



**HAL**  
open science

# Evolution moléculaire et isotopique des hydrocarbures aromatiques polycycliques lors d'épisodes d'altération hydrothermale au sein des astéroïdes carbonés

Marceau Lecasble

► **To cite this version:**

Marceau Lecasble. Evolution moléculaire et isotopique des hydrocarbures aromatiques polycycliques lors d'épisodes d'altération hydrothermale au sein des astéroïdes carbonés. Sciences de la Terre. Museum national d'histoire naturelle - MNHN PARIS, 2023. Français. NNT: 2023MNHN0015 . tel-04955165

**HAL Id: tel-04955165**

**<https://theses.hal.science/tel-04955165v1>**

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.



**MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE**  
Ecole Doctorale Sciences de la nature et de l'Homme – ED 227

Année 2023

N° attribué par la bibliothèque

|||||

**THESE**

**Pour obtenir le grade de**

**DOCTEUR DU MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE**

**Spécialité : Cosmochimie**

**Présentée et soutenue publiquement par**

**Marceau Lecasble**

**Le 30 mars 2023**

---

**Evolution moléculaire et isotopique des hydrocarbures  
aromatiques polycycliques lors d'épisodes d'altération  
hydrothermale au sein des astéroïdes carbonés**

---

Sous la direction de : **Monsieur Laurent Remusat, Directeur de Recherche**

Et la codirection de : **Monsieur Sylvain Bernard, Directeur de Recherche**

**JURY :**

Mme Christine Joblin  
Mme Cornelia Meinert  
M. Eric Quirico  
M. Jeremy Jacob  
M. Laurent Remusat  
M. Sylvain Bernard

Directrice de Recherche, IRAP, Toulouse  
Directrice de Recherche, ICN, Nice  
Professeur, IPAG, Grenoble  
Directeur de Recherche, LSCE, Saint Aubin  
Directeur de Recherche, IMPMC, Paris  
Directeur de Recherche, IMPMC, Paris

Présidente du jury  
Rapporteuse  
Rapporteur  
Examinateur  
Directeur de Thèse  
Directeur de Thèse





# Remerciements

D'abord, je tiens à remercier Cornelia Meinert, Eric Quirico, Christine Joblin et Jeremy Jacob d'avoir accepté d'évaluer mon travail et de faire partie de mon jury.

Je remercie ensuite chaleureusement mes deux directeurs Laurent et Sylvain qui ont toujours été à l'écoute, ont montré beaucoup de patience et m'ont apporté de nombreux conseils. Merci Laurent de m'avoir accordé ta confiance après mon stage de M2, c'était un vrai coup du slip. Merci Sylvain de m'avoir transmis le goût de l'expérimental et de la méthode scientifique. Votre couple a été grandiose. Parfois en désaccord mais toujours constructif. Vous m'avez permis d'avancer et de prendre du plaisir pendant ces quelques années. Pour cela un grand merci.

J'aimerais aussi remercier les personnes avec qui j'ai pu travailler et qui m'ont beaucoup appris. Merci à Jean-Christophe qui a passé du temps à me montrer comment mettre en place les expériences, préparer les capsules, calibrer le GC-TCD et broyer le broyeur. Merci Boris pour les discussions sur Tarda et tes conseils de baroudeur qui me serviront dans mon exploration du monde. Merci Nadia pour ton expertise sur l'irMS et le pyrocube et Denis pour les pauses thé. Merci Christelle (METIS) pour tes conseils et le temps que tu m'as accordé sur les données de MS. Enfin, merci à Sylvie de m'avoir démontré avec panache qu'une question a priori très simple pouvait entraîner un monologue de plusieurs heures finissant par une profonde autopsychanalyse.

Merci aux membres de mes (jamais trop nombreux) comités de suivi de thèse, Véronique Barriel, François Baudin et Pierre Sans-Jofre qui ont apporté soutien et conseils pour que cette thèse prenne la bonne direction.

Merci à mes camarades de jeu du midi qui ont rendu les jours au labo encore plus fun. Laurane la plus forte, Chloé la meilleure, Jean, Virgile et son comique de répétition, Virgile et son comique de répétition, Yuan Yuan et ses interceptions foudroyantes, ainsi que Laure, Isis, Valentine, Julien, Marine, Sam et Louna. Merci Tommy d'avoir fait ta thèse en parallèle. Je retiens nos parties de ping-pong du début, les sessions slack du milieu et les week-ends au labo de la fin. Merci au reste du labo qui participe à la bonne ambiance, Sylvain P., Maximilien, Smaïl, Emmanuel, Mathieu, Violaine, Jean D., François, Brigitte et Roger. Merci aux anciens thésards Pierre, Dan, Arnaud et Clément pour vos conseils avisés et les discussions politiques enflammées.

Un grand merci aux copains pour tous les moments passés à penser à autre chose. D'abord le Baker Fan Club avec Alex (mon lapinou), Yaya, Yvan et Laura, Bastos, Sophie et Blaise, Maëva, Ludo et Pam, Louis, Clémence et Julien, Angélique et Nico l'artiste. Un merci spécial à Quentin de m'avoir accueilli pendant le premier confinement. Je me souviens des week-ends au parc, des parties de poker et du tarot avec Tim, Emma et Inès. Merci à Arnault de ne pas être parti trop vite au Canada (tu me manques fort). Merci aux bretons Paul et Mathilde de nous avoir accueilli au soleil. Merci aux Jussieuviens de l'IMPMC et de l'ISTeP, Juliette, Léon, Baptiste, Apolline, Thomas et Agathe. Merci à Michaël et Fabrice pour les verres aux Arènes. Merci à Pauline de m'avoir supporté et soutenu. Merci à la team du Teich pour cette semaine de folie.

Merci à l'ERC de Laurent, sponsor officiel de cette thèse, qui m'a permis de discuter science tout en voyageant. Merci de m'avoir prolongé 6 mois de plus et d'avoir financé avec l'admiration d'un mecène

la version camouflage de deux réacteurs devenus collector. Merci aussi au Baker Street Pub, sponsor non officiel (big up à Alexis et Léonard). Je n'oublie pas SciHub, MidJourney, Nerf, Uno, petit taureau, Skyjo et Jungle Speed. J'aurai aimé remercier ChatGPT mais il est arrivé avec un peu de retard.

Merci évidemment au covid sans qui ces trois ans auraient été plus simple.

Enfin, merci à ma famille qui m'a toujours soutenu et encouragé, maman, papa, Mathu et Detoune. Une spéciale dédicace à ma Nan pour les cours de Paul et les soirées sushi/yams qui sont des moments que j'affectionne beaucoup.

Merci à tous.



Dr. Marceau  
2023

AC



# Table des matières

Chapitre 1. Etat de l'art.....	7
1.1 La formation du Système Solaire.....	8
1.1.1 Formation du disque protoplanétaire.....	8
1.1.2 Accrétion des astéroïdes.....	9
1.2 L'histoire des chondrites carbonées.....	11
1.2.1 Un point de classification.....	11
1.2.2 Processus secondaires.....	13
1.3 Matière organique extraterrestre et hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	17
1.3.1 La matière organique des chondrites carbonées.....	17
1.3.2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques des chondrites carbonées.....	21
1.3.3 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques du milieu interstellaire.....	22
1.3.4 La synthèse de matière organique dans le milieu interstellaire.....	24
1.4 La composition isotopique.....	25
1.4.1 Définition.....	25
1.4.2 L'exemple des HAP terrestres.....	26
1.4.3 Composition isotopique des HAP interstellaires.....	26
1.4.4 Composition isotopique des HAP chondritiques.....	27
1.5 Questions et stratégie.....	29
1.6 Résumé des chapitres de la thèse.....	31
Chapitre 2. Matériels et méthodes.....	33
2.1 Matériel utilisé.....	34
2.1.1 Météorites étudiées : Kolang, Mukundpura, Aguas Zarcas et Tarda.....	34
2.1.2 Analogues organiques et minéraux utilisés.....	34
2.1.3 Eaux utilisées pour les expériences d'échange isotopique.....	35

2.2 Dispositifs expérimentaux .....	35
2.2.1 Boite à gants .....	35
2.2.2 Protocole avec réacteurs.....	35
2.2.3 Protocole avec capsules .....	36
2.3 Extraction des échantillons.....	38
2.3.1 Extraction des HAP dans les météorites .....	38
2.3.2 Extraction des HAP dans les échantillons en réacteurs .....	40
2.3.3 Extraction des HAP dans les échantillons en capsules.....	40
2.4 Méthodes d'analyses des gaz et des solutions .....	40
2.4.1 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par conductivité thermique (GC-TCD) .....	41
2.4.2 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par ionisation de flamme (GC-FID) .....	45
2.4.3 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) .....	46
2.4.4 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse isotopique (GC-irMS).....	47
2.5 Méthodes d'analyse des solides .....	48
2.5.1 Pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (Pyrolyse-GC-MS) .....	48
2.5.2 Pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse isotopique (EA-irMS) .....	49
<b>Chapitre 3. Analyse des HAP dans les chondrites carbonées</b>	<b>51</b>
3.1 Extraction des HAP dans les CM Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas - Résumé de l'article.....	52
3.1.1 Enjeux.....	52
3.1.2 Problématiques .....	53
3.1.3 Résultats et implications .....	53
3.2 Article publié dans Geochimica et Cosmochimica Acta .....	55
3.3 Réflexions complémentaires .....	69
3.3.1 Degré d'altération de Mukundpura et d'Aguas Zarcas.....	69
3.3.2 Etude récente sur les compositions isotopiques en hydrogène des HAP.....	69
3.3.3 Géochromatographie .....	71

3.4 Conclusions sur les HAP extraits des CM .....	71
3.5 Etude de la matière organique insoluble des CM Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas .....	72
3.5.1 Enjeux .....	72
3.5.2 Résultats et implications .....	73
3.5.3 Conclusions.....	74
3.6 Etude de la fraction organique aromatique de la chondrite non groupée de type 2 Tarda .....	80
3.6.1 Enjeux .....	80
3.6.2 Résultats et implications .....	80
3.6.3 Conclusions.....	81
<b>Chapitre 4. Approche expérimentale de l'évolution moléculaire et isotopique des HAP durant l'altération aqueuse sur le corps parent .....</b>	<b>85</b>
4.1 Enjeux .....	86
4.2 Stratégie.....	87
4.3 Article publié dans Icarus .....	87
4.4 Autres expériences non décrites dans le manuscrit soumis.....	97
4.4.1 Expériences avec du naphthalène.....	97
4.4.2 Expériences d'échange des isotopes du carbone .....	98
4.4.3 Phénanthrène et pyrène altérés en présence de magnétite et de fer .....	98
4.4.4 Coronène et graphène altérés en présence de fer .....	100
4.5 Résultats et implications .....	100
<b>Chapitre 5. Echange des isotopes de l'hydrogène entre HAP et eau d'altération au sein des chondrites carbonées .....</b>	<b>103</b>
5.1 Enjeux et problématique .....	104
5.2 Echange isotopique en présence de D <sub>2</sub> O .....	104



5.3 Expériences d'échange isotopique entre HAP et eau en conditions hydrothermales – Version préliminaire de l'article .....	106
5.4 Limitations .....	123
5.5 Conclusions .....	123
<b>Chapitre 6. Conclusions et perspectives .....</b>	<b>125</b>
6.1 Conclusions générales .....	126
6.2 Perspectives .....	130
6.2.1. Limitations analytiques et choix expérimentaux .....	130
6.2.2. Analyses et expériences pouvant compléter ce travail de thèse .....	130
6.2.3. Système Solaire et HAP .....	132
6.2.4. Milieu interstellaire, disque protoplanétaire et HAP .....	133
<b>Bibliographie .....</b>	<b>135</b>
<b>Table des figures .....</b>	<b>161</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>165</b>





# Chapitre 1. Etat de l'art

1.1 La formation du Système solaire .....	8
1.1.1 Formation du disque protoplanétaire .....	8
1.1.2 Accrétion des astéroïdes .....	9
1.2 L'histoire des chondrites carbonées .....	11
1.2.1 Un point de classification .....	11
1.2.2 Processus secondaires .....	13
1.3 Matière organique extraterrestre et hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	17
1.3.1 La matière organique des chondrites carbonées.....	17
1.3.2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques des chondrites carbonées.....	21
1.3.3 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques du milieu interstellaire.....	22
1.3.4 La synthèse de matière organique dans le milieu interstellaire .....	24
1.4 La composition isotopique .....	25
1.4.1 Définition .....	25
1.4.2 L'exemple des HAP terrestres .....	26
1.4.3 Composition isotopique des HAP interstellaires .....	26
1.4.4 Composition isotopique des HAP chondritiques.....	27
1.5 Questions et stratégie .....	29
1.6 Résumé des chapitres de la thèse .....	31

Ce travail de thèse porte sur l'étude des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), molécules organiques présentes dans les chondrites carbonées. Les chondrites se sont formées dans les premiers instants du Système solaire et témoignent donc des conditions de formation du jeune disque protoplanétaire. Le but de cette thèse est de déterminer si les HAP peuvent être utilisés comme des traceurs de l'histoire précoce du Système solaire.

## 1.1 La formation du Système solaire

### 1.1.1 Formation du disque protoplanétaire

Le milieu interstellaire (ISM) se trouve entre les étoiles au sein d'une même galaxie. Il est composé majoritairement d'hydrogène (H - 90 %) et d'hélium (He - 10 %) ainsi que d'une très faible proportion de poussière silicatée (Si, Mg, Fe) et carbonée (C, H - Allamandola and Hudgins, 2003). Il est peu dense mais contient différents objets. On dénombre principalement des nébuleuses planétaires (Figure 1.1) et des vestiges de supernovæ, qui sont composés de matière éjectée par des étoiles en fin de vie, ainsi que des nuages de poussière et des nuages moléculaires (Figure 1.1), composés eux de gaz et de grains (silicates, organiques, volatils) à basse température.



Figure 1.1. Nébuleuse de la bulle (NASA, ESA, Hubble Heritage Team). Au centre, une nébuleuse planétaire, en haut à gauche, un nuage moléculaire.

Les nuages moléculaires sont à l'origine de la formation des étoiles. Lorsqu'une masse critique est atteinte (masse de Jeans) au sein d'une région d'un nuage moléculaire, la matière locale subit un effondrement gravitationnel sous l'effet de sa propre masse (Jeans, 1928). Celle-ci entre alors en rotation du fait de la conservation de son moment cinétique, et forme une nébuleuse protosolaire. Une fois que le centre du disque a atteint une densité suffisante, la réaction de fusion nucléaire au cœur de la nouvelle étoile commence (Eddington, 1920). L'hydrogène, composant majoritaire, est

alors consommé et de l'hélium est produit. Ensuite, le disque protoplanétaire nouvellement formé (Figure 1.2) refroidit progressivement et les poussières, jusque-là sous forme gazeuse, condensent et forment les premiers solides du disque protoplanétaire (Figure 1.3).

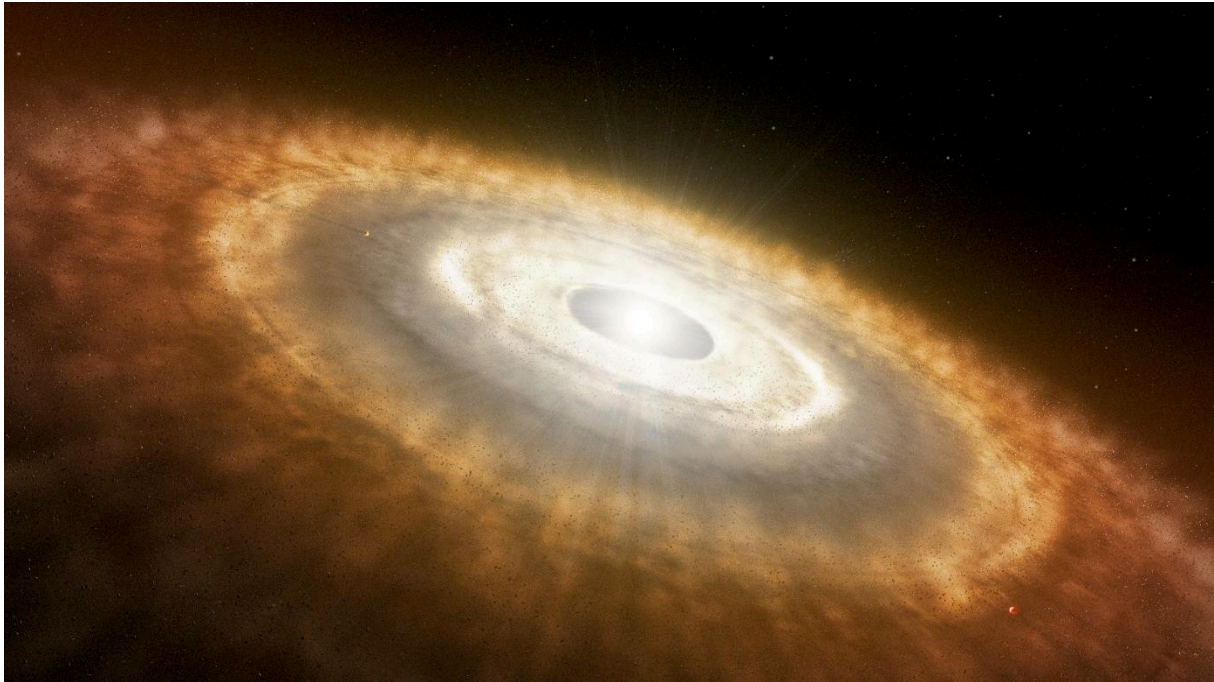


Figure 1.2. Vue d'artiste d'un disque protoplanétaire jeune (ESO). L'étoile, nouvellement formée est au centre du disque.

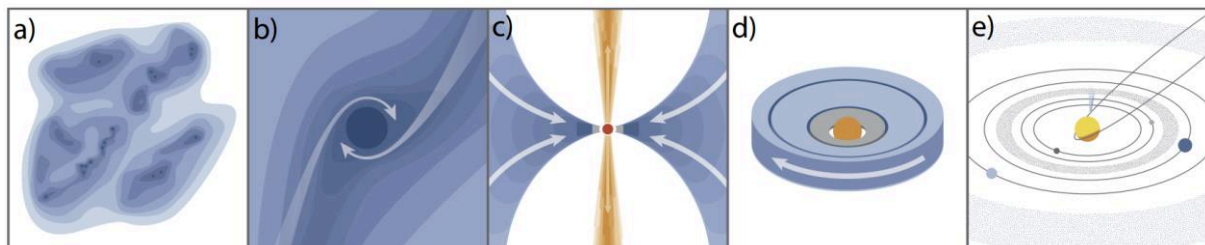


Figure 1.3. Schéma représentant la formation d'un système stellaire (Öberg and Bergin, 2021). Un nuage moléculaire (a) s'effondre sur lui-même sous l'effet de sa masse et rentre en rotation (b), la réaction de fusion commence dans la jeune étoile lorsqu'une densité suffisante est atteinte (c) puis les gaz sont dispersés par les vents stellaires et les premiers solides s'accrètent (d) et forment astéroïdes, comètes et planètes (e).

