>
- Glavin, D. P., Dworkin, J. P., Aubrey, A., Botta, O., Doty, J. H., Martins, Z., & Bada, J. L. (2006). Amino acid analyses of Antarctic CM2 meteorites using liquid chromatography-time of flight-mass spectrometry. *Meteoritics & Planetary Science*, 41(6), 889-902. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2006.tb00493.x>
- Glavin, D. P., Elsila, J. E., McLain, H. L., Aponte, J. C., Parker, E. T., Dworkin, J. P., Hill, D. H., Connolly, H. C., & Lauretta, D. S. (2021). Extraterrestrial amino acids and L-enantiomeric excesses in the CM2 carbonaceous chondrites Aguas Zarcas and Murchison. *Meteoritics & Planetary Science*, 56(1), 148-173. <https://doi.org/10.1111/maps.13451>
- Glavin, D. P., McLain, H. L., Dworkin, J. P., Parker, E. T., Elsila, J. E., Aponte, J. C., Simkus, D. N., Pozarycki, C. I., Graham, H. V., Nittler, L. R., & Alexander, C. M. O. (2020). Abundant extraterrestrial amino acids in the primitive CM carbonaceous chondrite Asuka 12236. *Meteoritics & Planetary Science*, 55(9), 1979-2006. <https://doi.org/10.1111/maps.13560>
- Gounelle, M., Morbidelli, A., Bland, P. A., Spurný, P., Young, E. D., & Sephton, M. (2008). *Meteorites from the Outer Solar System?*
- Gounelle, M., Spurný, P., & Bland, P. A. (2006). The orbit and atmospheric trajectory of the Orgueil meteorite from historical records. *Meteoritics & Planetary Science*, 41(1), 135-150. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2006.tb00198.x>
- Gounelle, M., & Zolensky, M. E. (2001). A terrestrial origin for sulfate veins in CI1 chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 36(10), 1321-1329. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2001.tb01827.x>
- Gounelle, M., & Zolensky, M. E. (2014). The Orgueil meteorite : 150 years of history. *Meteoritics & Planetary Science*, 49(10), 1769-1794. <https://doi.org/10.1111/maps.12351>
- Gourier, D., Robert, F., Delpoux, O., Binet, L., Vezin, H., Moissette, A., & Derenne, S. (2008). Extreme deuterium enrichment of organic radicals in the Orgueil meteorite : Revisiting the interstellar interpretation? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(7), 1914-1923. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.01.017>
- Grady, & al. (2023). Comparison between carbon and nitrogen in surface and sub-surface materials from asteroid (162173) Ryugu. *Annual Meeting of the Meteoritical Society*. <https://www.hou.usra.edu/meetings/metsoc2023/pdf/6194.pdf>

- Grady, M. M., Verchovsky, A. B., Abernethy, F. A. J., Franchi, I. A., Russell, S. S., Barnes, J. J., Nguyen, A. N., Connolly, H., Lauretta, D., & Jsc, N. (2024). Carbon and nitrogen abundance, distribution, and isotopic composition in samples of asteroid (101955) Bennu. *LPSC*.
- Grady, M. M., Verchovsky, A. B., Franchi, I. A., Wright, I. P., & Pillinger, C. T. (2002). Light dement geochemistry of the Tagish Lake CI2 chondrite : Comparison with CI1 and CM2 meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 37(5), 713-735. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2002.tb00851.x>
- Grady, & Wright. (2003). Elemental and Isotopic Abundances of Carbon and Nitrogen in meteorites. *Space Science Reviews*, 106, 231-248.
- Grady, Wright, Fallick, & Pillinger. (1983). The stable isotopic composition of carbon, nitrogen and hydrogen in some yamato meteorites. *Memoirs of National Institute of Polar Research*.
- Greenwood, R. C., Franchi, I. A., Findlay, R., Malley, J. A., Ito, M., Yamaguchi, A., Kimura, M., Tomioka, N., Uesugi, M., Imae, N., Shirai, N., Ohigashi, T., Liu, M.-C., McCain, K. A., Matsuda, N., McKeegan, K. D., Uesugi, K., Nakato, A., Yogata, K., ... Tsuda, Y. (2022). Oxygen isotope evidence from Ryugu samples for early water delivery to Earth by CI chondrites. *Nature Astronomy*, 7(1), 29-38. <https://doi.org/10.1038/s41550-022-01824-7>
- Hanner, M. S., & Zolensky, M. E. (2010). The Mineralogy of Cometary Dust. In T. Henning (Éd.), *Astromineralogy* (Vol. 815, p. 203-232). Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-13259-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-13259-9_4)
- Harju, E. R., Rubin, A. E., Ahn, I., Choi, B.-G., Ziegler, K., & Wasson, J. T. (2014). Progressive aqueous alteration of CR carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 139, 267-292. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.04.048>
- Harvey, R. (2003). The Origin and Significance of Antarctic Meteorites. *Geochemistry*, 63(2), 93-147. <https://doi.org/10.1078/0009-2819-00031>
- Hayatsu, R., Studier, M. H., Moore, L. P., & Anders, E. (1975). Purines and triazines in the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 471-488.
- Heays, A. N., Visser, R., Gredel, R., Ubachs, W., Lewis, B. R., Gibson, S. T., & Van Dishoeck, E. F. (2014). Isotope selective photodissociation of N<sub>2</sub> by the interstellar radiation field and cosmic rays. *Astronomy & Astrophysics*, 562, A61. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201322832>
- Henning, T., Semenov, D., Guilloteau, S., Dutrey, A., Hersant, F., Wakelam, V., Chapillon, E., Launhardt, R., Pietu, V., & Schreyer, K. (2010). Chemistry in Disks. III. —Photochemistry and X-ray driven chemistry probed by the ethynyl radical (CCH) in DM Tau, LkCa 15, and MWC 480. *The Astrophysical Journal*, 714(2), 1511-1520. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/714/2/1511>
- Herd, C. D. K., Blinova, A., Simkus, D. N., Huang, Y., Tarozo, R., Alexander, C. M. O., Gyngard, F., Nittler, L. R., Cody, G. D., Fogel, M. L., Kebukawa, Y., Kilcoyne, A. L. D., Hilts, R. W., Slater, G. F., Glavin, D. P., Dworkin, J. P., Callahan, M. P., Elsila, J. E., De Gregorio, B. T., & Stroud, R. M. (2011). Origin and Evolution of Prebiotic Organic Matter As Inferred from the Tagish Lake Meteorite. *Science*, 332(6035), 1304-1307. <https://doi.org/10.1126/science.1203290>
- Hergenrother, C. W., Adam, C. D., Chesley, S. R., & Lauretta, D. S. (2020). Introduction to the Special Issue : Exploration of the Activity of Asteroid (101955) Bennu. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 125(9), e2020JE006549. <https://doi.org/10.1029/2020JE006549>
- Hewins, R. H., Bourot-Denise, M., Zanda, B., Leroux, H., Barrat, J.-A., Humayun, M., Göpel, C., Greenwood, R. C., Franchi, I. A., Pont, S., Lorand, J.-P., Cournède, C., Gattacceca, J., Rochette, P., Kuga, M., Marrocchi, Y., & Marty, B. (2014). The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 124, 190-222. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.09.014>

- Hily-Blant, P., Faure, A., Vastel, C., Magalhaes, V., Lefloch, B., & Bachiller, R. (2018). The nitrogen isotopic ratio of HC<sub>3</sub>N towards the L1544 prestellar core. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 480(1), 1174-1186. <https://doi.org/10.1093/mnras/sty1562>
- Hily-Blant, P., Magalhaes, V., Kastner, J., Faure, A., Forveille, T., & Qi, C. (2017). Direct evidence of multiple reservoirs of volatile nitrogen in a protosolar nebula analogue. *Astronomy & Astrophysics*, 603, L6. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201730524>
- Hily-Blant, P., Pineau Des Forêts, G., Faure, A., & Flower, D. R. (2020). Depletion and fractionation of nitrogen in collapsing cores. *Astronomy & Astrophysics*, 643, A76. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202038780>
- Hoffman, J. H., Oyama, V. I., & Von Zahn, U. (1980). Measurements of the Venus lower atmosphere composition : A comparison of results. *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, 85(A13), 7871-7881. <https://doi.org/10.1029/JA085iA13p07871>
- Hoppe, P., Rubin, M., & Altwegg, K. (2023). A Comparison of Presolar Isotopic Signatures in Laboratory-Studied Primitive Solar System Materials and Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko : New Insights from Light Elements, Halogens, and Noble Gases. *Space Science Reviews*, 219(4), 32. <https://doi.org/10.1007/s11214-023-00977-9>
- Howard, K. T., Alexander, C. M. O., Schrader, D. L., & Dyl, K. A. (2015). Classification of hydrous meteorites (CR, CM and C2 ungrouped) by phyllosilicate fraction : PSD-XRD modal mineralogy and planetesimal environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 149, 206-222. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.10.025>
- Howard, K. T., Benedix, G. K., Bland, P. A., & Cressey, G. (2009). Modal mineralogy of CM2 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). Part 1 : Total phyllosilicate abundance and the degree of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(15), 4576-4589. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.038>
- Huss, G. R., & Lewis, R. S. (1995). Presolar diamond, SiC, and graphite in primitive chondrites : Abundances as a function of meteorite class and petrologic type. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59. <https://auth-co&loc=fr&id=8622&part=1&disp=a>
- I.A.E.A. Advisory group meeting. (1984). I.A.E.A. advisory group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations. *Isotope Geoscience*, 2.
- Injerd, & Kaplan. (1974). Nitrogen isotope distribution in meteorites. *Meteoritics*, 9.
- Inutsuka, Aikawa, Muto, Tomida, & Tamura. (2023). *Protostars and Planets VII* (Astronomical Society of the Pacific).
- Iro, N., Gautier, D., Hersant, F., Bockelée-Morvan, D., & Lunine, J. I. (2003). An interpretation of the nitrogen deficiency in comets. *Icarus*, 161(2), 511-532. [https://doi.org/10.1016/S0019-1035\(02\)00038-6](https://doi.org/10.1016/S0019-1035(02)00038-6)
- Jenniskens, P., Fries, M. D., Yin, Q.-Z., Zolensky, M., Krot, A. N., Sandford, S. A., Sears, D., Beauford, R., Ebel, D. S., Friedrich, J. M., Nagashima, K., Wimpenny, J., Yamakawa, A., Nishiizumi, K., Hamajima, Y., Caffee, M. W., Welten, K. C., Laubenstein, M., Davis, A. M., ... (the Sutter's Mill Meteorite Consortium). (2012). Radar-Enabled Recovery of the Sutter's Mill Meteorite, a Carbonaceous Chondrite Regolith Breccia. *Science*, 338(6114), 1583-1587. <https://doi.org/10.1126/science.1227163>
- Jewitt, D., & Hsieh, H. H. (2022). *The Asteroid-Comet Continuum* (arXiv:2203.01397). arXiv. <http://arxiv.org/abs/2203.01397>
- Johansen, A., Oishi, J. S., Low, M.-M. M., Klahr, H., Henning, T., & Youdin, A. (2007). Rapid planetesimal formation in turbulent circumstellar disks. *Nature*, 448(7157), 1022-1025. <https://doi.org/10.1038/nature06086>
- Johnson, B., & Goldblatt, C. (2015). The Nitrogen Budget of Earth. *Earth-Science Reviews*, 148, 150-173. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.05.006>
- Jones, A. P., Fanciullo, L., Köhler, M., Verstraete, L., Guillet, V., Bocchio, M., & Ysard, N. (2013). The evolution of amorphous hydrocarbons in the ISM : Dust modelling from a new

- vantage point. *Astronomy & Astrophysics*, 558, A62. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201321686>
- Joswiak, Brownlee, Pepin, & Schlutter. (2020). Characteristics of Asteroidal and Cometary IDPs Obtained from Stratospheric Collectors : Summary of Measured He Release Temperatures, Velocities and Descriptive Mineralogy. *LPSC*.  
<https://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2000/pdf/1500.pdf>
- Jull. (1995). Carbon-14 terrestrial ages and weathering of meteorites from the Nullarbor Region, Western Australia. *Meteorites from Cold and Hot Deserts*, 37-38.
- Jull, A. J. T., Donahue, D. J., Cielaszyk, E., & Wlotzka, F. (1993). Carbon-14 terrestrial ages and weathering of 27 meteorites from the southern high plains and adjacent areas (USA). *Meteoritics*, 28(2), 188-195. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1993.tb00756.x>
- Jull, Wlotzka, & Donahue. (1991). Terrestrial ages and petrologic description of Roosevelt County meteorites. *Lunar and Planetary Science XXIV*. <https://articles-adsabs-harvard-edu.insu.bib.cnrs.fr>
- Kahane, C., Al-Edhari, A. J., Ceccarelli, C., López-Sepulcre, A., Fontani, F., & Kama, M. (2018). First Measurement of the 14/15N Ratio in the Analog of the Sun Progenitor OMC-2 FIR4. *The Astrophysical Journal*, 852(2), 130. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/aa9e88>
- Kaiser, Hastings, Houlton, Rockmann, & Sigman. (2007). Triple Oxygen Isotope Analysis of Nitrate Using the Denitrifier Method and Thermal Decomposition of N<sub>2</sub>O. *Analytical Chemistry*, 599-607.
- Kebukawa, Y., Alexander, C. M. O., & Cody, G. D. (2011). Compositional diversity in insoluble organic matter in type 1, 2 and 3 chondrites as detected by infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(12), 3530-3541. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.037>
- Kebukawa, Y., & Cody, G. D. (2015). A kinetic study of the formation of organic solids from formaldehyde : Implications for the origin of extraterrestrial organic solids in primitive Solar System objects. *Icarus*, 248, 412-423. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.11.005>
- Kebukawa, Y., David Kilcoyne, A. L., & Cody, G. D. (2013). Exploring the potential formation of organic solids in chondrites and comets through polymerization of interstellar formaldehyde. *The Astrophysical Journal*, 771(1), 19. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/771/1/19>
- Kerraouch, I., Kebukawa, Y., Bischoff, A., Zolensky, M. E., Wölfer, E., Hellmann, J. L., Ito, M., King, A., Trieloff, M., Barrat, J.-A., Schmitt-Kopplin, P., Pack, A., Patzek, M., Hanna, R. D., Fockenberg, T., Marrocchi, Y., Fries, M., Mathurin, J., Dartois, E., ... Kondo, M. (2022). Heterogeneous nature of the carbonaceous chondrite breccia Aguas Zarcas – Cosmochemical characterization and origin of new carbonaceous chondrite lithologies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 334, 155-186. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.07.010>
- Kerridge, Eugster, Kim, & Marti. (1991). Nitrogen isotopes in the 74001/74002 double-drive tube from Shorty Crater, Apollo 17. *Lunar and Planetary Science*, 21, 291-299.
- Kerridge, J. F. (1983). Isotopic composition of carbonaceous-chondrite kerogen : Evidence for an interstellar origin of organic matter in meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 64(2), 186-200. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90203-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90203-0)
- Kerridge, J. F. (1985). Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites : Abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(8), 1707-1714. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90141-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90141-3)
- Kerridge, J. F., Chang, S., & Shipp, R. (1987). Isotopic characterisation of kerogen-like material in the Murchison carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9), 2527-2540. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90303-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90303-6)
- Kimura, M., Imae, N., Komatsu, M., Barrat, J. A., Greenwood, R. C., Yamaguchi, A., & Noguchi, T. (2020). The most primitive CM chondrites, Asuka 12085, 12169, and 12236, of subtypes 3.0–2.8 : Their characteristic features and classification. *Polar Science*, 26, 100565. <https://doi.org/10.1016/j.polar.2020.100565>

- King, A. J., Bates, H. C., Schofield, P. F., & Russell, S. S. (2021). The bulk mineralogy and water contents of the carbonaceous chondrite falls Kolang and Tarda. *LPSC*.  
<https://www.hou.usra.edu/meetings/lpsc2021/pdf/1909.pdf>
- King, A. J., Daly, L., Rowe, J., Joy, K. H., Greenwood, R. C., Devillepoix, H. A. R., Suttle, M. D., Chan, Q. H. S., Russell, S. S., Bates, H. C., Bryson, J. F. J., Clay, P. L., Vida, D., Lee, M. R., O'Brien, Á., Hallis, L. J., Stephen, N. R., Tartèse, R., Sansom, E. K., ... Wilcock, R. (2022). The Winchcombe meteorite, a unique and pristine witness from the outer solar system. *Science Advances*, 8(46), eabq3925. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abq3925>
- King, A. J., Schofield, P. F., Howard, K. T., & Russell, S. S. (2015). Modal mineralogy of CI and CI-like chondrites by X-ray diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 165, 148-160.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.05.038>
- King, Clark, Calvin, Sherman, Swayze, & Brown. (1992). Evidence for ammonium-bearing minerals on Ceres. *LPSC 22*.  
<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19910010691/downloads/19910010691.pdf>
- Knauth, D. C., Andersson, B.-G., McCandliss, S. R., & Warren Moos, H. (2004). The interstellar N<sub>2</sub> abundance towards HD 124314 from far-ultraviolet observations. *Nature*, 429(6992), 636-638. <https://doi.org/10.1038/nature02614>
- Krot, A. N., Keil, K., & Scott, E. R. D. (2005). *1.05 Classification of Meteorites*. 52.
- Krot, A. N., Keil, K., Scott, E. R. D., Goodrich, C. A., & Weisberg, M. K. (2014). Classification of Meteorites and Their Genetic Relationships. In *Treatise on Geochemistry* (p. 1-63). Elsevier.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00102-9>
- Kung, C.-C., & Clayton, R. N. (1978). Nitrogen abundances and isotopic compositions in stony meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 38(2), 421-435.  
[https://doi.org/10.1016/0012-821X\(78\)90117-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(78)90117-6)
- Kvenvolden, Lawless, Pering, Peterson, Flores, Ponnampertuma, Kaplan, & Moore. (1970). Evidence for Extraterrestrial Amino-acids and Hydrocarbons in the Murchison Meteorite. *Nature*, 228. [https://Evidence for Extraterrestrial Amino acids.pdf](https://Evidence%20for%20Extraterrestrial%20Amino%20acids.pdf)
- Lamothe, A., Savarino, J., Ginot, P., Soussaintjean, L., Gautier, E., Akers, P. D., Caillon, N., & Erbland, J. (2023). An extraction method for nitrogen isotope measurement of ammonium in low concentrated environment. *Atmospheric Sciences*. <https://doi.org/10.5194/egusphere-2023-481>
- Lauretta, D. S., Balram-Knutson, S. S., Beshore, E., Boynton, W. V., Drouet d'Aubigny, C., DellaGiustina, D. N., Enos, H. L., Golish, D. R., Hergenrother, C. W., Howell, E. S., Bennett, C. A., Morton, E. T., Nolan, M. C., Rizk, B., Roper, H. L., Bartels, A. E., Bos, B. J., Dworkin, J. P., Highsmith, D. E., ... Sandford, S. A. (2017). OSIRIS-REx : Sample Return from Asteroid (101955) Bennu. *Space Science Reviews*, 212(1-2), 925-984.  
<https://doi.org/10.1007/s11214-017-0405-1>
- Lauretta, D. S., Connolly, H. C., Aebersold, J. E., Alexander, C. M. O., Ballouz, R., Barnes, J. J., Bates, H. C., Bennett, C. A., Blanche, L., Blumenfeld, E. H., Clemett, S. J., Cody, G. D., DellaGiustina, D. N., Dworkin, J. P., Eckley, S. A., Foustoukos, D. I., Franchi, I. A., Glavin, D. P., Greenwood, R. C., ... the OSIRIS-REx Sample Analysis Team. (2024). Asteroid (101955) Bennu in the laboratory : Properties of the sample collected by OSIRIS-REx. *Meteoritics & Planetary Science*, maps.14227. <https://doi.org/10.1111/maps.14227>
- Lauretta, D. S., Hergenrother, C. W., Chesley, S. R., Leonard, J. M., Pelgrift, J. Y., Adam, C. D., Al Asad, M., Antreasian, P. G., Ballouz, R.-L., Becker, K. J., Bennett, C. A., Bos, B. J., Bottke, W. F., Brozović, M., Campins, H., Connolly, H. C., Daly, M. G., Davis, A. B., De León, J., ... Wolner, C. W. V. (2019). Episodes of particle ejection from the surface of the active asteroid (101955) Bennu. *Science*, 366(6470), eaay3544.  
<https://doi.org/10.1126/science.aay3544>
- Le Guillou, C., Bernard, S., Brearley, A. J., & Remusat, L. (2014). Evolution of organic matter in Orgueil, Murchison and Renazzo during parent body aqueous alteration : In situ

- investigations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, 368-392.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.020>
- Lerner, N. R., & Cooper, G. W. (2005). Iminodicarboxylic acids in the Murchison meteorite : Evidence of Strecker reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(11), 2901-2906.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.12.024>
- Levison, H. F., Bottke, W. F., Gounelle, M., Morbidelli, A., Nesvorný, D., & Tsiganis, K. (2009). Contamination of the asteroid belt by primordial trans-Neptunian objects. *Nature*, 460(7253), 364-366. <https://doi.org/10.1038/nature08094>
- Liang, M.-C., Heays, A. N., Lewis, B. R., Gibson, S. T., & Yung, Y. L. (2007). Source of Nitrogen Isotope Anomaly in HCN in the Atmosphere of Titan. *The Astrophysical Journal*, 664(2), L115-L118. <https://doi.org/10.1086/520881>
- Libby, W. F. (1971). Terrestrial and Meteorite Carbon Appear to Have the Same Isotopic Composition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 68(2), 377-377.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.68.2.377>
- Lis, D. C., Wootten, A., Gerin, M., & Roueff, E. (2010). Nitrogen isotopic fractionation in interstellar ammonia. *The Astrophysical Journal*, 710(1), L49-L52.  
<https://doi.org/10.1088/2041-8205/710/1/L49>
- Lodders, K. (2010). Solar system abundances of the elements. *Principles and Perspectives in Cosmochemistry*.
- Lodders, K. (2021). Relative Atomic Solar System Abundances, Mass Fractions, and Atomic Masses of the Elements and Their Isotopes, Composition of the Solar Photosphere, and Compositions of the Major Chondritic Meteorite Groups. *Space Science Reviews*, 217(3), 44.  
<https://doi.org/10.1007/s11214-021-00825-8>
- Lücke, O. H., Madrigal, P., & Soto, G. J. (2019). El condrito carbonáceo aguas zarcas : Bólido, caída y recuperación de un meteorito extraordinario del tipo CM2. *Revista geológica de américa central*.
- Lyons, J. R. (2009). N<sub>2</sub> self-shielding in the solar nebula. *Meteorit. Planet. Sci.*, 44(A5437).  
<https://www.lpi.usra.edu/meetings/metsoc2009/pdf/5437.pdf>
- Magalhães, V. S., Hily-Blant, P., Faure, A., Hernandez-Vera, M., & Lique, F. (2018). Abundance of HCN and its C and N isotopologues in L1498. *Astronomy & Astrophysics*, 615, A52.  
<https://doi.org/10.1051/0004-6361/201832622>
- Mahlke, M., Carry, B., & Mattei, P.-A. (2022). Asteroid taxonomy from cluster analysis of spectrometry and albedo. *Astronomy & Astrophysics*, 665, A26. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202243587>
- Mariotti, A., Lancelot, C., & Billen, G. (1984). Natural isotopic composition of nitrogen as a tracer of origin for suspended organic matter in the Scheldt estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(3), 549-555. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90283-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90283-7)
- Marrocchi, Y., Avice, G., & Barrat, J.-A. (2021). The Tarda Meteorite : A Window into the Formation of D-type Asteroids. *The Astrophysical Journal Letters*, 913(1), L9.  
<https://doi.org/10.3847/2041-8213/abfaa3>
- Martin, & Lee. (2020). Degree of aqueous alteration of the CM carbonaceous chondrite Aguas Zarcas : Implications for understanding Ryugu and Bennu. *LPSC*.  
<https://www.hou.usra.edu/meetings/lpsc2020/pdf/1375.pdf>
- Martins, Z., Alexander, C. M. O., Orzechowska, G. E., Fogel, M. L., & Ehrenfreund, P. (2007). Indigenous amino acids in primitive CR meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, 42(12), 2125-2136. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2007.tb01013.x>
- Martins, Z., Modica, P., Zanda, B., & d'Hendecourt, L. L. S. (2015). The amino acid and hydrocarbon contents of the Paris meteorite : Insights into the most primitive CM chondrite. *Meteoritics & Planetary Science*, 50(5), 926-943. <https://doi.org/10.1111/maps.12442>

- Marty, B. (2012). The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 313-314, 56-66.  
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.040>
- Marty, B., Chaussidon, M., Wiens, R. C., Jurewicz, A. J. G., & Burnett, D. S. (2011). A 15N-Poor Isotopic Composition for the Solar System As Shown by Genesis Solar Wind Samples. *Science*, 332(6037), 1533-1536. <https://doi.org/10.1126/science.1204656>
- Mathew, K. J., & Marti, K. (2001). Early evolution of Martian volatiles : Nitrogen and noble gas components in ALH84001 and Chassigny. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 106(E1), 1401-1422. <https://doi.org/10.1029/2000JE001255>
- Mautner, M. N. (2002). Planetary Resources and Astroecology. Planetary Microcosm Models of Asteroid and Meteorite Interiors : Electrolyte Solutions and Microbial Growth— Implications for Space Populations and Panspermia. *Astrobiology*, 2(1), 59-76.  
<https://doi.org/10.1089/153110702753621349>
- Mautner, M. N. (2014). In situ biological resources : Soluble nutrients and electrolytes in carbonaceous asteroids/meteorites. Implications for astroecology and human space populations. *Planetary and Space Science*, 104, 234-243.  
<https://doi.org/10.1016/j.pss.2014.10.001>
- McGuire, B. A. (2022). 2021 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 259(2), 30.  
<https://doi.org/10.3847/1538-4365/ac2a48>
- McIlvin, M. R., & Altabet, M. A. (2005). Chemical Conversion of Nitrate and Nitrite to Nitrous Oxide for Nitrogen and Oxygen Isotopic Analysis in Freshwater and Seawater. *Analytical Chemistry*, 77(17), 5589-5595. <https://doi.org/10.1021/ac050528s>
- McKeegan, K. D., Aléon, J., Bradley, J., Brownlee, D., Busemann, H., Butterworth, A., Chaussidon, M., Fallon, S., Floss, C., Gilmour, J., Gounelle, M., Graham, G., Guan, Y., Heck, P. R., Hoppe, P., Hutcheon, I. D., Huth, J., Ishii, H., Ito, M., ... Zinner, E. (2006). Isotopic Compositions of Cometary Matter Returned by Stardust. *Science*, 314(5806), 1724-1728.  
<https://doi.org/10.1126/science.1135992>
- McSween, H. Y. (1979). Are carbonaceous chondrites primitive or processed? A review. *Reviews of Geophysics*, 17(5), 1059-1078. <https://doi.org/10.1029/RG017i005p01059>
- McSween, H. Y. J., & Huss, G. R. (2010). *Cosmochemistry*. Cambridge University Press.  
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511804502>
- McSween, & Huss. (2010). *Cosmochemistry* (Cambridge University Press).
- Meibom, A., Krot, A. N., Robert, F., Mostefaoui, S., Russell, S. S., Petaev, M. I., & Gounelle, M. (2007). Nitrogen and Carbon Isotopic Composition of the Sun Inferred from a High-Temperature Solar Nebular Condensate. *The Astrophysical Journal*, 656(1), L33-L36.  
<https://doi.org/10.1086/512052>
- Messenger, S., Nakamura-Messenger, K., Elsila, J. E., Berger, E. L., Burton, A. S., Clemett, S. J., & Cao, T. (2016). Organic analysis in the miller range 090657 CR2 chondrite : Part 3 C and N. *LPSC*, 2.
- Morbidelli, A., Levison, H. F., Tsiganis, K., & Gomes, R. (2005). Chaotic capture of Jupiter's Trojan asteroids in the early Solar System. *Nature*, 435(7041), 462-465.  
<https://doi.org/10.1038/nature03540>
- Morbidelli, A., Lunine, J. I., O'Brien, D. P., Raymond, S. N., & Walsh, K. J. (2012). Building Terrestrial Planets. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40(1), 251-275.  
<https://doi.org/10.1146/annurev-earth-042711-105319>
- Morlok. (2002). *Mikrosondenanalytik und Sekundärionenmassenspektrometrie an Fragmenten und Lithologien in CI-Chondriten : Auswirkungen der Brecciation auf die Verteilung von Elementen in CI-Chondriten*.