### 1.1.2 Accrétion des astéroïdes

Les solides du Système solaire se sont formés suivant une séquence directement liée à la température de condensation de chaque phase. Ainsi, les premiers solides du Système solaire sont ceux dont la température de condensation est la plus élevée ( $T > 1300\text{ °C}$ ), à savoir les inclusions réfractaires riches en calcium et aluminium (ou CAI pour Ca-Al-rich Inclusions - Christophe Michel-Lévy, 1968 ; Grossman, 1973). C'est le moment de la formation de ces premiers solides qui est considéré comme la naissance du Système solaire (4.567 milliards d'années). Ensuite, ont condensé les métaux (fer et nickel) et les

silicates ferromagnésiens (olivine et pyroxène) sous la forme de petites billes appelées chondres. D'autres minéraux mineurs (oxydes ou sulfures par exemple) ont également condensé. A ces différentes composantes présentes aux débuts du Système solaire, il faut ajouter les grains présolaires (oxydes, silicates, diamant, graphite, carbure de silicium ou de titane - Zinner, 2007), antérieurs au Système solaire et suffisamment résistants pour ne pas avoir fondu dans la nébuleuse.

CAI, chondres et grains présolaires, qui ont connu des températures élevées (Sanders, 2015), se sont retrouvés mélangés à une matrice (Scott and Krot, 2007), formée à plus basse température, composée de silicates amorphes riches en eau, de sulfures, d'oxydes et de matière organique principalement sous la forme de grains de glace. Ces différents composants se sont accrétés les uns aux autres pour former des astéroïdes, corps parents des chondrites (Figure 1.4). Ils se seraient accrétés plusieurs millions d'années après la formation des CAIs (3.5 Ma pour le corp parent des CM - Fujiya et al., 2012) et sont divisés en plusieurs classes selon leur composition (DeMeo and Carry, 2014). Les comètes sont d'autres objets de notre Système solaire, plus riches en eau et volatils et formées dans des régions plus externes du disque (Croviser and Bockelée-Morvan, 1999).

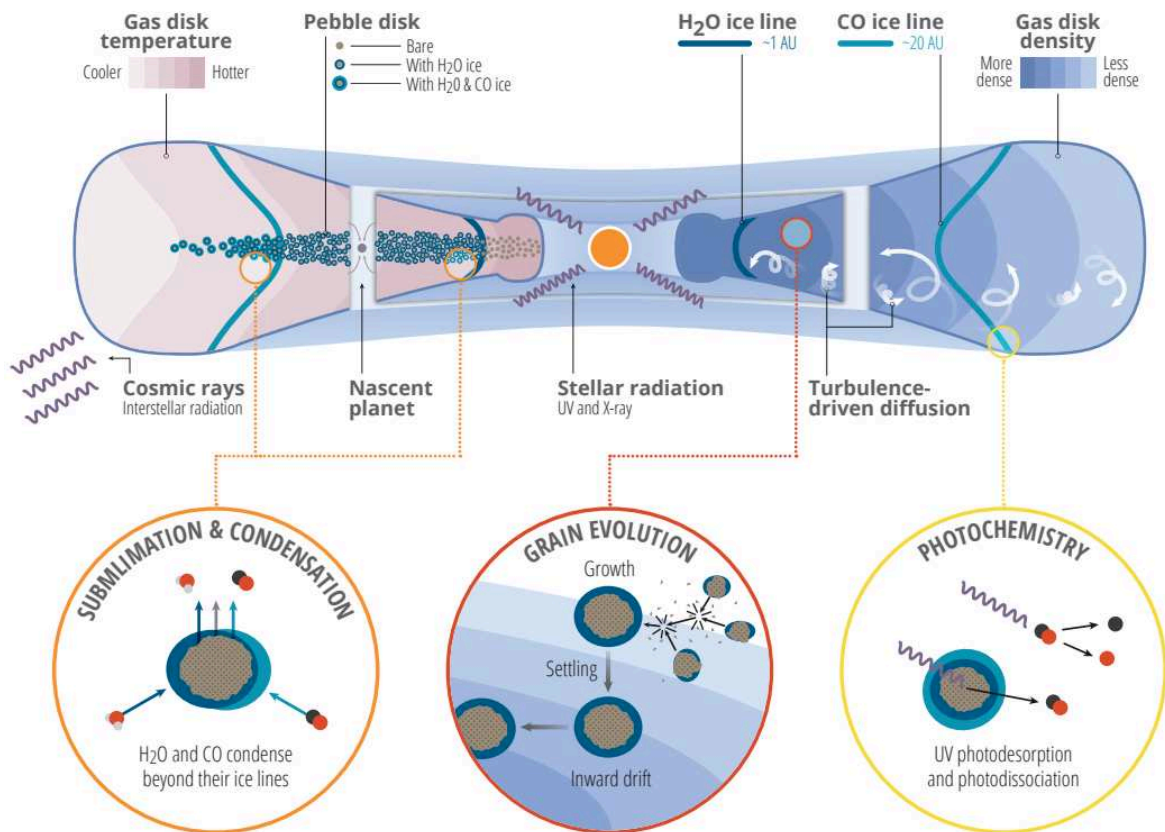


Figure 1.4. Schéma d'une coupe transversale d'un disque protoplanétaire présentant les différents processus physiques et chimiques qui y ont lieu (Öberg and Bergin, 2021). Le disque est turbulent, ce qui permet aux chondres formés à haute température proche de l'étoile de se mélanger à la matrice formée au-delà de la ligne de glace de l'eau.

## 1.2 L'histoire des chondrites carbonées

Une chondrite est une météorite possédant des chondres, et donc un fragment d'astéroïde formé dans les premiers instants du Système solaire. Il existe différents groupes de chondrites, classées selon leurs propriétés chimiques et isotopiques. Parmi celles-ci, les chondrites carbonées sont les plus riches en matière organique. Ces objets ont enregistré les conditions du disque protoplanétaire. Mais, peu après leur accréation et selon leur taille et leur contenu en eau et en  $^{26}\text{Al}$ , les corps parents des chondrites ont subi des processus secondaires, métamorphisme et altération hydrothermale, qui ont impacté leurs constituants.

### 1.2.1 Un point de classification

Les chondrites sont des objets primitifs non différenciés (Figure 1.5). La différenciation est le processus au cours duquel les composants du matériel chondritique sont séparés selon leur densité sous l'effet de leur fusion (Bryson et al., 2019). Ce processus est à l'origine des planètes. Il a lieu lorsque la masse de l'astéroïde (appelé dans ce cas planétésimal) est suffisante et que la chaleur interne ne peut être rapidement évacuée. Le métal, plus dense, se concentre dans le cœur tandis que les silicates, moins denses, forment une croûte (Weiss and Elkins-Tanton, 2013). Il en résulte la formation de nouvelles roches qui sont échantillonnées parmi les météorites. Elles sont classées en trois groupes principaux, les achondrites (silicatées), les mésosidérites (mixtes) et les sidérites (alliage fer-nickel). La matière organique de ces roches a été détruite lors de leur fusion. C'est le cas des sidérites dans lesquelles le carbone est sous la forme de graphite et de carbure (Goldstein et al., 2017). Néanmoins, des hydrocarbures sont tout de même détectés dans des achondrites martiennes (Becker et al., 1999 ; Jull et al., 2000 ; Sephton et al., 2002). Ces composés organiques ont une origine postérieure à la formation des roches, résultant d'un apport météoritique en surface (Becker et al., 1999 ; Jull et al., 2000 ; Sephton et al., 2002) ou d'une synthèse abiotique par altération des roches martiennes (Steel et al., 2022). Cette matière organique n'est donc pas primitive et a pu être modifiée sur Mars. Pour mieux contraindre les conditions du disque protoplanétaire, nous allons nous tourner vers les chondrites qui n'ont pas subi la différenciation.

Les chondrites sont classées en différentes catégories et sous-catégories selon leur composition chimique, leur minéralogie et leur signature isotopique en oxygène (Van Schmus and Wood, 1967). Outre les non-groupées de type R et K, les chondrites retrouvées sur Terre sont divisées en trois groupes. La majorité forme le groupe des chondrites ordinaires (OC). Elles sont sous-classées H (high), L (low) ou LL (low low) selon leur teneur en métal. Les chondrites à enstatite (EC) sont plus rares et contiennent une grande proportion d'enstatite, un pyroxène magnésien. Enfin, riches en carbone, les chondrites carbonées (CC) sont aussi les plus riches en eau car leur matrice s'est formée au-delà de la ligne de glace. La ligne de glace est la distance au Soleil au-delà de laquelle la glace d'eau se trouve sous forme solide dans le disque (Figure 1.4). Au cours de l'histoire du Système solaire, cette ligne de glace s'est déplacée selon la température du Soleil. D'abord proche à cause de la faible température de ce dernier et de l'opacité du disque, la ligne de glace s'est ensuite éloignée jusqu'à atteindre un maximum (Zhang and Jin, 2015) puis s'est rapprochée (Kennedy and Kenyon, 2008 ; Martin and Livio, 2012). Elle est aujourd'hui estimée à une distance de 3,1 UA (Martin and Livio, 2012), c'est-à-dire 3,1 fois la distance Terre-Soleil.



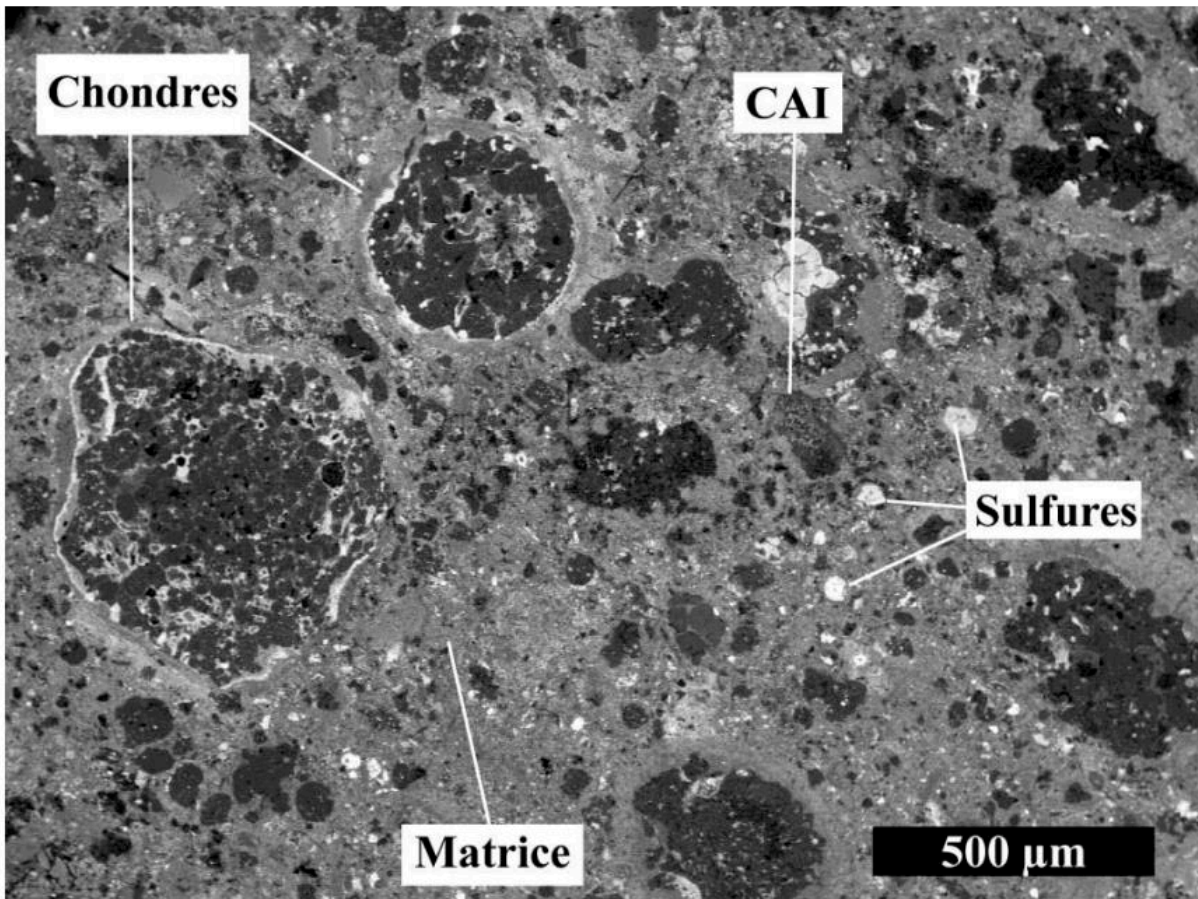


Figure 1.5. Images en microscopie électronique (BSE) de Jbilet Winselwan (CM – Florentin, 2017).

Outre les non groupées (Weisberg et al., 2006), les chondrites carbonées sont subdivisées selon différents groupes pétrographiques suivant leur composition chimique, leur signature isotopique et le ratio chondres/matrice (CI, CM, CR, CO, CV, CK, CH et CB - Clayton et al., 1999). Du fait des similitudes (élémentaires, isotopiques, pétrographiques) entre chondrites carbonées de même groupe, il est communément admis que celles-ci proviennent du même corps parent (Burbine et al., 2002 ; Greenwood et al., 2020). Il existe une disparité entre nombre de potentiels corps parents des météorites (100 à 150 - Burbine et al., 2002) et nombre d'astéroïdes dans la ceinture principale (~1 000 000 - Ivezić et al., 2001). Celle-ci s'expliquerait par un biais d'échantillonnage dû à la destruction de certains objets lors de la rentrée atmosphérique terrestre et par les impacts qui multiplie le nombre d'astéroïdes (Burbine et al., 2002). Les impacts constituent les événements géologiques majoritaires des débuts du Système solaire et depuis lors. Ce sont des processus secondaires produisant une altération brève mais très intense des composants chondritiques et la déformation mécanique du corps parent. Il en résulte l'apparition de minéraux choqués, des défauts cristallins, la mise en place de veines de choc et de polymorphes de haute pression (Stöffler et al., 1991 ; Ciocco et al., 2022). Aujourd'hui, les chondrites carbonées sont de plus en plus considérées comme des brèches, à savoir des agrégats constitués de fragments appartenant à des groupes différents (Figure 1.6 - Lentfort et al., 2021). Cette observation, confirmée par la mission de retour d'échantillons Hayabusa 2 (Nakamura et al., 2022), s'expliquerait par des séquences successives d'impacts et de réaccrétion des astéroïdes depuis la formation des corps parents jusqu'à aujourd'hui. Cette bréchification est également visible par l'observation de la surface des astéroïdes (texture rubble pile) et l'étude de leur structure interne (voir Walsh, 2018 pour une revue).

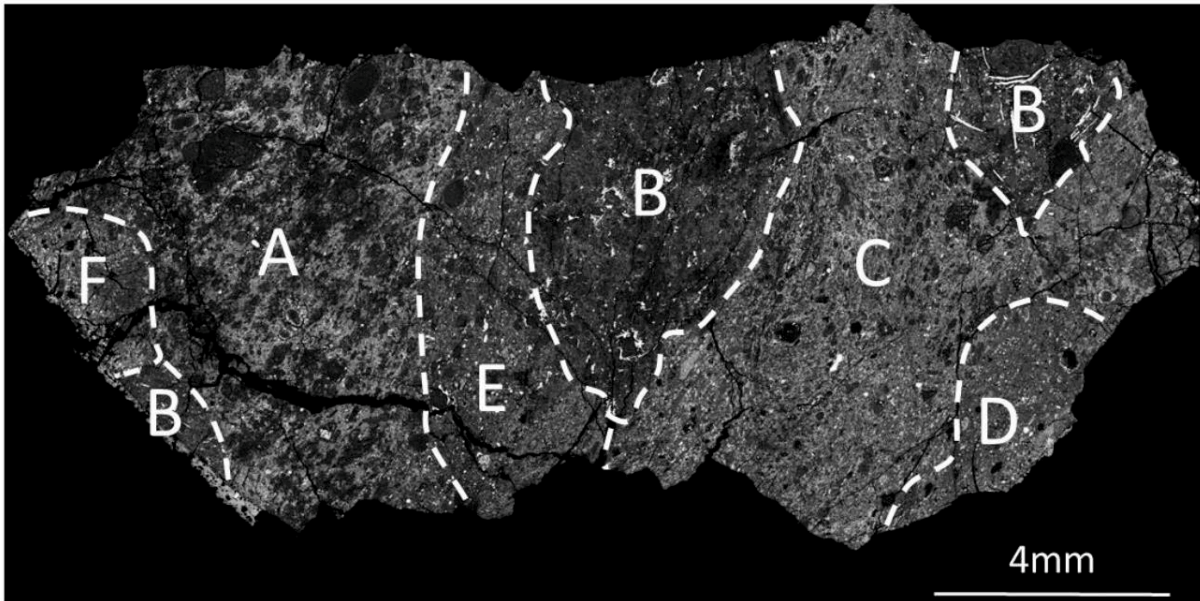


Figure 1.6. Image en microscopie électronique (BSE) de la chondrite Boriskino (CM2 – Verdier-Paoletti et al., 2019). Plusieurs lithologies sont visibles, soulignant le caractère bréchique des CC.

Parmi les différentes chondrites connues, les chondrites de type CI (portant le nom de la chondrite Ivuna), ont la particularité d'avoir une composition chimique semblable à celle de la photosphère solaire, à l'exception des volatils (Anders and Grevesse, 1989 ; Lodders, 2003). En outre, elles contiennent jusqu'à 20 % d'eau. Les chondrites de type CM (Mighei) sont, comme les CI, majoritairement composées de matrice (> 70 %) et contiennent environ 13 % d'eau. C'est dans ces chondrites (CI et CM) que l'on trouve le plus de matière organique, jusqu'à 4 % en masse. Les CC auraient apporté l'eau et la matière organique nécessaire au développement de la vie sur Terre (Oró, 1961 ; Chyba and Sagan, 1992).

### 1.2.2 Processus secondaires

Lors de leur formation, les premiers corps ont accréé des isotopes radioactifs à courte période, notamment le  $^{26}\text{Al}$ . Ces isotopes, probablement apportés lors de la formation du Système solaire par l'explosion d'une ou de plusieurs supernovæ dans son environnement proche, se sont désintégrés en quelques millions d'années, libérant une importante quantité de chaleur qui a induit des processus secondaires. Les corps parents des chondrites ordinaires contenaient peu d'eau au moment de leur formation, ils ont donc rapidement chauffé subissant du métamorphisme (Huss et al., 2006). L'échelle pour décrire l'intensité des processus secondaires correspond à l'indice pétrographique, celle qui s'est imposée est l'échelle de Rubin (Rubin et al., 2007). Une chondrite non altérée se trouve à 3 sur cette échelle. Une chondrite métamorphisée a un indice pétrographique de 3 à 7, avec des températures associées pouvant dépasser 1000 °C. A ces températures, le fer métallique s'incorpore dans les silicates ou est perdu et la matière organique est graphitisée, perdant toute information moléculaire ou isotopique. Les corps parents des chondrites carbonées, formés dans le Système solaire externe, ont accréé une plus grande quantité d'eau sous forme de glace. Cette eau, qui a limité l'élévation de la température, a fondu et interagi avec les composants chondritiques. C'est l'altération hydrothermale (ou altération aqueuse). Selon la proportion de glace accréée, la diversité minérale et la taille des

corps parents, l'histoire hydrothermale est différente (Grimm and McSween, 1989). Une chondrite altérée a un indice d'altération allant de 3 à 1 sur l'échelle de Rubin (Rubin et al., 2007).

Les chondrites ayant subi une altération aqueuse ont vu leur contenu minéralogique modifié (Figure 1.7 - McSween, 1979 ; Krot et al., 2006 ; Brearley, 2006 ; Leroux et al., 2015). Certains minéraux comme le fer métallique ont été oxydés. Des minéraux secondaires ont précipité, c'est le cas des carbonates (Johnson and Prinz, 1993 ; Lingdren et al., 2011) et des sulfates (Fredricksson and Kerridge, 1988). A noter tout de même que certains d'entre eux ont une origine terrestre (Velbel et al., 1991 ; Gounelle and Zolensky, 2001). Potentielle preuve de la présence de cette eau, on retrouve des inclusions de fluide piégées dans les phases secondaires (Zolensky, 2010). Enfin, certaines phases minérales ont (re)cristallisé. C'est le cas des silicates amorphes, qui ont cristallisé en phyllosilicates (Pisani, 1864 ; Bunch and Chang 1980 ; Tomeoka and Buseck, 1990 ; Blinova et al., 2014 ; Le Guillou and Brearley, 2014). Les phyllosilicates sont les minéraux les plus abondants des matrices des chondrites les plus altérées (Garvie and Buseck, 2007 ; Le Guillou et al., 2014). Ce sont en majorité des serpentines et des smectites (Brearley, 2006) et ils sont même détectés à la surface des astéroïdes (Vilas and Gaffey, 1989 ; Ammanito et al., 2016). Ces phyllosilicates sont hydratés : ils contiennent des groupements OH et H<sub>2</sub>O. La signature isotopique en hydrogène de cette eau est de  $\delta D \sim -358 \text{ ‰}$  dans les CM (Vacher et al., 2020 ; Piani et al., 2021).

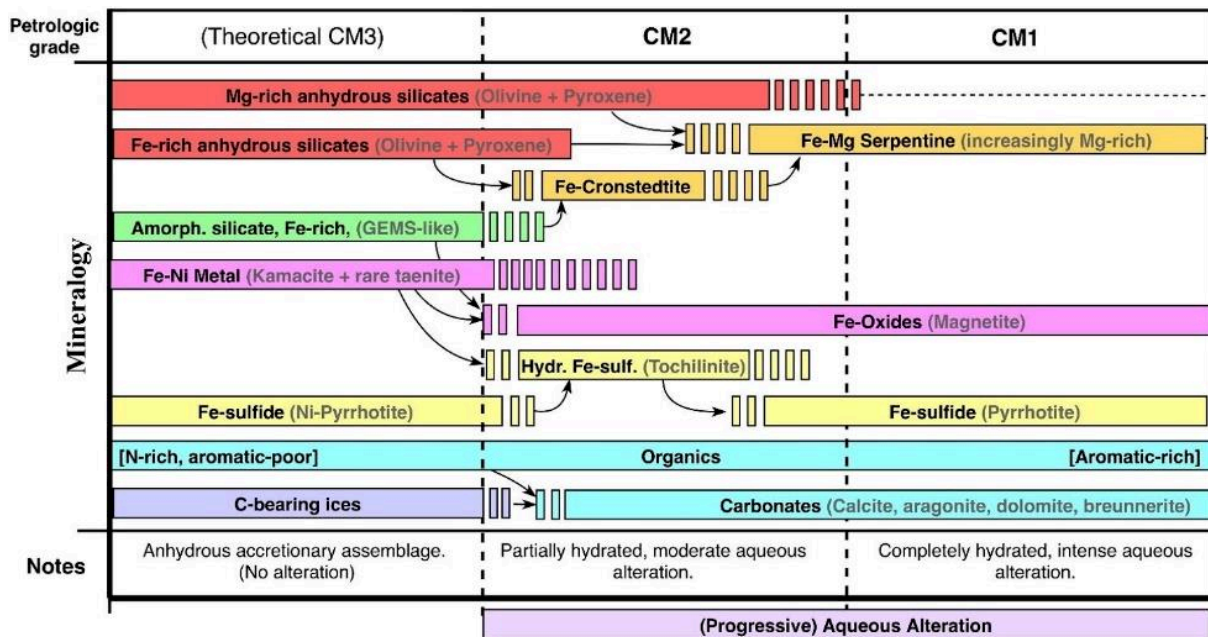


Figure 1.7. Schéma représentant les phases minérales présentes dans les chondrites de type CM selon leur degré d'altération (Suttle et al., 2021). Les silicates amorphes (vert) cristallisent en phyllosilicates, les métaux (rose) sont oxydés et des carbonates précipitent (bleu).

La température de l'altération dans les CM est mal contrainte (voir Suttle et al., 2021 pour une revue). La première estimation est publiée par Clayton and Mayeda (1984). Les auteurs proposent une température de l'eau d'altération inférieure à 25 °C sur la base de la composition isotopique en oxygène des phyllosilicates et des carbonates. Puis, en étudiant la diversité minéralogique des CM, Zolensky et al. (1989) déterminent à leur tour la même gamme de température. Ensuite, Baker et al.

(2002) proposent une température d'altération d'environ 80 °C sur la base de la composition isotopique en oxygène de l'eau présente dans la matrice de Murchison. Avec cette même technique, Fujiya (2018) estime une température inférieure à 150 °C. Plus récemment, des études se concentrent sur la composition isotopique des phases secondaires comme les carbonates. Les températures estimées vont de 20 à 71 °C (Guo and Eiler, 2007), de 50 à 300 °C (Verdier-Paoletti et al., 2017) et de 0 à 130 °C (Alexander et al., 2015). Enfin, la spectroscopie Raman permet d'estimer des températures d'altération inférieures à 220 °C (Busemann et al., 2007) et comprises entre 50 et 110 °C (Visser et al., 2018).

Ces méthodes comportent toutes des biais. D'abord, Clayton and Mayeda (1984) supposent que les phyllosilicates et les carbonates sont à l'équilibre lors de la précipitation de ces derniers. Or ce n'est pas forcément le cas. Ensuite, beaucoup d'études isolent les carbonates des autres phases minérales et les dissolvent pour en mesurer la composition isotopique. Mais ces carbonates ne se sont pas forcément formés lors de l'altération (Lee et al., 2014). Quand bien même, ils n'ont pas forcément précipité à la même température. En effet, l'histoire thermique est mal contrainte mais il est certain que la température de l'altération n'est pas constante, elle augmente puis diminue. Par conséquent, la composition isotopique des carbonates en équilibre avec le fluide varie selon la température. D'ailleurs, la composition isotopique de l'eau au moment de l'altération n'est pas connue. C'est probablement pour ces raisons que la gamme de température proposée par Verdier-Paoletti et al. (2017) est si large. Aujourd'hui, et bien que ces techniques comportent des biais, une température d'altération communément admise pour les corps parents des CM est de 150 °C.

L'altération hydrothermale est un processus qui n'a duré que quelques Ma maximum du fait de la courte durée de vie de l'<sup>26</sup>Al (0.7 Ma - Norris et al., 1983). Cela est confirmé par l'âge des carbonates, marquant la fin de la présence d'eau liquide. Dans les CM, les carbonates ont été formés entre 2 et 6 Ma après la formation des CAIs (Visser et al., 2020 ; Suttle et al., 2021). Ce processus secondaire est causé par la fonte de l'eau accrétée sous forme de grains de glace. Or l'accrétion n'est pas homogène et la composition des astéroïdes ne permet pas la circulation d'eau à grande échelle. Il est donc raisonnable de penser que les corps parents ne soient en fait qu'une addition de micro systèmes. Par exemple, la chondrite peu altérée Paris (CM 2,7-2,9) montre des zones de degré d'altération différents et même des fronts d'altération à petite échelle (Figure 1.8 - Hewins et al., 2014).

La structure des astéroïdes entraîne également des différences d'intensité du degré d'altération à grande échelle. Les couches superficielles du corps parent dissipent plus facilement la chaleur que les couches profondes (Palguta et al., 2010 ; Elkins-Tanton et al., 2011). Il est donc cohérent de trouver des météorites provenant du même corps parent ayant subi différents degrés d'altération. Palguta et al. (2010) vont plus loin en supposant que les CI et les CM proviennent d'un même corps parent mais d'une profondeur différente (Figure 1.9). A noter tout de même que des hypothèses fortes sont faites par les auteurs, notamment sur la composition du corps parent, la quantité d'eau et son transport. Plus récemment, Kurokawa et al. (2021) ont proposé que les jeunes corps parents des CC ont pu se différencier et que les chondrites dont elles sont issues en échantillonnent le cœur altéré. Toutefois, ces modèles restent hypothétiques et de grandes incertitudes sur l'évolution géologique de ces objets persistent.



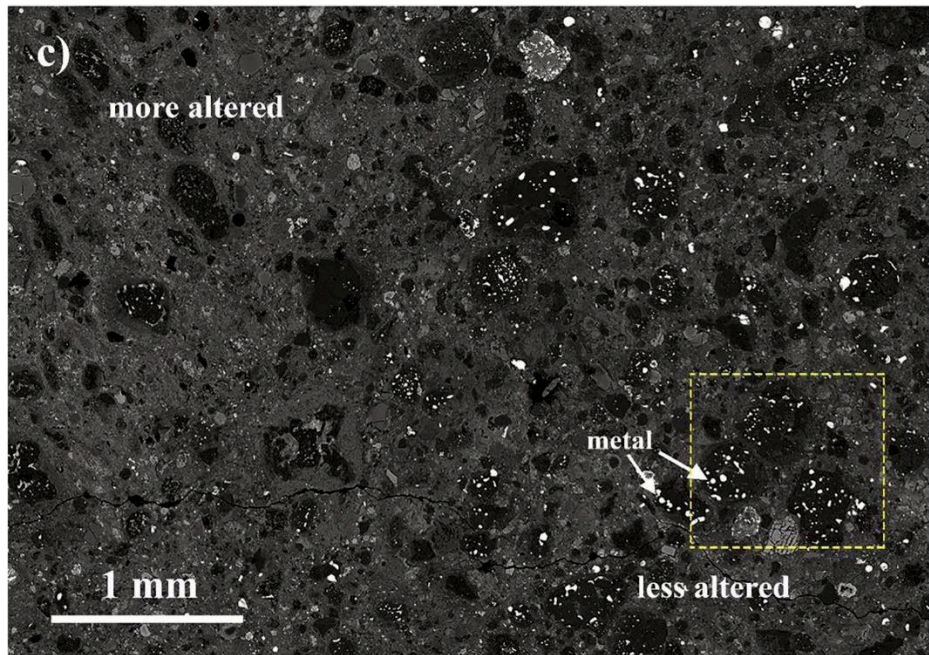


Figure 1.8. Image en microscopie électronique (BSE) de la chondrite Paris (Ohtaki et al., 2021). Les chondres sont en noir, la matrice en gris et les métaux en blanc. Cette chondrite peu altérée (CM 2,7-2,9) présente un degré d'altération hétérogène à petite échelle.

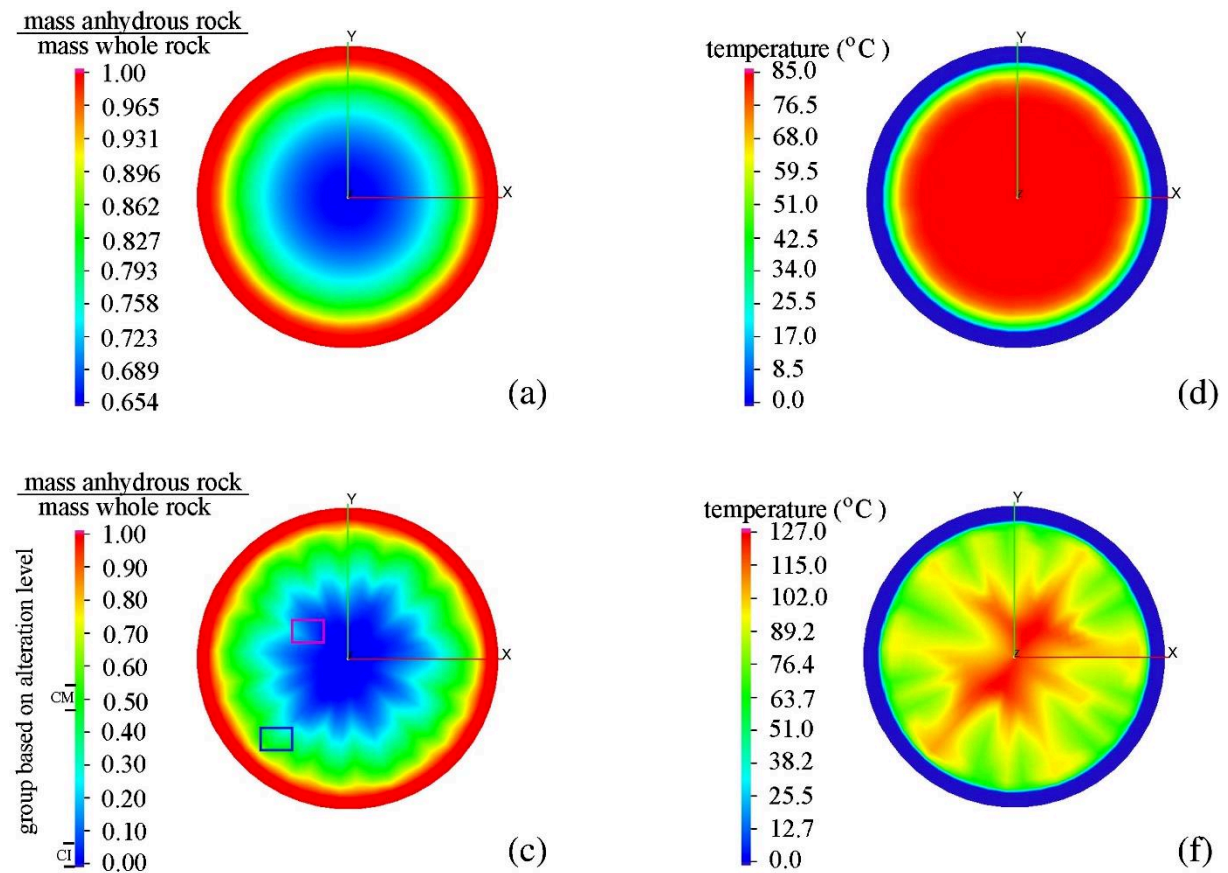


Figure 1.9. Degré d'altération et température d'un corps parent de 50 km de rayon 1,2 Ma (a et d) puis 2,2 Ma après son accrétion (c et f- Palguta et al., 2010). Les niveaux d'altération encadrés sont d'après les auteurs comparables à ceux des CI et des CM.

## 1.3 Matière organique extraterrestre et hydrocarbures aromatiques polycycliques

Initialement, la matière organique a été définie comme un produit du vivant, mais les avancées de la chimie ont depuis montré qu'elle pouvait avoir une origine abiotique. La matière organique est une phase dont la structure est construite autour du carbone. Le carbone est un élément très particulier qui permet une grande diversité de liaisons chimiques. Cela s'explique par son environnement électronique qui lui confère une grande réactivité. La matière organique terrestre a été majoritairement apportée dans les premiers 100 Ma de la Terre par des impacts cométaires et météoritiques (Oró, 1961 ; Chyba and Sagan, 1992). A l'aide d'observations spectroscopiques, elle est également détectée dans le milieu interstellaire. Comprendre son origine et son histoire est au cœur des travaux des astrophysiciens et des cosmochimistes.

### 1.3.1 La matière organique des chondrites carbonées

On retrouve de la matière organique dans l'ensemble des corps primitifs du Système solaire. Les chondrites et les comètes en contiennent, tout comme les micrométéorites et les particules de poussière interplanétaires (IDPs). Ces dernières sont issues de comètes ou d'impacts entre astéroïdes.

Le premier évènement à l'origine de discussions est la chute de la météorite d'Alais, une chondrite carbonée de type CI, tombée en France en 1806. Berzelius (1834) y détecte des composés organiques proches des acides humiques et leur attribue une origine abiotique. Quelque temps plus tard, Wöhler (1858, 1959) étudie la météorite de Kaba (CV, Hongrie) dans laquelle il détecte des hydrocarbures dont l'origine est, selon lui, biologique. Lorsque tombe en 1864 la météorite d'Orgueil (CI, France), les premières analyses chimiques de l'époque montrent la présence de carbone organique sous la forme d'un « coal-like material » (Cloëz, 1864 ; Berthelot, 1869). Une centaine d'années plus tard, il est clair que ce carbone est d'origine extraterrestre, mais il n'en reste pas moins biologique pour certains (Nagy et al., 1961). La détection de microfossiles dans cette météorite ne fait qu'alimenter le débat, c'est la preuve de l'existence d'une vie extraterrestre selon les uns (Meinschein et al., 1963), ou d'une simple contamination terrestre selon les autres (Staplin, 1962).