- Mumma, M. J., & Charnley, S. B. (2011). The Chemical Composition of Comets—Emerging Taxonomies and Natal Heritage. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 49(1), 471-524. <https://doi.org/10.1146/annurev-astro-081309-130811>
- Nakamura, E., Kobayashi, K., Tanaka, R., Kunihiro, T., Kitagawa, H., Potiszil, C., Ota, T., Sakaguchi, C., Yamanaka, M., Ratnayake, D. M., Tripathi, H., Kumar, R., Avramescu, M.-L., Tsuchida, H., Yachi, Y., Miura, H., Abe, M., Fukai, R., Furuya, S., ... Tsuda, Y. (2022). On the origin and evolution of the asteroid Ryugu : A comprehensive geochemical perspective. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, 98(6), 227-282. <https://doi.org/10.2183/pjab.98.015>
- Nakamura, T., Matsumoto, M., Amano, K., Enokido, Y., Zolensky, M. E., Mikouchi, T., Genda, H., Tanaka, S., Zolotov, M. Y., Kurosawa, K., Wakita, S., Hyodo, R., Nagano, H., Nakashima, D., Takahashi, Y., Fujioka, Y., Kikuri, M., Kagawa, E., Matsuoka, M., ... Tsuda, Y. (2023). Formation and evolution of carbonaceous asteroid Ryugu : Direct evidence from returned samples. *Science*, 379(6634), eabn8671. <https://doi.org/10.1126/science.abn8671>
- Nakamura, T., Noguchi, T., Tanaka, M., Zolensky, M. E., Kimura, M., Tsuchiyama, A., Nakato, A., Ogami, T., Ishida, H., Uesugi, M., Yada, T., Shirai, K., Fujimura, A., Okazaki, R., Sandford, S. A., Ishibashi, Y., Abe, M., Okada, T., Ueno, M., ... Kawaguchi, J. (2011). Itokawa Dust Particles : A Direct Link Between S-Type Asteroids and Ordinary Chondrites. *Science*, 333(6046), 1113-1116. <https://doi.org/10.1126/science.1207758>
- Nier, A. O. (1950). A Redetermination of the Relative Abundances of the Isotopes of Carbon, Nitrogen, Oxygen, Argon, and Potassium. *Physical Review*, 77(6), 789-793. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.77.789>
- Nishiizumi. (1995). Terrestrial ages of meteorites from cold and cold regions. *Meteorites from Cold and Hot Deserts*, 53-55.
- Nishiizumi, K., Elmore, D., & Kubik, P. W. (1989). Update on terrestrial ages of Antarctic meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 93(3-4), 299-313. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90029-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90029-0)
- Nomura, H., Furuya, K., Cordiner, M. A., Charnley, S. B., Alexander, C. M. O., Nixon, C. A., Guzman, V. V., Yurimoto, H., Tsukagoshi, T., & Iino, T. (2022). *The Isotopic Links from Planet Forming Regions to the Solar System* (arXiv:2203.10863). arXiv. <http://arxiv.org/abs/2203.10863>
- Oba, Y., & Naraoka, H. (2009). Elemental and isotope behavior of macromolecular organic matter from CM chondrites during hydrous pyrolysis. *Meteoritics & Planetary Science*, 44(7), 943-953. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2009.tb00779.x>
- Öberg, K. I., & Bergin, E. A. (2021). Astrochemistry and compositions of planetary systems. *Physics Reports*, 893, 1-48. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2020.09.004>
- Orthous-Daunay, F.-R., Quirico, E., Beck, P., Brissaud, O., Dartois, E., Pino, T., & Schmitt, B. (2013). Mid-infrared study of the molecular structure variability of insoluble organic matter from primitive chondrites. *Icarus*, 223(1), 534-543. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.01.003>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.10.012>
- Owen, T., Mahaffy, P. R., Niemann, H. B., Atreya, S., & Wong, M. (2001). Protosolar Nitrogen. *The Astrophysical Journal*, 553(1), L77-L79. <https://doi.org/10.1086/320501>
- Pearson, V. K., Sephton, M. A., Franchi, I. A., Gibson, J. M., & Gilmour, I. (2006). Carbon and nitrogen in carbonaceous chondrites : Elemental abundances and stable isotopic compositions. *Meteoritics & Planetary Science*, 41(12), 1899-1918. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2006.tb00459.x>

- Petit, S., Righi, D., & Madejová, J. (2006). Infrared spectroscopy of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-bearing and saturated clay minerals : A review of the study of layer charge. *Applied Clay Science*, 34(1-4), 22-30. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.007>
- Phan, V. T. H., Rebois, R., Beck, P., Quirico, E., Bonal, L., & Noguchi, T. (2022). Nanoscale mineralogy and organic structure in Orgueil (CI) and EET 92042 (CR) carbonaceous chondrites studied with AFM-IR spectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science*, 57(1), 3-21. <https://doi.org/10.1111/maps.13773>
- Piani, L., Yurimoto, H., & Remusat, L. (2018). A dual origin for water in carbonaceous asteroids revealed by CM chondrites. *Nature Astronomy*, 2(4), 317-323. <https://doi.org/10.1038/s41550-018-0413-4>
- Pilorget, C., Okada, T., Hamm, V., Brunetto, R., Yada, T., Loizeau, D., Riu, L., Usui, T., Moussi-Soffys, A., Hatakeda, K., Nakato, A., Yogata, K., Abe, M., Aléon-Toppani, A., Carter, J., Chaigneau, M., Crane, B., Gondet, B., Kumagai, K., ... Bibring, J.-P. (2022). First compositional analysis of Ryugu samples by the MicrOmega hyperspectral microscope. *Nature Astronomy*, 6(2), 221-225. <https://doi.org/10.1038/s41550-021-01549-z>
- Pisani. (1864). Etude chimique et analyse de l'aerolithe d'Orgueil. *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, 59, 132-135.
- Pizzarello, S., Davidowski, S. K., Holland, G. P., & Williams, L. B. (2013). Processing of meteoritic organic materials as a possible analog of early molecular evolution in planetary environments. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(39), 15614-15619. <https://doi.org/10.1073/pnas.1309113110>
- Pizzarello, S., Feng, X., Epstein, S., & Cronin, J. R. (1994). Isotopic analyses of nitrogenous compounds from the Murchison meteorite : Ammonia, amines, amino acids, and polar hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(24), 5579-5587. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90251-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90251-8)
- Pizzarello, S., & Holmes, W. (2009). Nitrogen-containing compounds in two CR2 meteorites : 15N composition, molecular distribution and precursor molecules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(7), 2150-2162. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.022>
- Pizzarello, S., Huang, Y., & Alexandre, M. R. (2008). Molecular asymmetry in extraterrestrial chemistry : Insights from a pristine meteorite. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(10), 3700-3704. <https://doi.org/10.1073/pnas.0709909105>
- Pizzarello, S., & Williams, L. B. (2012). Ammonia in the early solar system : An account from carbonaceous meteorites. *The Astrophysical Journal*, 749(2), 161. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/749/2/161>
- Pizzarello, S., Yarnes, C. T., & Cooper, G. (2020). The Aguas Zarcas (CM2) meteorite : New insights into early solar system organic chemistry. *Meteoritics & Planetary Science*, 55(7), 1525-1538. <https://doi.org/10.1111/maps.13532>
- Poch, O., Istiqomah, I., Quirico, E., Beck, P., Schmitt, B., Theulé, P., Faure, A., Hily-Blant, P., Bonal, L., Raponi, A., Ciarniello, M., Rousseau, B., Potin, S., Brissaud, O., Flandinet, L., Filacchione, G., Pommerol, A., Thomas, N., Kappel, D., ... Tosi, F. (2020). Ammonium salts are a reservoir of nitrogen on a cometary nucleus and possibly on some asteroids. *Science*, 367(6483), eaaw7462. <https://doi.org/10.1126/science.aaw7462>
- Pontoppidan, K. M., Salyk, C., Bergin, E. A., Brittain, S., Marty, B., Mousis, O., & Oberg, K. L. (2014). *Volatiles in protoplanetary disks*. [https://doi.org/10.2458/azu\\_uapress\\_9780816531240-ch016](https://doi.org/10.2458/azu_uapress_9780816531240-ch016)
- Potapov, A., Theulé, P., Jäger, C., & Henning, T. (2019). Evidence of Surface Catalytic Effect on Cosmic Dust Grain Analogs : The Ammonia and Carbon Dioxide Surface Reaction. *The Astrophysical Journal Letters*, 878(1), L20. <https://doi.org/10.3847/2041-8213/ab2538>
- Potin, S., Beck, P., Bonal, L., Schmitt, B., Garenne, A., Moynier, F., Agranier, A., Schmitt-Kopplin, P., Malik, A. K., & Quirico, E. (2020). Mineralogy, chemistry, and composition of

- organic compounds in the fresh carbonaceous chondrite Mukundpura : CM1 or CM2? *Meteoritics & Planetary Science*, 55(7), 1681-1696. <https://doi.org/10.1111/maps.13540>
- Prestgard, T., Beck, P., Bonal, L., Eschrig, J., Gattacceca, J., Sonzogni, C., & Krämer Ruggiu, L. (2023). The parent bodies of CR chondrites and their secondary history. *Meteoritics & Planetary Science*, 58(8), 1117-1148. <https://doi.org/10.1111/maps.14048>
- Quirico, E., Bonal, L., Beck, P., Alexander, C. M. O., Yabuta, H., Nakamura, T., Nakato, A., Flandinet, L., Montagnac, G., Schmitt-Kopplin, P., & Herd, C. D. K. (2018). Prevalence and nature of heating processes in CM and C2-ungrouped chondrites as revealed by insoluble organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 241, 17-37. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.029>
- Quirico, E., Bonal, L., Kebukawa, Y., Amano, K., Yabuta, H., Phan, V. T. H., Beck, P., Rémusat, L., Dartois, E., Engrand, C., Martins, Z., Bejach, L., Dazzi, A., Deniset-Besseau, A., Duprat, J., Mathurin, J., Montagnac, G., Barosch, J., Cody, G. D., ... Nakazawa, S. (2023). Compositional heterogeneity of insoluble organic matter extracted from asteroid Ryugu samples. *Meteoritics & Planetary Science*, maps.14097. <https://doi.org/10.1111/maps.14097>
- Raponi, A., Ciarniello, M., Capaccioni, F., Mennella, V., Filacchione, G., Vinogradoff, V., Poch, O., Beck, P., Quirico, E., De Sanctis, M. C., Moroz, L. V., Kappel, D., Erard, S., Bockelée-Morvan, D., Longobardo, A., Tosi, F., Palomba, E., Combe, J.-P., Rousseau, B., ... Leyrat, C. (2020). Infrared detection of aliphatic organics on a cometary nucleus. *Nature Astronomy*, 4(5), 500-505. <https://doi.org/10.1038/s41550-019-0992-8>
- Raunier, S., Chiavassa, T., Marinelli, F., Allouche, A., & Aycard, J. P. (2003). Reactivity of HNCO with NH<sub>3</sub> at low temperature monitored by FTIR spectroscopy : Formation of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>OCN<sup>-</sup>. *Chemical Physics Letters*.
- Raymond, S. N., & Izidoro, A. (2017). Origin of water in the inner Solar System : Planetesimals scattered inward during Jupiter and Saturn's rapid gas accretion. *Icarus*, 297, 134-148. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.06.030>
- Raymond, S. N., & Morbidelli, A. (2022). *Planet formation : Key mechanisms and global models* (Vol. 466, p. 3-82). [https://doi.org/10.1007/978-3-030-88124-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-88124-5_1)
- Remusat, L., Derenne, S., & Robert, F. (2005b). New insight on aliphatic linkages in the macromolecular organic fraction of Orgueil and Murchison meteorites through ruthenium tetroxide oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(17), 4377-4386. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.05.003>
- Remusat, L., Derenne, S., Robert, F., & Knicker, H. (2005). New pyrolytic and spectroscopic data on Orgueil and Murchison insoluble organic matter : A different origin than soluble? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(15), 3919-3932. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.02.032>
- Remusat, L., Palhol, F., Robert, F., Derenne, S., & Francelanord, C. (2006). Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites : A solar system origin? *Earth and Planetary Science Letters*, 243(1-2), 15-25. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.12.010>
- Rice, T. S., Bergin, E. A., Jørgensen, J. K., & Wampfler, S. F. (2018). Exploring the Origins of Earth's Nitrogen : Astronomical Observations of Nitrogen-bearing Organics in Protostellar Environments. *The Astrophysical Journal*, 866(2), 156. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/aadfdb>
- Rivkin, A. S., Campins, H., Emery, J. P., Howell, E. S., Licandro, J., Takir, D., & Vilas, F. (2015). Astronomical Observations of Volatiles on Asteroids. In P. Michel, F. E. DeMeo, & W. F. Bottke (Éds.), *Asteroids IV*. University of Arizona Press. [https://doi.org/10.2458/azu\\_uapress\\_9780816532131-ch004](https://doi.org/10.2458/azu_uapress_9780816532131-ch004)
- Rivkin, A. S., Emery, J. P., Howell, E. S., Karet, T., Noonan, J. W., Richardson, M., Sharkey, B. N. L., Sickafoose, A. A., Woodney, L. M., Cartwright, R. J., Lindsay, S., & McClure, L. T. (2022). The Nature of Low-albedo Small Bodies from 3 μm Spectroscopy : One Group that

- Formed within the Ammonia Snow Line and One that Formed beyond It. *The Planetary Science Journal*, 3(7), 153. <https://doi.org/10.3847/PSJ/ac7217>
- Rivkin, A. S., Howell, E. S., & Emery, J. P. (2019). Infrared Spectroscopy of Large, Low-Albedo Asteroids : Are Ceres and Themis Archetypes or Outliers? *Journal of Geophysical Research: Planets*, 124(5), 1393-1409. <https://doi.org/10.1029/2018JE005833>
- Robert, F., & Epstein, S. (1982). The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(1), 81-95. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90293-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90293-9)
- Rodgers, S. D., & Charnley, S. B. (2008b). Nitrogen Isotopic Fractionation of Interstellar Nitriles. *The Astrophysical Journal*, 689(2), 1448-1455. <https://doi.org/10.1086/592195>
- Rodgers, S. D., & Charnley, S. B. (2008a). Nitrogen superfractionation in dense cloud cores. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, 385(1), L48-L52. <https://doi.org/10.1111/j.1745-3933.2008.00431.x>
- Rojas, J., Duprat, J., Engrand, C., Dartois, E., Delauche, L., Godard, M., Gounelle, M., Carrillo-Sánchez, J. D., Pokorný, P., & Plane, J. M. C. (2021). The micrometeorite flux at Dome C (Antarctica), monitoring the accretion of extraterrestrial dust on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 560, 116794. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.116794>
- Roscoe. (1864). The existence of a crystallizable carbon compound and free sulphur in the Alais meteorite. *Proc. Literary Philosophical Soc. Manchester*, 9.
- Rubin, A. E. (2015). An American on Paris : Extent of aqueous alteration of a CM chondrite and the petrography of its refractory and amoeboid olivine inclusions. *Meteoritics & Planetary Science*, 50(9), 1595-1612. <https://doi.org/10.1111/maps.12482>
- Rubin, A. E., Trigo-Rodríguez, J. M., Huber, H., & Wasson, J. T. (2007). Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9), 2361-2382. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.02.008>
- Rubin, M., Altwegg, K., Balsiger, H., Berthelier, J.-J., Combi, M. R., De Keyser, J., Drozdovskaya, M., Fiethe, B., Fuselier, S. A., Gasc, S., Gombosi, T. I., Hänni, N., Hansen, K. C., Mall, U., Rème, H., Schroeder, I. R. H. G., Schuhmann, M., Sémon, T., Waite, J. H., ... Wurz, P. (2019). Elemental and molecular abundances in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 489(1), 594-607. <https://doi.org/10.1093/mnras/stz2086>
- Rudraswami, N. G., Naik, A. K., Tripathi, R. P., Bhandari, N., Karapurkar, S. G., Prasad, M. S., Babu, E. V. S. S. K., & Vijaya Sarathi, U. V. R. (2019). Chemical, isotopic and amino acid composition of Mukundpura CM2.0 (CM1) chondrite : Evidence of parent body aqueous alteration. *Geoscience Frontiers*, 10(2), 495-504. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.02.001>
- Ruzicka, A., Grossman, J. N., & Garvie, L. (2014). The Meteoritical Bulletin, No. 100, 2014 June. *Meteoritics & Planetary Science*, 49(8). <https://doi.org/10.1111/maps.12342>
- Scherf, M., Lammer, H., Erkaev, N. V., Mandt, K. E., Thaller, S. E., & Marty, B. (2020). Nitrogen Atmospheres of the Icy Bodies in the Solar System. *Space Science Reviews*, 216(8), 123. <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00752-0>
- Schrader, D. L., Franchi, I. A., Connolly, H. C., Greenwood, R. C., Lauretta, D. S., & Gibson, J. M. (2011). The formation and alteration of the Renazzo-like carbonaceous chondrites I : Implications of bulk-oxygen isotopic composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(1), 308-325. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.028>
- Schultz. (1986). Allende in antarctica : Temperatures in antarctic meteorites. *Meteoritics*. [https://articles.adsabs.harvard.edu/cgi-bin/nph-article\\_query?1986Metic..21..505S&defaultprint=YES&filetype=.pdf](https://articles.adsabs.harvard.edu/cgi-bin/nph-article_query?1986Metic..21..505S&defaultprint=YES&filetype=.pdf)
- Schultz. (1990). Terrestrial ages and weathering of antarctic meteorites. *Workshop on Antarctic meteorite stranding surfaces*, 56-59.
- Schwarz, K. R., & Bergin, E. A. (2014). The effects of initial abundances on nitrogen in protoplanetary disks. *The Astrophysical Journal*.

- Scott, E. R. D. (2007). Chondrites and the Protoplanetary Disk. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 35(1), 577-620. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.35.031306.140100>
- Scott, E. R. D., & Krot, A. N. (2014). Chondrites and Their Components. In *Treatise on Geochemistry* (p. 65-137). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00104-2>
- Sears, & Dodd. (1988). Overview and classification of meteorites. In *Meteorites and the early solar system* (University of Arizona Press). <https://dsears.hosted.uark.edu/publications.pdf>
- Sephton, M. A. (2002). Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Natural Product Reports*, 19(3), 292-311. <https://doi.org/10.1039/b103775g>
- Sephton, M. A., Verchovsky, A. B., Bland, P. A., Gilmour, I., Grady, M. M., & Wright, I. P. (2003). Investigating the variations in carbon and nitrogen isotopes in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(11), 2093-2108. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01320-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01320-0)
- Serra, C., Vinogradoff, V., Poinot, P., Blancart Remaury, Q., Duvernay, F., Le Sergeant d'Hendecourt, L., Danger, G., Claeys, P., Goderis, S., & Schmitt-Kopplin, P. (2023). Assessing the Effect of Aqueous Alteration on Soluble Organic Matter in Primitive Carbonaceous Chondrites : The Case of Asuka 12236. *ACS Earth and Space Chemistry*, 7(10), 1980-1991. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.3c00106>
- Shinnaka, Y., Kawakita, H., Kobayashi, H., Nagashima, M., & Boice, D. C. (2014). <sup>14</sup>NH<sub>2</sub>/<sup>15</sup>NH<sub>2</sub> ratio in comet C/2012 S1 (Ison) observed during its outburst in 2013 November. *The Astrophysical Journal*, 782(2), L16. <https://doi.org/10.1088/2041-8205/782/2/L16>
- Singh, S. K., Bergantini, A., Zhu, C., Ferrari, M., De Sanctis, M. C., De Angelis, S., & Kaiser, R. I. (2021). Origin of ammoniated phyllosilicates on dwarf planet Ceres and asteroids. *Nature Communications*, 12(1), 2690. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23011-4>
- Smith, J. W., & Kaplan, I. R. (1970). Endogenous Carbon in Carbonaceous Meteorites. *Science*, 167(3923), 1367-1370. <https://doi.org/10.1126/science.167.3923.1367>
- Sotin, C., Kalousová, K., & Tobie, G. (2021). Titan's Interior Structure and Dynamics After the Cassini-Huygens Mission. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 31.
- Sridhar, S., Bryson, J. F. J., King, A. J., & Harrison, R. J. (2021). Constraints on the ice composition of carbonaceous chondrites from their magnetic mineralogy. *Earth and Planetary Science Letters*, 576, 117243. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117243>
- Stadermann, F. J., Hoppe, P., Floss, C., Heck, P. R., Hörz, F., Huth, J., Kearsley, A. T., Leitner, J., Marhas, K. K., Mckeegan, K. D., & Stephan, T. (2008). Stardust in Stardust—The C, N, and O isotopic compositions of Wild 2 cometary matter in Al foil impacts. *Meteoritics & Planetary Science*, 43(1-2), 299-313. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2008.tb00624.x>
- Stadermann, F. J., Walker, R. M., & Zinner, E. (1989). Ion microprobe measurements of nitrogen and carbon isotopic variations in individual IDPs. *Meteoritics*, 24. <https://articles.adsabs.harvard.edu/pdf>
- Stracke, A., Palme, H., Gellissen, M., Münker, C., Kleine, T., Birbaum, K., Günther, D., Bourdon, B., & Zipfel, J. (2012). Refractory element fractionation in the Allende meteorite : Implications for solar nebula condensation and the chondritic composition of planetary bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 85, 114-141. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.02.006>
- Sugahara, H., Takano, Y., Ogawa, N. O., Chikaraishi, Y., & Ohkouchi, N. (2017). Nitrogen Isotopic Fractionation in Ammonia during Adsorption on Silicate Surfaces. *ACS Earth and Space Chemistry*, 1(1), 24-29. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.6b00006>
- Sugiura, N., & Fujiya, W. (2014). Correlated accretion ages and  $\epsilon^{54}\text{Cr}$  of meteorite parent bodies and the evolution of the solar nebula. *Meteoritics & Planetary Science*, 49(5), 772-787. <https://doi.org/10.1111/maps.12292>
- Sultana, R. (s. d.). *Propriétés optiques d'analogues des surfaces des petits corps primitifs du système solaire*.