Il faut attendre la chute de la météorite de Murchison (CM, Australie) en 1969 pour que la théorie de l'origine abiotique de la matière organique extraterrestre s'impose largement (Kvenvolden et al., 1970, 1971). Plusieurs facteurs expliquent l'influence de cette météorite sur la cosmochimie moderne. D'abord, plus de 100 kg ont été récupérés, permettant au plus grand nombre de l'étudier. Ensuite, cette météorite est une chute, c'est-à-dire que son arrivée a été observée, qui plus est dans un environnement sec, ce qui a limité la contamination terrestre (Oró et al., 1971). Enfin, c'est une chondrite carbonée de type CM, le groupe pétrographique qui contient le plus de matière organique après les CI. Les arguments en faveur de l'origine abiotique de cette matière organique ont été également renforcés par le développement de la spectroscopie, qui a permis d'identifier des molécules organiques dans presque tous les objets du milieu interstellaire (Ehrenfreund and Charnley, 2000 ; Tielens, 2008). Parmi ces molécules sont notamment détectées des dizaines d'acides aminés qui ne sont pas utilisés par le vivant (Iglesias-Groth and Cataldo, 2018). Aujourd'hui, malgré les travaux d'une

petite communauté (Wallis et al., 2012 ; Hoover, 2011 ; Gyollai et al., 2019 ; Rozanov et al., 2021), l'origine abiotique de la matière organique extraterrestre est communément admise.

La matière organique constitue jusqu'à 4 % de la masse totale des chondrites carbonées de type CM. Elle est distribuée dans la matrice (Pearson et al., 2002, 2007) de façon hétérogène sous la forme de grains, de veines ou de façon diffuse (Figure 1.10 - Garvie and Buseck, 2006 ; Le Guillou et al., 2014 ; Changela et al., 2018). Une approche alternative à l'observation microscopique consiste à extraire la matière organique. D'abord, la matière organique soluble (SOM - 10 à 25 %) peut être extraite à l'aide de solvants. Ensuite, après dissolution de la météorite à l'aide d'acides corrosifs (mélange HF-HCl), il ne reste que la matière organique insoluble (IOM - 75 à 90 %), une macromolécule comparable aux kérogènes terrestres (Figure 1.11). Cette IOM est constituée d'unités aromatiques liées entre elles par des ponts aliphatiques, riches en hétéro-éléments (Chang et al., 1978 ; Remusat et al., 2005 ; Alexander et al., 2007). Le bilan concernant la matière organique des chondrites n'est pas complet, la somme de la SOM et de l'IOM est inférieure au carbone organique total (TOC - Pearson et al., 2006 ; Alexander et al., 2015). La matière organique manquante pourrait être soluble mais associée aux phyllosilicates, empêchant son extraction (Viennet et al., 2022).

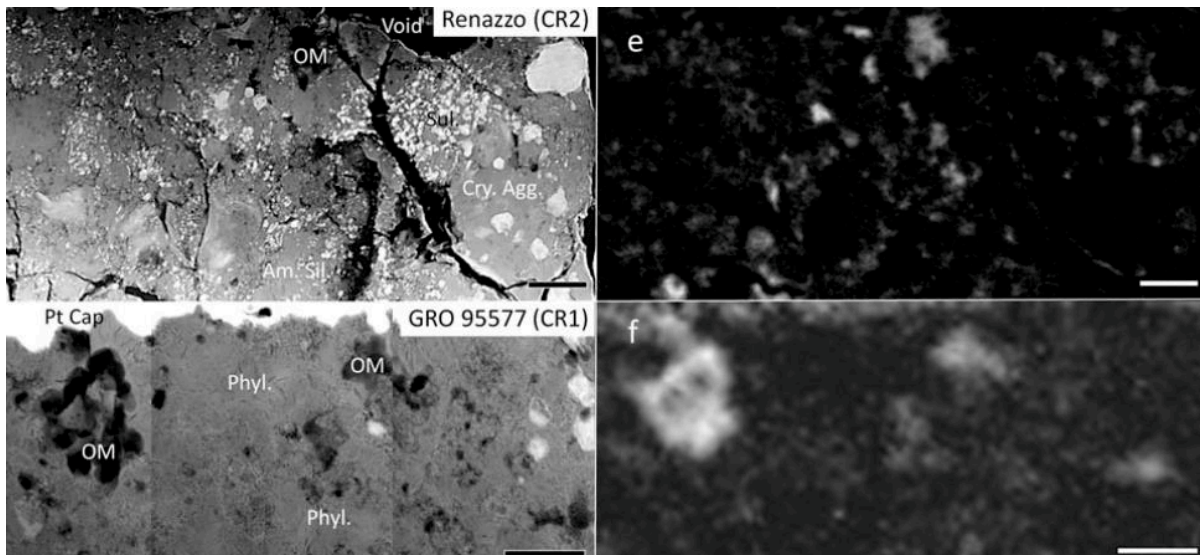


Figure 1.10. Images STEM (gauche) et cartographies STXM du carbone (droite) de sections FIB des chondrites Renazzo (CR2) et GRO 95577 (CR1 - Changela et al., 2018). L'altération réduit les proportions de chondres et la matière organique en interaction fine avec les phyllosilicates augmente.

Les corps parents ont probablement accrété à la fois de la matière organique soluble et de la matière organique insoluble, hétérogène moléculairement et isotopiquement (Changela et al., 2018). Toutefois, certaines questions restent en suspens. Notamment l'origine de la matière organique insoluble (milieu interstellaire ou nébuleuse protosolaire) ainsi que le mécanisme à l'origine de son enrichissement en isotopes lourds (Remusat et al., 2006 ; Alexander et al., 2007). Par conséquent, il est compliqué d'établir un lien génétique entre les IOM des différentes CC. Pour certains auteurs, les IOM ont une origine commune et l'altération est responsable des hétérogénéités chimiques et isotopiques observées (Figure 1.12 - Sephton et al., 2000 ; Alexander et al., 1998, 2007, 2014). D'autres stipulent que les CC ont accrété des IOM de compositions isotopiques et chimiques différentes (Remusat et al., 2010 ; Orthous-Daunay et al., 2013). D'autres enfin avancent à l'aide d'observations





La matière organique soluble est finement associée aux minéraux secondaires et notamment les phyllosilicates (Figure 1.10 et 1.13 - Pearson et al., 2002 ; Le Guillou et al., 2014 ; Yesiltas and Kebukawa 2016), des catalyseurs potentiels de certaines réactions organiques (Bernal 1949 ; Johns, 1979 ; Espitalié et al., 1984 ; Nikalje et al., 1999 ; Varma 2002 ; Ferris 2005) ou d'échange isotopique (Alexander et al., 1982 ; Sessions et al., 2004). Elle est composée de milliers d'espèces chimiques constituées surtout des atomes de C, H, O, N et S (Schmitt-Kopplin et al., 2010) et regroupée parmi différentes familles moléculaires (Pizzarello, 2006) tels que les acides carboxyliques (Lawless and Yuen, 1979), majoritaires, les acides aminés (Cronin et al., 1988), les nucléobases (Stoks and Schwartz, 1979), les thiophènes (Shimoyama and Katsumata, 2001), les hydrocarbures aliphatiques (Kvenvolden et al., 1970) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP - Pering and Ponnampuruma, 1971). Les HAP sont des molécules organiques solubles constituées de cycles benzéniques conjugués (Richter and Howard, 2000 ; Abdel-Shafy and Mansour, 2016 - Figure 1.14). Les HAP alkylés sont des HAP auxquels sont rattachés des groupements méthyl et les HAP hétérocycliques contiennent des hétéroatomes (azote, soufre ou oxygène par exemple).

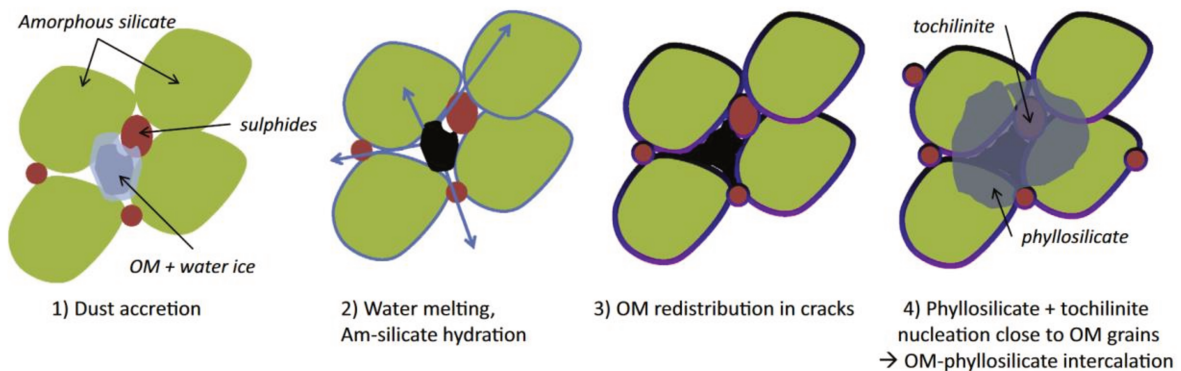


Figure 1.13. Schéma de l'évolution de la matrice des chondrites carbonées (Le Guillou and Brearley, 2014). Après accretion des grains de glace d'eau et de matière organique avec des silicates amorphes (gauche), la matière organique s'incorpore progressivement dans les phyllosilicates nouvellement cristallisés lors d'épisodes d'altération (droite).

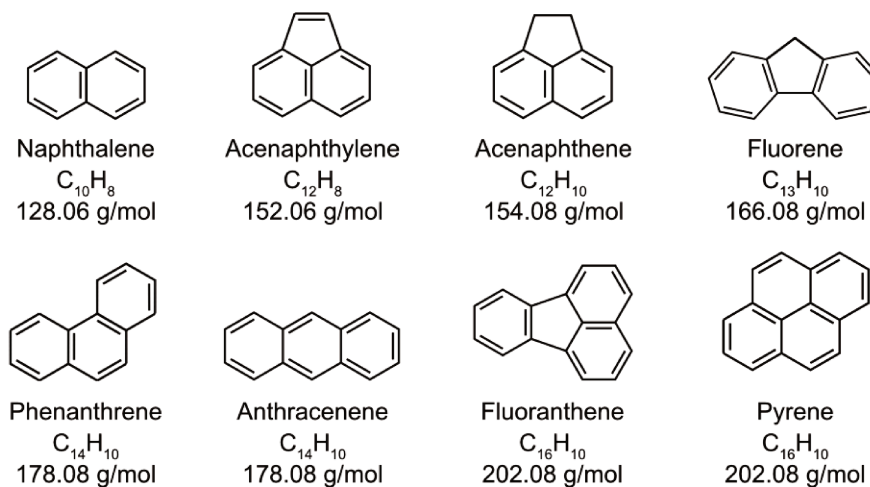


Figure 1.14. Représentation des HAP majoritaires des chondrites carbonées (d'après Henner et al., 1997).

La plupart des familles de composés solubles partagent des caractéristiques communes telles que la présence de tous les isomères, la prédominance des chaînes ramifiées, ainsi qu'une diminution de la concentration des composés avec l'augmentation de leur taille (Pizzarello, 2006). Par contre, elles ont des signatures isotopiques variables, au sein d'une chondrite et entre chondrites (Figure 1.15 - Huang et al., 2005 ; Remusat et al., 2010 ; Elsilá et al., 2012 ; Sephton, 2014). Pour expliquer ces variations, il a été suggéré que la matière organique chondritique résultait d'un mélange de différents matériaux dont les origines provenaient d'environnements astrophysiques variés qui ont préservé leurs anomalies isotopiques (Robert and Epstein, 1982 ; Yang and Epstein, 1983, 1984) et ce, malgré l'altération astéroïdale qui a pourtant impacté la diversité moléculaire de la SOM (Vinogradoff et al., 2018 ; Isa et al., 2021).

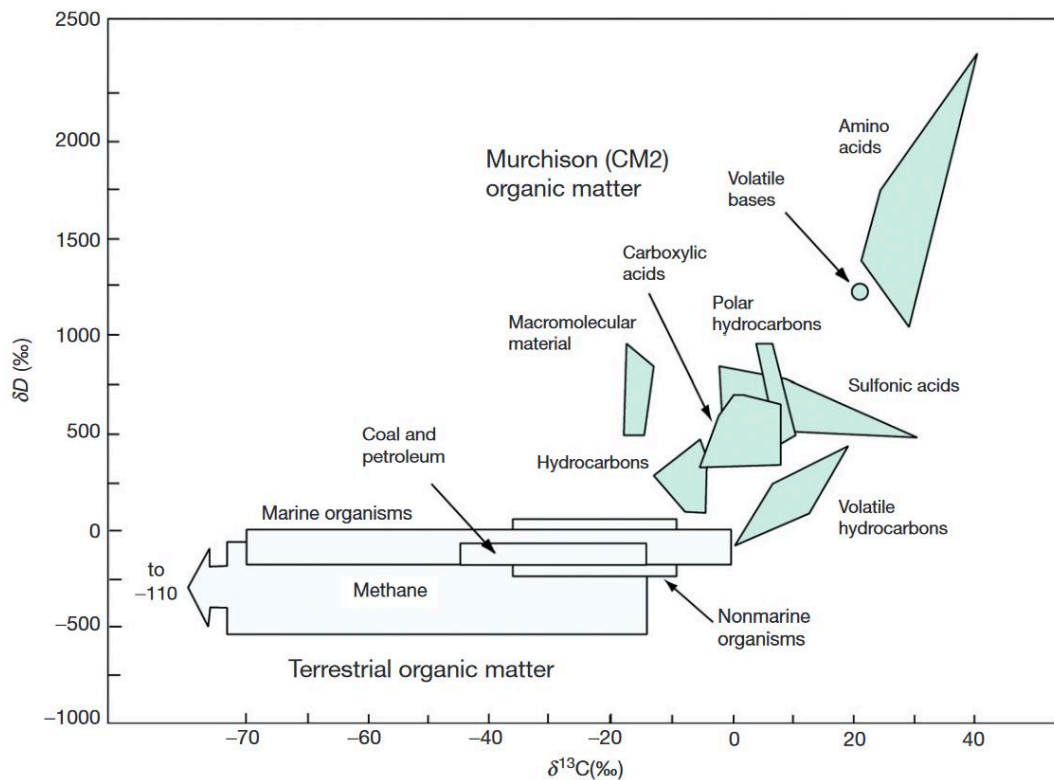


Figure 1.15. Composition isotopique de la matière organique de Murchison (vert) comparée à la matière organique terrestre (blanc – Sephton, 2014). Les familles de composés chondritiques sont enrichies en deutérium et en  $^{13}\text{C}$  avec des compositions hétérogènes, suggérant des histoires distinctes.

### 1.3.2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques des chondrites carbonées

En 1961, Nagy et al. (1961) détectent pour la première fois des cycloalcanes dans la météorite d'Orgueil. Quelques années plus tard, le même groupe y détecte des HAP (Meinschein et al., 1963) et attribue cette présence à l'activité d'une vie extraterrestre. En 1966, Commins and Harington (1966) détectent des HAP dans une autre météorite (Cold Bokkeveld). Puis Oró et al. (1971) et Pering and Ponnampereuma (1971) détectent de nombreux HAP (dont des HAP alkylés pouvant aller jusqu'à 4 groupements additionnels) dans la météorite de Murchison. Enfin, en 1984 sont détectés les premiers composés aromatiques hétérocycliques dans cette météorite (Basile et al. 1984). La question de l'origine de ces HAP, omniprésents dans les CC, devient alors un sujet de recherche.

Les HAP représentent 4 % de la SOM de Murchison (Pizzarello, 2006). Ils ont des tailles relativement petites allant de 10 atomes de C (naphtalène - 2 cycles) à 24 atomes de C (coronène - 7 cycles - Becker and Bunch, 1997). Les HAP majoritaires sont le pyrène (4 cycles), le fluoranthène (3) et le phénanthrène (3 - Krishnamurthy et al., 1992 ; Kalpana et al., 2021). Ils sont principalement distribués dans la matrice, en interaction fine avec les phyllosilicates (Pearson et al, 2002 ; Plows et al., 2003). Sont également détectés des fullerènes dans la météorite de Allende (une chondrite de type CV - Becker and Bunch, 1997) et très récemment dans la météorite de Almahata Sitta (Sabbah et al., 2022). La présence de fullerènes était, avant cette dernière étude, plutôt controversée (Hammond and Zare, 2008) bien que ces composés soient également présents dans le milieu interstellaire (Ehrenfreund and Charnley, 2000).

### 1.3.3 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques du milieu interstellaire

En 1922, Mary Lea Heger met pour la première fois en évidence la présence de bandes d'absorption dans la partie visible du spectre électromagnétique sans pouvoir en déterminer l'origine (Heger, 1922). Quelques années plus tard, Paul Merrill détecte plusieurs bandes additionnelles dans le rouge et le jaune (Merrill, 1934, 1936). Aujourd'hui, plus de 500 bandes d'absorption sont décrites, de largeur variable (ce qui leur donne le qualificatif de diffuses), allant du proche UV au proche infrarouge. On appelle ces motifs spectraux les DIB (*Diffuse Interstellar Bands* - Figure 1.16). En 1985, Léger and D'Hendecourt (1985) et van der Zwet and Allamandola (1985) ont proposé que les porteurs de ces bandes d'absorption soient des grandes molécules carbonées comme les HAP et les fullerènes. Les HAP pourraient avoir des tailles de quelques dizaines d'atomes de carbone (Salama, 1996 ; Cox, 2011). A ce jour, aucun HAP n'a cependant pu être identifié. Néanmoins plusieurs DIB ont pu être attribuées à l'ion fullerène  $C_{60}^+$  (Campbell et al. 2015 ; Linnartz et al. 2020).

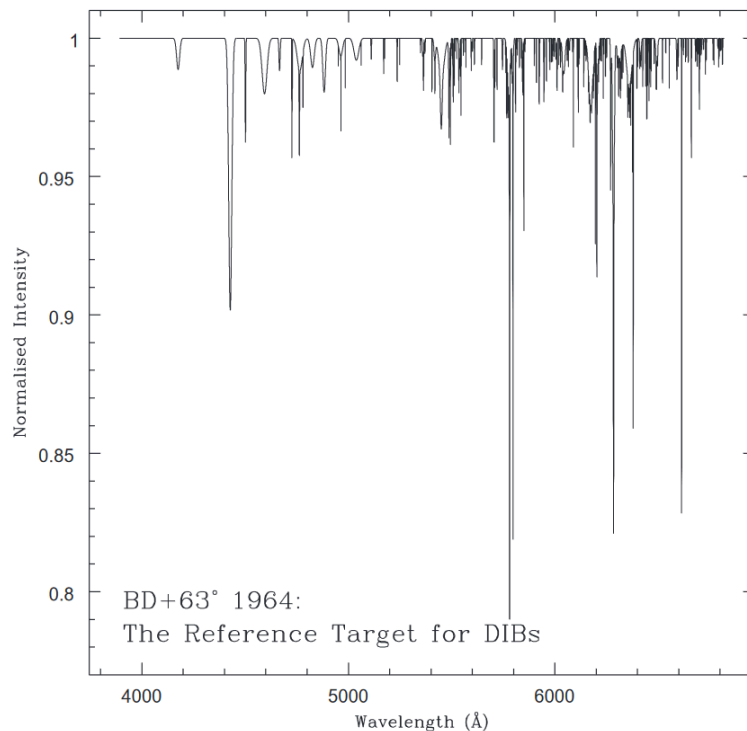


Figure 1.16. Bandes d'absorption caractéristiques des DIB issues de l'étude de l'étoile BD+63° 1964 (Tuairisg et al., 2000).

La proposition de l'attribution des DIB aux HAP est venue suite à l'attribution des « unidentified infrared emission bands » (UIB) à ces molécules aromatiques (Léger and Puget, 1984 ; Allamandola et al., 1985). Les UIB proviennent de l'absorption de photons UV par les HAP et la réémission par fluorescence infrarouge de l'énergie absorbée (Figure 1.17). Les UIB sont particulièrement intense au voisinage des étoiles chaudes qu'elles soient jeunes et massives ou évoluées comme les nébuleuses planétaires (Allamandola et al., 1989 ; Brooke et al., 1993 ; Joblin et al., 1996 ; Peeters et al., 2002 ; Cohen and Barlow, 2005), dans la Galaxie mais aussi dans les galaxies extérieures (Draine et al., 2007). Les HAP responsables de ces bandes d'émission ont des tailles qui pourraient aller de la dizaine à quelques centaines d'atomes de carbone (Allamandola et al., 1989 ; Hony et al., 2001 ; Tielens, 2008, 2011 ; Visser et al., 2007).

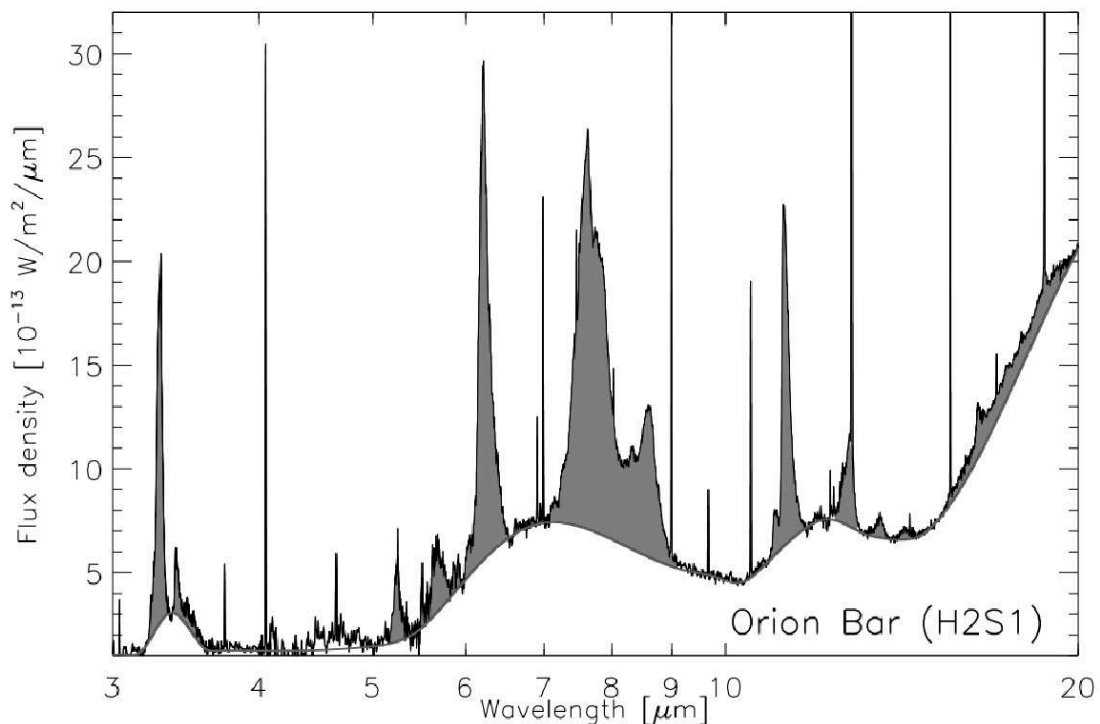


Figure 1.17. Bandes d'émission UIB présentes dans le spectre infrarouge moyen de la nébuleuse d'Orion (Tielens, 2008).

Présents à la fois dans le milieu interstellaire diffus ainsi que dans un grand nombre d'environnements astrophysiques comme les régions de formation stellaire et planétaire, les HAP sont abondants, pouvant contenir jusqu'à 20 % de la masse du carbone total. Partiellement chargés positivement (Allamandola et al., 1985), ils ont un rôle dans la physique et la chimie du milieu interstellaire. En effet, ils sont impliqués dans l'équilibre de charge à l'intérieur des nuages moléculaires (Lepp and Dalgarno, 1988) et déterminent la température du gaz via l'effet photoélectrique dans les régions irradiées par les photons ultraviolets (Verstraete et al., 1990). Ils ont également une influence majeure sur la photochimie, la chimie en phase gazeuse et la chimie des glaces à l'intérieur de ces nuages (voir Tielens, 2008 pour une revue).

### 1.3.4 La synthèse de matière organique dans le milieu interstellaire

L'hydrogène (H) est l'élément le plus abondant de l'univers. Il a été synthétisé dans les premiers instants de l'univers, dans la seconde suivant le Big Bang (Reeves et al. 1973 ; Boesgaard and Steigman, 1985). Ses isotopes stables sont le protium ( $^1\text{H}$  ou H), le deutérium ( $^2\text{H}$  ou D) et le tritium ( $^3\text{H}$  ou T). Il est à noter pour éviter toute confusion que le symbole H désigne à la fois l'hydrogène (la somme des isotopes) mais aussi le protium (isotope le plus léger et majoritaire). La proportion relative du deutérium par rapport au protium (D/H) tend à diminuer car le deutérium entre dans le processus de fusion des étoiles, appelé astration. On observe du deutérium dans le milieu interstellaire en utilisant la spectroscopie des molécules. La première détection d'une molécule contenant du deutérium date de 1975, il s'agit de HD (Morton, 1975). D'autres molécules deutérées ont ensuite été détectées, c'est le cas de  $\text{CH}_3\text{OD}$  (Mauersberger et al., 1988), HDCO et  $\text{NH}_2\text{D}$  (Turner, 1990) ainsi que HDO et DCN (van Dishoeck et al., 1995). Aujourd'hui, la liste des molécules deutérées détectées dans le milieu interstellaire ne fait que s'allonger (Roueff and Guerin, 2003 ; Melosso et al., 2020 ; Richard et al., 2021).

Le carbone (C) est plus jeune que l'hydrogène. Ses deux isotopes stables ( $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$ ) ne sont pas produits dans les mêmes environnements. Le  $^{12}\text{C}$  est principalement produit par l'explosion d'étoiles massives en supernova ( $M > 6 M_{\text{sun}}$  - Timmes et al., 1995). Le  $^{13}\text{C}$  est produit à partir du  $^{12}\text{C}$  durant le cycle carbone-azote-oxygène (CNO) dans les étoiles AGB de masses intermédiaires ( $1.5-6 M_{\text{sun}}$  - Iben and Renzini, 1983). Ces dernières sont principalement présentes dans le cœur dense de la Voie Lactée et vivent plus longtemps que les étoiles massives. Il en résulte un gradient du rapport  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  galactique et l'augmentation de la proportion de  $^{13}\text{C}$  avec le temps (Smith et al., 2015). La composition moyenne de la signature isotopique en carbone du Système solaire reflète l'environnement interstellaire dans lequel le Soleil s'est formé il y a 4.56 Ga (Milam et al., 2005).

Pour former la matière organique, carbone et hydrogène se combinent via différentes réactions, selon la température. A haute température ( $>1000\text{K}$ ) ont lieu les réactions ion-molécules en phase gazeuse (Herbst, 1991). Les réactions gaz-grains et les réactions neutre-molécules ont lieu à températures plus modérées ( $T < 600\text{K}$  - Cherchneff et al., 1993). Enfin, la photochimie des glaces par UV a lieu à basse température ( $< 280\text{K}$ ) dans les nuages du milieu interstellaire (Hagen et al., 1980 ; Bernstein et al., 1995). D'autres réactions ont été proposées pour les HAP. Ce sont les processus de synthèse par addition de carbone et cyclisation (Naraoka et al., 2000) dans les enveloppes circumstellaires des étoiles AGB (Tielens and Charnley, 1997) ou dans les nuages moléculaires (Parker et al., 2012), le fractionnement de grains de graphite (Tielens et al., 1987) ou encore l'accrétion de cations carbonés (Puget and Léger, 1989).

Toutes ces réactions permettent à une chimie complexe de se mettre en place. Depuis les années 1980, une multitude de molécules sont détectées dans le milieu interstellaire, dont des HAP (Figure 1.18 - Wickramasinghe and Allen, 1980 ; Ehrenfreund and Charnley, 2000).

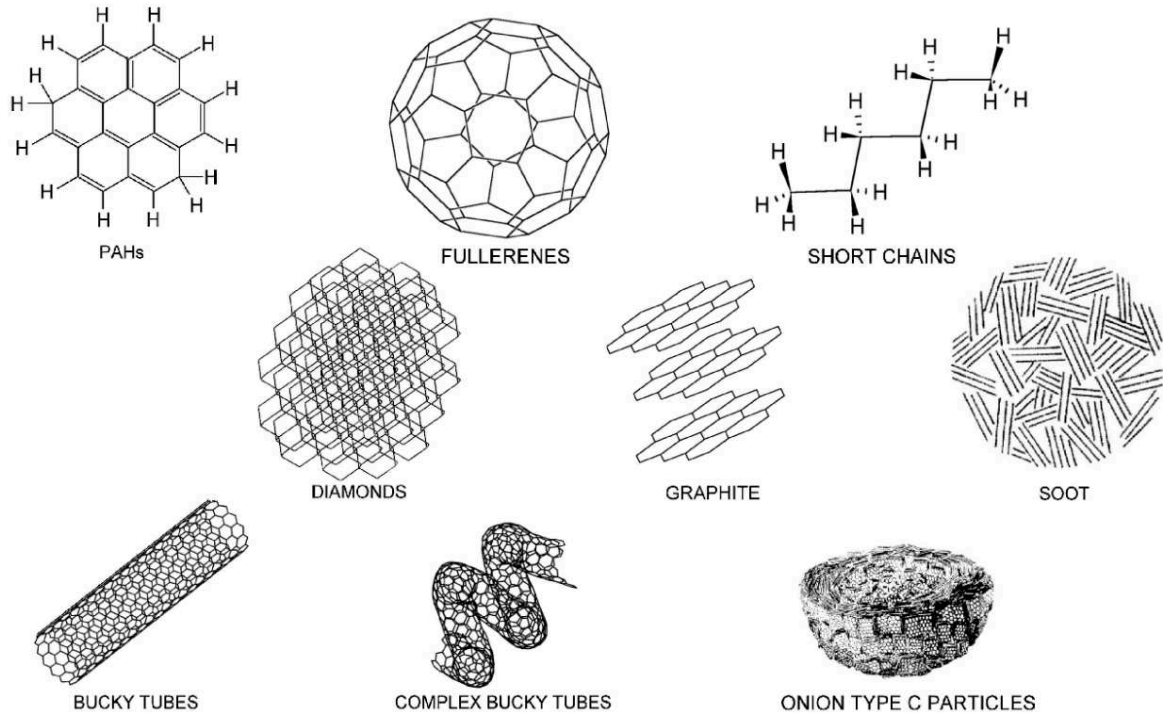


Figure 1.18. Formes principales du carbone dans le milieu interstellaire (Ehrenfreund and Charnley, 2000). Parmi elles, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (en haut à gauche).

## 1.4 La composition isotopique

### 1.4.1 Définition

Les isotopes d'un élément chimique donné ont les mêmes propriétés physico-chimiques (même nombre de protons et d'électrons) mais pas la même masse (nombre de neutrons différent). Certains isotopes comme le  $^{13}\text{C}$  (isotope lourd du carbone) et le deutérium ( $^2\text{H}$  ou D - isotope lourd de l'hydrogène) sont stables. D'autres sont instables et se désintègrent en produisant un autre atome et un rayonnement. Ils sont de courte période comme le  $^{26}\text{Al}$  présents lors de l'accrétion des corps parents des chondrites et dont le produit de désintégration est le  $^{26}\text{Mg}$ , ou de longue période comme le  $^{238}\text{U}$  dont la demi-vie est de 4,5 Ga. La désintégration radioactive du  $^{26}\text{Al}$  est à l'origine de la production de chaleur qui induit l'altération hydrothermale qui a suivi dans les chondrites carbonées.

Les rapports des isotopes stables mesurés (par exemple D/H ou  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) sont toujours comparés à ceux de standards internationaux. Pour le système isotopique de l'hydrogène, il s'agit de l'eau de mer Vienna Standard Mean Ocean Water (ou VSMOW). Pour le carbone, les rapports  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  sont comparés à celui d'un carbonate de calcium de référence, le Pee Dee Belemnite (PDB). La mesure d'un rapport isotopique s'exprime en notation  $\delta$  sous la forme :

$$\delta (\text{‰}) = (R_{\text{échantillon}} / R_{\text{standard}} - 1) * 10^3$$

avec  $R_{\text{échantillon}}$  le rapport isotopique de l'échantillon et  $R_{\text{standard}}$  celui du standard international. Dans cette thèse, ce sont les  $\delta D$  ( $R = D/H$ ) et  $\delta^{13}C$  ( $R = {}^{13}C/{}^{12}C$ ) qui sont mesurés et discutés.

Les proportions des isotopes du carbone et de l'hydrogène peuvent être modifiées par de nombreux processus, on parle de fractionnement isotopique. Un fractionnement à l'équilibre a lieu lorsque les mêmes isotopes de deux réservoirs ne sont pas en même proportions à l'équilibre. Les compositions isotopiques des deux réservoirs ne sont pas les mêmes selon les propriétés de ces réservoirs et le rapport des compositions dépend de la température. C'est par exemple le cas de l'équilibre eau - molécule. Un fractionnement hors équilibre ou fractionnement cinétique définit la séparation préférentielle des isotopes selon leur masse lors de la séparation d'un réservoir. C'est le cas lors des processus de diffusion ou d'évaporation. Les molécules qui contiennent les isotopes légers diffusent plus rapidement et s'évaporent plus facilement que celles qui contiennent les isotopes lourds.

### 1.4.2 L'exemple des HAP terrestres

Des HAP sont constamment produits sur Terre par combustion incomplète de matière organique (feux, pots d'échappements, ...) puis sont dispersés par les vents. Ils sont des polluants cancérigènes (Richter and Howard, 2000 ; Abdel-Shafy and Mansour, 2016) difficilement dégradables (Smith et al., 2008 ; El-Mufleh et al., 2014 ; Meckenstock et al., 2016) qu'on retrouve dans les sols et les sédiments marins (Youngblood and Blumer, 1975 ; Wakeham et al., 1980 ; Ou et al., 2010 ; Cennerazzo, 2017). Du fait de leur grande volatilité, les HAP produits sur Terre sont des contaminants redoutables pour l'étude de la matière organique extraterrestre. Ils sont formés par contrôle thermodynamique et ont une signature isotopique en carbone globalement autour de  $\delta^{13}C = -25 \text{ ‰}$  quelle que soit leur taille (O'malley et al., 1994).

De récents travaux ont néanmoins démontré que ces HAP produits sur Terre pouvaient être différenciés par leur signature isotopique en carbone. Les HAP produits par la combustion de charbon ( $\delta^{13}C \sim -25 \text{ ‰}$ ), pétrole ( $\delta^{13}C \sim -28 \text{ ‰}$ ) ou diesel ( $\delta^{13}C \sim -23 \text{ ‰}$ ) n'ont pas la même signature (O'Malley et al., 1996 ; McRae et al., 1996 ; Stark et al., 2003 ; Ou et al., 2010). C'est également le cas des HAP produits par la combustion de matière végétale dont la signature dépend de la nature de celle-ci : bois de conifères ( $\delta^{13}C$  entre  $-28$  et  $-25 \text{ ‰}$ ) ou d'angiospermes ( $\delta^{13}C$  entre  $-30$  et  $-27 \text{ ‰}$ ), plantes en C3 ( $\delta^{13}C$  entre  $-32$  et  $-29 \text{ ‰}$ ) ou C4 ( $\delta^{13}C$  entre  $-17$  et  $-14 \text{ ‰}$  - Karp et al., 2020). Des fractionnements isotopiques ont même été observés dans le cas de prélèvements à différentes distances d'une route (fractionnement cinétique dans l'atmosphère - valeur de  $\delta^{13}C$  diminuant de  $-24$  à  $-26 \text{ ‰}$  - Okuda et al., 2004).

### 1.4.3 Composition isotopique des HAP interstellaires

La signature isotopique en carbone des HAP interstellaires n'est pas connue du fait des limites actuelles des instruments scientifiques. Mais de nombreux travaux soutiennent l'hypothèse que les HAP interstellaires soient enrichis en deutérium. D'abord, des observations confirment la présence de bandes d'absorption correspondantes à des HAP deutérés (Peeters et al., 2004 ; Onaka et al., 2014 ; Doney et al., 2016) même si celles-ci restent faibles. Ensuite, plusieurs processus interstellaires



permettant un enrichissement en deutérium de la matière organique ont été décrits (Figure 1.19 - Geiss and Reeves, 1981 ; Millar et al., 2000 ; Sandford et al., 2001 ; Sandford, 2002). Il s'agit des réactions ion-molécules (Kerridge, 1983 ; Dalgarno and Lepp, 1984), des réactions gaz-grains (Tielens, 1997), de photodissociation (Allamandola et al., 1987, 1989) et de photochimie des glaces enrichies en deutérium par UV (Sandford et al., 2000). Enfin, il se trouve qu'une part importante du deutérium produit durant le Big Bang, échappe aux observations (c'est le « depletion model » - Draine, 2006). Le deutérium manquant, astration prise en compte, pourrait alors être associé à des poussières organiques (dont les HAP - Draine, 2006). Le D/H des HAP interstellaires est toujours débattu mais se trouverait entre 0,02 et 0,36 selon les observations et les modèles (Peeters et al. 2004 ; Tielens, 2008 ; Onaka et al. 2013 ; Doney et al. 2016).