- Suttle, M. D., Daly, L., Jones, R. H., Jenkins, L., Van Ginneken, M., Mitchell, J. T., Bridges, J. C., Hicks, L. J., Johnson, D., Rollinson, G., Taylor, R., Genge, M. J., Schröder, C., Trimby, P., Mansour, H., Piazzolo, S., Bonsall, E., Salge, T., Heard, R., ... Dignam, A. (2022). The Winchcombe meteorite—A regolith breccia from a rubble pile CM chondrite asteroid. *Meteoritics & Planetary Science*, maps.13938. <https://doi.org/10.1111/maps.13938>
- Swart, P. K., Grady, M. M., Pillinger, C. T., Lewis, R. S., & Anders, E. (1983). Interstellar Carbon in Meteorites. *Science*, 220(4595), 406-410. <https://doi.org/10.1126/science.220.4595.406>
- Takir, D., Emery, J. P., Mcswen, H. Y., Hibbitts, C. A., Clark, R. N., Pearson, N., & Wang, A. (2013). Nature and degree of aqueous alteration in CM and CI carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 48(9), 1618-1637. <https://doi.org/10.1111/maps.12171>
- Taniguchi, K., & Saito, M. (2017). First detection of HC515N in the interstellar medium. *Publications of the Astronomical Society of Japan*, 69(5), L7. <https://doi.org/10.1093/pasj/psx065>
- Terzieva, R., & Herbst, E. (2000). The possibility of nitrogen isotopic fractionation in interstellar clouds. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 317(3), 563-568. <https://doi.org/10.1046/j.1365-8711.2000.03618.x>
- Theulé, P., Duvernay, F., Danger, G., Borget, F., Bossa, J. B., Vinogradoff, V., Mispelaer, F., & Chiavassa, T. (2013). Thermal reactions in interstellar ice : A step towards molecular complexity in the interstellar medium. *Advances in Space Research*, 52(8), 1567-1579. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2013.06.034>
- Thiemens, M. H., & Heidenreich, J. E. (1983). The Mass-Independent Fractionation of Oxygen : A Novel Isotope Effect and Its Possible Cosmochemical Implications. *Science*, 219(4588), 1073-1075. <https://doi.org/10.1126/science.219.4588.1073>
- Tripathi, R. P., Dixit, A., & Bhandari, N. (2018). Characterization of Mukundpura Carbonaceous Chondrite. *Current Science*, 114(01), 214. <https://doi.org/10.18520/cs/v114/i01/214-217>
- Tsuda, Y., Yoshikawa, M., Saiki, T., Nakazawa, S., & Watanabe, S. (2019). Hayabusa2—Sample return and kinetic impact mission to near-earth asteroid Ryugu. *Acta Astronautica*, 156, 387-393. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2018.01.030>
- Urey, H. C. (1966). Biological Material in Meteorites : A Review: If found in terrestrial objects, some substances in meteorites would be regarded as indisputably biological. *Science*, 151(3707), 157-166. <https://doi.org/10.1126/science.151.3707.157>
- Vacher, L. G., Piani, L., Rigaudier, T., Thomassin, D., Florin, G., Piralla, M., & Marrocchi, Y. (2020). Hydrogen in chondrites : Influence of parent body alteration and atmospheric contamination on primordial components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 281, 53-66. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.05.007>
- Van Ginneken, M., Gattacceca, J., Rochette, P., Sonzogni, C., Alexandre, A., Vidal, V., & Genge, M. J. (2017). The parent body controls on cosmic spherule texture : Evidence from the oxygen isotopic compositions of large micrometeorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212, 196-210. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.05.008>
- Van Kooten, E. M. M. E., Wielandt, D., Schiller, M., Nagashima, K., Thomen, A., Larsen, K. K., Olsen, M. B., Nordlund, Å., Krot, A. N., & Bizzarro, M. (2016). Isotopic evidence for primordial molecular cloud material in metal-rich carbonaceous chondrites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(8), 2011-2016. <https://doi.org/10.1073/pnas.1518183113>
- Vernazza, P., & Beck, P. (2017). Composition of Solar System Small Bodies. In L. T. Elkins-Tanton & B. P. Weiss (Éds.), *Planetesimals* (1<sup>re</sup> éd., p. 269-297). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781316339794.013>
- Vernazza, P., Marsset, M., Beck, P., Binzel, R. P., Birlan, M., Cloutis, E. A., DeMeo, F. E., Dumas, C., & Hiroi, T. (2016). Compositional homogeneity of CM parent bodies. *The Astronomical Journal*, 152(3), 54. <https://doi.org/10.3847/0004-6256/152/3/54>

- Viennet, J.-C., Hubert, Beck, Alp, Lavina, Hu, Zhao, Bernard, Le Guillou, Gounelle, Remusat, & Roskosz. (2022). Reappraisal of the clay mineralogy of Orgueil by X-ray diffraction profile modelling. *LPSC 2022*. <https://www.hou.usra.edu/meetings/lpsc2022/pdf/1403.pdf>
- Viennet, J.-C., Roskosz, M., Nakamura, T., Beck, P., Baptiste, B., Lavina, B., Alp, E. E., Hu, M. Y., Zhao, J., Gounelle, M., Brunetto, R., Yurimoto, H., Noguchi, T., Okazaki, R., Yabuta, H., Naraoka, H., Sakamoto, K., Tachibana, S., Yada, T., ... Tsuda, Y. (2023). Interaction between clay minerals and organics in asteroid Ryugu. *Geochemical Perspectives Letters*, 25, 8-12. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2307>
- Vinogradoff, V., Le Guillou, C., Bernard, S., Binet, L., Cartigny, P., Brearley, A. J., & Remusat, L. (2017). Paris vs. Murchison : Impact of hydrothermal alteration on organic matter in CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212, 234-252. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.009>
- Visser, R., Bruderer, S., Cazzoletti, P., Facchini, S., Heays, A. N., & Van Dishoeck, E. F. (2018). Nitrogen isotope fractionation in protoplanetary disks. *Astronomy & Astrophysics*, 615, A75. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201731898>
- Vokrouhlický, D., Bottke, W. F., & Nesvorný, D. (2016). Capture of trans-neptunian planetesimals in the main asteroid belt. *The Astronomical Journal*, 152(2), 39. <https://doi.org/10.3847/0004-6256/152/2/39>
- Wasson, J. T., & Kallemeyn, G. W. (1988). Compositions of chondrites. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* <https://api.istex.fr/ark:/67375/V84-NKB6RDRQ-D/fulltext.pdf?sid=clickandread>
- Weber, A. L. (2007). The Sugar Model : Autocatalytic Activity of the Triose–Ammonia Reaction. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 37(2), 105-111. <https://doi.org/10.1007/s11084-006-9059-9>
- Weisberg, M. K., Prinz, M., Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. (1993). The CR (Renazzo-type) carbonaceous chondrite group and its implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(7), 1567-1586. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90013-M](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90013-M)
- Weisberg, M. K., Smith, C., Benedix, G., Herd, C. D. K., Righter, K., Haack, H., Yamaguchi, A., Chennaoui Aoudjehane, H., & Grossman, J. N. (2010). The Meteoritical Bulletin, No. 97. *Meteoritics & Planetary Science*, 45(3), 449-493. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2010.01036.x>
- Werner, R. A., & Brand, W. A. (2001). Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15(7), 501-519. <https://doi.org/10.1002/rcm.258>
- Wielen, R., & Wilson, T. L. (1997). The evolution of the C, N, and O isotope ratios from an improved comparison of the interstellar medium with the Sun. *Astronomy & Astrophysics*, 326.
- Wirström, E. S., Charnley, S. B., Cordiner, M. A., & Milam, S. N. (2012). Isotopic anomalies in primitive solar system matter : Spin-state-dependent fractionation of nitrogen and deuterium in interstellar clouds. *The Astrophysical Journal*, 757(1), L11. <https://doi.org/10.1088/2041-8205/757/1/L11>
- Wlotzka. (1993). A weathering grade for the ordinary chondrites. *Meteoritical Society Abstracts*.
- Wlotzka, Jull, & Donahue. (1995). Carbon-14 terrestrial ages of meteorites from Acfer, Algeria. *Meteorites from Cold and Hot Deserts*, 72-73.
- Wong, M. H., Atreya, S. K., Mahaffy, P. N., Franz, H. B., Malespin, C., Trainer, M. G., Stern, J. C., Conrad, P. G., Manning, H. L. K., Pepin, R. O., Becker, R. H., McKay, C. P., Owen, T. C., Navarro-González, R., Jones, J. H., Jakosky, B. M., & Steele, A. (2013). Isotopes of nitrogen on Mars : Atmospheric measurements by Curiosity's mass spectrometer. *Geophysical Research Letters*, 40(23), 6033-6037. <https://doi.org/10.1002/2013GL057840>
- Yabuta, H., Williams, L. B., Cody, G. D., Alexander, C. M. O., & Pizzarello, S. (2007). The insoluble carbonaceous material of CM chondrites : A possible source of discrete organic

- compounds under hydrothermal conditions. *Meteoritics & Planetary Science*, 42(1), 37-48. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2007.tb00216.x>
- Yada, T., Abe, M., Okada, T., Nakato, A., Yogata, K., Miyazaki, A., Hatakeda, K., Kumagai, K., Nishimura, M., Hitomi, Y., Soejima, H., Yoshitake, M., Iwamae, A., Furuya, S., Uesugi, M., Karouji, Y., Usui, T., Hayashi, T., Yamamoto, D., ... Tsuda, Y. (2022). Preliminary analysis of the Hayabusa2 samples returned from C-type asteroid Ryugu. *Nature Astronomy*, 6(2), 214-220. <https://doi.org/10.1038/s41550-021-01550-6>
- Yang, J., & Epstein, S. (1983). Interstellar organic matter in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(12), 2199-2216. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90043-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90043-1)
- Yokoyama, T., Nagashima, K., Nakai, I., Young, E. D., Abe, Y., Aléon, J., Alexander, C. M. O., Amari, S., Amelin, Y., Bajo, K.-I., Bizzarro, M., Bouvier, A., Carlson, R. W., Chaussidon, M., Choi, B.-G., Dauphas, N., Davis, A. M., Rocco, T. D., Fujiya, W., ... Yurimoto, H. (2022). Samples returned from the asteroid Ryugu are similar to Ivuna-type carbonaceous meteorites. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.abn7850>
- Yoshimura, T., Takano, Y., Naraoka, H., Koga, T., Araoka, D., Ogawa, N. O., Schmitt-Kopplin, P., Hertkorn, N., Oba, Y., Dworkin, J. P., Aponte, J. C., Yoshikawa, T., Tanaka, S., Ohkouchi, N., Hashiguchi, M., McLain, H., Parker, E. T., Sakai, S., Yamaguchi, M., ... Kimura, Y. (2023). Chemical evolution of primordial salts and organic sulfur molecules in the asteroid 162173 Ryugu. *Nature Communications*, 14(1), 5284. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40871-0>
- Zahn, D. (2003). Theoretical Study of the Mechanisms of Acid-Catalyzed Amide Hydrolysis in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(44), 12303-12306. <https://doi.org/10.1021/jp034175h>
- Zanda, B. (2004). Chondrules. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(1-2), 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.05.005>
- Zanetta, P.-M., Le Guillou, C., Leroux, H., Zanda, B., Hewins, R. H., Lewin, E., & Pont, S. (2019). Modal abundance, density and chemistry of micrometer-sized assemblages by advanced electron microscopy : Application to chondrites. *Chemical Geology*, 514, 27-41. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.03.025>
- Zerkle, A. L., & Mikhail, S. (2017). The geobiological nitrogen cycle : From microbes to the mantle. *Geobiology*, 15(3), 343-352. <https://doi.org/10.1111/gbi.12228>
- Zhang, K., Blake, G. A., & Bergin, E. A. (2015). Evidence of fast pebble growth near condensation fronts in the HL TAU protoplanetary disk. *The Astrophysical Journal*, 806(1), L7. <https://doi.org/10.1088/2041-8205/806/1/L7>
- Zhang, L., Altabet, M. A., Wu, T., & Hadas, O. (2007). Sensitive Measurement of NH<sub>4</sub>+<sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N ( $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ ) at Natural Abundance Levels in Fresh and Saltwaters. *Analytical Chemistry*, 79(14), 5297-5303. <https://doi.org/10.1021/ac070106d>
- Zolensky, M., Barrett, R., & Browning, L. (1993). Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(13), 3123-3148. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90298-B](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90298-B)
- Zolensky, M. E., Nakamura, K., Gounelle, M., Mikouchi, T., Kasama, T., Tachikawa, O., & Tonui, E. (2002). Mineralogy of Tagish Lake : An ungrouped type 2 carbonaceous chondrite. *Meteoritics & Planetary Science*, 37(5), 737-761. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2002.tb00852.x>



# Annexes

9.1. Protocole de lessivage : extractions des ions solubles dans l'eau .....	270
9.2. Protocole : mesure de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium .....	275
9.3. Spectres en réflectance de la surface des échantillons d'Orgueil.....	284
9.4. Mesures IRMS bulk et IOM.....	284
9.5. Données de la littérature sur les abondances et compositions isotopiques de l'azote et du carbone bulk et IOM .....	286
9.6. Données de la littérature sur les acides aminés et amines .....	290
9.7. Images MEB des poudres d'IOM d'Orgueil et Winchcombe .....	291
9.8. Contaminations lors du protocole de lessivage destiné à extraire l'ammonium ..	292
9.9. Pourcentages d'extraction lors des extractions secondaires.....	294
9.10. Évolutions des taux d'extractions des ions solubles dans l'eau .....	295
9.11. Concentrations et fractions molaires des ions solubles dans l'eau.....	297
9.12. Concentration totale en ions vs abondance en matrice .....	300
9.13. Évolution des fractions molaires de $\text{NH}_4^+$ au cours des extractions en fonction des autres solubles dans l'eau .....	301
9.14. Fraction molaire de $\text{NH}_4^+$ vs fractions molaires des solubles dans l'eau.....	305
9.15. $\delta^{15}\text{N}$ bulk, IOM et $\text{NH}_4^+$ vs autres paramètres .....	306
9.16. $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ vs fractions molaires .....	307
9.17. Publications et communications relatives aux travaux de thèse .....	308

---

## 9.1. Protocole de lessivage : extractions des ions solubles dans l'eau

### Liste du matériel :

- Météorite + pince fine
- Bécher poubelle
- Schott 100 mL d'eau ultra pure (EUP)
- Au moins 4 béchers de 50mL
- Pipette de 1000 $\mu$ L + cônes adaptés
- Pince (pour récupérer les billes dans le bol)
- Pince (pour tenir le bol dans l'N liq)
- Bols de broyage (inox 25mL)
- Billes de broyage (inox 15mm de diamètre)
- Seringues de 3mL (2 pour chaque météorite : 1 pour les extractions principales et 1 pour les extractions secondaires)
- Aiguilles (2 pour chaque météorite : 1 pour les extractions principales et 1 pour les extractions secondaires)
- Filtres de 0,22 $\mu$ m (minimum 1 par extraction principale + 1 par extraction secondaire)
- « Entonnoir » pour les billes de glace
- Porte tube
- Tubes 15mL (tube à centrifugeuse en plastique) : 1 (poudre à lessiver) + 1 (poudre du 2<sup>e</sup> lavage) + 10 (extractions principales) + 10 (extractions secondaires) + 1 (blanc EUP) + 1 Témoin (EUP laissé ouvert sous boîte à gants)
- Papier pH
- Bac bleu (bain d'azote liquide pour les bols + billes)
- Grand bol en inox propre (bain d'azote liquide pour les billes de glace)
- Papier aluminium
- Papier kimteck

- Parafilm
- Gants nitriles (1 paire sur soi + 1 paire sur les gants de la boîte à gants)
- Gants cryogéniques
- Gants isolants thermique (pour l'étuve)
- Réfrigérants (stockés au congélateurs)
- Glaçons (en faire en avance)
- Thermomètre IR
- Manettes pour fermeture des bols de broyage
- Vase Dewar
- Azote liquide (bien s'assurer qu'il y en a assez)

### Procédures de nettoyage : environ 2h (conseillé la veille)

#### **Bols + joints + billes + pince + entonnoir billes de glace + grand bol inox**

- Allumer l'étuve et la régler à 120°C
- Essuyer chaque élément avec des kimtech imbibés d'EtOH absolu (enlever les joints des couvercles des bols)
- Placer le tout dans le grand bol inox
- Remplir à 50:50 EUP-EtOH
- 15 mins US (tous les US sont faits avec le mode sieve clean)
- Rincer 3x à l'EUP
- Remplir le grand bol inox et son contenant avec de l'EUP
- 15 mins US
- Rincer 3x à l'EUP
- Remplir le grand bol inox et son contenant avec de l'EUP
- 15 mins US
- Rincer 3x à l'EUP
- Rincer à l'EtOH
- Sécher l'entonnoir à billes de glace sous air comprimé et le préserver emballé dans du papier aluminium
- Replacer les joints dans les couvercles des bols

- Placer le tout à l'étuve à 120°C pour au moins 30mins (peut laisser toute la nuit). Les bols sont ouverts avec les billes à l'intérieur (2 par bol) et la pince est placée dans le grand bol inox.
- A la sortie de l'étuve : fermer immédiatement les bols avec les billes à l'intérieur (gants isolants surmontés de gants nitriles + s'aider des manettes). Ne rouvrir les bols que sous atmosphère inerte.
- Préserver les bols emballés dans du papier aluminium
- Recouvrir le grand bol inox (+ la pince contenue dedans) avec du papier aluminium
- Laisser refroidir à température ambiante tout ce matériel avant utilisation

### **Béchers**

- Allumer l'étuve et la régler à 120°C
- Essuyer avec de l'EtOH absolu
- Rincer 3x à l'EUP
- 15mins bain à ultra-sons (US) rempli 50:50 EUP-EtOH abs
- Rincer 3x à l'EUP
- Etuve à 120°C pour au moins 30mins

### **Boîte à gants**

- Essuyer l'intérieur à l'EtOH
- Mettre du papier aluminium sur la surface de travail
- Mettre une réserve de kimteck à l'intérieur
- Mettre des gants nitriles (taille XL) par-dessus les gants de la boîte à gants et les essuyer à l'EtOH

### **Tubes + bouchons**

- Rincer 3x à l'EUP
- 15mins bain à ultra-sons (US) dans bécher EUP
- Rincer 3x à l'EUP
- Secouer fort pour enlever le maximum de gouttes
- Laisser sécher à l'envers sur un porte tube
- Fermer les tubes

**Seringues, aiguilles et filtres** (possible de le faire pendant le temps d'attente de la centrifugation des tubes)

- Rincer 3x à l'EUP les seringues et les aiguilles
- Injecter 3x 3mL d'EUP dans les filtres

- Sécher les filtres en injectant 1x 3mL d'air dans les filtres pour évacuer l'excédent d'EUP (et éviter de diluer les solutions d'extraction)
- Réserver le matériel à l'abri de toute contamination (dans boîte en plastique préalablement lavée à l'EUP et EtOH par exemple)

### **Préparation des tubes : environ 20 minutes** (conseillé la veille)

- Sur les tubes inscrire au moins :
  - Nom de l'échantillon
  - Initiales de l'opérateur
  - Date
- Peser à vide les tubes qui serviront à l'accueil des poudres solubilisées dans l'eau. Il n'est pas nécessaire de peser tous les tubes vides : pour connaître la masse de solution restante de l'extraction n à n+1, on pèsera le tube avant et après ajout des 12 mL sur la poudre mouillée

### **Préparation des échantillons : environ 45 minutes** (conseillé la veille)

- Préparer un sachet plastique scellé sur les bords et avec le nom de la météorite
- Nettoyer/essuyer à l'EtOH et à l'EUP une pince fine
- Tarer la balance avec un papier de pesée
- Ouvrir l'échantillon et sélectionner les plus gros grains/morceaux 1 à 1 à la pince. Les placer sur le papier de pesée
- Viser une masse totale de 150 mg
- Noter la masse exacte et le nombre de grains/morceaux prélevés
- Prendre des photos des grains/morceaux prélevés sous microscope USB (branché directement à l'ordinateur)
- Fermer le papier de pesée et mettre les échantillons dans le sachet plastique
- Mettre le sachet sous argon et le sceller

### **Préparation du broyage : environ 30 minutes**

- Mettre sous la boîte à gants :
  - 1 paire de manettes
  - Pince pour les bols
  - Bécher
  - Réserve d'EUP
  - Micropipette 1000 µL

- Échantillons sortis du sachet plastique mais encore dans le papier pesé (recouvrir avec la boîte plastique retournée)
  - Entonnoir à billes de glace
  - Le tube témoin
- Placer sur un chariot de transport :
  - Bac bleu contenant les bols
  - Grand bol inox (+ pince)
  - Vase Dewar
  - Manettes
- Vérifier que les bols sont bien fermés avec les manettes
- Refroidir les bols de broyage (fermés) à l'azote liquide en remplissant le bac bleu contenant les bols avec de l'azote liquide, puis placer un couvercle par-dessus
- Réaliser une réserve d'azote liquide dans le Dewar et placer un couvercle par-dessus
- Rajouter sous hotte :
  - Le bac bleu avec le couvercle
  - Le grand bol en inox et la pince placée à côté
- Remplir le grand bol en inox d'azote liquide directement dans la boîte à gants
- Fermer hermétiquement la boîte à gants (s'assurer que tout le matériel nécessaire est bien dedans)
- Ouvrir la bouteille d'Argon
- Purger pendant **10mins**
  
- Avant de manipuler, ouvrir le tube témoin
- Verser environ 10mL d'EUP dans le bécher
- Au goutte à goutte, verser 7 mL d'EUP dans le bain d'azote liquide (grand bol inox)
- Une fois les billes de glace réalisées, reverser l'excédent d'azote liquide dans le bac bleu contenant les bols
- Récupérer un bol de broyage à l'aide de la pince à bols dans l'azote liquide et le placer tête en bas sur une des manettes
- Ouvrir le bol tête en bas avec les manettes et laisser le couvercle et le corps sur les 2 manettes
- A l'aide de la pince, placer une bille dans le corps du bol
- Placer la boîte en plastique à l'envers, par-dessus le couvercle du bol contenant l'autre bille (pour éviter la condensation dessus)
- A l'aide de l'entonnoir, verser environ la moitié des billes dans le corps du bol

- Ajouter l'échantillon (s'aider du papier pesé pour les faire glisser dans le bol)
- Verser le reste des billes à l'aide de l'entonnoir
- Placer la 2<sup>e</sup> billes de broyage sur les billes de glace avec la pince
- Fermer hermétiquement le bol avec les manettes
- Replacer le bol dans le bac bleu avec la pince à bols, remettre le couvercle
- Fermer le tube témoin
- Ouvrir la boîte à gants et reemplir le grand bol inox d'azote liquide pour les billes de glace du 2<sup>e</sup> échantillon
- Refermer hermétiquement la boîte à gants
- Ouvrir le tube témoin
- Répéter les opérations pour faire les billes de glace et remplir le second bol
- Fermer le tube témoin
- Couper l'argon
  
- Placer sur le chariot de transport :
  - Le bac bleu contenant les bols
  - La pince à bols
- Sortir de la boîte à gants le reste du matériel

### **Broyage : environ 30 minutes**

- L'un après l'autre
  - Sortir le bol de l'azote liquide avec la pince à bols
  - Vérifier la fermeture avec les manettes
  - Essuyer le haut et le bas du bol avec un tissu microfibre (pour éviter la condensation et que le bol glisse du broyeur)
  - Placer le bol dans le broyeur MM200
  - Serrer bien les patins de serrage (on pourra s'aider d'une pince de bricolage pour mieux les serrer et éviter que le bol ne tombe pendant le broyage)
- S'il n'y a qu'un bol : placer le contre poids (même bol mais vide) s'il n'est pas déjà en place (préparer en avance pour gagner du temps)
- Régler la fréquence à **30 Hz** (c'est déjà souvent le cas)
- Régler le temps de broyage à **3 mins**
- Appuyer sur Start
- Remplir la fiche de suivi du MM200
- Rester présent.e et attentif.ve durant le broyage : écouter si on entend bien les billes (sinon elles sont coincées dans la glace donc elles ne broient pas l'échantillon)

- Si le bol tombe, essuyer avec un papier les parois en contact des patins de serrage et remettre en place
- A la fin des 3 mins,
  - Enlever les bols
  - Vérifier la fermeture avec les manettes
  - Les replonger dans l'azote liquide à l'aide de la pince à bols jusqu'à ce que ça ne bout plus
- A la sortie de l'azote liquide, vérifier la fermeture à l'aide des manettes
- Replacer le bol dans le broyeur (essuyer les parois en contact avec les patins de serrage)
- Refaire un broyage de **3 mins** (Rester attentif.ve pendant le broyage : est-ce qu'on entend bien les billes ?)
- A la fin des 3 mins,
  - Enlever les bols
  - Vérifier leur fermeture à l'aide des manettes
  - Essuyer les bols et les laisser se réchauffer à température ambiante (on peut s'aider d'un sèche-cheveux)
- Pendant ce temps : remplir le bain à US d'eau, de réfrigérants et de glaçons
- Une fois les bols réchauffés, vérifier leur fermeture à l'aide des manettes et les replacer dans le broyeur
- Effectuer un broyage colloïdal : Appuyer sur Start et compter **5 secondes** avant d'appuyer sur Stop
- Retirer le bol du broyeur, vérifier sa fermeture à l'aide des pinces

### Lavages des bols : environ 45 minutes

- Vérifier la fermeture des bols avec les manettes
- Placer les bols fermés debout dans un bécher rempli d'EUP à hauteur du milieu des bols (avant le pas de vis du couvercle, pour éviter toute perte de matière s'il y a des fuites de bol)
- Mettre **10 mins** au bain à US froid (refroidi avec les glaçons et réfrigérants)
- Pendant ce temps, préparer la boîte à gants :
  - Essuyer la condensation si nécessaire
  - Y placer à l'intérieur
    - Le tube témoin

- Les manettes
- La micropipette de 1000 µL avec 2 cônes
- Les 2 tubes accueillants les poudres à lessiver
- Les 2 tubes pour les poudres récupérées après le 2<sup>e</sup> lavage
- Schott de 100 mL d'EUP
- Petit bécher
- Pince pour les billes de broyage
- Sortir et sécher les bols à la fin des US
- Les replacer dans la boîte à gants et fermer hermétiquement la boîte à gants
- Purger la boîte à gants **5 minutes**
- Ouvrir le tube témoin
- Pour chaque bol :
  - Verser environ 10 mL d'EUP dans le bécher
  - Ouvrir le bol debout
  - Laisser les billes dans le corps du bol
  - Récupérer à l'aide de la pipette les 7 mL de suspension et les placer dans le tube dédié (tube lavé, étiqueté et pesé), bien remettre en suspension la poudre par pipetage et relargage de la solution dans le bol
  - Fermer le tube
  - Ajouter **5 mL** d'EUP dans le bol :
    - 1 mL dans le couvercle pour le rincer (récupérer ce volume et le remettre dans le corps du bol)
    - 4 mL dans le corps du bol rinçant le mieux possible les parois et les billes
  - Fermer le bol avec les manettes
  - Changer de cône pour le second bol
- Fermer le tube témoin
- Couper l'argon, sortir les bols et refermer la boîte à gants
- Remettre les bols dans le bécher rempli d'EUP précédemment utilisé dans le bain à US
- Ajouter des glaçons si le bain s'est réchauffé (peut checker avec le thermomètre IR)
- US pendant **10 mins**
- Sécher les bols et les remettre dans la boîte à gants
- Purger la boîte à gants **5 minutes**
- Ouvrir le tube témoin
- Pour chaque bol :
  - Verser environ 20 mL d'EUP dans le bécher
  - Ouvrir le bol debout

- Laisser les billes dans le corps du bol
- Remettre le cône utilisé pour l'échantillon concerné
- Récupérer à l'aide de la pipette les 5 mL de suspension et les placer dans le tube précédent (avec les 7 mL de suspension), bien remettre en suspension la poudre par pipetage et relargage de la solution dans le bol
- Fermer le tube
- Ajouter **5 mL** d'EUP dans le bol :
  - 1 mL dans le couvercle pour le rincer (récupérer ce volume et le remettre dans le corps du bol)
  - 4 mL dans le corps du bol rinçant le mieux possible les parois et les billes
- Fermer le bol avec les manettes
- Changer de cône pour le second bol
- Fermer le tube témoin
- Couper l'argon, sortir les bols et refermer la boîte à gants
- Remettre les bols dans le bécher rempli d'EUP précédemment utilisé dans le bain à US
- Ajouter des glaçons si le bain s'est réchauffé (peut checker avec le thermomètre IR)
- US pendant **10 mins**
- Sécher les bols et les remettre dans la boîte à gants
- Purger la boîte à gants **5 minutes**
- Ouvrir le tube témoin
- Pour chaque bol :
  - Ouvrir le bol debout
  - Laisser les billes dans le corps du bol
  - Remettre le cône utilisé pour l'échantillon concerné
  - Récupérer à l'aide de la pipette les 5 mL de ce second lavage et les placer dans le tube dédié (tube lavé, étiqueté et pesé), on pourra placer les billes dans le couvercle du bol pour récupérer le maximum de solution
  - Fermer le tube de 2<sup>e</sup> lavage
  - Changer de cône pour le second bol
- Fermer le tube témoin, couper l'argon
- Sortir les tubes contenant les 12 mL de suspension principale et les 5 mL de 2<sup>e</sup> lavage,
- Sortir les bols + billes + pince et les rincer à l'EUP puis les essuyer avec de l'EtOH
- Dans un bécher rempli d'EUP, placer les tubes et des glaçons (éviter de placer le bouchon dans l'eau pour prévenir de toutes fuites à l'intérieur du tube)
- Lancer le bain à US pendant **10 mins**
- Pendant ce temps, préparer la boîte à gants et y placer :
  - Schott de 100 mL d'EUP
  - Petit bécher
  - Micropipette de 1000 µL + cône propre
  - 1 aiguille + seringue de 3 mL par poudre à extraire (on pourra placer ce matériel chacun dans un petit bécher pour les tenir droits, l'aiguille dans son tube plastique et la seringue placée dessus)
  - Les tubes réceptacles des solutions d'extractions principales et secondaires (pour ne pas encombrer la boîte à gants, on peut mettre seulement ceux de l'extraction en cours)
  - Filtre de 0,22 µm (au moins autant que le nombre de poudres à extraire)
- Sortir et sécher les tubes
- Prendre une photo des tubes
- Centrifuger pendant **8 mins** :
  - Mettre le plus gros rotor
  - Placer les tubes au centre de 2 portes échantillons face à face (contre poids si nombre impair de tubes (tube rempli d'eau au même volume))
  - Régler les paramètres sur **4000 tr/min**, temps **8 mins**. Appuyer sur Start
- Prendre une photo à la sortie de la centrifugeuse
- Remettre les tubes sous boîte à gants et purger **5 mins**
- Ouvrir le tube témoin
- Pour chaque poudre à extraire :
  - Ouvrir le tube réceptacle de la solution d'extraction
  - Y placer dessus un filtre
  - Ouvrir le tube contenant la poudre lessivée
  - Avec l'aiguille et la seringue, prélever 3mL de surnageant et le filtrer dans le tube de la solution d'extraction.
  - Recommencer sur tout le surnageant, dans le même tube, jusqu'à frôler le dépôt en fond de tube.
- ⇒ Cette solution filtrée constitue une extraction
- Contrôler le **pH** avec une goutte sortant de l'aiguille pendant les filtrations (acide)
- Fermer les 2 tubes et procéder à l'extraction de la poudre suivante
- Une fois toutes les poudres extraites :