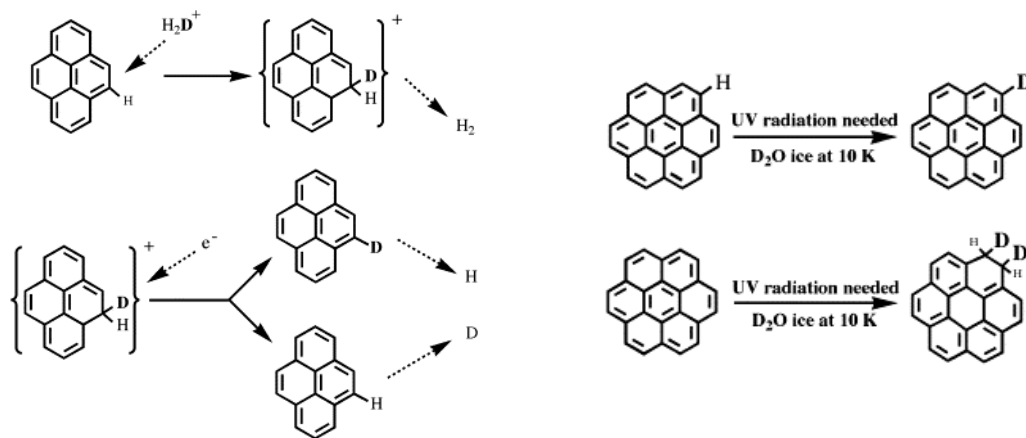


Figure 1.19. Les réactions permettant l'enrichissement des HAP interstellaires en deutérium sont par exemple les réactions ion-molécules (gauche) et de photochimie des glaces enrichies en deutérium par UV (droite), d'après Sandford (2002).

#### 1.4.4 Composition isotopique des HAP chondritiques

Il n'existe que peu d'études sur la composition isotopique en carbone des HAP des chondrites. Il a néanmoins été montré que plus le HAP est gros, plus il est appauvri en  $^{13}\text{C}$  (Figure 1.20 - Gilmour and Pillinger, 1994 ; Naraoka et al., 2000). Ce fractionnement indiquerait une formation par addition de carbone et cyclisation. Dans cette idée, des groupements acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) appauvris en  $^{13}\text{C}$  s'ajoutent préférentiellement au cycle benzénique originel qui lui est relativement enrichi en  $^{13}\text{C}$ . Au fur et à mesure des additions et de la croissance de la molécule, sa signature isotopique en carbone s'appauvrit. Naraoka et al. (2000) ont discuté l'existence de deux chemins possibles en fonction de la structure des HAP : la série du pyrène et la série du fluoranthène (Figure 1.21). Les HAP de la série du fluoranthène possèdent un cycle à 5 carbones. Ces deux séries suivent la même corrélation négative, la série du fluoranthène étant plus enrichie en  $^{13}\text{C}$  à H/C équivalent.



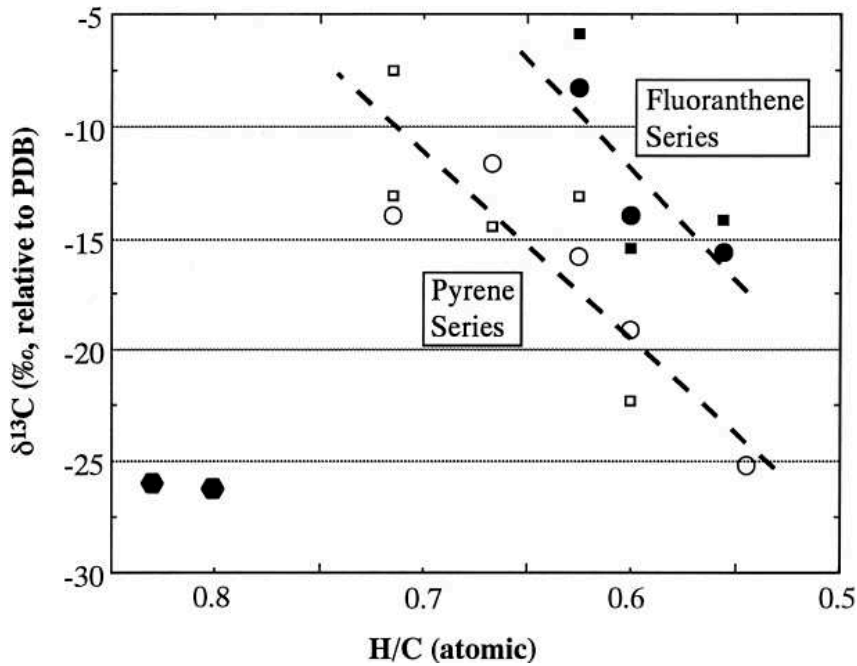


Figure 1.20. Composition isotopique en carbone des HAP extraits de A-881458 (Naraoka et al., 2000). A l'exception des HAP de deux cycles (gauche), il existe une corrélation entre taille des HAP (qui augmente vers la droite) et enrichissement en <sup>13</sup>C. Cette corrélation témoigne du processus de synthèse des HAP.

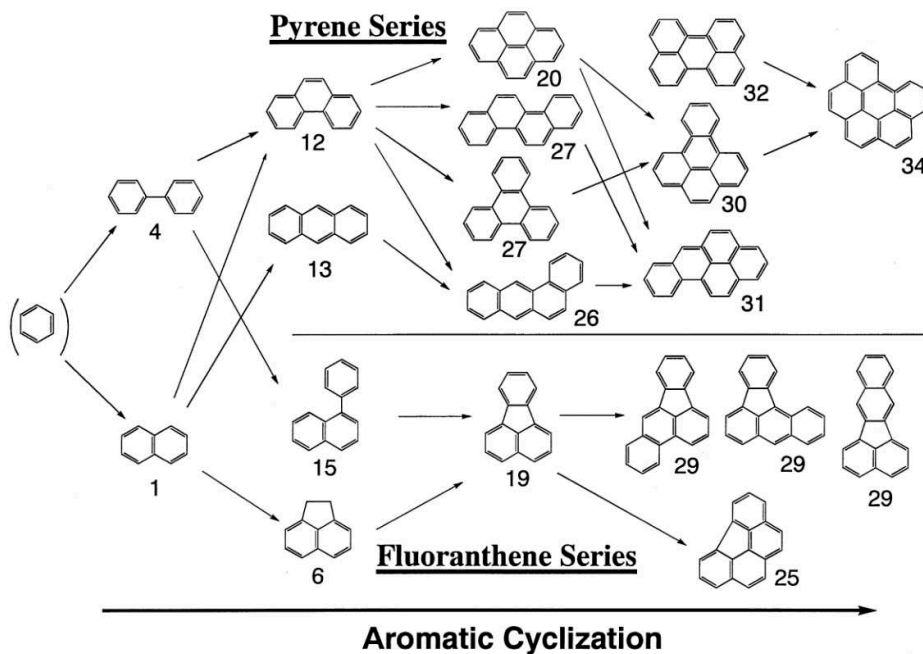


Figure 1.21. Schéma de croissance progressive des HAP ayant probablement eu lieu dans le milieu interstellaire par addition de carbone et cyclisation à partir d'un benzène original (Naraoka et al., 2000).

Encore moins nombreuses sont les études dédiées à la composition isotopique en hydrogène des HAP des chondrites (Oba and Naraoka, 2003, Huang et al., 2015 ; Graham et al., 2022). Ces études, quoique contradictoires pour ce qui est de la météorite de Murchison, font état de valeurs plus appauvries en

deutérium ( $\delta D$  entre -560 et 1124 ‰) que d'autres classes de molécules solubles comme les acides aminés ( $\delta D$  entre 58 et 7245 ‰ - Krishnamurthy et al., 1992 ; Pizzarello et al., 2008 ; Elsila et al., 2012). Comme dit précédemment, plusieurs indices font converger vers un enrichissement en deutérium des HAP dans l'ISM. Si les HAP chondritiques sont hérités du milieu interstellaire où ils étaient probablement enrichis en deutérium, ils auraient ensuite échangé leur hydrogène soit dans la nébuleuse protosolaire (Graham et al., 2022), soit dans le corps parent (Oba and Naraoka, 2003).

### 1.5 Questions et stratégie

Les chondrites sont dites primitives mais elles ont subi des processus secondaires, qui ont potentiellement modifié leurs constituants initiaux. Les HAP pourraient constituer de bons traceurs de l'histoire des chondrites, ayant potentiellement enregistré les conditions d'accrétion et d'altération. Mais l'origine des HAP chondritiques reste débattue, et l'effet qu'ont potentiellement eu les processus secondaires sur leurs compositions moléculaires et isotopiques reste à contraindre. C'est l'objectif de ce travail de thèse. Cette section souligne les questions en suspens concernant les HAP des CC et présente les stratégies mises en place tout au long de cette thèse pour y répondre. Deux approches ont été couplées, la première est analytique et décrit les HAP dans les CC, la seconde est expérimentale et permet d'évaluer le comportement des HAP en conditions hydrothermales.

#### **Les HAP chondritiques sont-ils de bons traceurs de l'histoire précoce du Système solaire ?**

L'origine interstellaire des HAP chondritiques est débattue. Les HAP chondritiques sont plus petits que leurs homologues interstellaires (Becker and Bunch, 1997 ; Tielens, 2008, 2011) et montrent une diversité moléculaire variable d'une chondrite à une autre (Commins and Harington, 1966 ; Pering and Ponnamperna, 1971 ; Basile et al., 1984 ; Krishnamurthy et al., 1992 ; Naraoka et al., 2000 ; Martins et al., 2015 ; Kalpana et al., 2021). A l'exception des plus petits (Sephton et al., 1998 ; Naraoka et al., 2000 ; Sephton and Gilmour, 2000), leur composition isotopique en carbone montre un fractionnement cinétique (Naraoka et al., 2000) qui semble témoigner d'un processus de synthèse par addition de carbone et cyclisation (Gilmour and Pillinger, 1994 ; Naraoka et al., 2000) dans les enveloppes circumstellaires des étoiles AGB (Tielens and Charnley, 1997) ou à basse température (Naraoka et al., 2000 ; Parker et al., 2012), mais leur signature isotopique en hydrogène est plus appauvrie (Oba and Naraoka, 2003, Huang et al., 2015 ; Graham et al., 2022) que celle des HAP interstellaires (Sandford, 2002 ; Peeters et al., 2004) et que d'autres familles de molécules présentes dans les chondrites (Krishnamurthy et al., 1992 ; Elsila et al., 2012).

#### **Les différences entre HAP chondritiques et HAP interstellaires sont-elles dues à l'altération hydrothermale sur les corps parents ?**

Pour expliquer la différence de taille entre HAP interstellaires et chondritiques, des travaux théoriques ont proposé que les HAP pouvaient devenir instables lors d'une altération hydrothermale et former des composés solubles rentrant dans la synthèse d'acides carboxyliques ou aminés (Shock and Schulte, 1990). Mais peu d'études ont étudié cette question d'un point de vue expérimental.

Concernant la variabilité moléculaire des HAP, Elsil et al. (2005) ont mesuré les proportions de HAP alkylés détectés par la désorption laser de sections polies de CC. Ces auteurs observent une corrélation positive entre proportion de HAP alkylés et intensité de l'altération. Néanmoins, ces HAP sont à la fois issus des solubles mais également de fragments d'IOM et les auteurs ne peuvent donc pas affirmer avec certitude si cette corrélation est bien portée par les solubles. Deux hypothèses peuvent être envisagées si une corrélation entre proportion relative des HAP alkylés et degré d'altération est confirmée. La première explication est de considérer que les composés les plus solubles puissent être perdus lors d'épisodes d'altération suite à une circulation de fluide dans le corps parent. Les HAP non alkylés étant plus solubles que leurs homologues alkylés (Mackay and Shiu, 1977), la proportion d'alkylés augmenterait dans les échantillons les plus altérés. C'est le phénomène de géochromatographie décrit par Wing and Bada (1991a, 1991b). L'hypothèse alternative serait que des HAP alkylés soient produits durant l'altération. Un argument en faveur de cette hypothèse est la non détection de HAP alkylés dans la météorite de Paris, une CM 2.7-2.9 très peu altérée (Martins et al., 2015). Si les HAP alkylés étaient présents au moment de l'accrétion, ils devraient être détectés dans toutes les chondrites, y compris les moins altérées.

Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer le faible enrichissement en  $^{13}\text{C}$  des HAP de deux cycles (Sephton et al., 1998 ; Naraoka et al., 2000 ; Sephton and Gilmour, 2000). Il a d'abord été proposé que ces petits HAP puissent provenir d'un environnement cosmique différent (Sephton et al., 2015). Il peut également s'agir de contamination terrestre comme c'est le cas dans la météorite de Murchison pour d'autres hydrocarbures tels que les alcanes (Sephton et al., 2001). Une autre hypothèse est que ces petits HAP aient échangé leurs isotopes du carbone sur le corps parent. Ils se seraient appauvris en  $^{13}\text{C}$ , perdant leur signature originelle. Enfin, si les petits HAP chondritiques sont produits par altération des plus gros, cela pourrait entraîner un fractionnement.

Pour expliquer la signature isotopique en hydrogène des HAP, Graham et al. (2022) invoquent l'enregistrement des conditions nébulaires tandis que Oba and Naraoka (2003), à l'aide d'expériences dans un milieu acide, proposent l'effet d'un échange isotopique entre HAP et eau d'altération sur le corps parent.

Enfin, de rares études ont analysé l'influence des minéraux sur l'évolution moléculaire et isotopique des HAP. Watson and Sephton (2015) ont montré qu'en présence de montmorillonite, les HAP formaient de nouveaux composés et Giese et al. (2019, 2022) ont montré que ce n'était pas le cas avec de l'olivine. Seulement, l'olivine n'est pas connue pour être un catalyseur de réactions organiques et la montmorillonite n'est pas présente dans les chondrites de type CI ou CM (Brearley, 2006). D'autres minéraux tels que les métaux, les oxydes de fer et les phyllosilicates y sont présents et sont des catalyseurs de réactions organiques (Bernal 1949 ; Solomon et al., 1971 ; Laszlo and Mathy, 1987 ; Hagiwara et al., 2000 ; Nikalje et al., 2000 ; Llorca and Casanova, 2000 ; Varma 2002 ; Ferris 2005 ; Ntainjua and Taylor, 2009 ; Nagendrappa, 2011). Les phyllosilicates sont également des catalyseurs de réactions d'échange des isotopes de l'hydrogène des HAP (Alexander et al., 1982) bien que ces expériences aient été conduites en milieu sec.

Tous ces travaux soulignent que les compositions structurales et isotopiques des HAP peuvent être (et ont été) interprétées de différentes façons, et parfois de manière totalement contradictoire. De nombreuses questions restent donc sans réponse. La diversité moléculaire des HAP chondritiques

date-t-elle de l'accrétion des corps parents ? L'alkylation des HAP a-t-elle eu lieu en conditions interstellaires ou astéroïdales ? Qu'indiquent réellement les compositions isotopiques en carbone et en hydrogène des HAP ? Ces compositions peuvent-elles avoir été modifiées depuis la formation des HAP ? Les phases minérales modifient-elles la réactivité des HAP ?

Toutes ces questions peuvent être résumées en une unique question : **Quelle est l'influence de l'altération hydrothermale sur la diversité moléculaire et la composition isotopique des HAP chondritiques ?** Bien qu'il s'agisse d'une question apparemment simple, obtenir des réponses à cette question fondamentale nécessite de mettre en œuvre différentes méthodologies. Ici, une démarche double a été adoptée, couplant une approche analytique et une approche expérimentale.

Dans un premier temps, les HAP issus de différentes chondrites, fraîchement tombées et qui ont connu des intensités d'altération variées ont été extraits et quantifiés. Ces chondrites appartiennent au même groupe pétrographique, celui des CM, le plus étudié dans la littérature. Du fait de ce lien génétique, elles ont accru un contenu organique comparable et c'est l'altération qui est responsable des variations moléculaires et isotopiques des HAP. C'est pourquoi, le degré d'altération des chondrites a été comparé aux concentrations et à la taille des HAP pour évaluer leur stabilité moléculaire sur le corps parent, aux proportions relatives des HAP alkylés pour savoir si la corrélation observée était portée par les solubles, ainsi qu'aux compositions isotopiques en carbone et en hydrogène pour identifier un possible échange pendant l'altération.

Dans un second temps, l'évolution moléculaire et isotopique des HAP a été évaluée en conditions hydrothermales contrôlées à l'aide d'expériences. La température utilisée pour suivre l'évolution moléculaire des HAP est celle de 150 °C, communément acceptée par la littérature, mais des températures plus importantes ont été adoptées dans le cas du suivi des compositions isotopiques. Plusieurs séries d'expériences ont permis d'apprécier la stabilité moléculaire des HAP en contexte d'altération hydrothermale, de déterminer si une production de HAP alkylés était possible à partir de HAP non alkylés et de molécules organiques réactives, d'évaluer la capacité des HAP à échanger leurs isotopes avec des phases organiques, des phases minérales ou avec l'eau et de comprendre l'influence des minéraux typiques des chondrites carbonées sur ces réactions.

## 1.6 Résumé des chapitres de la thèse

Le chapitre 2 présente les matériels et les méthodes utilisés lors de cette thèse. D'abord, il décrit les météorites étudiées, les analogues utilisés et les dispositifs expérimentaux mis en place. Ensuite la méthodologie concernant l'extraction des HAP dans les météorites et dans les échantillons est présentée. Enfin, les méthodes d'analyse des gaz, des HAP et des solides sont décrites.

Le chapitre 3 concerne l'étude des HAP extraits des chondrites carbonées Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas. La diversité moléculaire des HAP ainsi que leur signature isotopique en carbone et en hydrogène sont présentées. Plus de 75 HAP ont été extraits et identifiés dans ces chondrites carbonées. L'analyse de la signature isotopique en carbone implique que les HAP sont hérités du milieu interstellaire. Le naphthalène (2 cycles) a des valeurs enrichies en <sup>13</sup>C, confirmant le processus de synthèse par addition/cyclisation et la contamination des échantillons dans les études précédentes.