### Extractions : environ 40 minutes par extraction

- Peser les tubes contenant les poudres « mouillées » et noter leurs masses (les passer par l'ouverture créée dans la boîte à gants pour éviter d'avoir à ouvrir entièrement la boîte et repurger la boîte)
- Remplir le bécher avec 40 mL d'EUP
- Ajouter **12 mL** les poudres principales et **5 mL** sur les poudres de 2° lavage
- Peser les tubes pleins et noter leurs masses
- Fermer tous les tubes et le tube témoin, couper l'argon, sortir les tubes
- Recommencer toutes ces étapes d'extraction 9 fois => jusqu'à avoir 10 extractions principales et 10 extractions secondaires

### Fin de protocole :

- Sortir tout ce qu'il y a dans la boîte à gants
- Fermer la bouteille d'argon (fermer la bouteille et vider l'argon restant dans le détendeur)
- Parafilmer tous les tubes
- Stocker les tubes au congélateur
- Jeter les filtres, les gants, les aiguilles et seringues, les cônes les kimtech et le papier alu à la poubelle (déchets souillés)
- Mettre les béchers à sécher sur le porte vaisselle
- Laver les bols de broyage, les billes, le grand bol inox et la pince au bain à US 15min dans un mélange 50:50 EUP:EtOH en attendant de faire la procédure complète de nettoyage
- Bien sécher le bol et les billes pour éviter la rouille
- Ranger tout le matériel
- Calculer le volume restant de l'extraction n à n+1 grâce aux pesées des tubes avant et après ajout des 12 mL sur la poudre mouillée

## 9.2. Protocole : mesure de la composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium

Rédigé par l'équipe de l'IGE et complété par moi-même

**Reconditionnement du spectromètre** - la veille de l'analyse, en fin d'après-midi :

Remplir le carnet de laboratoire (date, heure, opérateur)

GazBench de la colonne :

- Sur le panneau de commande arrière, appuyez sur P, régler la température à 200°C
- Pour confirmer, appuyez sur P et vérifiez l'augmentation du T°C

Fourneau d'or : ATTENTION - CAPILLAIRES TRES FRAGILE

- Trouvez le capillaire qui relie le four d'or à l'unité de valve (le capillaire porte une bande adhésive). À l'aide de deux petites clés à croissant, débranchez le capillaire.
- Connectez le capillaire à la source d'O<sub>2</sub>, écrit "O<sub>2</sub> cond" sur le cadre.
- Ouvrez la bouteille d'O<sub>2</sub> (celle du milieu dans 2ème casier dans le couloir).
- Ouvrez la vanne "O<sub>2</sub> reg" située sur le côté de l'armoire extérieure (avec la flèche).
- Ouvrez la vanne "O<sub>2</sub> cond" jusqu'à obtenir un débit de 45mL/min (ce qui est généralement à peine ouvert). Vérifiez à l'aide d'un débitmètre. Il faudra quelques réglages et du temps pour obtenir le bon débit.
- Allumez le four à or dans le logiciel "isodat" de l'ordinateur (appuyez sur la touche rouge du four sur l'écran schématique pour passer au vert)
- Régler la température du four à 850°C

Piège à H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> :

- Vérifiez le piège à l'œil nu (si nécessaire, refaites-en un)

**Le matin de l'analyse :**

Piège à COV (côté supérieur droit de la machine) :

- Au-dessus du piège, placez l'interrupteur sur la marque noire (la flèche noire correspond à 180°C). Vérifiez que la température augmente. Notez l'heure dans le journal.
- Une fois à 180°C (1 heure), laissez le chauffage pendant 30min à 180°C (ou plus)
- Après 30 minutes, éteignez le chauffage. Avant d'effectuer une analyse, la température (lue avec le thermomètre joint) doit être inférieure à 50°C.

#### Gazbench de la colonne :

- Régler à nouveau la température à 38°C

#### Four en or :

- Régler la température du four à 50°C
- Lorsque la température est inférieure à 100°C, fermez la vanne "O2 Cond"
- Fermez la vanne "O2 reg" et ensuite la bouteille d'O2 dans l'armoire du couloir (*bouteille du milieu, armoire de droite*).
- Reconnectez le capillaire à son connecteur initial au niveau de l'unité de valve
- Vérifier que le capillaire est correctement reconnecté grâce au détecteur de fuite
- Régler la température du four à 900°C

**Injection des échantillons et des réactifs** - Le matin du run spectro, ou la veille.

### Préparation des flacons

Équipement : - Flacons de 20 ml (75,5x22,5mm, Sodipro LPP20090796 réf.) (placard du hall) - 2 plateaux métalliques de 84 puits (par Mass Spec) - Capsules en aluminium (placard du hall)  
-Septas en caoutchouc (armoire de laboratoire en verre) - Pince de sertissage pour capsules

#### Protocole :

1. Nettoyer la surface de la paillasse du laboratoire avec de l'alcool.

2. Porter des gants propres.
3. Placez 12 flacons dans le plateau (une rangée). Ne faites toujours que 12 flacons à la fois pour éviter toute contamination potentielle, tout déversement, toute oxygénation excessive, etc
4. Placez un septa en caoutchouc dans chaque flacon. Placez une capsule en aluminium sur le dessus.
5. Sertir les capsules sur chaque flacon. La capsule doit être suffisamment serrée pour ne pas tourner à la main, mais pas trop serrée pour laisser des marques de sertissage nettes. Ajustez le sertisseur avec la clé Allen (sens des aiguilles d'une montre = plus lâche, sens inverse = plus serré) si nécessaire. **Note** : *Les capsules doivent être serrées pour éviter l'échange avec l'air. Tests effectués à la main.*

### Injection des échantillons

Équipement : - Robot Gilson - Échantillons et standards (J,K,L,P) à injecter - 5L Schott rempli d'eau MQ - Réservoir rempli de matrice (avec la bonne solution pour l'analyse) - Vials vides sertis

#### Protocole :

1. préparer la liste d'injection sur Excel et l'enregistrer sur une clé USB. Elle doit comporter :
  - a. Volume de l'échantillon ou du standard à injecter (en ml)
  - b. Volume total (=  $V_{ech} + V_{matrix}$  en ml) : 3 à 5 ml pour l'ammonium.
  - c. Position du vial
  - d. Position de l'échantillon
  - e. Vérifiez que le volume total est inférieur à 8,5 ml (10 ml maximum absolu) et que la matrice totale nécessaire est inférieure à 400 ml. Si la matrice nécessaire est supérieure à 400 ml, vous avez besoin d'un deuxième flacon de matrice.
2. Allumez le Gilson, les agitateurs et l'ordinateur Gilson.
3. Dans le dossier contenant les données d'injection, dupliquez le dernier dossier de données. En utilisant votre fichier d'injection, mettez à jour l'injection et supprimez les fichiers texte (cliquez avec le bouton droit de la souris et ouvrez dans Excel pour les modifier).

4. Ouvrez le logiciel Trilution, puis la méthode :  $\text{NH}_4^+$  / Step 1 – injection sample
  - a. Dans le programme, mettez à jour les données d'injection en important votre feuille d'injection.
  - b. Cliquez sur oui pour écraser. Vérifiez que tout semble correct (en particulier qu'il n'y a pas de lignes restantes de données précédentes).
  - c. Faites une simulation. Cela prend environ 20 à 30 minutes.
5. Placez les vials dans les puits correspondants.
6. Placez les standards et les échantillons dans les puits correspondants, puis recouvrez-les d'une feuille d'aluminium. Vous devez retirer les bouchons des échantillons avant de les placer dans les puits. Placez les bouchons dans un bécher. Rincez à l'eau MQ et séchez pendant la nuit. Assurez-vous qu'il y a suffisamment de standard (> 2 ml) dans les flacons standards pour votre procédure.
7. Placez le(s) réservoir(s) de la matrice dans les puits correspondants et couvrez-les avec une feuille d'aluminium.
8. Remplissez le réservoir de 5 L avec de l'eau MQ.
9. Si tout semble bon (checklist suivante), commencez l'injection.
10. Si vous êtes toujours présent après la fin de l'injection, fermez tous les tubes et remettez-les au réfrigérateur ou au congélateur.

### Check list pour l'injection de Gilson

1. Assurez-vous que le câble du port série (connecteur trapézoïdal) est connecté à l'ordinateur que vous utilisez et que le Gilson est sous tension.
  - a. Si vous avez un problème de connexion ou une autre erreur lorsque vous essayez d'effectuer une injection, essayez de débrancher/rebrancher le connecteur et/ou de redémarrer l'ordinateur portable.
2. Vérifiez :
  - a. La grande bouteille d'eau de MQ est-elle remplie ?
  - b. Avez-vous assez de matrice dans les flacons pour les injections ?
  - c. Avez-vous suffisamment de standards dans chaque flacon (>3 ml) ?
3. Commencez le run. Assurez-vous d'appuyer sur OK dans la fenêtre qui s'ouvre pour rafraîchir le nom du run, sinon le run ne se fera jamais.
4. Assurez-vous que le run commence et qu'il fonctionne bien avant de rentrer chez vous pour la nuit. Surveillez les feuilles d'aluminium qui bloquent la machine.

## Préparation et Injection des réactifs

**La préparation des réactifs peut se faire pendant l'injection des échantillons dans les vials.**

### Références:

**Zhang et al.**, Sensitive Measurement of  $\text{NH}_4^+$   $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  ( $d^{15}\text{NH}_4^+$ ) at Natural Abundance Levels in Fresh and Saltwaters ; *Anal. Chem.* 2007, 79, 5297-5303

**McIlvin & Altabet**, Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in fresh ; *Anal. Chem.* 2005, 77, 5589-5595

### 1. Préparation des solutions

*On travaille sous la hotte dédiée, on porte une double paire de gants, des lunettes de protection et une blouse fermée*

### Conversion $\text{NH}_4^+$ en $\text{NO}_2^-$

#### Matériel :

- Gants
- Blouse
- Lunettes de protection
- Hotte
- Micropipettes + embouts
- Bêchers propres
- Pissette d'eau MQ pour rinçage des shots

#### Solutions à stocker :

#1 : Solution de bromate/bromide (à conserver 6 mois)

- 0,6g de bromate de sodium ( $\text{NaBrO}_3$ )
- 5g de bromide ( $\text{NaBr}$ )
- 250mL de MQ

#2 : Solution d'Arsenite (à conserver 6 mois)

- 5,1g d'arsenite de sodium ( $\text{NaAsO}_2$ )
- 100mL MQ

#3 : Solution d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) à 6M

#4 : Solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) 10M

Solutions à préparer pour chaque nouvelle analyse :

***Solution de BrO<sup>-</sup>***

- Rincer un schott de 100mL à l'eau MQ. **Note:** on peut réutiliser le schott précédent mais il faudra jeter le reste de BrO<sup>-</sup> dans la poubelle sous la hotte et bien le rincer à la MQ.
- A l'aide d'une micropipette de 10mL, injecter 20mL d'eau MQ
- A l'aide d'une micropipette de 1mL, ajouter 1mL de la solution #1
- Ajouter un volume supérieur à 1mL de la solution #3 (micropipette de 1mL à fond)
- Laisser immédiatement, après introduction de HCl, réagir dans le noir pendant 5min (la solution doit prendre une coloration jaune – production de Br<sub>2</sub>)
- Ajouter rapidement 20mL de la solution #4 (la coloration jaune disparaît – production de BrO<sup>-</sup>)

***Conversion NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en N<sub>2</sub>O (méthode azide, Zhang et McIlvin)***

Matériel:

- Gants
- Blouse
- Lunettes de protection
- Hotte
- Bêchers propres

Solutions à stocker :

#5 : Solution acide acétique 100% (CH<sub>3</sub>COOH)

- Solution commerciale

#6 : Solution de sodium azide (NaN<sub>3</sub>) à 2M (à conserver 6 mois)

- 13,0g de sodium azide (NaN<sub>3</sub>)
- 100mL MQ

Solutions à préparer pour chaque nouvelle analyse :

***Solution d'azide/acide acétique***

- Préparer et rincer un schott de 100mL. **Note:** on peut réutiliser le schott précédent mais il faudra jeter le reste de solution dans la poubelle sous la hotte
- Rincer le schott précédent avec 50mL d'eau MQ et jeter dans la poubelle sous la hotte
- Fabriquer, à l'aide d'une micropipette de 10mL, un mélange 50:50 (en volume) des solutions #5 et #6 (l'acide acétique sert à tamponner la solution finale à pH 4-5)
- Flush la solution avec un flux d'Hélium à 40mL/min pendant au moins 15 minutes (retirer les traces de N<sub>2</sub>O d'origine contaminant)

**2. Injection des produits chimiques**

Matériel:

- Robot Gilson
- Solutions chimiques (bouchons septums)
- Schott de 5L rempli de MQ
- Vials contenant les échantillons ou les standards

Protocole:

1. Dans le dossier injection créé précédemment, adapter la feuille d'injection de produits chimiques à votre run. La feuille contient normalement les informations suivantes, pour chaque échantillon (le BRO- est injecté dans **tous** les échantillons, puis l'arsenite, etc...) :
  - a. Les volumes de produits chimiques à injecter et les temps d'agitation :
    - 0,4mL de BrO<sup>-</sup> (agitation 30min)
    - 0,1mL d'arsenite (agitation 1min)
    - 1mL azide/acide acétique (agitation 30min)
    - 1mL NaOH 10M (agitation 1min).**Note:** l'ajout de NaOH permet de monter le pH à 12-13. Il bloque la réaction et évite la conversion de N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub>.
  - b. Positions des vials et des puits de produits chimiques
2. Mettre en route le robot et les agitateurs

3. Placer les solutions chimiques dans leurs puits correspondants
4. Utiliser la méthode "NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / Step 2 – injection chemicals" sur le logiciel et importer la feuille d'injection correspondante
5. Si la checklist Gilson (cf injection des échantillons) est complète, lancer le run
6. Laisser agiter toute la nuit une fois le run terminé s'il est fait la veille au soir
7. Stocker les vials tête en bas
  - a. Sur le rack en attendant l'analyse isotopique
  - b. Sur le rack au frigo et dans le noir si l'analyse isotopique n'est pas faite le jour même.

## Démarrage d'une campagne de spectrométrie de masse

Avant cette procédure, les vials d'échantillons ont subi les séquences d'injection d'échantillons et de produits chimiques dans le Gilson. De plus, toutes les procédures de reconditionnement sur la MS ont été effectuées. Le N<sub>2</sub> liquide a été recueilli dans le réservoir extérieur.

1. Remplissez le fichier monitoring du spectromètre de masse sur l'ordinateur principal. Vous pouvez ouvrir le programme MS avec le raccourci intitulé "Acquisition".
  - a. Le four doré doit être allumé (dans la fenêtre du schéma MS, cliquez sur le bouton rouge/off pour le mettre en vert) et réglé à 900°C, et l'émission réglée à 1,5 (cliquez avec le bouton droit sur la barre dans Focus 253 pour changer la valeur).
  - b. Enregistrez les valeurs de l'état initial sur la MS et la pression sur les bouteilles de gaz dans le couloir.
  - c. Pour les trois premières valeurs d'oxygène (33, etc.), assurez-vous que le MS est réglé sur O<sub>2</sub> (menu déroulant en bas de la fenêtre de l'application) et lisez ensuite simplement les valeurs de fond indiquées en haut à gauche.
  - d. Pour les contrôles de l'eau, du CO<sub>2</sub> et de l'argon, cliquez avec le bouton droit de la souris sur la barre de valeur du milieu en haut à gauche et choisissez "Jump to Mass". Tapez la masse souhaitée et attendez que la

machine passe à la masse. Puis cliquez à nouveau avec le bouton droit de la souris et choisissez "Valeur maximale". Une fois la valeur de crête terminée, lisez la valeur de la masse souhaitée.

e. Pour les lectures de fond sur le N<sub>2</sub>, cliquez sur le menu déroulant en bas du menu d'application qui indique O<sub>2</sub>, et choisissez N<sub>2</sub>. Une fois que la machine a fini de changer, il suffit de lire les deux valeurs en haut à gauche.

f. Pour la norme N<sub>2</sub> 1, cliquez sur le premier piston de la figure du diagramme MS. Le diagramme changera pour montrer que le piston est ouvert. Attendez que les nouvelles valeurs en haut à gauche se stabilisent, et enregistrez-les. Cliquez à nouveau sur le piston pour le fermer (avec un clic fort).

g. Pour la norme O<sub>2</sub> 2, commencez par modifier les paramètres MS pour revenir aux paramètres O<sub>2</sub> (liste déroulante à la ligne inférieure). Ensuite, cliquez sur le piston 2 sur le diagramme et lisez les valeurs après stabilisation. Cliquez à nouveau sur le piston 2 pour le fermer.

2. Vérifiez si le piège à eau/CO<sub>2</sub> a besoin d'être changé (c'est probablement le cas).
3. Vérifiez si le flacon de nettoyage à l'éthanol dans le porte-flacon MS a besoin d'être rechargé.
4. Préparer cinq flacons de T4
  - a. Changez les bouchons des flacons et les septa si nécessaire (tous les 2 à 4 usages).
  - b. Mettez en marche la pompe à l'arrière et le débit massique PR4000.
  - c. Placez les flacons sur les aiguilles et ouvrez la valve 1.
  - d. Ouvrez les valves vertes de chaque flacon. Attendez qu'un vide de ~9,4 se stabilise.
  - e. Fermez la vanne 1 et vérifiez s'il y a des fuites (c'est-à-dire si la pression augmente)
  - f. Ouvrez la bouteille standard de NO<sub>2</sub>.
  - g. Ouvrez la vanne 3 (assurez-vous que les vannes 1 et 3 ne sont JAMAIS ouvertes en même temps). Attention la pression augmentera rapidement ! Fermer la valve à **450 Torr**.
  - h. Fermez la vanne 3 et la bouteille standard. Vérifiez s'il y a des fuites.
  - i. Fermez les valves vertes et retirez les T4 finis. Éteignez tout.

5. Prenez deux vials de He. Préparez de nouveaux vial si nécessaire sur le banc de flushage, pendant plus de 20 minutes.

6. Préparez les tableaux des procédures de l'EM.

a. Faites une sélection aléatoire de vos flacons non standard/non vides. Le plus simple est d'importer vos noms d'échantillons dans Excel. Dans la colonne à droite des noms des échantillons, utilisez =alea() pour créer des numéros aléatoires pour chaque nom d'échantillon. Ensuite, triez les colonnes en fonction des numéros aléatoires (Données, Trier).

b. Ouvrez la procédure précédente sur le MS et enregistrez sous un nouveau nom pour votre run. Utilisez le cadre de l'ancienne procédure pour compléter votre nouvelle procédure. La structure des noms des standards doit rester la même que précédemment, car le retraitement des données exige que les noms correspondent à une apparence spécifique.

c. La procédure commence par deux T4 suivis d'un He. Puis quatre standards et un blanc-1.

d. Le reste de la procédure consiste en des ensembles de 13-14 échantillons randomisés suivis d'un autre ensemble de 4 standards. Les T4 sont également mélangés.

e. La procédure se termine par un He et le T4 final. La ligne blanche après le T4 final comporte la procédure stop.met end sélectionnée dans le menu déroulant à l'extrême droite de la ligne.

7. Placez tous les flacons dans le porte-flacon de l'EM comme ordonné dans la procédure. Veillez à faire attention au sens de la numérotation sur le rack. Remplissez les flacons jusqu'à la place 88 (laissez les échantillons restants dans leur support pour l'instant). Assurez-vous que tous vos échantillons ont le même volume de liquide et que les aiguilles ne descendent pas en dessous du liquide. Fixez le couvercle.

8. Remplissez le réservoir d'azote liquide. **ASSUREZ-VOUS QUE L'ANSE DU SEAU N'INTERFÈRE PAS AVEC LES MOUVEMENTS DU BRAS DU SPECTROMÈTRE DE MASSE !**

9. Pour commencer le run, sélectionner tous les échantillons et la ligne de fin de procédure. Cliquez sur "Démarrer".

10. Renommez le nom du dossier avec votre nom de run. Cliquez sur OK.

11. Attendez de vous assurer que la machine fonctionne correctement. Vérifiez les premiers T4 pour voir que la taille est ~20 (récemment, 16-18), d180 est

~140-150, et d15N est 6,0-6,6. Si vous voulez voir les résultats après qu'ils aient été complétés, ouvrez le programme "Workspace".

12. Au fur et à mesure que les standards sont analysés, remplissez la feuille de calcul de suivi des standards sur le bureau de l'ordinateur.

13. Surveillez les niveaux de N2 liquide. Un réservoir plein devrait durer 14-15 heures, donc le remplissage en premier le matin et en dernier avant de partir le soir fonctionne généralement bien. **NE REMPLISSEZ LE RÉSERVOIR QUE LORSQUE LA BOUCLE D'ÉCHANTILLONNAGE EST MONTÉE ET RÉTRACTÉE DU RÉSERVOIR !** Si vous le remplissez lorsque la boucle est dans le réservoir, vous obtiendrez un double pic sur l'échantillon (parce que vous obtenez une congélation supplémentaire au nouveau niveau d'azote plus élevé), ce qui entraînera une perte de données pour cet échantillon.

## Traitement des données de sortie des spectromètres de masse

### Retraitement des données brutes

1. Dans l'espace de travail, sélectionnez l'onglet Résultats.
2. Choisissez le bon run à traiter. Trier par "Créé" pour être dans l'ordre de l'exécution initiale.
3. Sélectionnez des échantillons qui ont (ou devraient avoir) 6 pics (c'est-à-dire pas de He ou de Blancs)
4. Cliquez avec le bouton droit de la souris sur les échantillons mis en évidence et cliquez sur "Re-processer".
5. Changez le nom du fichier pour le nom d'exécution et cliquez ensuite sur "Ajouter" pour sélectionner le modèle n2o.bugs.
6. Cliquez sur OK.
7. La sortie est enregistrée dans le dossier de raccourcis du bureau Data\_MAT253 -> bugs -> 2021 -> 'Runname'.

### Traitement macro du fichier Excel

1. Exécutez la macro de traitement (Développeur -> Macro -> PERSONNEL!bugs -> Exécuter)
2. La macro alertera si elle trouve des échantillons avec un pic manquant. Supprimez les échantillons avec des pics manquants.
3. Enregistrer le fichier.

### Sauvegarde des données

1. Ouvrez la feuille de calcul de la surveillance de NH<sub>4</sub> (raccourci sur le bureau « T4 Int Ref Fall 2020 »).
2. Copiez les lignes internes de réf et de T4 du fichier macro traité dans le tableur de suivi. Enregistrez le fichier.
3. Copiez le fichier entier sur le serveur de l'Equipe à Isotopes -> DATA -> nitrates -> data & injections -> 2019 -> 19data. Vous pouvez également travailler sur le fichier à un autre endroit, mais enregistrer le fichier à cet endroit une fois terminé.

### Formatage organisé des données

1. Ouvrez un fichier préalablement travaillé pour servir de modèle.
2. Séparez les données dans l'onglet de la feuille de calcul organisée en standards échantillons et T4.
3. Copiez les lignes avec les en-têtes de l'ancien fichier par dessus (stds, std rejetées, échantillons, T4), et placez-les en conséquence. Incluez les lignes statistiques standard au-dessus de l'en-tête "std rejected" et de l'en-tête à double ligne "samples"/"PYTHON CORRECTED DATA" lors de la copie.
4. Ajustez les cellules référencées dans les calculs statistiques standard pour inclure tous les standards.
5. Pour les colonnes dXcal,  $dXcal = dxraw * std.slope + std.intercept$  (copier et ajuster l'équation à partir de l'ancien fichier). N'oubliez pas de modifier les \$\$refs lorsque vous passez à une nouvelle colonne. Si nécessaire, modifiez le formatage des cellules à 1 décimale.
6. Pour les colonnes dXres,  $dXres = dXcal - dXstd$  (copier et ajuster l'équation de l'ancien fichier). Ajustez les cellules de calcul des statistiques pour qu'elles correspondent à la plage correcte.
7. Choisissez les stds à rejeter, et déplacez-les dans la section "stds rejetés". Vérifiez que le déplacement de vos standards n'a pas faussé les calculs des statistiques standard et que ceux-ci ne font référence qu'aux standards non rejetés (ce qui pose généralement un problème si vous devez rejeter et déplacer le dernier standard).

### Figures

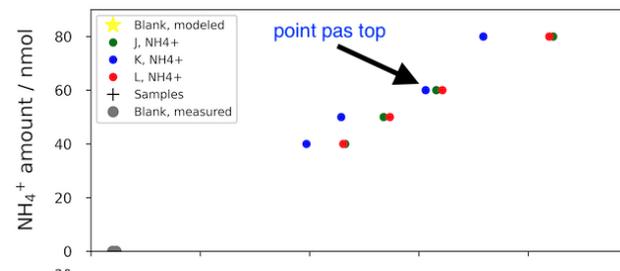
1. Copiez les tracés du fichier précédent en faisant un clic droit sur l'onglet des tracés de l'ancien fichier et en choisissant "Déplacer ou Copier...". Choisissez votre nouveau fichier dans "Dans le classeur" et cochez "Créer une copie". NOTE : N'enregistrez pas votre nouveau fichier avant que le fichier précédent (dont vous avez copié les parcelles) ne soit fermé, sinon les liens de données seront corrompus.
2. Pour le tracé des données de base, cliquez avec le bouton droit de la souris et sélectionnez "Sélectionner les données". Ajoutez deux nouvelles séries de données "BGD 32" (col J) vs. "Analyse" (col B) et "BGD 28" (col O) vs. "Analyse" (col J) à partir de toutes les observations dans l'onglet "organized spreadsheet ».
3. Pour le plot 28/32 par rapport à la taille N<sub>2</sub>, supprimer les anciennes données et ajouter trois nouvelles séries de données de "rapport 28/32" (col U) par rapport à la "taille 28" (col T), les figures étant séparées en standards, échantillons et T4.
4. Pour la représentation graphique standard (Taille vs QTY Inject), supprimer les anciennes données et ajouter de nouvelles séries de données de "taille 28" (col T) vs "Identifiant 2" (col F).

### Retraitement en Python : correction de taille et calibration des données

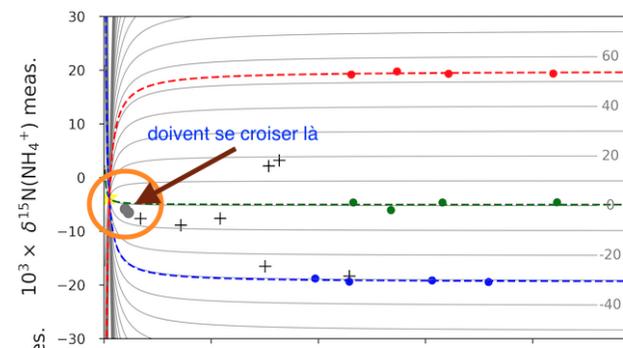
1. Préparer les dossiers
  - a. Copier/Coller le dernier dossier où la correction de la taille et l'étalonnage ont été effectués
  - b. Renommer avec la course d'aujourd'hui
  - c. Conservez les dossiers suivants :
    - \_ALL\_functions\_and\_ref\_material\_data.py
    - \_ALL\_functions\_and\_ref\_material\_data.pyc
    - \_NH4\_1\_iso\_size\_corr+calib\_CALC.py
    - \_NH4\_2\_iso\_size\_corr+calib\_PLOT.py
    - input\_measured\_blanks.txt
    - input\_measured\_iso\_std.txt
    - input\_measured\_samples.txt

2. Préparer les données
  - a. Préparer le fichier avec les données des standards isotopiques
    - i. Dans Excel, ouvrir le fichier : input\_measured\_iso\_stds.txt
    - ii. Le remplir avec les données du run actuel. ID1 correspond au nom du standard (i.e. J, K, L). Ne pas utiliser le standard P pour l'ammonium. ID2 est la quantité d'ammonium (i.e. "20" pour 20 nmol).
  - b. Préparer le fichier avec les données des échantillons
    - i. Dans Excel, ouvrir le fichier : input\_measured\_samples.txt
    - ii. Le remplir avec les données du run actuel.
  - c. Préparer le fichier avec les données des blancs
    - i. Dans Excel, ouvrir le fichier : input\_measured\_blanks.txt
    - ii. Le remplir avec les données du run actuel.
3. Avant de lancer la routine python, vérifier la validité des données :
  - a. Les blancs doivent avoir une taille de pic en N2 inférieur à 4 (size 28 ou Area 28)
  - b. Pour les standards, sur le fichier Excel « Organized data »
    - i. Dans l'onglet « organized spreadsheet » du fichier Excel « Organized data », vérifier que :
      1. Les valeurs des size 28 se trouvent dans l'intervalle de confiance à 95% donc dans l'intervalle [m-2s ; m+2s],
      2. Les d15N sont dans l'intervalle [-2StdDev ; +2StdDev]
      3. Rejeter les standards qui ne satisfont pas ces critères (souvent les premiers standards à 20 nmol)
    - ii. Dans l'onglet « plot », vérifier que les standards sont bien alignés sur la courbe de calibration. S'ils sont en dehors de la linéarité de la courbe : les enlever
4. Lancer une première fois le code "`_NH4_1_iso_size_corr+calib_CALC.py`" dans python. Cette étape peut prendre jusqu'à 5-10 minutes.
5. Lancer le code "`_NH4_2_iso_size_corr+calib_PLOT.py`". Cette étape est rapide (20s maximum).

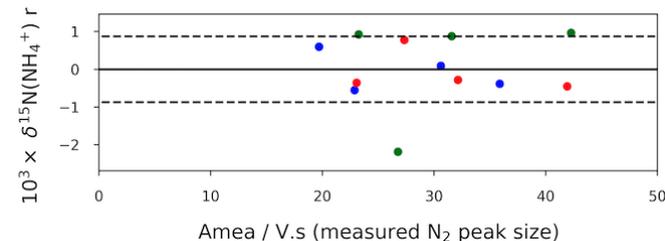
6. Vérifier la validité du traitement de données :
  - a. Linéarité par standard



- b. Les courbes d'isotopie doivent se croiser sur les blancs



- c. Il ne faut pas de trop grands résidus (2‰ ok, au delà de 5‰ c'est trop).



7. Si nécessaire, enlever des standards et recommencer le traitement python

### 9.3. Spectres en réflectance de la surface des échantillons d'Orgueil

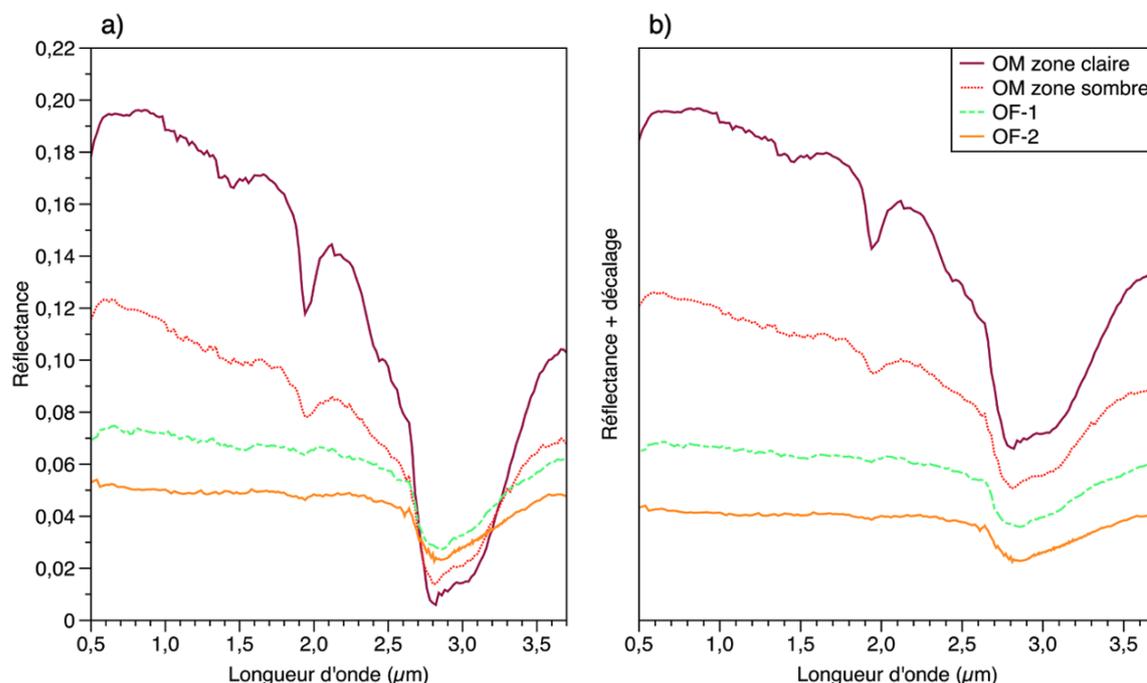


Figure 9.1 : Spectres en réflectance de la surface d'échantillons d'Orgueil-Fiole (OF) et Orgueil-Musée (OM). a) Spectres tracés sur une même échelle, b) spectres tracés avec un décalage en réflectance. La bande d'absorption à 3  $\mu\text{m}$  est due aux signatures spectrales de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbé, aux OH de structure et  $\text{H}_2\text{O}$  dans les minéraux. La bande à 1,94  $\mu\text{m}$  est attribuable à  $\text{H}_2\text{O}$  dans les sulfates. Ces minéraux sont plus abondants à la surface d'OM, diffusant la lumière et provoquant une réflectance plus élevée par rapport aux deux fragments d'OF. OM semble donc avoir subi plus d'altération terrestre qu'OF.

### 9.4. Mesures IRMS bulk et IOM

Échantillons	Analyses Bulk Masses ( $\mu\text{g}$ )			Analyses IOM Masses ( $\mu\text{g}$ )		
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
<b>Poudres bulk</b>						
Orgueil-Fd	2540	2540		850	810	
Orgueil-Fe	3070	3100	3180	598	601	
Orgueil-M	3490	3150	3280	632	632	
Ivuna	5039	5017		1021	936	
Alais	3013	2996	2990	608	613	613
Tarda	3011	3149	3178	707	752	766
Tagish Lake	3137	3197	3146	655	597	644
Paris	3053	3084	2895	693	725	205
Murchison	4446	4476		799	676	655
Aguas Zarcas	4742	4733		699	729	736
Cold Bokkeveld	3232	4413		616	648	398
Winchcombe-1	2940	3120	3190			

Winchcombe-2	2896	2908	2925	673		
Mukundpura	5045	5050		713	657	737
Sutter's Mill	4841	4801		727	638	697
EET 92159	3075	3026	2966	411	562	
MIL 090657	2926	3038	2932	239	658	
MIL 090001	3941	3958		329	542	
Renazzo	4162	4140		761	770	874
GRO 95577	3625	3582		804	670	
NWA 6116	4005	3999		343	575	
<b>Poudres lessivées</b>						
OFa	3160	2800	3150			
OFb	3100	3060	3080	527	737	
OFc	2643	3217	2704	707	701	752
OM	3230	3180	3120	644	615	
Alais	3007	2919	3031			
Tagish Lake	2758	2913	2803			
W1				425	572	
W2	3025	2894	3010			
EET 92159	3016	3031	2942			
MIL 090657	3234	3062	2919			

Tableau 9.1 : Nombre et masses des répliques analysés en IRMS pour quantifier et mesurer les compositions isotopiques de l'azote et du carbone bulk et IOM des différentes météorites bulk et de certaines poudres lessivées.

Phase	Échantillons	Analyse élémentaire de l'azote						Analyse isotopique de l'azote				
		B2151	urée + BaSO <sub>4</sub>	urée + Ag <sub>2</sub> S	Sulfani lamide	Tourbe	B2151	urée + BaSO <sub>4</sub>	urée + Ag <sub>2</sub> S	IAEA-305B		
Bulk	OFa, OFd	x	x				x	x				
	OMa Omb	x		x			x		x			
	OFb OFe W2a W2b	x					x		x			
	OFc Ib Aa Ab Tb TLa TLb Pb Mb AZb											
	CBb Mukb SMb EETa EETb MIL7a	x					x			x		
	MIL7b MIL1b Rb GROb NWAb											
IOM	OFb OFe OMa OMc W1 W2c	x		x			x		x			
	OFd	x					x	x				
	OFc Tc Pc Mc AZc CBc Mukc SMC	x					x			x		
	EETc MIL1c Rc GROc NWAc											
	Ib	x				x	x			x		
	Ab TLb MIL7b				x		x			x		

Tableau 9.2 : Standards élémentaires et isotopiques utilisés lors des mesures à l'IRMS de l'abondance et de la composition isotopique de l'azote contenu dans les météorites bulk et dans les IOM extraites.

Phase	Échantillons	Analyse élémentaire du carbone									Analyse isotopique du carbone				
		B2151	urée + BaSO <sub>4</sub>	urée + Ag <sub>2</sub> S	Sulfamil-amide	Tourbe	NBS-18	B2203	B2155	B2151	urée + BaSO <sub>4</sub>	urée + Ag <sub>2</sub> S	NBS-18	Acide L-glutamique	
Bulk	OFa	x								x	x				
	OFd	x	x							x	x				
	OMa Omb	x		x						x		x			
	OFb OFe W2b W2a	x								x		x			
	OFc Tb TLa TLb Pb MIL7a	x		x			x	x		x			x		
	Ib Aa Ab Mb AZb CBb Mukb														
	SMb EETa EETb MIL7b MIL1b	x								x				x	
	Rb GROb NWAb														
IOM	OFd	x								x	x				
	OFb OFe OMa OMc W1 W2c	x		x						x		x			
	OFc Tc Pc Mc AZc CBc Mukc														
	SMc EETc MIL1c Rc GROc	x								x				x	
	NWAc														
	Ab TLb MIL7b			x	x				x	x				x	
	Ib	x								x				x	

Tableau 9.3 : Standards élémentaires et isotopiques utilisés lors des mesures à l'IRMS de l'abondance et de la composition isotopique du carbone contenu dans les météorites bulk et dans les IOM extraites.

## 9.5. Données de la littérature sur les abondances et compositions isotopiques de l'azote et du carbone bulk et IOM

	C	$\delta^{13}\text{C}$	N	$\delta^{15}\text{N}$	N/C
	wt. %	‰	wt. %	‰	at.
<b>CI</b>					
<b>Orgueil</b>					
Cette étude	3,0	-13	0,20	+48	0,06
Boato, 1954	2,8	-11			
Smith & Kaplan, 1970	3,75	-12			
Injerd & Kaplan, 1974			0,15	+46	
Robert & Epstein, 1982	2,71	-16	0,14	+39	0,04
Yang & Epstein, 1983	2,3	-15			
Grady & al., 2002	4,35	-15	0,2	+32	0,04
Sephton et al., 2003	4,5	-16	0,207	+32,2	0,05
Pearson et al., 2006 (moyenne)	4,88	-17	0,53	+45	0,09
Alexander et al., 2012 (moyenne)	3,72	-13	0,18	+40	0,04
Vacher et al., 2020	3,35	-13	0,21		0,05
<b>Ivuna</b>					
Cette étude	3,0	-10	0,25	+51	0,07
Smith & Kaplan, 1970	4,03	-8			
Boato, 1954	3,3	-7			
Kerridge et al., 1985	3,7	-9	0,19	+52	0,04
Alexander et al., 2012	3,5	-4	0,21	+45	0,05
<b>Alais</b>					
Cette étude	3,5	-7	0,16	+40	0,04
Kerridge et al., 1985	4,46	-10	0,13	+31	0,02
Pearson et al., 2006 (moyenne)	5,4	-5	0,2	+52	0,03

Vacher et al., 2020	3,33	-16	0,17		0,04
<b>C2-ung</b>					
<b>Tarda</b>					
Cette étude	3,1	+3	0,17	+50	0,05
Marrocchi et al., 2021 (moyenne)	4,06	+11	0,29	+55	0,06
<b>Tagish Lake</b>					
Cette étude	4,4	+18	0,20	+49	0,04
Brown et al., 2000	3,6				
Grady et al., 2002	5,81	+24	0,12	+67	0,02
Alexander et al., 2012 (moyenne)	4,07	+11	0,2	+66	0,04
Pearson et al., 2006 (moyenne)	4,23	+13	0,19	+62	0,04
Vacher et al., 2020	2,14	+5	0,11		0,04
<b>CM</b>					
<b>Paris</b>					
Cette étude	2,1	-4	0,12	+50	0,05
Piani et al., 2018	1,64				
Vacher et al., 2020	2,67	-8	0,17		0,06
Serra et al., 2023 (moyenne)	2,2		0,11		0,04
<b>Murchison</b>					
Cette étude	1,9	-8	0,09	+41	0,04
Kvenvolden et al., 1970	2,5	-7			
Libby, 1971	2	-7			
Injerd & Kaplan, 1974			0,08	+43	
Kung & Clayton, 1978 (moyenne)			0,05	+57	
Chang et al., 1978	2,15	-1			
Robert & Epstein, 1982	1,7	-5	0,08	+39	0,04
Swart et al., 1983	1,56	-11			
Grady et al., 2002	2,22	-3	0,1	+41	0,04
Sephton et al., 2003	2,2	-2,7	0,0968	+40,6	0,04
Pearson et al., 2006 (moyenne)	2,7	-2	0,14	+53	0,05
Alexander et al., 2012	2,08	-3	0,11	+46	0,04
Vacher et al., 2020	2,3	-10	0,09		0,03
Serra et al., 2023 (moyenne)	2,21		0,10		0,04
Cody et al., 2024 (moyenne)	1,95	-2,6	0,103	+45,2	0,05
<b>Aguas Zarcas</b>					
Cette étude	1,6	-2	0,08	+29	0,04
Vacher et al., 2020	2,13	-10	0,1		0,04
Serra et al., 2023 (moyenne)	1,55		0,06		0,03
<b>Cold Bokkeveld</b>					
Cette étude	3,1	-17	0,09	+27	0,02
Boato, 1954 (moyenne)	1,58	-7			
Smith & Kaplan, 1970	2,35	-7			
Kung & Clayton, 1978 (moyenne)			0,06	+22	
Yang & Epstein, 1983	2,2	-14			
Kerridge et al., 1985 (moyenne)	5,43	-18	0,1	+26	0,02
Pearson et al., 2006 (moyenne)	2,16	-8	0,08	+27	0,03
Alexander et al., 2012	2,45	-11	0,07	+16	0,02
<b>Winchcombe</b>					
Cette étude	1,3	-4	0,06	+25	0,04
King et al., 2022	2	-2	0,04	+17	0,02
<b>Mukundpura</b>					
Cette étude	2,1	-4	0,09	+32	0,04
Vacher et al., 2020	2,08	-4	0,09		0,04
<b>Sutter's Mill</b>					
Cette étude	2,3	-15	0,07	+10	0,02
Jenniskens et al., 2012 (moyenne)	1,50	-4,67	0,04	+8	0,02
Cody et al., 2024 (moyenne)	1,65	-8,7	0,07	+18,1	0,03
<b>CR</b>					
<b>MIL 090657</b>					
Cette étude	1,7	-5	0,14	+154	0,07
Davidson et al., 2015	1,25	-2	0,08	+183	0,05

Messenger et al., 2016	0,8	-0,5	0,067	+186	0,07
<b>EET 92159</b>					
Cette étude	0,89	-6	0,06	+176	0,06
<b>MIL 090001</b>					
Cette étude	0,85	+5	0,07	+263	0,07
Alexander et al., 2013b	0,69	+10	0,04	+208	0,05
<b>Renazzo</b>					
Cette étude	1,7	-7	0,09	+184	0,05
Kung & Clayton, 1978 (moyenne)			0,05	+171	
Robert & Epstein, 1982	1,5	-10	0,08	+190	0,05
Grady et al., 1983	1,7	-10	0,05	+175	0,03
Yang & Epstein, 1983	2,4	-7			
Pearson et al., 2006 (moyenne)	1,25	-5	0,09	+157	0,06
Alexander et al., 2012	1,33	-7	0,05	+174	0,03
<b>GRO 95577</b>					
Cette étude	1,6	-8	0,06	+221	0,03
Alexander et al., 2012	1,18	-9	0,06	+183	0,04
<b>NWA 6116</b>					
Cette étude	0,42	-14	0,03	+85	0,06

Tableau 9.4 : Abondances et compositions isotopiques de l'azote et du carbone bulk d'après cette étude et d'autres travaux antérieurs. Cette liste est non exhaustive.

	Résidu	C dans le résidu	C <sub>IOM</sub> dans la météorite bulk	δ <sup>13</sup> C <sub>IOM</sub>	N dans le résidu	N <sub>IOM</sub> dans la météorite bulk	δ <sup>15</sup> N <sub>IOM</sub>	N/C <sub>IOM</sub>
	wt. %	wt. %	wt. %	‰	wt. %	wt. %	‰	at.
<b>CI</b>								
<b>Orgueil</b>								
Cette étude (moyenne)	2,7	62	1,7	-18	2,5	0,07	+32	0,035
Smith & Kaplan, 1970			2,15	-16,9				
Kung & Clayton, 1978						0,07		
Robert & Epstein, 1982	11	20,7	2,28	-19,4			+27	
Yang & Epstein, 1983	4,1	58	2,38	-16,3				
Cronin et al., 1987		68,46			2,74			
Huss & Lewis, 1995	3,62							
Alexander et al., 1998			2,378	-16		0,0471	+14	
Sephton et al., 2003		9,1		-18,5	0,18		+20,6	0,046
Remusat et al., 2005 (moyenne)					2,75			
Alexander et al., 2007	2,98	67	2,00	-17,05	2,73	0,0814	+30,7	0,0349
Pizzarello & Williams, 2012	8				1,4		+29,4	
Alexander et al., 2015 (moyenne)			2					
<b>Ivuna</b>								
Cette étude	3,8	58	2,2	-18	2,5	0,09	+32	0,036
Smith & Kaplan, 1970			1,57					
Alexander et al., 2007	3,42	65,8	2,25	-16,97	2,7	0,092	+31,9	0,0352
Pizzarello & Williams, 2012	4,5				2,7		+40,5	
Alexander et al., 2015			2,25					
<b>Alais</b>								
Cette étude	4,4	64	2,9	-22	1,5	0,07	+31	0,020
<b>C2-ung</b>								
<b>Tarda</b>								
Cette étude	3,7	53	2,0	-18	2,4	0,09	+37	0,039
<b>Tagish Lake</b>								
Cette étude	6,7	56	3,8	-21	1,8	0,12	+55	0,027
Grady et al., 2002			2,02	-11,6		0,0844	+58	0,028
Alexander et al., 2007		67,2		-14,17	3,36		+73	0,0428

Pizzarello & Williams, 2012	3,9				2,5		+139,7	
<b>CM</b>								
<b>Paris</b>								
Cette étude	3,2	40	1,3	-20	1,6	0,05	+16	0,034
Vinogradoff et al., 2017		57,5		-15,8	2,549		+19,5	0,038
<b>Murchison</b>								
Cette étude	5,4	37	2,0	-27	0,77	0,04	+9	0,018
Yang & Epstein, 1983	3,6	23	0,83	-15,5				
Cronin et al., 1987		6,65			0,3			
Alexander et al., 1998			0,828	-15		0,0215	+15	
Sephton et al., 2003		8,2		-19,2	0,3327		+15,8	0,040
Remusat et al., 2005					2		+18	
Alexander et al., 2007		66,5		-18,91	2,54		-1	0,0327
Alexander et al., 2010		71,2		-17,75	2,62		+7,3	0,0315
Pizzarello & Williams, 2012	2,7				1,85		+18	
Alexander et al., 2015			1,06					
Foustoukos et al., 2021		67,8		-17,5	2,89		+4,8	0,037
Cody et al., 2024 (moyenne)	1,43	59,91	0,86	-18,45	2,475	0,035	+4,35	0,035
<b>Aguas Zarcas</b>								
Cette étude	3,6	34	1,2	-20	1,3	0,05	+6	0,032
<b>Cold Bokkeveld</b>								
Cette étude	2,1	38	0,82	-19	1,6	0,04	+2	0,036
Yang & Epstein, 1983	1,96	39	0,76	-16,8				
Alexander et al., 1998			0,6674	-17		0,0172	+6	
Alexander et al., 2007	1,36	62,3	0,85	-18,63	2,43	0,033	-2	0,0335
Alexander et al., 2015			0,85					
<b>Winchcombe</b>								
Cette étude	2,0	35	0,70	-20	1,2	0,03	-2	0,030
<b>Mukundpura</b>								
Cette étude	2,9	32	0,92	-22	1,1	0,03	+4	0,030
<b>Sutter's Mill</b>								
Cette étude	6,4	36	2,3	-27	0,62	0,04	-1	0,015
Pizzarello et al., 2013 (moyenne)		39		-26	1,9		+2,5	0,042
Cody et al., 2024	1,854	66,21	1,228	-13,8	2,46	0,045	+21,5	0,032
<b>CR</b>								
<b>MIL 090657</b>								
Cette étude	2,2	45	1,0	-24	1,8	0,04	+178	0,034
Davidson et al., 2015		61,8		-18,5	2,22		+131,9	
<b>EET 92159</b>								
Cette étude	0,8	47	0,39	-25	2,0	0,02	+183	0,036
<b>MIL 090001</b>								
Cette étude	1,5	34	0,52	-30	1,4	0,02	+273	0,036
<b>Renazzo</b>								
Cette étude	3,2	42	1,3	-26	1,3	0,04	+179	0,026
Yang & Epstein, 1983	2,1	36	0,76	-21,4				
Alexander et al., 1998			0,7588	-19		0,0178	+169	
Pizzarello & Williams 2012	4,5				0,75		+171	
Alexander et al., 2015			0,76					
<b>GRO 95577</b>								
Cette étude	2,2	50	1,1	-28	1,7	0,04	+236	0,029
Alexander et al., 2007	1,03	75,5	0,78	-26,58	2,78	0,029	+233,2	0,0316
Alexander et al., 2010		72,5		-26,09	2,49		+228,4	0,0294
Alexander et al., 2015			0,78					
<b>NWA 6116</b>								
Cette étude	0,3	17	0,06	-28	0,74	0,02	+12	0,036

Tableau 9.5 : Abondances et compositions isotopiques de l'azote et du carbone de l'IOM d'après cette étude et d'autres travaux antérieurs. Cette liste est non exhaustive.