Néanmoins, les HAP ont été affectés par l'altération sur le corps parent. Les proportions de HAP alkylés et les signatures isotopiques en hydrogène sont corrélées au degré d'altération. Ce chapitre permet donc de montrer que les HAP ont gardé des informations sur les conditions de leur formation dans le milieu interstellaire mais également sur l'intensité de l'altération.

Le chapitre 4 est un travail expérimental sur des analogues permettant d'évaluer en conditions contrôlées le devenir des HAP lors d'épisodes d'altération. La stabilité moléculaire des HAP, la formation de composés alkylés ainsi que l'évolution de leur signature isotopique en carbone sont étudiées. Ce chapitre montre que les HAP sont stables en conditions astéroïdales. Ils ne forment pas de nouveaux composés extractibles, et ce, même en présence de minéraux représentatifs des chondrites carbonées. La présence d'un phyllosilicate comme la saponite piège néanmoins une certaine proportion de HAP, biaisant les quantifications dans les chondrites. Mis en présence de molécules réactives, les HAP ne produisent pas de composés alkylés. Ce résultat suggère que la corrélation entre proportion de HAP alkylés et degré d'altération des chondrites s'explique par la géochromatographie (séparation des plus solubles sur le corps parent, ici les non-alkylés sous l'effet des interactions avec les surfaces minérales) et non par la formation de HAP alkylés sur le corps parent. Les expériences d'échange isotopique montrent que les HAP n'échangent pas leurs isotopes du carbone, et ce, même en présence de composés organiques ou inorganiques dont le carbone n'est que du  $^{13}\text{C}$ .

Le chapitre 5 se concentre sur l'échange des isotopes de l'hydrogène entre l'eau d'altération et les HAP. Après avoir émis l'hypothèse de cet échange au sein des astéroïdes dans le chapitre 3, il est confirmé que les HAP échangent facilement leur hydrogène avec l'eau perdeutérée à 150 °C. Il restait néanmoins à déterminer si la cinétique de cet échange permettait d'expliquer l'appauvrissement de la signature en hydrogène des HAP chondritiques. Ces expériences ont été réalisées en présence de phénanthrène, de pyrène et d'eau de valeurs  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}} = +747$  et  $-427.5$  ‰. Initialement les températures variaient entre 50 et 220 °C mais la cinétique étant trop lente, elles ont été augmentées au-delà de 330 °C. Le pyrène (4 cycles) échange avec l'eau plus rapidement que le phénanthrène (3 cycles) et les valeurs à l'équilibre sont atteintes dans les 36 jours de l'expérience pour les échantillons portés à 350, 360 et 370 °C. Cinétique et valeur à l'équilibre dépendent de la température. La présence de saponite, minéral représentatif des chondrites carbonées, accélère cet échange, en échangeant à la fois avec l'eau mais aussi avec les HAP. Des séries supplémentaires (pyrène seul ou en présence de coronène) montrent que les plus gros HAP échangent plus rapidement avec l'eau et que les HAP échangent entre eux. Les signatures originelles des HAP accrétés ainsi que les durées et les températures d'échange pour les chondrites Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas sont estimées. Ce travail expérimental montre que la signature originelle en D des HAP a été perdue durant l'altération sur le corps parent.

Enfin le chapitre 6 regroupe les différentes conclusions de cette thèse et présente plusieurs perspectives, allant d'expériences de laboratoire complémentaires à des analyses de chondrites de groupes pétrographiques différents ou d'échantillons rapportés par des missions spatiales cométaires, voire aux observations des HAP dans les disques protoplanétaires.

# Chapitre 2. Matériels et méthodes

2.1 Matériel utilisé .....	34
2.1.1 Météorites étudiées : Kolang, Mukundpura, Aguas Zarcas et Tarda .....	34
2.1.2 Analogues organiques et minéraux utilisés.....	34
2.1.3 Eaux utilisées pour les expériences d'échange isotopique .....	35
2.2 Dispositifs expérimentaux .....	35
2.2.1 Boite à gants .....	35
2.2.2 Protocole avec réacteurs .....	35
2.2.3 Protocole avec capsules .....	36
2.3 Extraction des échantillons.....	38
2.3.1 Extraction des HAP dans les météorites.....	38
2.3.2 Extraction des HAP dans les échantillons en réacteurs.....	40
2.3.3 Extraction des HAP dans les échantillons en capsules .....	40
2.4 Méthodes d'analyses des gaz et des solutions .....	40
2.4.1 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par conductivité thermique (GC-TCD) .....	41
2.4.2 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par ionisation de flamme (GC-FID).....	45
2.4.3 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) 46	
2.4.4 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse isotopique (GC-irMS) .....	47
2.5 Méthodes d'analyse des solides .....	48
2.5.1 Pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (Pyrolyse-GC-MS).....	48
2.5.2 Pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse isotopique (EA-irMS).....	49

## 2.1 Matériel utilisé

### 2.1.1 Météorites étudiées : Kolang, Mukundpura, Aguas Zarcas et Tarda

Les chondrites Kolang (CM1/2), Mukundpura (CM2.0), Aguas Zarcas (CM2.2) et Tarda (C2 non groupée) ont toutes été fournies par Luc Labenne (Figure 2.1). Ces météorites sont des chutes récentes, ce qui limite les risques d'altération et de contamination terrestre. Kolang est tombée en Indonésie en 2020. C'est une brèche qui contient des clastes de type CM1 (King et al., 2021 ; Schrader et al., 2021) et a été classée CM1/2 sur la base de sa minéralogie et de sa composition isotopique en oxygène (Gattacceca et al., 2021). Mukundpura est tombée en Inde en 2017 et est classée CM2.0 (Tripathi et al., 2018 ; Rudraswami et al., 2019). Aguas Zarcas est une brèche très hétérogène présentant différentes lithologies (Kerraouch et al., 2021 ; Davidson et al., 2020 ; Kebukawa et al., 2020). Elle est tombée au Costa Rica en 2019 (Lücke et al., 2019) et est classée CM2.2 (Martin et Lee, 2020). Enfin, Tarda est une brèche dominée par de la smectite et de la serpentine. Elle est tombée au Maroc en 2020 et a été classée comme une C2 non groupée en raison de sa composition isotopique en oxygène qui ne correspond à aucun groupe de chondrites carbonées (Gattacceca et al., 2021). Cette propriété la rend similaire à la chondrite non groupée Tagish Lake (King et al., 2021 ; Simkus et al., 2019), interprétée comme étant le fragment d'un astéroïde de type D formé au-delà de l'orbite de Saturne (Marrocchi et al., 2021).



Figure 2.1. Chondrites carbonées Kolang (CM1/2), Mukundpura (CM2.0), Aguas Zarcas (CM2.2) et Tarda (C2 non groupée).

### 2.1.2 Analogues organiques et minéraux utilisés

Les expériences de cette thèse ont été réalisées avec des analogues organiques provenant de Sigma Aldrich : phénanthrène (> 99.5 %), pyrène (98 %), coronène (97 %), pentacène (99 %), glycine (> 99 %), glycine-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> (99 % <sup>13</sup>C), acide acétique (> 99.7 %). Il en est de même pour les solides inorganiques : graphène (poudre nanométrique), fer (> 99 %, poudre), magnétite (95 %, poudre), carbone-<sup>13</sup>C (99 % <sup>13</sup>C) et carbonate de calcium-<sup>13</sup>C (99 % <sup>13</sup>C). Le dichlorométhane (DCM - ROTISOLV® Pestilyse® plus ≥ 99,9 %) et l'hexane (ROTISOLV® Pestilyse® plus ≥ 99 %) proviennent de chez Roth. La saponite calcique a tout d'abord été fournie par Maguy Jaber (LAMS) puis a été synthétisée par Isis Criouet suivant le protocole décrit dans Criouet et al. (en préparation).

Ce protocole est le suivant. D'abord, un gel est préparé en incorporant dans de l'eau distillée (18.2 MΩcm) différentes solutions (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 5H<sub>2</sub>O, > 95 % - AlCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O, 99 % - MgCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O, > 99 % - Sigma Aldrich) de concentrations 0.2M dans des proportions de stœchiométrie suivante Si:Al:Mg = 3.6:0.4:3.

Le gel correspondant à ~500 mg de saponite est ensuite filtré et rincé, mélangé à 85 mL d'eau puis placé dans une étuve (MEMMERT UN30) à 230 °C durant 10 jours pour permettre la cristallisation de la saponite. Après la synthèse, le résidu est filtré et rincé, puis séché à 50 °C pendant 24h. La saponite pure issue de cette synthèse a une formule théorique de  $\text{Na}_{0.4} (\text{Si}_{3.6} \text{Al}_{0.4}) \text{Mg}_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.1.3 Eaux utilisées pour les expériences d'échange isotopique

Les expériences d'échanges isotopiques ont nécessité des eaux marquées. L'eau perdeutérée ( $\text{D}_2\text{O}$  - 99.9 % D) provient de Sigma Aldrich. L'eau enrichie est un sous-produit du générateur d'hydrogène (FDGSi Alliance H2 generator LC-H2-100). Sa signature isotopique en hydrogène est de  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}} = 747.0 \pm 5.4 \text{‰}$ . L'eau appauvrie est un standard issu de précipitations antarctiques (SLAP2 - IAEA) et a une signature isotopique de  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}} = -427.5 \text{‰}$ . La signature de ces eaux a été mesurée au service de spectrométrie de masse isotopique du Muséum (MNHN, Paris) par un spectromètre de masse à source gazeuse Elementar VisION interfacé par un analyseur élémentaire Vario PYRO Cube®, équipé d'un échantillonneur VLS. Pour chaque mesure, 1  $\mu\text{L}$  est injecté sous flux d'hélium ultra pur dans un four de pyrolyse en carbone vitreux rempli de copeaux de carbone graphitique, porté à 1450 °C. L'hydrogène est obtenu sous forme de  $\text{H}_2$  et séparé du CO produit par l'O de l'eau par un système de *purge and trap*.

## 2.2 Dispositifs expérimentaux

### 2.2.1 Boite à gants

Pour éviter que les échantillons (analogues organiques, minéraux, eaux) ne réagissent avec l'oxygène de l'air, réacteurs et capsules sont remplis sous atmosphère d'argon, un gaz neutre, dans une boîte à gants de type VG-C Samplatec® - Figure 2.2). Une fois les échantillons placés dans la boîte à gants, l'air de celle-ci est retiré à l'aide d'une pompe à vide (DIVAC 1.4HV3C), un manomètre permettant de suivre la pression. Une fois l'air retiré (20-25 minutes), de l'argon (> 99.999 % - Air Liquide ALPHAGAZ 1) est injecté. Ce cycle est répété 3 fois. Des sas pour les gants permettent alors de manipuler et fermer les échantillons qui restent sous argon. Pour tester l'efficacité de ce protocole, un réacteur a été fermé dans la boîte à gants puis les gaz qu'il contenait ont été analysés par GC-TCD (voir ci-après). La concentration en oxygène était sous le seuil de détection.

### 2.2.2 Protocole avec réacteurs

Dans ces expériences, les échantillons sont introduits dans des réacteurs Parr® d'une contenance de 22 mL (Figure 2.3). Ces réacteurs sont en titane gr4, inerte (car passivé à 400 °C), qui ne réagit pas avec l'échantillon et les molécules organiques. Les réacteurs ainsi que l'eau sont introduits dans la boîte à gant. L'eau utilisée est une eau ultrapure produite par polisseur d'eau Veolia PURELAB Chorus 1 (COT < 3 ppb et résistivité à 25 °C de 18.2 M $\Omega$ .cm). Elle est préalablement dégazée en faisant buller de l'argon à 80 °C pour se débarrasser de toute trace d'oxygène dissous. Augmenter la température de l'eau permet d'abaisser la concentration maximale (saturation) des espèces dissoutes. Dans la boîte à gant, l'eau est introduite dans les réacteurs. Ils sont alors fermés, retirés de la boîte à gant et introduits



dans les étuves (Memmert UN30) pour la durée de l'expérience, à la température choisie ( $T \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La pression au sein du réacteur est la pression de vapeur saturante de l'eau (4.7 bars à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

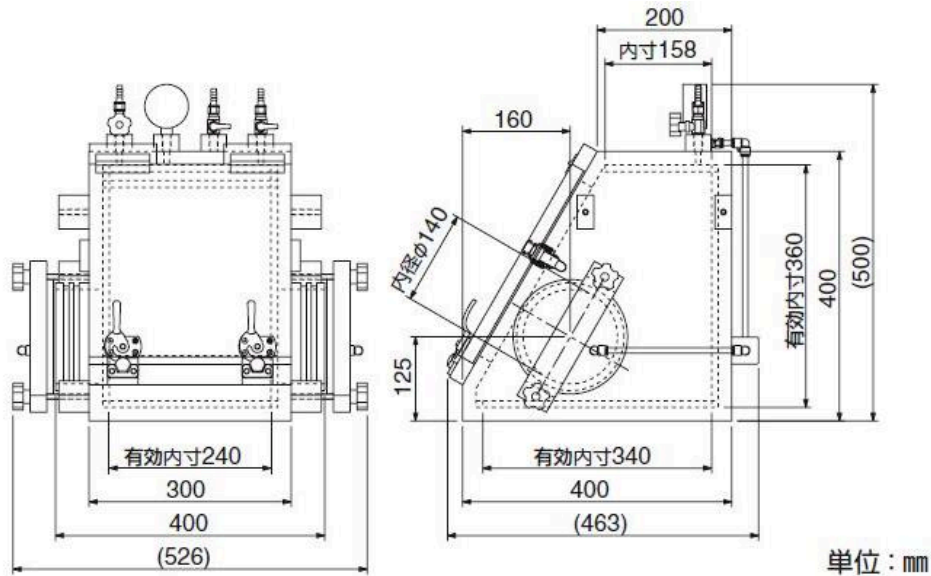


Figure 2.2. Schéma de la boîte à gants Samplatec® à vide compact type VG-C.



Figure 2.3. Photo du réacteur Parr® utilisé lors de cette thèse (modèle 4700, contenance 22 mL).

### 2.2.3 Protocole avec capsules

Les capsules ont été préparées à partir de tubes en or façonnés par Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG. Ces tubes, d'un diamètre de 5,4 mm et d'une épaisseur de 0,2 mm, ont été découpés tous les 2,5 à 4 cm selon le type d'échantillon, les plus longs destinés aux expériences avec minéraux. Une fois l'intérieur nettoyé au chalumeau, une extrémité a été soudée à l'aide d'un poste à souder de joaillier (Lampert® PUK04 – Figure 2.4).



Figure 2.4. Poste à souder Lampert® PUK04 permettant de fermer hermétiquement les capsules en or.

Les échantillons (organiques, minéraux, eaux) sont introduits dans les capsules en boîte à gants. Celles-ci sont pincées, scellées pour assurer leur étanchéité en dehors de la boîte à gants, puis soudées. Pour les expériences avec des températures allant de 50 à 220 °C, les capsules ont été introduites dans des réacteurs Parr® en Inox (20 mL) puis dans les étuves. De l'eau a également été placée dans les réacteurs pour assurer une pression égale (vapeur saturante) à l'intérieur et à l'extérieur des capsules. Pour les expériences allant à des températures de 330 à 370 °C, les capsules ont été introduites dans des réacteurs haute pression/haute température Parr® en Inox (75 mL – Figure 2.5).

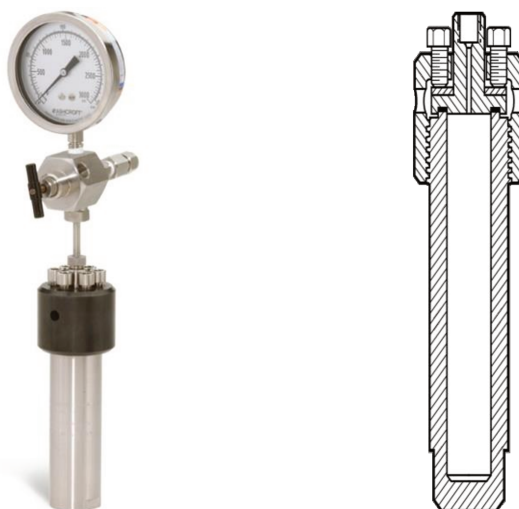


Figure 2.5. Photo et schéma du réacteur Parr® utilisé pour les expériences en capsules de haute température (modèle 4740, contenance 75 mL).

Ces derniers sont placés dans des fours à collier chauffant (Acim Jouanin) et les températures sont contrôlées par des thermocouples dans les réacteurs (Acim Jouanin) et des régulateurs de température (Equilabo). Initialement, ces réacteurs étaient également remplis d'eau, des joints en cuivre permettant leur étanchéité. A cause de fuites au niveau de ces joints qui ont conduit à la dépressurisation des réacteurs, le différentiel de pression de part et d'autre des capsules a entraîné l'explosion de celles-ci (Figure 2.6).



Figure 2.6. Capsules en or intactes (gauche) et capsules ayant subi un différentiel de pression trop important (droite).

Pour remédier à cela, de nouveaux joints en cuivre ont été commandés à l'aide de la cellule projet de l'IMPMC et de la graisse à vide a été utilisée. Les réacteurs contenant les capsules ont également été pressurisés à température ambiante (150 bars) avec de l'argon (> 99.999 % - Air Liquide ALPHAGAZ 1) avant la montée en température permettant une surpression durant l'expérience et donc d'éviter au maximum tout risque d'explosion des capsules.

## 2.3 Extraction des échantillons

### 2.3.1 Extraction des HAP dans les météorites

Les chondrites étudiées pendant cette thèse ont préalablement été envoyées à Poitiers (IC2MP) où acides aminés et bases azotées ont été extraits dans de l'eau pure à 100° pendant 24h (Serra et al., 2022). Les HAP sont très insolubles dans l'eau (Clemett et al., 1998) et Serra et al. (2022) n'ont pas trouvé de HAP dissous dans l'eau après extraction (mode TIC en GC-MS, communication personnelle de Ramzi Timoumi). Après avoir finement rebroyé les 2 g de chaque météorite, un système d'extraction accélérée par solvants Dionex™ ASE™ 150 (Thermo Scientific™) a été utilisé pour extraire les HAP (Figure 2.7).