## 9.6. Données de la littérature sur les acides aminés et amines

		Référence	Concentration totale d'acides aminés (wt.%)	Concentration d'azote porté par les acides aminés (wt.%)	$\delta^{15}\text{N}$ acides aminés (‰)	Concentration d'azote porté par les amines (wt.%)	
<b>CI</b>	Orgueil	[1]	0,00042				
		[2]	0,00067				
		[3]				0,00055	
	Ivuna	[1]	0,00040				
<b>CI-like</b>	Y-980115	[4]			[+121 ; +145]		
<b>CM</b>	Asuka 12236	[5]		0,00050			
	Paris	[6]	0,00158	0,00025			
	Murchison	[7]			0,00700		
		[8]			0,00074	+90	
		[9]			0,00011	+94	
		[10]			0,00013	[+37 ; +184]	
			[1]	0,00172			
			[11]	0,00140			
			[12]		0,00084*		0,00018*
			[2]	0,00210			
			[13]			[+68 ; +176]	
			[14]				0,00022
			[15]		0,00019		
			[15]		0,00035		
	Agua Zarcas	[16]	0,00011				
	Winchcombe	[21]	0,00007				
	Sutter's Mill	[13]				[+12 ; +75]	
	ALH 83100	[17]			0,00007		
	LEW 90500	[11]	0,00094				
		[13]				[+114 ; +120]	
		[17]			0,00049		
LON 94101	[2]	0,00160					
	[13]				[+86 ; +164]		
	[17]			0,00011			
MET 01070	[2]	0,00007					
Murray	[1]	0,00115					
SCO 06043	[2]	0,00007					
<b>CR</b>	MIL 090657	[18]		0,00197		0,00108	
	MIL 090001	[18]		0,00003		0,00010	
	GRO 95577	[19]	0,00009				
		[2]	0,00016				
	EET 92042	[19]	0,01725				
		[2]	0,03200				
		[13]				[+48 ; +187]	
	GRA 95229	[19]	0,02482				
		[12]		0,00282*			
		[20]		0,00344		[+77 ; +139]	
		[13]				[+93 ; +208]	
	[17]		0,00297				
LAP 02342	[20]		0,03488		[+72 ; +127]		
	[17]		0,00173				
QUE 99177	[2]	0,00810					
	[13]				[+70 ; +326]		

Tableau 9.6 : Concentrations totales en acides aminés (free + bound), concentrations en azote des acides aminés et amines (free + bound) et compositions isotopiques de l'azote des acides aminés de différentes chondrites carbonées de la littérature. [1] Ehrenfreund et al., 2001 ; [2] Glavin et al., 2010 ; [3] Aponte et al., 2015 ; [4] Chan et al., 2016 ; [5] Glavin et al., 2020 ; [6] Martins et al., 2015 ; [7] Hayatsu et al., 1975 ; [8] Epstein et al., 1987 ; [9] Pizzarello et al., 1994 ; [10] Engel & Macko, 1997 ; [11] Glavin et al., 2006 ; [12] Pizzarello et al., 2008 ; [13] Elsilá et al., 2012 ; [14] Aponte et al., 2014 ; [15] Glavin et al., 2021 ; [16] Chan et al., 2023 ; [17] Aponte et al., 2016 ; [18] Aponte et al., 2020 ; [19] Martins et al., 2007 ; [20] Pizzarello & Holmes, 2009 ; [21] Jenniskens et al., 2012.

\*acides aminés et amines extraits par solubilisation dans l'eau et dans un mélange dichlorométhane/méthanol (9:1, vol/vol) mais sans hydrolyse acide.

## 9.7. Images MEB des poudres d'IOM d'Orgueil et Winchcombe

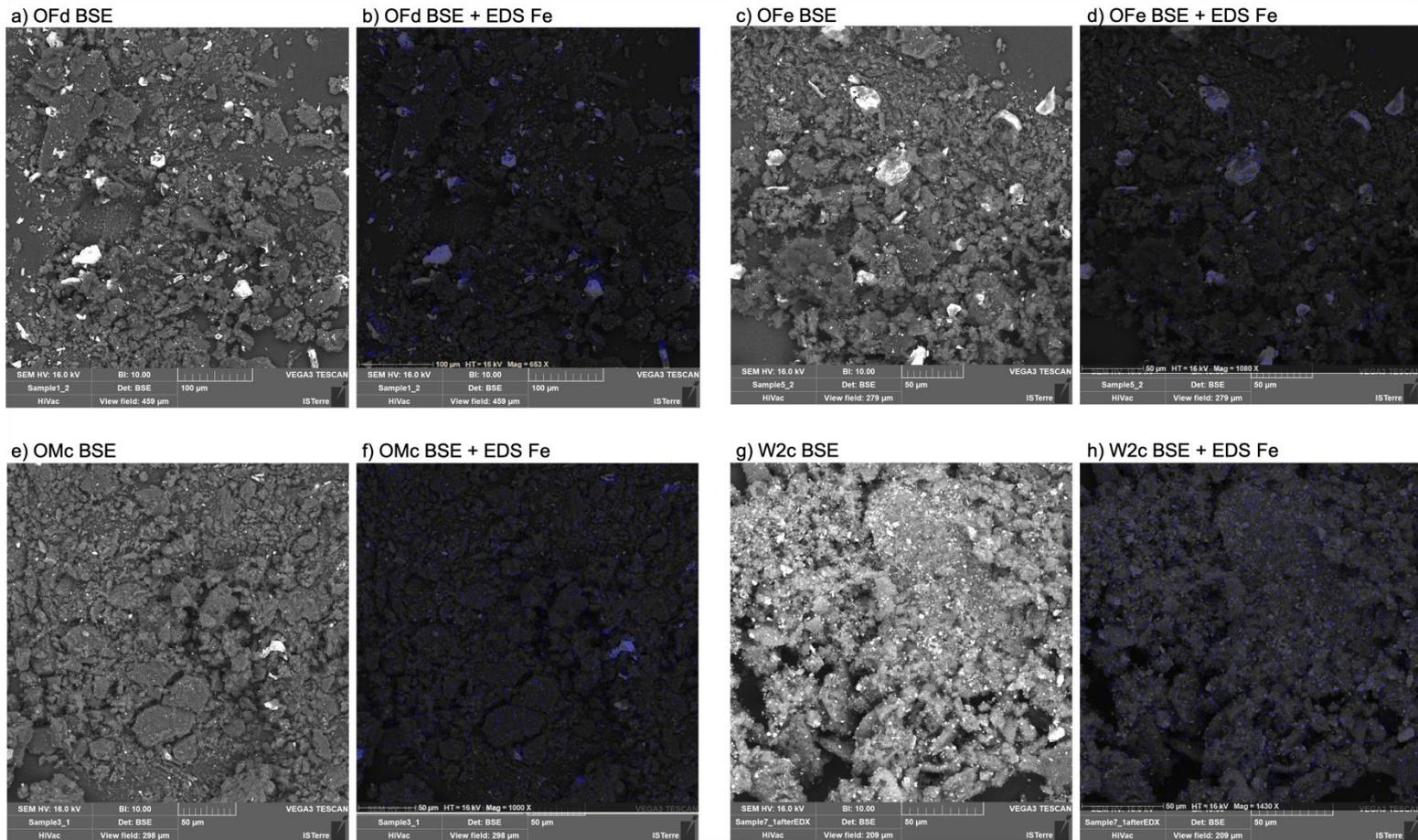


Figure 9.2 : Images MEB en électrons rétrodiffusés (BSE) des poudres d'IOM de a) Orgueil-Fd, c) Orgueil-Fe, e) Orgueil-Mc et g) Winchcombe-2c et superposition des images BSE avec des cartes spécifiques au fer en spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) des poudres d'IOM de b) Orgueil-Fd, d) Orgueil-Fe, f) Orgueil-Mc et h) Winchcombe-2c. La couleur bleue sur les cartes EDS correspond à la présence de fer et se superpose bien avec les grains qui ressortent très clairs sur les images BSE. On voit donc la présence de sulfures de fer dans les poudres d'IOM d'Orgueil mais qui est moins nette pour Winchcombe.

## 9.8. Contaminations lors du protocole de lessivage destiné à extraire l'ammonium

Tests	Nombre de tests	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ppb	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ppb	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ppb
Tube	2	0,6	0	0
Ultasons	1	0,3	0	0
Filtres et seringues	2	0,5	2,9	0
Blanc bol	15	13	100	42

Tableau 9.7 : Résultats des tests de contaminations réalisés sur différentes composantes du protocole de lessivage.

**Tube** : 10 mL d'EUP ont été versés dans un tube lavé (rincé 3 fois à l'EUP, puis qui a subi 10 mins d'US et a de nouveau été rincé 3 fois à l'EUP). Ces 10 mL ont ensuite été analysés en IC.

**Ultrasons** : 10 mL d'EUP ont été versés dans un tube lavé. Le tube a ensuite subi 10 mins d'US avec les 10 mL d'EUP à l'intérieur. Ces 10 mL ont été analysés en IC.

**Filtres et seringues** : 10 mL d'EUP ont été versés dans un tube lavé en passant au préalable par un filtre de 0,2 µm et prélevés avec une seringue. Ces 10 mL ont été analysés en IC.

**Blanc bol** : un blanc consiste à réaliser, avec de l'eau ultra pure seule, le protocole de lessivage jusqu'à la première extraction principale.

Les résultats montrent que la principale source de contaminations en ammonium, nitrates et nitrites vient du bol et des billes de broyage lors de l'étape de broyage.

	Nombre de blancs	Min ppb	Max ppb	Moyenne ppb	$\sigma$ ppb	LoB ppb
Nitrate	15	12	686	100	160	363
Sulfate	13	5	195	61	77	187
Nitrite	15	n.a.	320	42	80	174
Calcium	11	10	152	43	41	110
Acétate	7	35	80	53	18	83
Rubidium	13	n.a.	87	12	25	54
Formiate	7	11	35	25	8	38
Potassium	15	4	49	15	11	33
Magnésium	11	0,2	32	11	11	28
Chlorure	15	n.a.	29	11	9	27
Sodium	15	2	30	11	8	24
MSA	8	n.a.	28	6	10	23
Ammonium	15	7	22	13	5	21
Oxalate	7	3	22	9	6	19
Pyruvate	5	n.a.	4	2	2	5
Fluorure	7	n.a.	5	1	2	4
Manganèse	8	n.a.	5	1	2	4
Propionate	2	2	3	3	0,1	3
Bromure	15	n.a.	3	1	1	2
Succinate	4	n.a.	2	0,5	1	2
Phosphate	6	n.a.	1	0,2	0,4	1
Strontium	9	n.a.	1	0,1	0,4	1
Césium	7	n.a.	1	0,1	0,3	1
Méthylamine	6	0,02	1	0,2	0,2	0,4

Diméthylamine	7	n.a.	0,4	0,2	0,1	0,4
Glutarate	3	n.a.	0,3	0,2	0,1	0,4
Lithium	13	n.a.	0,01	0,001	0,003	0,01

Tableau 9.8 : Concentrations (ppb) minimales, maximales et moyennes mesurées dans les blancs de protocole de lessivage. Un blanc consiste à réaliser, avec de l'eau ultra pure seule, le protocole de lessivage jusqu'à la première extraction principale.

Calculs des écart-types et des LoB pour chaque ion analysé ( $\text{LoB} = [\text{ion}] + 1,645 \cdot \sigma$ , avec  $[\text{ion}]$  la concentration moyenne de l'ion mesurée dans les blancs et  $\sigma$  l'écart type entre les différentes concentrations mesurées dans les blancs effectués).

	Écart entre la concentration de la première extraction et la valeur maximale des blancs effectués sur le protocole <sup>a</sup> (ppb)			Écart entre la concentration de la première extraction et la LoB des blancs effectués sur le protocole <sup>a</sup> (ppb)		
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
<b>CI</b>						
Orgueil-Fa	18499	192	-3	18500	773	143
Orgueil-Fb	15297	3503	-172	15298	4084	-26
Orgueil-Fc	7705	-402	-302	7705	178	-156
Orgueil-Ma	16326	-30	-320	16326	551	-174
Ivuna	5760	-944	-320	5761	-363	-174
Alais	4520	-47	-320	4521	533	-174
<b>C2-ung</b>						
Tarda	2207	-756	-299	2208	-175	-153
Tagish Lake	1298	-844	-320	1298	-263	-174
<b>CM</b>						
Paris	89	-756	-220	90	-175	-74
Murchison	261	-468	-290	262	113	-144
Aguas Zarcas	384	-700	-275	385	-119	-128
Mukundpura	111	-735	-297	111	-280	-159
Winchcombe-1 <sup>b</sup>	1545			1546		
Winchcombe-2	282	-523	-305	283	58	-158
Cold Bokkeveld	127	-861	-305	128	-154	-151
Sutter's Mill	26	-589	-244	27	-8	-98
<b>CR</b>						
MIL 090657	78	-906	-320	79	-326	-174
EET 92159	472	-742	-320	473	-160	-174
MIL 090001	268	668	-270	269	1248	-123
Renazzo	16	-560	-250	17	20	-104
GRO 95577	658	1607	-287	659	2187	-141
NWA 6116	35	-631	-138	36	-50	9

Tableau 9.9 : Comparaisons (par différence) de la concentration des ions nitrites, nitrates et ammonium extraits lors de la première extraction principale pour chaque météorite et (i) extraits au maximum dans les blancs effectués sur le protocole de lessivage et (ii) aux LoB calculées pour ces ions (Tableau 9.8).

<sup>a</sup>Les blancs sont réalisés en effectuant le protocole de lessivage avec de l'eau ultra pure jusqu'à l'étape de la première extraction principale.

<sup>b</sup>Les nitrites et nitrates n'ont pas été analysés pour Winchcombe-1.

## 9.9. Pourcentages d'extraction lors des extractions secondaires

	CI				C2-ung				CM					CR							
	Orgueil-Fa	Orgueil-Fb	Orgueil-Fc	Orgueil-Ma	Ivuna	Alais	Tarda	Tagish Lake	Paris	Murchison	Aguas Zarcas	Cold Bokkeveld	Winchcombe-2	Mukund-pura	Sutter's Mill	MIL 090657	EET 92159	MIL 090001	Renazzo	GRO 95577	NWA 6116
Permanganate							100		100	100	100	100		100	100			100	100	100	100
Nitrate	33,3	9,7	35,2	22,7	53,1	21,2	28,5	44,4	28,4	72,5	74,7	37,6	9,3	66,8	65,9	47,1	43,4	63,9	83,5	45,2	54,9
Méthylamine					7,0	54,6		56,0								53,9	31,7				
Nitrite	24,4	35,1	36,5	58,2	19,0	79,7	14,3	75,7	22,7	36,1	16,2	76,7	35,0	9,3	17,4	75,9	56,2	76,3	8,6	2,4	6,5
Pyruvate	0				100		100		0,9	0,7	0,1	6,9		0,9			7,5			0,3	
Lithium	0					66,0	73,4	1,4	100,0	0	0	10,8		0	0	31,9	1,8		11,3	0	0,7
Lactate	0				22,1		16,6		27,8	1,7	10,8	17,0		8,7	6,7			72,2	3,3	33,7	16,3
Bromure	0		5,9		28,3	7,1	34,6	39,5	24,0	0,8	1,6	20,6	7,9	6,0	8,8	56,0	68,7	3,3	0,7	15,1	6,3
Acétate	32,5	2,7			7,7		17,3		17,3	6,8	19,6	15,0		10,6				35,1	0	26,8	16,3
Formiate	82,4	2,8			1,0		4,1		1,7	1,2	10,4	3,8		3,2	25,3			8,7	2,0	8,3	4,8
MSA	0	1,4			12,2		12,1		16,4	4,2	8,0	27,0		6,9	4,8			11,3	17,0	4,3	29,6
Fluorure	25,6				1,7		5,9		3,1	2,0	6,1	8,0		4,8	11,9			19,0	11,8	11,1	4,6
Ammonium	9,2	1,4	0,8	0,4	1,0	1,0	1,4	1,9	15,2	5,4	3,6	14,9	4,6	9,2	12,5	19,5	3,9	8,8	22,0	2,4	13,8
Potassium	2,3	2,4	3,5	0,8	0,4	2,6	5,2	3,8	5,3	2,0	2,0	5,1	1,6	4,3	13,2	30,5	18,0	8,0	13,1	4,9	8,5
Oxalate	54,8	3,8			1,7		1,2		0,9	0,6	1,7	2,1		0,7	4,2			5,7	0,9	2,4	0,9
Succinate	0				0,7		10,0		2,0	1,7	5,3	2,8		3,0	1,5			14,4	2,9	9,7	7,3
Chlorure	3,0	3,6	1,8	1,3	1,9	3,1	2,3	6,5	6,1	1,6	2,1	3,9	3,9	1,4	7,1	13,5	5,8	1,7	3,9	1,4	11,2
Phosphate	0				4,5		6,6		0,6	2,0	4,0	6,8		4,9	8,0			4,1	0,3	6,1	0,2
Calcium	2,2	1,8	0,6	1,2	0,9	0,7	2,5	7,3	1,6	0,9	1,6	2,9	4,8	1,3	2,7	9,3	1,3	2,5	2,0	1,1	1,6
Glutarate	0				10,9		1,5		1,3	0,5	1,0	4,3		0,3	3,9			1,3	0,5	1,1	2,0
Magnésium	1,6	1,1	0,3	0,1	0,7	0,2	1,4	1,2	1,4	0,7	1,0	3,7	1,6	0,9	1,1	4,6	0,8	2,3	2,0	0,6	2,1
Sodium	0,6	1,2	0,4	0,2	0,5	0,3	0,5	0,3	1,2	0,9	0,4	1,7	0,3	0,3	0,8	2,0	1,2	0,6	0,7	0,5	5,4
Sulfate	1,0	1,4	0,3	0,2	0,3	0,2	0,4	0,3	0,8	0,6	0,4	2,1	0,6	0,3	0,8	1,9	0,9	0,3	0,5	0,3	0,8

Tableau 9.10 : Pourcentages de la masse extraite d'un ion via les extractions secondaires :  $m(\text{extractions secondaires}) / (m(\text{extractions principales}) + m(\text{extractions secondaires})) * 100$ . Les ions sont classés par pourcentages moyens décroissants (moyennes réalisées sur toutes les météorites analysées). Les cases vides signalent que l'ion n'a pas été analysé ou détecté. Winchcombe-1 n'apparaît pas car aucune extraction secondaire n'a été réalisée pour cette météorite. Il est utile de noter qu'Orgueil-Fa contenait plus de poudres qu'Orgueil-Fb, -Fc et -Ma lors des extractions secondaires, ce qui expliquerait les pourcentages plus importants pour ce réplique d'Orgueil. A noter également qu'une seule extraction principale n'a pu être réalisée pour MIL 090001 (rupture du tube pendant la centrifugation de la seconde extraction).

## 9.10. Évolutions des taux d'extractions des ions solubles dans l'eau

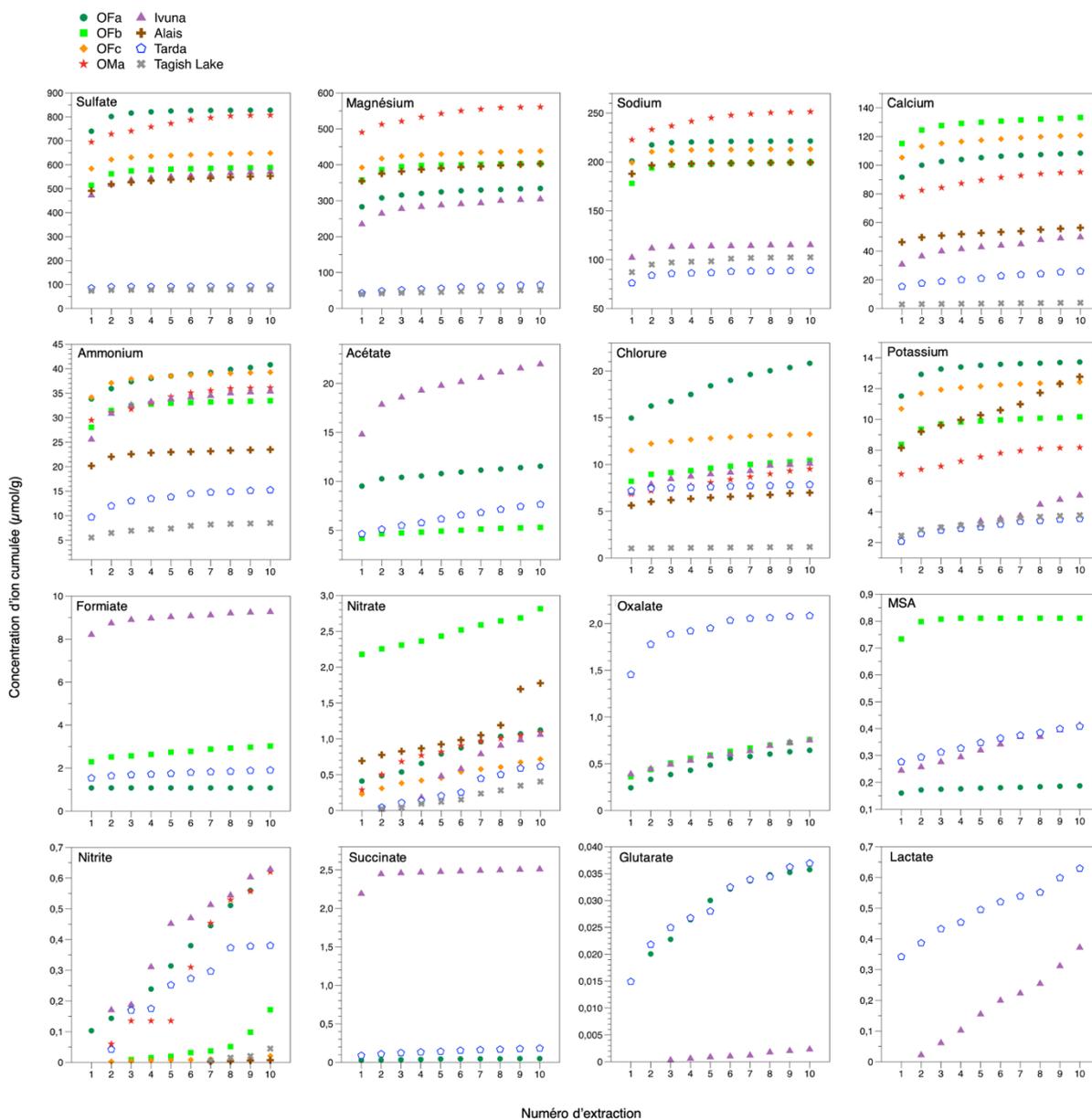


Figure 9.3 : Évolutions des quantités cumulées d'ions par masse d'échantillon extraits dans les 10 extractions principales lors de la solubilisation des météorites CIs et C2-ung dans l'eau. La courbe d'un ion est absente lorsque celui-ci n'a pas été analysé.

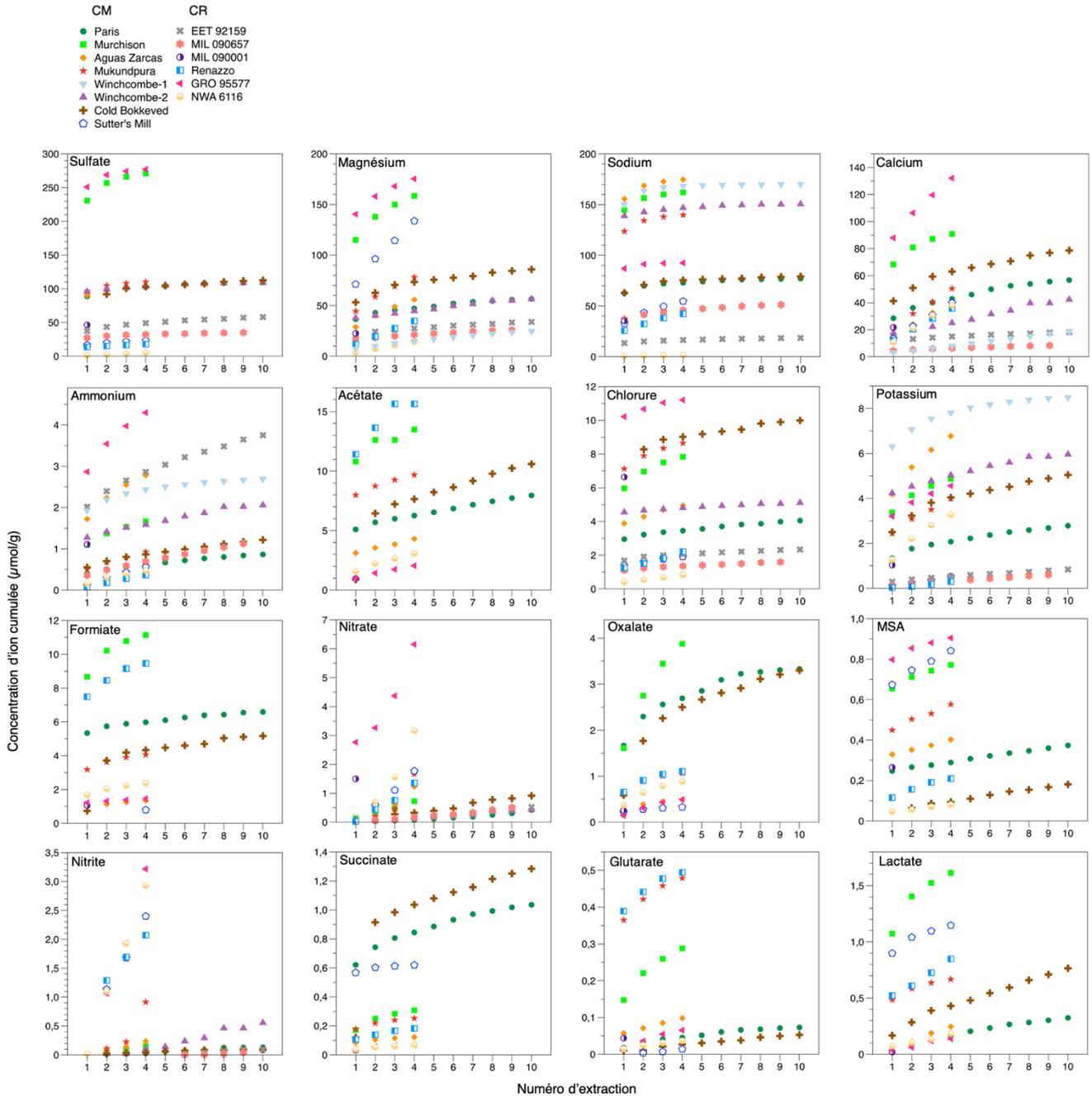


Figure 9.4 : Évolutions des quantités cumulées d'ions par masse d'échantillon extraits dans les 4 ou 10 extractions principales lors de la solubilisation des météorites CMs et CRs dans l'eau. MIL 090001 et MIL 090657 contiennent respectivement 1 et 9 extractions principales suite à la fracturation des tubes contenant les poudres de météorites en solution à la première extraction pour MIL 090001 et à la 10<sup>e</sup> extraction pour MIL 090657. Seules les évolutions des quantités cumulées de cations extraits lors des 10 extractions principales de Winchcombe-1 sont représentées car les anions solubles n'ont pas été analysés pour cet échantillon. La courbe d'un ion est absente lorsque celui-ci n'a pas été analysé.

## 9.11. Concentrations et fractions molaires des ions solubles dans l'eau

	Concentrations ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )																	
	CI			C2-ung		CM							CR					
	Orgueil	Ivuna	Alais	Tarda	Tagish Lake	Paris	Murchison	Aguas Zarcas	Cold Bokkeveld	Winchcombe-2	Mukundpura	Sutter's Mill	MIL 090657	EET 92159	MIL 090001	Renazzo	GRO 95577	NWA 6116
Sulfate	706	562	541	91,2	78,2	109	270	103	114	107	109	23,2	34,8	57,3	46,6	17,9	275	4,97
	$\pm 139$	$\pm 24$	$\pm 32$	$\pm 4,3$	$\pm 4,5$	$\pm 4$	$\pm 12$	$\pm 5$	$\pm 4$	$\pm 10$	$\pm 5$	$\pm 0,9$	$\pm 1,7$	$\pm 2,5$	$\pm 2,3$	$\pm 0,7$	$\pm 13$	$\pm 0,19$
Magnésium	427	300	394	65,2	50,8	56,8	158	55,9	88,3	56,4	77,9	134	26,7	33,5	23,2	35,3	175	14,7
	$\pm 103$	$\pm 12$	$\pm 23$	$\pm 2,2$	$\pm 2,5$	$\pm 1,9$	$\pm 6$	$\pm 1,7$	$\pm 5,5$	$\pm 2,6$	$\pm 2,4$	$\pm 4$	$\pm 1,1$	$\pm 1,4$	$\pm 1,1$	$\pm 0,9$	$\pm 7$	$\pm 0,5$
Sodium	217	114	196	87,8	101	77,3	162	173	79,9	149	139	54,6	51,2	18,4	35,6	42,3	91,9	1,83
	$\pm 31$	$\pm 5$	$\pm 12$	$\pm 3,8$	$\pm 5$	$\pm 3,2$	$\pm 7$	$\pm 8$	$\pm 6,4$	$\pm 8$	$\pm 6$	$\pm 3,5$	$\pm 2,4$	$\pm 0,9$	$\pm 1,8$	$\pm 1,4$	$\pm 4,4$	$\pm 0,10$
Calcium	113	49,4	55,4	26,0	4,29	57,1	90,7	39,8	80,2	43,7	50,5	40,6	9,05	18,1	22,3	36,3	133	38,5
	$\pm 20$	$\pm 1,6$	$\pm 3,0$	$\pm 0,8$	$\pm 0,20$	$\pm 1,5$	$\pm 3,5$	$\pm 1,0$	$\pm 4,4$	$\pm 1,6$	$\pm 1,4$	$\pm 1,0$	$\pm 0,32$	$\pm 0,8$	$\pm 1,1$	$\pm 0,9$	$\pm 5$	$\pm 1,0$
Ammonium	37,7	35,1	23,1	15,1	8,49	1,03	1,75	2,85	1,43	2,12	1,02	0,65	1,39	3,82	1,23	0,491	4,38	0,558
	$\pm 6,1$	$\pm 2,6$	$\pm 2,3$	$\pm 0,5$	$\pm 0,39$	$\pm 0,04$	$\pm 0,12$	$\pm 0,18$	$\pm 0,06$	$\pm 0,15$	$\pm 0,06$	$\pm 0,01$	$\pm 0,06$	$\pm 0,25$	$\pm 0,11$	$\pm 0,020$	$\pm 0,30$	$\pm 0,025$
Acétate	14,3	30,7		11,9		12,5	18,8	6,98	16,2		14,1				2,04	20,4	3,73	4,84
	$\pm 8,5$	$\pm 1,0$		$\pm 0,3$		$\pm 0,3$	$\pm 0,7$	$\pm 0,21$	$\pm 0,4$		$\pm 0,5$				$\pm 0,07$	$\pm 0,8$	$\pm 0,08$	$\pm 0,12$
Chlorure	13,5	10,1	7,03	7,91	1,24	4,28	7,88	4,98	10,3	5,25	8,68	2,04	1,81	2,43	6,75	2,29	11,3	0,950
	$\pm 5,7$	$\pm 0,7$	$\pm 0,65$	$\pm 0,72$	$\pm 0,11$	$\pm 0,30$	$\pm 0,60$	$\pm 0,39$	$\pm 0,4$	$\pm 0,49$	$\pm 0,72$	$\pm 0,14$	$\pm 0,13$	$\pm 0,20$	$\pm 0,33$	$\pm 0,13$	$\pm 0,5$	$\pm 0,048$
Potassium	11,1	5,36	12,8	3,65	3,84	2,92	4,92	6,84	5,27	5,94	4,14	0,59	0,87	1,01	1,13	0,352	4,77	3,56
	$\pm 2,8$	$\pm 0,22$	$\pm 1,0$	$\pm 0,21$	$\pm 0,17$	$\pm 0,14$	$\pm 0,18$	$\pm 0,22$	$\pm 0,27$	$\pm 0,49$	$\pm 0,25$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,017$	$\pm 0,17$	$\pm 0,14$
Formate	3,54	7,00		1,49		5,07	8,52	1,13	4,06		3,16	0,82			0,88	7,31	1,21	1,90
	$\pm 1,47$	$\pm 0,32$		$\pm 0,06$		$\pm 0,21$	$\pm 0,34$	$\pm 0,08$	$\pm 0,13$		$\pm 0,12$	$\pm 0,03$			$\pm 0,04$	$\pm 0,29$	$\pm 0,05$	$\pm 0,07$
Manganèse		4,07				$7,71 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-2}$		$4,35 \cdot 10^{-3}$	$5,41 \cdot 10^{-3}$			$7,04 \cdot 10^{-4}$	$3,52 \cdot 10^{-3}$	$4,66 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-3}$
		$\pm 0,11$				$\pm 4,75 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,02 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,05 \cdot 10^{-4}$	$\pm 6,79 \cdot 10^{-4}$		$\pm 2,71 \cdot 10^{-4}$	$\pm 4,04 \cdot 10^{-4}$			$\pm 4,11 \cdot 10^{-5}$	$\pm 2,37 \cdot 10^{-4}$	$\pm 3,81 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,18 \cdot 10^{-4}$
Nitrate	1,88	2,22	2,30	0,922	0,799	0,679	3,78	5,75	1,51	0,508	5,55	6,01	0,98	1,08	4,93	10,5	11,8	7,49
	$\pm 0,84$	$\pm 0,04$	$\pm 0,10$	$\pm 0,020$	$\pm 0,025$	$\pm 0,015$	$\pm 0,09$	$\pm 0,14$	$\pm 0,03$	$\pm 0,024$	$\pm 0,15$	$\pm 0,16$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,14$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,16$
Oxalate	1,07	0,752		2,06		3,34	3,86	0,489	3,34		1,06	0,339			0,276	1,11	0,505	0,888
	$\pm 0,37$	$\pm 0,040$		$\pm 0,08$		$\pm 0,09$	$\pm 0,11$	$\pm 0,027$	$\pm 0,09$		$\pm 0,03$	$\pm 0,012$			$\pm 0,013$	$\pm 0,04$	$\pm 0,013$	$\pm 0,025$
MSA	0,492	0,465		0,457		0,447	0,800	0,434	0,252		0,615	0,877			0,301	0,255	0,938	0,123
	$\pm 0,362$	$\pm 0,025$		$\pm 0,014$		$\pm 0,025$	$\pm 0,033$	$\pm 0,017$	$\pm 0,004$		$\pm 0,023$	$\pm 0,034$			$\pm 0,013$	$\pm 0,007$	$\pm 0,040$	$\pm 0,003$
Méthyl-ammonium			$1,83 \cdot 10^{-2}$		$5,11 \cdot 10^{-3}$								$6,52 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$				
			$\pm 4,16 \cdot 10^{-4}$		$\pm 1,43 \cdot 10^{-4}$								$\pm 2,29 \cdot 10^{-4}$	$\pm 8,13 \cdot 10^{-4}$				
Strontium		$5,98 \cdot 10^{-3}$				$3,54 \cdot 10^{-4}$									$3,01 \cdot 10^{-2}$			$6,06 \cdot 10^{-2}$
		$\pm 3,00 \cdot 10^{-4}$				$\pm 3,55 \cdot 10^{-5}$									$\pm 1,51 \cdot 10^{-3}$			$\pm 1,74 \cdot 10^{-3}$
Bromure	$7,60 \cdot 10^{-2}$	$6,16 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-2}$	$4,12 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$2,74 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$5,90 \cdot 10^{-3}$	$4,15 \cdot 10^{-2}$	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$7,06 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$8,48 \cdot 10^{-3}$	$3,03 \cdot 10^{-3}$	$5,40 \cdot 10^{-2}$	$6,66 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
	$\pm 1,27 \cdot 10^{-2}$	$\pm 1,84 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,95 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1,21 \cdot 10^{-3}$	$\pm 4,34 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,52 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1,45 \cdot 10^{-3}$	$\pm 9,05 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,33 \cdot 10^{-4}$	$\pm 2,88 \cdot 10^{-3}$	$\pm 2,27 \cdot 10^{-3}$	$\pm 6,02 \cdot 10^{-4}$	$\pm 2,95 \cdot 10^{-4}$	$\pm 2,69 \cdot 10^{-4}$	$\pm 2,88 \cdot 10^{-4}$	$\pm 2,57 \cdot 10^{-3}$	$\pm 2,88 \cdot 10^{-4}$	$\pm 8,14 \cdot 10^{-4}$
Succinate	$4,76 \cdot 10^{-2}$	2,48		$1,97 \cdot 10^{-1}$		1,05	$3,10 \cdot 10^{-1}$	$1,28 \cdot 10^{-1}$	1,31		$2,57 \cdot 10^{-1}$	$6,22 \cdot 10^{-1}$			$3,77 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-1}$	$7,49 \cdot 10^{-2}$	$7,41 \cdot 10^{-2}$
	$\pm 3,61 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,11$		$\pm 4,78 \cdot 10^{-3}$		$\pm 0,03$	$\pm 9,68 \cdot 10^{-3}$	$\pm 4,40 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,04$		$\pm 9,19 \cdot 10^{-3}$	$\pm 2,85 \cdot 10^{-2}$			$\pm 1,61 \cdot 10^{-3}$	$\pm 5,81 \cdot 10^{-3}$	$\pm 2,11 \cdot 10^{-3}$	$\pm 2,10 \cdot 10^{-3}$
Phosphate	$5,68 \cdot 10^{-2}$	$3,60 \cdot 10^{-3}$		$7,88 \cdot 10^{-2}$		$2,37 \cdot 10^{-1}$	$7,97 \cdot 10^{-2}$	$4,21 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-1}$		$4,80 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-1}$			$4,05 \cdot 10^{-3}$	$7,09 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-1}$

Glutarate	$\pm 4,79.10^{-3}$	$\pm 2,56.10^{-4}$		$\pm 2,39.10^{-3}$		$\pm 9,64.10^{-3}$	$\pm 3,76.10^{-3}$	$\pm 2,12.10^{-3}$	$\pm 2,92.10^{-3}$		$\pm 2,83.10^{-3}$	$\pm 4,11.10^{-3}$		$\pm 3,86.10^{-4}$	$\pm 3,41.10^{-3}$	$\pm 7,62.10^{-4}$	$\pm 4,89.10^{-3}$	
	$3,49.10^{-2}$	$2,56.10^{-3}$		$3,62.10^{-2}$		$7,33.10^{-2}$	$2,86.10^{-1}$	$9,79.10^{-2}$	$5,47.10^{-2}$		$4,75.10^{-1}$	$1,45.10^{-2}$		$4,44.10^{-2}$	$4,94.10^{-1}$	$6,61.10^{-2}$	$3,71.10^{-2}$	
Lactate	$\pm 2,16.10^{-3}$	$\pm 9,06.10^{-5}$		$\pm 1,57.10^{-3}$		$\pm 2,11.10^{-3}$	$\pm 8,60.10^{-3}$	$\pm 5,87.10^{-3}$	$\pm 1,35.10^{-3}$		$\pm 1,86.10^{-2}$	$\pm 4,25.10^{-4}$		$\pm 2,20.10^{-3}$	$\pm 1,98.10^{-2}$	$\pm 2,16.10^{-3}$	$\pm 1,61.10^{-3}$	
	$3,32.10^{-2}$	$4,71.10^{-1}$		$7,37.10^{-1}$		$4,45.10^{-1}$	$1,62$	$2,73.10^{-1}$	$9,12.10^{-1}$		$7,24.10^{-1}$	$1,22$		$7,55.10^{-2}$	$8,72.10^{-1}$	$2,08.10^{-1}$	$2,19.10^{-1}$	
Fluorure	$\pm 1,87.10^{-3}$	$\pm 7,02.10^{-3}$		$\pm 1,80.10^{-2}$		$\pm 6,62.10^{-3}$	$\pm 0,06$	$\pm 6,99.10^{-3}$	$\pm 1,39.10^{-2}$		$\pm 2,51.10^{-2}$	$\pm 0,05$		$\pm 1,83.10^{-3}$	$\pm 2,79.10^{-2}$	$\pm 4,19.10^{-3}$	$\pm 5,04.10^{-3}$	
	$4,85.10^{-2}$	$1,92.10^{-1}$		$5,85.10^{-2}$		$2,57.10^{-1}$	$2,45.10^{-1}$	$6,42.10^{-2}$	$1,88.10^{-1}$		$5,06.10^{-2}$	$3,72.10^{-2}$		$6,20.10^{-3}$	$3,69.10^{-2}$	$2,72.10^{-2}$	$6,22.10^{-2}$	
Pyruvate	$\pm 2,04.10^{-3}$	$\pm 1,22.10^{-2}$		$\pm 2,18.10^{-3}$		$\pm 5,97.10^{-3}$	$\pm 7,13.10^{-3}$	$\pm 2,49.10^{-3}$	$\pm 3,32.10^{-3}$		$\pm 1,46.10^{-3}$	$\pm 9,76.10^{-4}$		$\pm 2,86.10^{-4}$	$\pm 1,12.10^{-3}$	$\pm 1,01.10^{-3}$	$\pm 1,69.10^{-3}$	
	$4,60.10^{-3}$	$1,53.10^{-3}$		$4,60.10^{-4}$		$4,90.10^{-1}$	$4,68.10^{-1}$	$1,14.10^{-1}$	$3,80.10^{-2}$		$1,41.10^{-1}$			$2,23.10^{-2}$		$3,89.10^{-2}$		
Lithium	$\pm 2,60.10^{-4}$	$\pm 7,93.10^{-5}$		$\pm 2,26.10^{-5}$		$\pm 2,29.10^{-2}$	$\pm 2,29.10^{-2}$	$\pm 5,71.10^{-3}$	$\pm 1,63.10^{-3}$		$\pm 6,99.10^{-3}$			$\pm 1,02.10^{-3}$		$\pm 1,75.10^{-3}$		
	$6,38.10^{-4}$		$1,99.10^{-4}$	$1,25.10^{-3}$	$8,78.10^{-4}$	$5,56.10^{-4}$	$1,53.10^{-3}$	$1,12.10^{-3}$	$8,23.10^{-4}$		$5,29.10^{-4}$	$2,45.10^{-3}$	$3,90.10^{-4}$	$1,45.10^{-4}$		$1,39.10^{-3}$	$5,77.10^{-4}$	$1,49.10^{-2}$
	$\pm 4,55.10^{-5}$		$\pm 7,66.10^{-6}$	$\pm 6,35.10^{-5}$	$\pm 6,83.10^{-5}$	$\pm 4,12.10^{-5}$	$\pm 9,66.10^{-5}$	$\pm 7,00.10^{-5}$	$\pm 5,34.10^{-5}$		$\pm 3,89.10^{-5}$	$\pm 1,43.10^{-4}$	$\pm 1,47.10^{-5}$	$\pm 6,34.10^{-6}$		$\pm 9,28.10^{-5}$	$\pm 4,19.10^{-5}$	$\pm 7,50.10^{-4}$
Total	1537	1124	1231	315	248	333	734	402	407	370	417	266	127	136	146	176	714	81
	$\pm 222$	$\pm 48$	$\pm 73$	$\pm 13$	$\pm 13$	$\pm 12$	$\pm 31$	$\pm 16$	$\pm 22$	$\pm 24$	$\pm 17$	$\pm 10$	$\pm 6$	$\pm 6$	$\pm 7$	$\pm 6$	$\pm 30$	$\pm 2$

Tableau 9.11 : Concentrations (en  $\mu\text{mol}$  par gramme de météorite) des ions en commun extraits par solubilisation des CIs, C2-ung, CMs et CRs dans l'eau

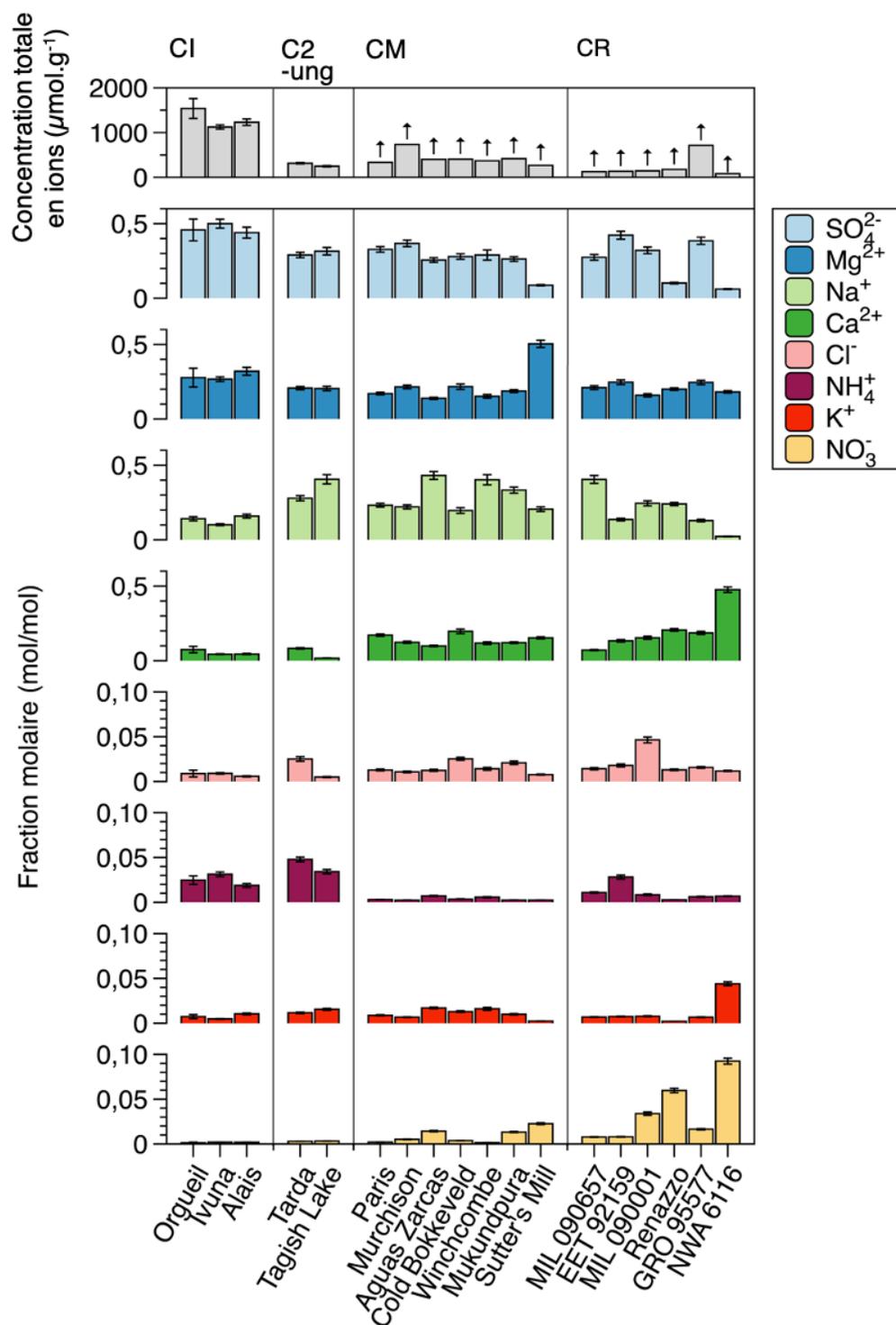


Figure 9.5 : Concentrations totales ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) en ions extraits des chondrites carbonées étudiées et fractions molaires (quantité de matière de cet ion divisé par la quantité de matière totale des ions extraits) des ions sulfate, magnésium, sodium, calcium, chlorure, ammonium, potassium et nitrates. Comme la totalité des ions solubles dans l'eau n'a pas été extraite des CMs et CRs, les concentrations mesurées sont des valeurs minimales, symbolisées par les flèches. Les nitrates détectés proviennent potentiellement de contaminations terrestres.

## 9.12. Concentration totale en ions vs abondance en matrice

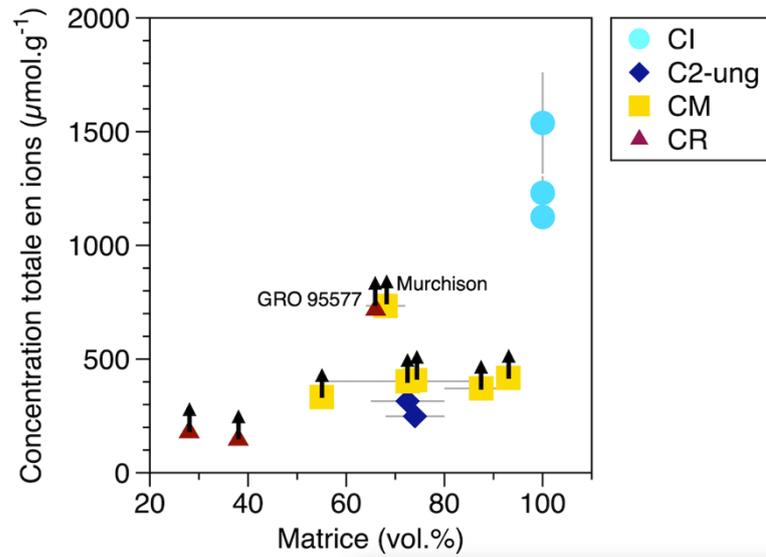


Figure 9.6 : Concentration totale ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) en ions solubles dans l'eau extraits des chondrites carbonées étudiées en fonction de leur abondance en matrice (littérature, Tableau 2.1). La CM Murchison et la CR GRO 95577 se distinguent de leur famille respective par leur excès en ions.

## 9.13. Évolution des fractions molaires de $\text{NH}_4^+$ au cours des extractions en fonction des autres solubles dans l'eau

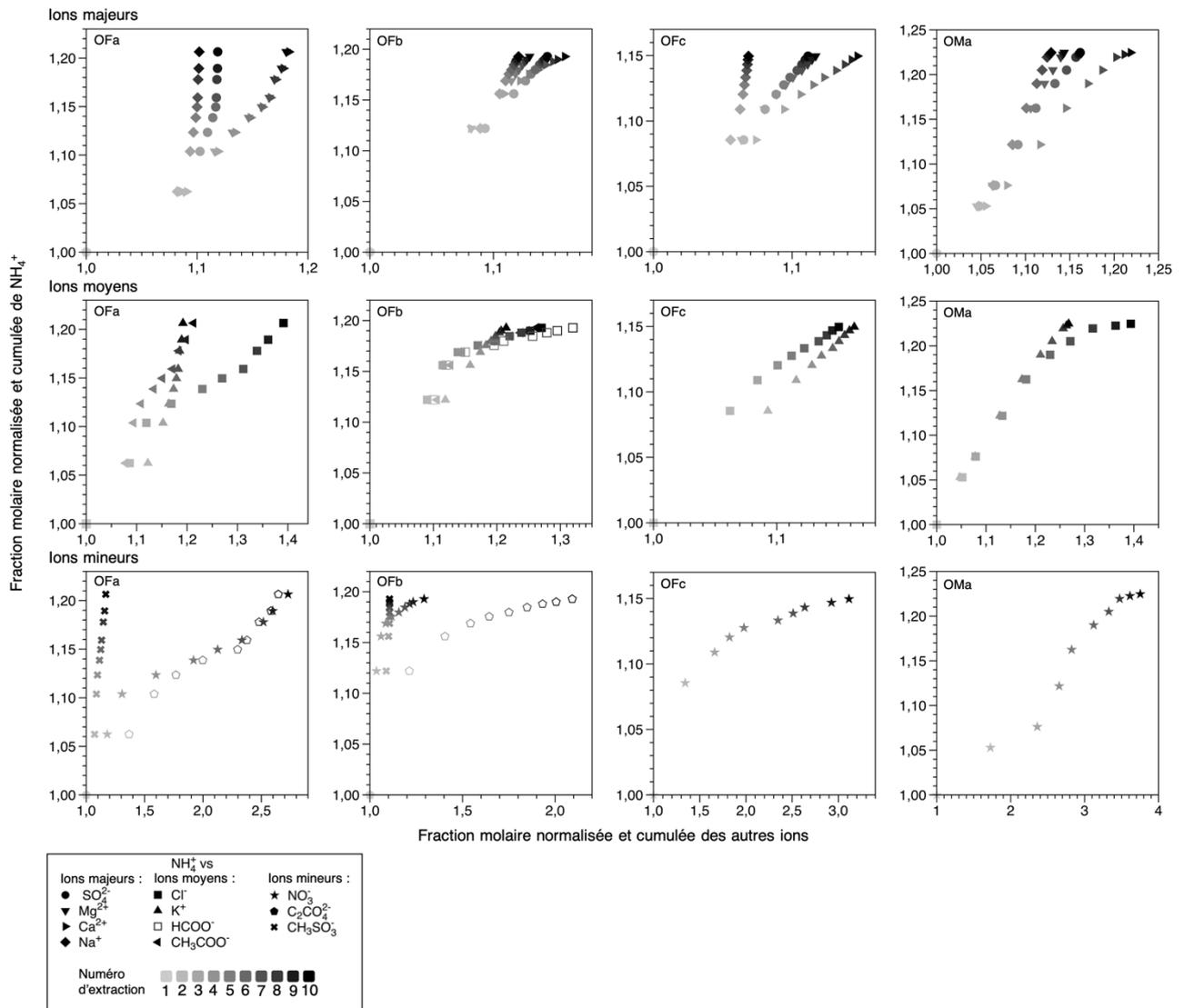


Figure 9.7 : Fractions molaires cumulées et normalisées à la première extraction de l'ammonium extrait en fonction des ions majeurs, moyens et mineurs extraits dans les quatre répliques d'Orgueil. La courbe d'un ion est absente lorsque celui-ci n'a pas été analysé ou détecté à la première extraction.

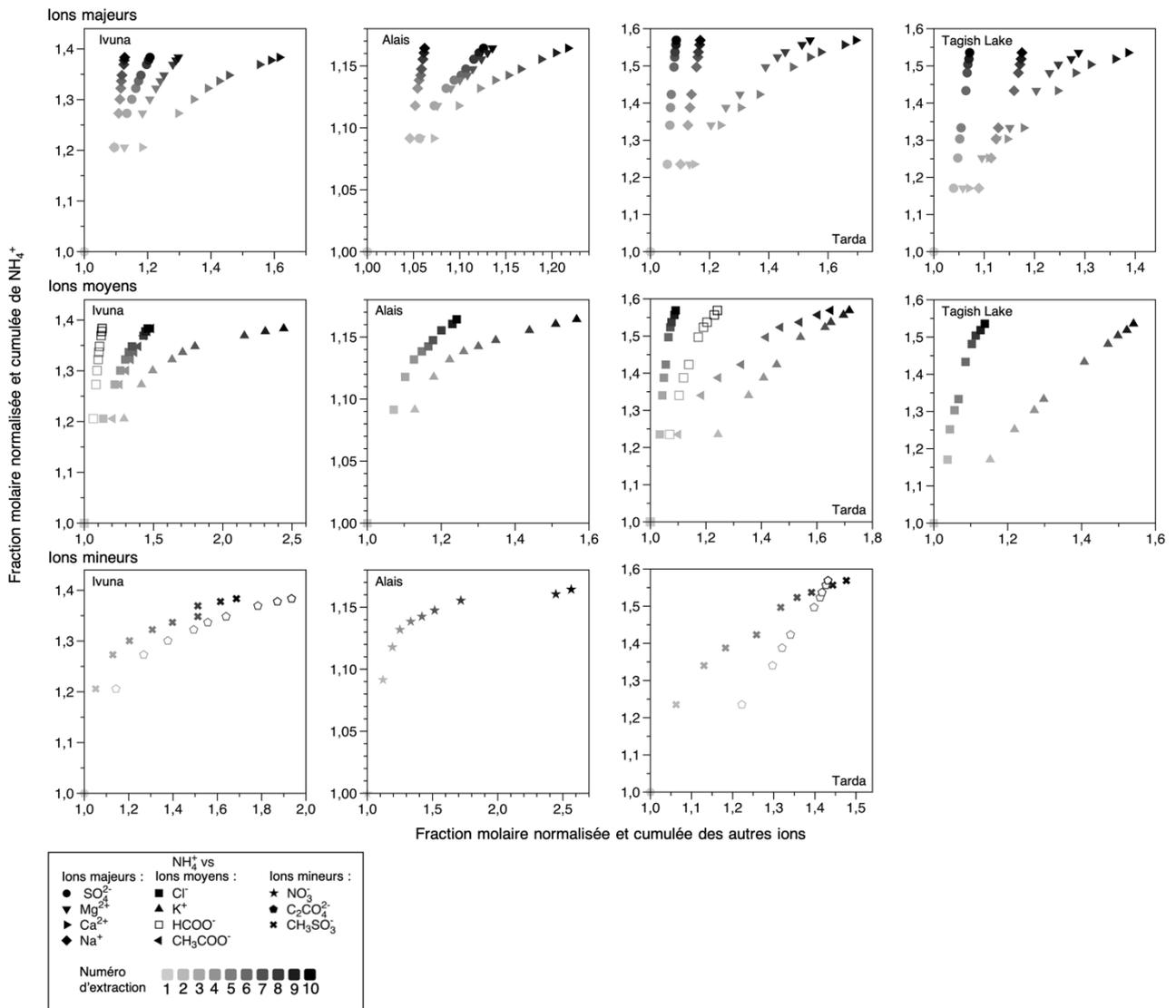


Figure 9.8 : Fractions molaires cumulées et normalisées à la première extraction de l'ammonium extrait en fonction des ions majeurs, moyens et mineurs extraits dans les météorites d'Ivuna, Alais, Tarda et Tagish Lake. La courbe d'un ion est absente lorsque celui-ci n'a pas été analysé ou détecté à la première extraction.

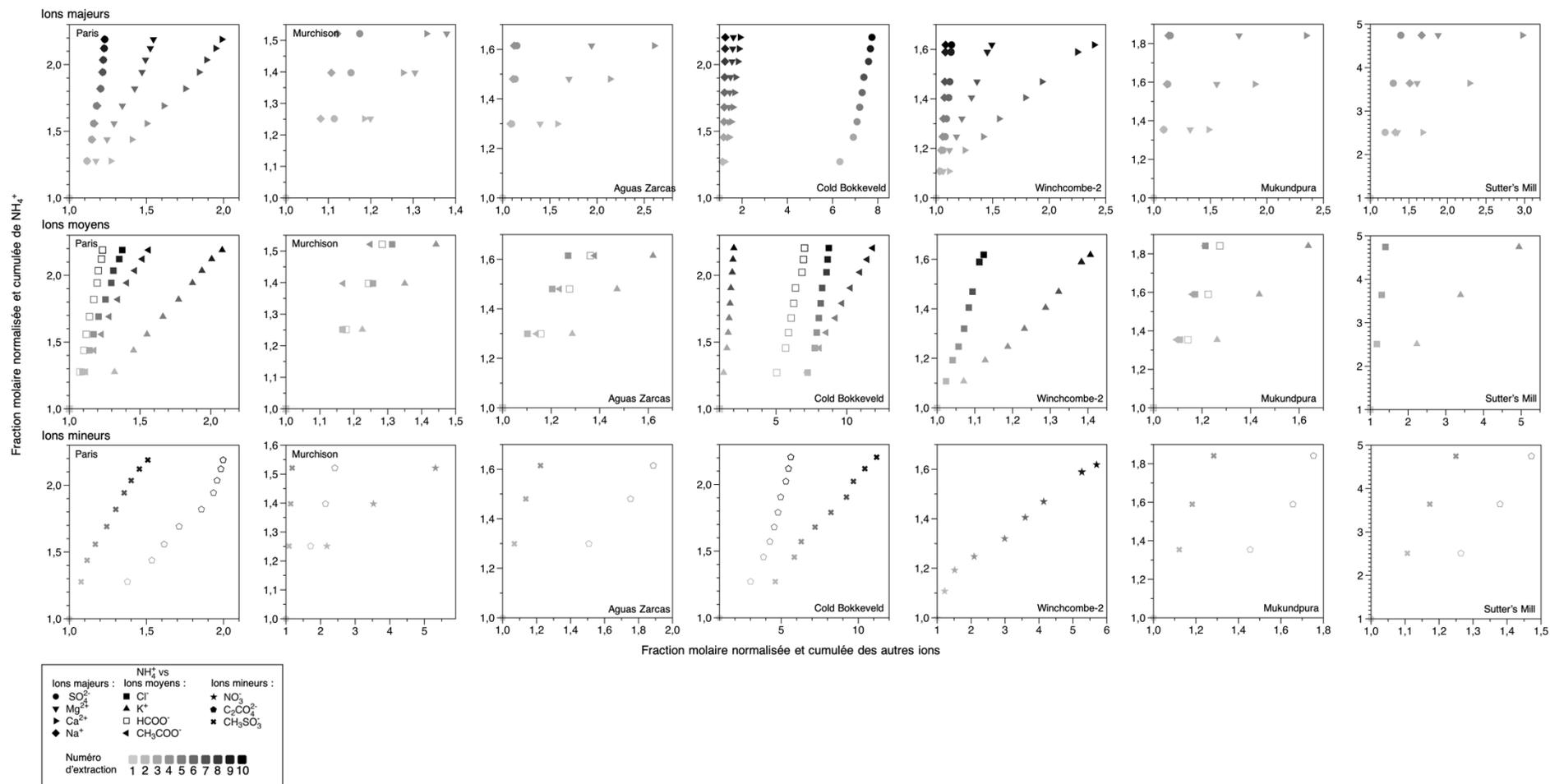


Figure 9.9 : Fractions molaires cumulées et normalisées à la première extraction de l'ammonium extrait en fonction des ions majeurs, moyens et mineurs extraits dans les CMs analysées. Le total des ions solubles dans l'eau n'étant pas calculable pour Winchcombe-1 étant donné que seuls les cations majeurs ont été quantifiés pour cet échantillon, il n'y a pas de données pour cet échantillon. L'absence d'une courbe peut être due à la non analyse de l'ion concerné ou l'absence de cet ion dans la solution de première extraction.

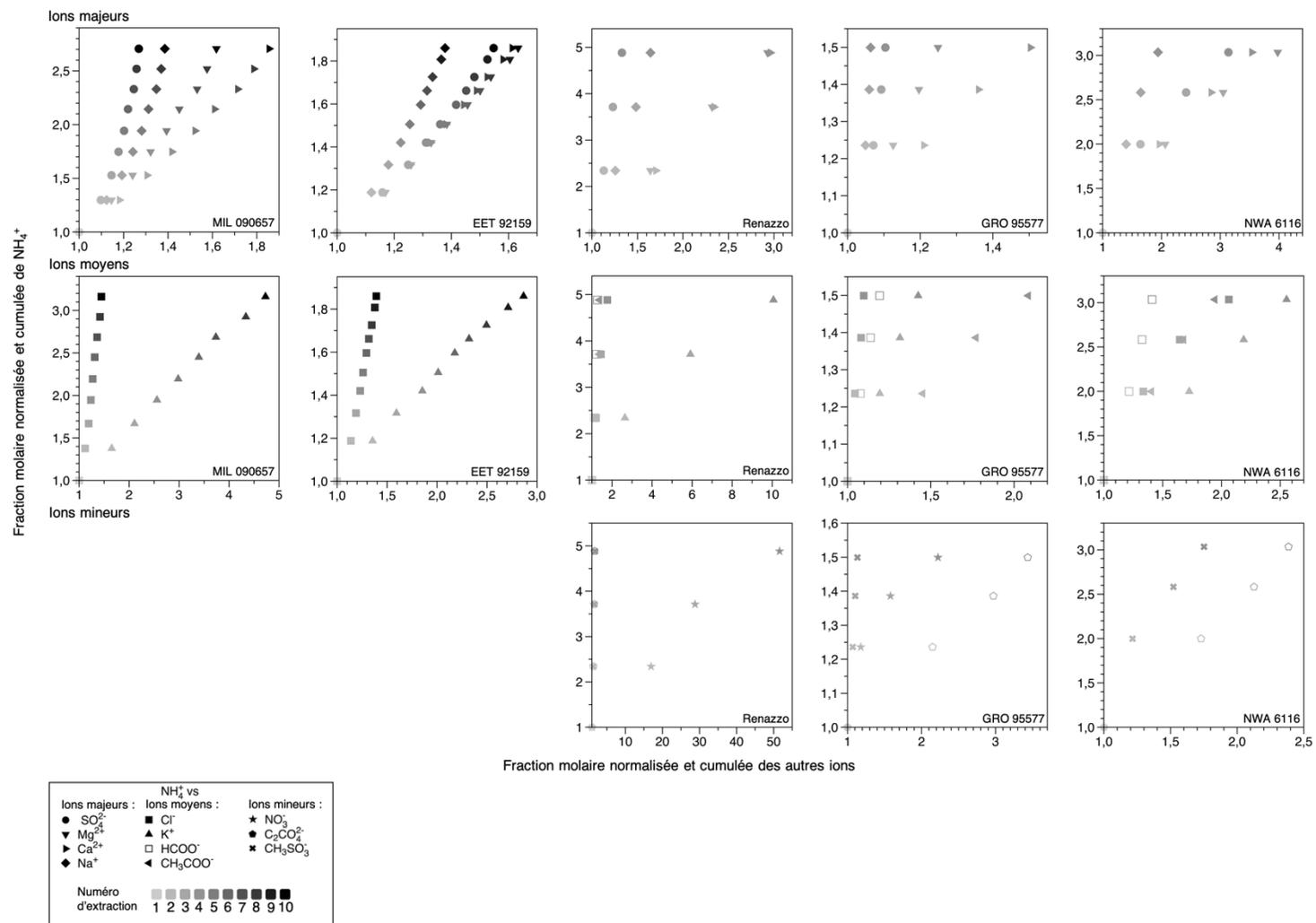


Figure 9.10 : Fractions molaires cumulées et normalisées à la première extraction de l'ammonium extrait en fonction des ions majeurs, moyens et mineurs extraits dans les CRs analysées. L'absence d'une courbe peut être due à la non analyse de l'ion concerné ou l'absence de cet ion dans la solution de première extraction.

## 9.14. Fraction molaire de $\text{NH}_4^+$ vs fractions molaires des solubles dans l'eau

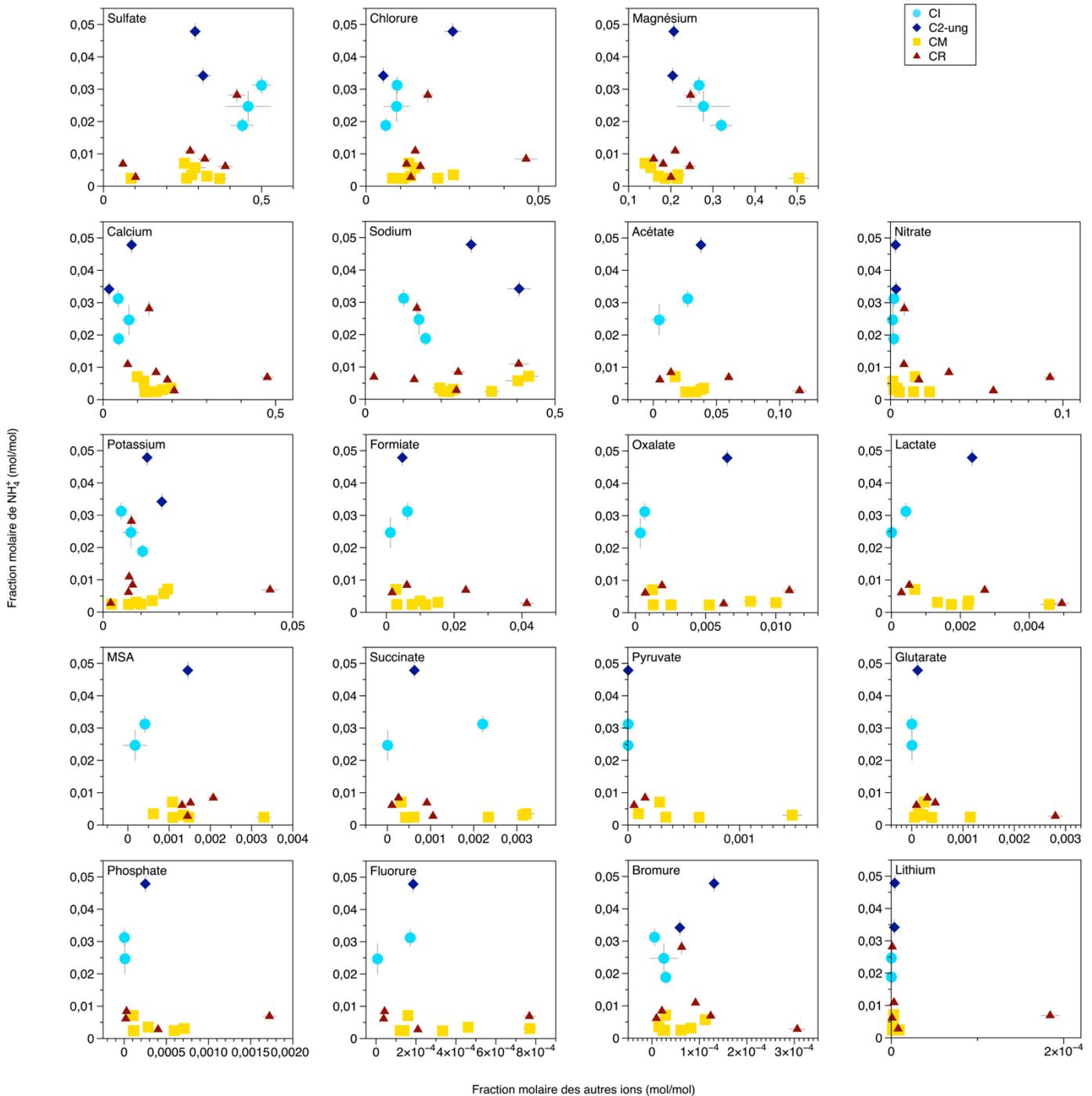


Figure 9.11 : Fraction molaire (quantité de matière de l'ion divisée par la quantité de matière totale des ions solubles dans l'eau) de  $\text{NH}_4^+$  en fonction des fractions molaires d'autres ions extraits en solution aqueuse lors du protocole de lessivage des CIs, C2-ung, CMs et CRs étudiées durant ce travail de recherche. Les graphiques sont classés de gauche à droite et de bas en haut par fractions molaires maximales décroissantes.

## 9.15. $\delta^{15}\text{N}$ bulk, IOM et $\text{NH}_4^+$ vs autres paramètres

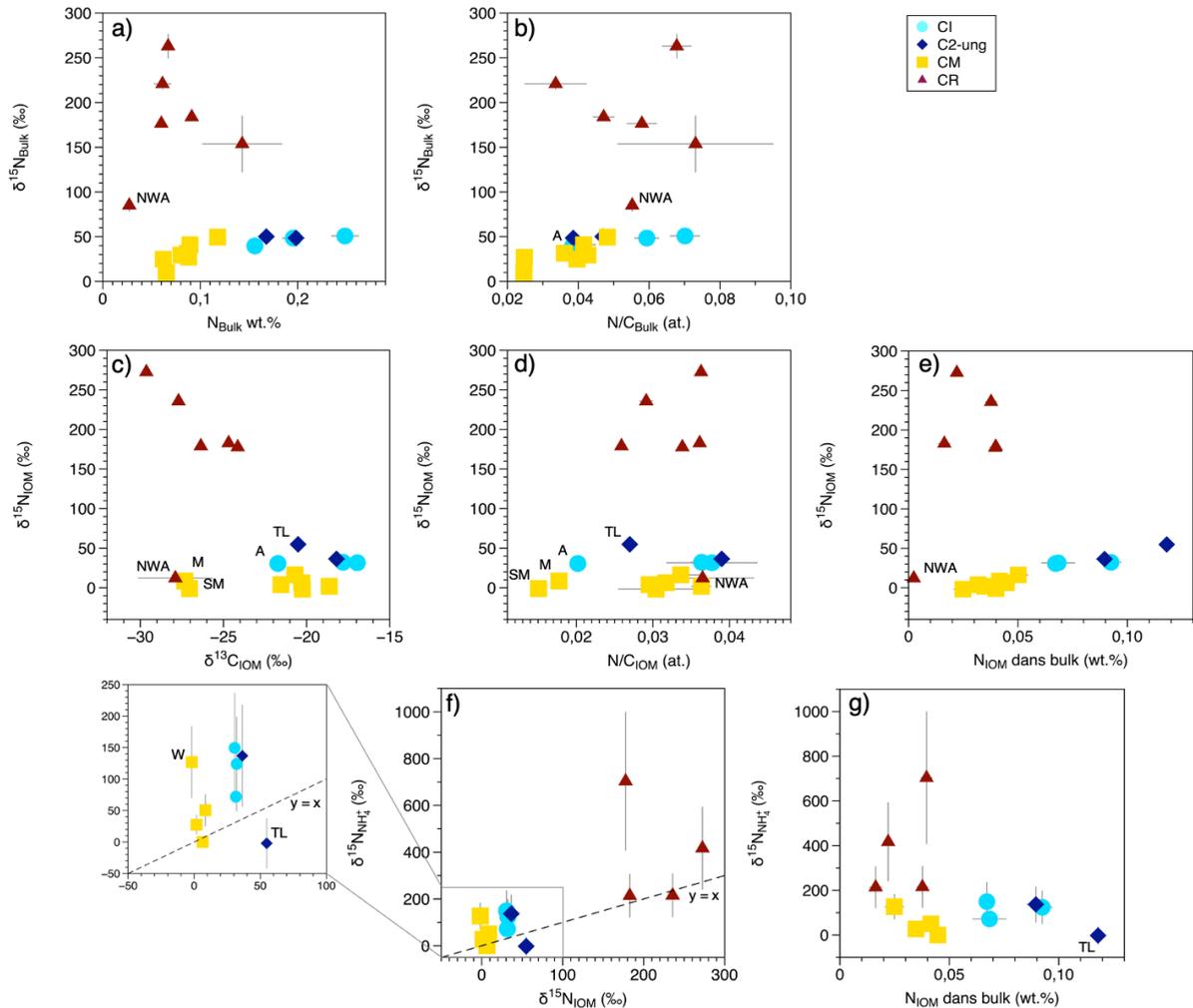


Figure 9.12 : Composition isotopique de l'azote bulk en fonction a) de la concentration en azote bulk, b) du rapport atomique N/C du bulk des chondrites carbonées analysées. Composition isotopique de l'azote de l'IOM en fonction c) de la composition isotopique du carbone de l'IOM, d) du rapport atomique N/C de l'IOM, e) de la concentration d'azote total contenu dans l'IOM des chondrites carbonées analysées. Composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium en fonction f) de celle de l'azote de l'IOM, g) de la concentration d'azote total contenu dans l'IOM. A : Alais, TL : Tagish Lake, M : Murchison, W : Winchcombe, SM : Sutter's Mill, NWA : NWA 6116.

## 9.16. $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ vs fractions molaires

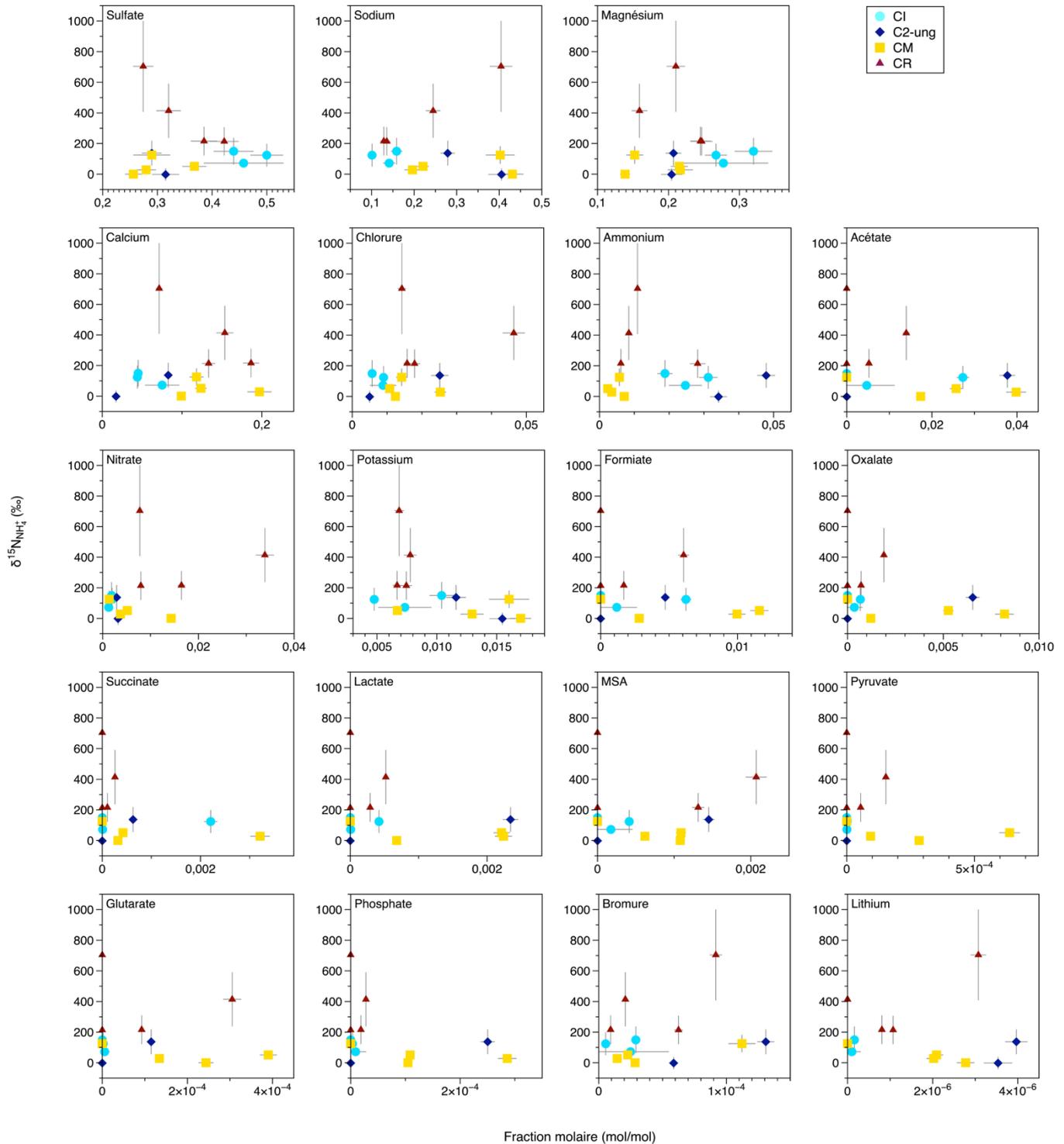


Figure 9.13 : Composition isotopique de l'azote porté par l'ammonium en fonction des fractions molaires de différents ions solubles dans l'eau (quantité de matière de l'ion divisé par la quantité de matière totale des ions solubles dans l'eau), classés de gauche à droite et de bas en haut par fractions molaires maximales décroissantes.

## 9.17. Publications et communications relatives aux travaux de thèse

### Publications dans des revues à comité de lecture

Laize-Général L., Soussaintjean L., Poch O., Bonal L., Savarino J., Caillon N., Ginot P., Vella A., Flandinet L., Vacher L., Gounelle G., Bizzaro M., Beck P., Quirico E., Schmitt B. (2024) Nitrogen in the Orgueil meteorite: abundant ammonium among other reservoirs of variable isotopic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

### Résumés soumis à des conférences internationales

Laize-Général L., Soussaintjean L., Poch O., Bonal L., Savarino J., Caillon N., Ginot P., Vella A., Flandinet L., Gounelle G. and Bizzaro M. (2022) Ammonium is a significant reservoir of nitrogen in the Orgueil meteorite. EPSC [oral]

Laize-Général L., Soussaintjean L., Poch O., Bonal L., Savarino J., Caillon N., Ginot P., Vella A., Flandinet L., Gounelle G. and Bizzaro M. (2023) Ammonium is a significant reservoir of nitrogen in the Orgueil meteorite. Goldschmidt [oral]

Prestgard T. J., Gattacceca J., Bonal L., Debaille V., Debouge W., Beck P., Vacher L., and Laize-Général L. (2023) How many planetesimals are at the origin of carbonaceous chondrites. Goldschmidt [poster]

Vacher L., Laize-Général L., Bonal L., Flandinet L., Poch O., and Beck P. (2024) Search for multiple isotopic carriers of nitrogen in type 2 chondrites. MetSoc [soumis pour oral]

### Résumés soumis à des conférences nationales

Laize-Général L., Soussaintjean L., Poch O., Bonal L., Savarino J., Caillon N., Ginot P., Vella A., Flandinet L., Gounelle G. and Bizzaro M. (2022) Ammonium is a significant reservoir of nitrogen in the Orgueil meteorite. DiMOSS [poster]

Laize-Général L., Soussaintjean L., Poch O., Bonal L., Savarino J., Caillon N., Ginot P., Vella A., Flandinet L., Gounelle G. and Bizzaro M. (2023) L'ammonium : un réservoir important d'azote dans les chondrites CI. SFE [oral]

### Vulgarisation scientifique

2021 - Speed-meetings. Rencontres courtes avec le grand public pour présenter mon domaine scientifique et mon travail de recherche dans le cadre de la fête de la science.

2024 - Speed-astrometings. Évènement virtuel dédié aux écoles primaires loin des grandes métropoles au cours duquel les scolaires ont pu échanger avec plusieurs astronomes.

<https://anneedelaphysique.cnrs.fr/espace-scolaire/speed-astrometings/>.