L'ASE permet de faire circuler plusieurs fois un solvant chaud et pressurisé à travers un échantillon pour en extraire le contenu organique. Après plusieurs séries de tests pour optimiser l'extraction des HAP, un mélange dichlorométhane/méthanol (DCM/MeOH - 9:1) a été utilisé comme solvant, en accord avec les suggestions de la littérature (Wang et al., 2007 ; Quénéa et al., 2012 ; El-Mufleh et al., 2014 ; Cennerazzo, 2017). Pour chaque run d'extraction, le solvant, chauffé à 80 °C et pressurisé à 5 bars, circule 3 fois à travers l'échantillon, le temps d'extraction statique étant fixé à 5 minutes. Les cellules d'extraction de l'ASE (Figure 2.8) contenant environ 1 g de météorite, deux passages ont été combinés pour chacune, atteignant un volume final de 14 mL de solution pour chaque météorite. Entre chaque échantillon, l'ASE a été rincé 5 fois à 150 °C et chaque pièce des cellules d'extraction a été nettoyée au solvant dans un bain à ultrason pendant 10 minutes. Un blanc a également été réalisé dans les mêmes conditions d'extraction avec une diatomite pure (préalablement chauffée à 1000 °C dans le four Carbolite® CWF 1100) pour caractériser les contaminations provenant de l'appareil.

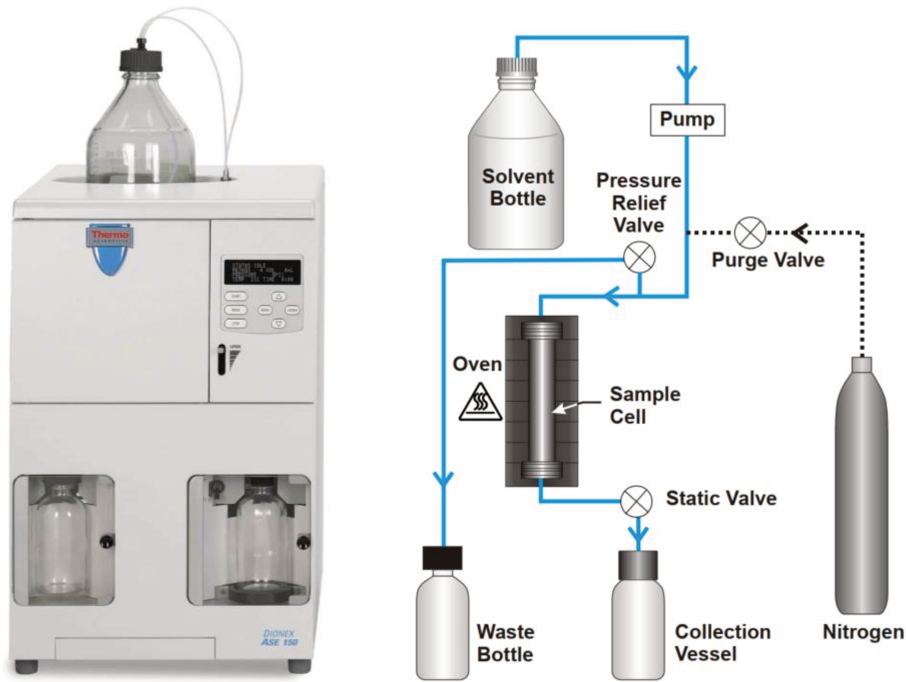


Figure 2.7. Vue externe et schéma du système d'extraction accélérée par solvants Dionex™ ASE™ 150 (images Thermo Scientific™).

Pour concentrer les échantillons, les 14 mL ont été réduits jusqu'à atteindre 2 mL sous un flux de N<sub>2</sub> pur (>99.999 % ; Air Liquide, ALPHAGAZ 1). Il est possible que de petits HAP aient été perdus pendant l'extraction à l'eau ou pendant la réduction au N<sub>2</sub> (Basile et al., 1984 ; Krishnamurthy et al., 1992 ; Martins et al., 2015 ; Kalpana et al. 2021). Cependant, le plus petit HAP ayant été détecté (naphtalène), ce protocole est aussi efficace que les procédures d'extraction par fluide supercritique (SFE - Sephton et al., 1998 ; Wicker et al., 2018 ; Librando et al., 2004). C'est également la conclusion de Graham et al. (2022) qui montrent que cette technique de réduction est celle qui entraîne le moins de perte de HAP.



Figure 2.8. Vue externe de la cellule d'extraction de l'ASE (image fournie par Thermo Scientific™).

### 2.3.2 Extraction des HAP dans les échantillons en réacteurs

A la fin des expériences en réacteurs, les gaz sont analysés à l'aide du GC-TCD. Ensuite, les réacteurs sont refroidis et ouverts. Les échantillons sont filtrés avec du dichlorométhane (unité de filtration en verre fritté Merck Millipore), séchés et pesés.

### 2.3.3 Extraction des HAP dans les échantillons en capsules

A la fin des expériences en capsules, celles-ci sont nettoyées dans un bain de dichlorométhane (DCM), ouvertes à l'aide d'une pince coupante puis immergées dans 5 mL de DCM. Les HAP se dissolvent immédiatement dans le solvant et leur concentration est ensuite déterminée par GC-FID. Dans le cas d'échantillons avec des minéraux, les résidus sont extraits des capsules, agités au vortex et centrifugés (20 minutes à 10 000 rpm - Thermo Scientific™ Megafuge™ 16) dans des tubes en téflon. Le surnageant contenant les HAP est séparé et les solides sont rincés puis séchés pour être caractérisés.

## 2.4 Méthodes d'analyses des gaz et des solutions

La chromatographie en phase gazeuse est une technique au centre de cette thèse. Elle a pour but de séparer les constituants d'un mélange de gaz ou en solution organique pour les analyser individuellement. Pour ce faire, l'échantillon est introduit sous forme liquide, vaporisé puis conduit à l'intérieur d'une colonne chromatographique à l'aide d'un gaz vecteur. Cette colonne est dans un four dont la température augmente progressivement. Chaque composé migre à une vitesse spécifique selon ses propriétés physiques et chimiques (polarité, masse moléculaire) et son interaction avec la phase stationnaire de la colonne. Ensuite, les composés sont envoyés vers le détecteur (TCD, MS, FID) ou le four de conversion associé au spectromètre de masse à résolution isotopique (irMS).

Le programme du four est déterminant. D'abord, il permet de bien séparer les différents composés pour éviter qu'ils co-éluent, c'est-à-dire qu'ils arrivent en bout de colonne au même moment. Si l'échantillon est un mélange complexe, comme c'est le cas dans le chapitre 3, la montée en température du four sera lente, allongeant la durée d'analyse. Ensuite, il faut s'assurer que tous les composés arrivent en bout de colonne. Dans le cas de molécules lourdes telles que le coronène dans le chapitre 4, une température élevée et maintenue un certain temps est nécessaire en fin de programme. Les différents programmes sont résumés dans le tableau 2.1. Chacun d'eux est optimisé pour une analyse particulière.

Tableau 2.1. Paramètres utilisés par les différents programmes de chromatographie en phase gazeuse.

Nom du programme	T initiale (°C)	Durée plateau (min)	Rampe (°C/min)	T finale (°C)	Durée plateau (min)	Temps total (min)
MS	60	3	10	290	15	41
FID long	60	3	10	290	15	41
FID court	75	0,5	20	250	1	10,25
FID gros HAP	150	0,5	30	300	5	10,5
irMS long	80	1	1	250	1	172
irMS court	170	1	20	280	4	10,5
irMS gros HAP	80	1	20	315	15	27.75
TCD	60	3	20	110	6	11,5
Pyro-GC-MS	50	10	2	320	13	158

#### 2.4.1 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par conductivité thermique (GC-TCD)

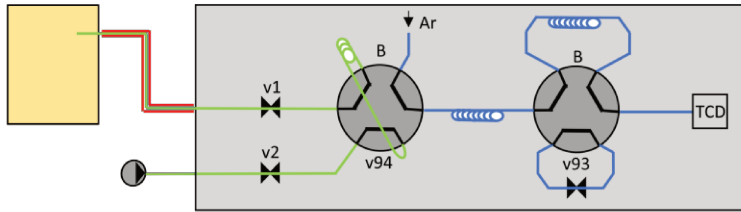
Dans cette thèse, le chromatographe en phase gazeuse Shimadzu GC-2014 (IMPMS, MNHN, Paris) couplé au détecteur à conductivité thermique TCD-2014 qui permet d'analyser et de quantifier les gaz d'un échantillon a été utilisé. Après les avoir séparés dans le GC, le détecteur mesure la différence de conductivité entre le gaz vecteur et les gaz de l'échantillon. Cette différence, associée aux calibrations préalables de chaque gaz, permet de les quantifier dans l'échantillon. Le GC-TCD a été utilisé pour identifier les gaz présents dans les réacteurs du chapitre 4. Le programme utilisé par le GC est le « TCD ».

A l'origine, ce GC-TCD fonctionnait de façon optimale pour mesurer les proportions relatives des gaz présents dans des réacteurs de pression supérieures à 1 bar. Les gaz du réacteur devaient être décompressés à travers la ligne externe et une fois l'équilibre atteint (1 bar), leurs proportions étaient analysées. Pour cette thèse, le GC-TCD a été optimisé pour pouvoir mesurer des gaz à faibles pressions (< 1bar) sans perdre la totalité de l'échantillon. L'emplacement des vannes a été modifié et une pompe à vide a été installée.

La figure 2.9 est un schéma qui permet de comprendre le fonctionnement du GC-TCD. Deux lignes de gaz sont présentes : une ligne externe et une ligne interne. La ligne externe se branche au réacteur dans l'étuve (ou bombe), traverse la vanne v1, la vanne à 6 voies v94, v2 puis sort du dispositif vers une pompe à vide (DIVAC 1.4HV3C). Un cordon chauffant maintient la ligne qui se trouve entre l'étuve et le GC à 150 °C pour éviter que la vapeur d'eau ne condense, modifiant les proportions relatives des gaz présents en en dissolvant certains plus que d'autres. Une fois le réacteur branché, le vide (<0.01 bar) est réalisé dans la ligne externe (vert). Les vannes v1 et v2 permettent d'amener le gaz de l'échantillon (violet) jusqu'à la vanne v94 sans vider entièrement la bombe. Si les gaz de la bombe se vidaient durant l'analyse, l'équilibre liquide/gaz de la bombe serait modifié.

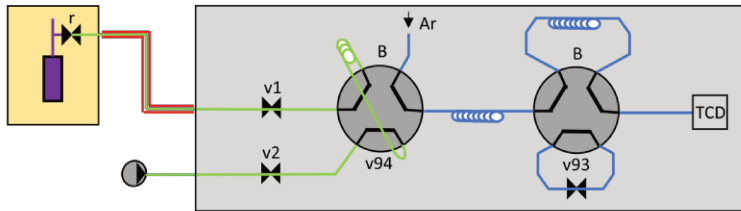
## Prétraitement

### 1. Sécher la ligne externe



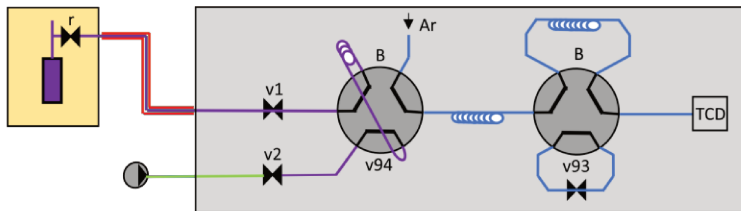
Réacteur non connecté  
v1 et v2 ouvert  
v94 en position B  
Circulation air chaud (5 min)

### 2. Vider la ligne



Réacteur connecté  
Vide (5 min)  
Fermer v2

### 3. Charger l'échantillon



Ouvrir r  
Equilibre jusqu'à v2 (5 min)  
Fermer r et v1  
Lancer l'analyse

Figure 2.9. Schéma du GC-TCD avant l'analyse. Les gaz présents dans la ligne externe sont retirés puis l'échantillon est introduit dans la boucle de chargement. L'étuve est symbolisée en jaune, le cordon chauffant en rouge et le GC en gris.

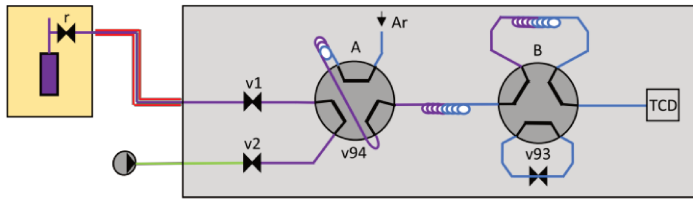
Une fois la boucle d'injection entre v1 et v2 remplie de gaz, l'analyse est lancée : la vanne v94 tourne (figure 2.10). Le gaz est alors injecté dans les colonnes chromatographiques poussé par de l'argon ultra pur (> 99.999 % - Air Liquide ALPHAGAZ 1 - bleu). Pour correctement séparer les différents gaz, deux colonnes sont nécessaires : *HayeSep Q* (80/100 mesh, 1.8 m x 1/8 inch, 2 mm) et *Molecular Sieve 13X* (60/80 mesh, 1.8 m x 1/8 inch, 2 mm). Dans les deux premières minutes, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O sont toujours dans la première colonne, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO atteignent la seconde et H<sub>2</sub> (plus volatil) atteint le détecteur. La rotation de v93 au bout de 2 minutes permet d'entraîner CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O vers le détecteur sans passer par la *Molecular Sieve* pour éviter de la dégrader. Au bout de 7 minutes, v93 revient en position initiale et O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO, jusque-là piégés dans la colonne *Molsieve*, arrivent au détecteur.

Pour permettre la quantification des gaz, des mélanges de gaz (Air products) de compositions connues ont été utilisés (Figure 2.11 – Tableau 2.2). La réponse du TCD étant proportionnelle à la quantité d'un gaz, mesurer les gaz de référence à différentes pressions permet d'étalonner le détecteur. Toutefois, chaque gaz a sa propre conductivité thermique, et donc sa propre réponse au TCD (Figure 2.12).



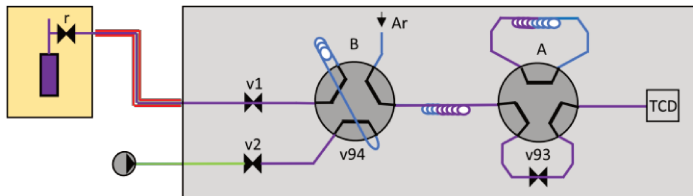
## Analyse avec Molsieve

### 1. Envoi de l'échantillon vers les colonnes



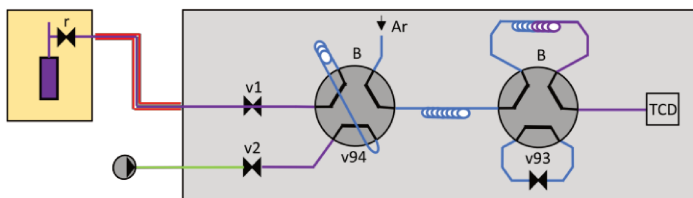
v94 passe en position A.  
L'argon pousse l'échantillon.  
Après 10 sec, v94 revient en B.  
CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O sont ralenti par la première colonne.  
O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO atteignent le second.  
H<sub>2</sub> atteint le TCD.

### 2. Rôle de v93



v93 passe en position A au bout de 2 minutes.  
O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO restent dans la seconde colonne.  
CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O atteignent le TCD.

### 3. Rôle de la seconde colonne



v93 passe en position B au bout de 7 minutes.  
O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO atteignent le TCD.  
Fin de l'analyse.

Figure 2.10. Schéma du GC-TCD durant l'analyse. Les gaz de l'échantillon sont séparés par les deux colonnes chromatographiques puis atteignent le détecteur TCD.

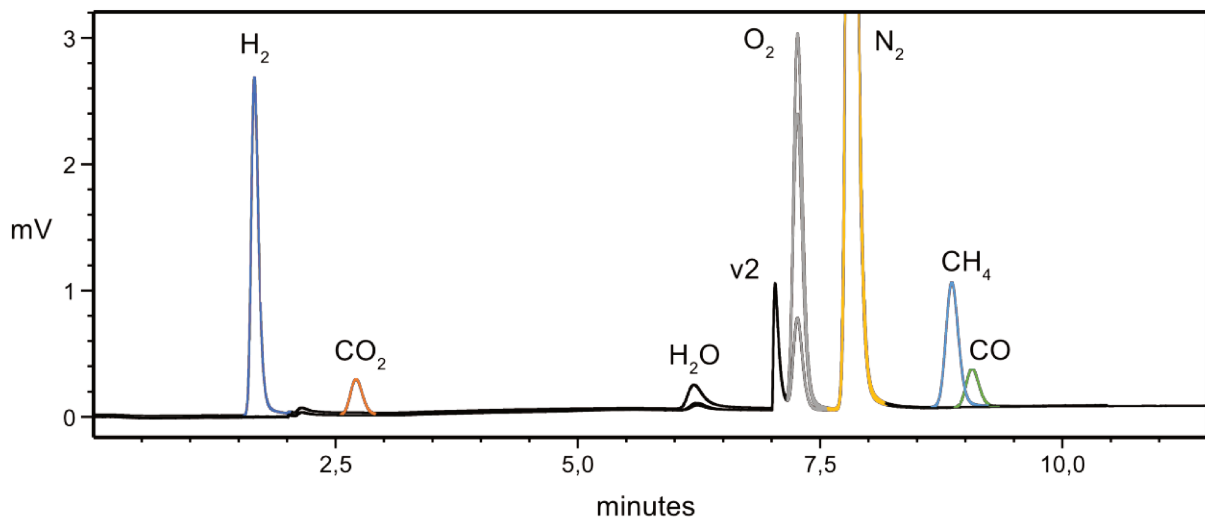


Figure 2.11. Superposition des chromatogrammes des mélanges de gaz de référence. Le léger pic entre H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> correspond à la première rotation de v93. Le pic v2 à 7 minutes est reproductible quel que soit l'échantillon, il correspond à la seconde rotation de v93.

Le travail effectué lors de cette thèse pour calibrer les gaz de références permet de mesurer avec précision les pressions partielles des gaz présents dans la boucle de chargement de la vanne v94 car c'est ce volume de gaz qui est envoyé vers le TCD. Ce volume est rempli en ouvrant la bombe (r) qui se décomprime jusqu'à la vanne v2. Le protocole (temps de vide et de chargement) est choisi de telle sorte que les gaz analysés soient bien représentatifs du contenu de la bombe.

## Chapitre 2. Matériels et méthodes

Les pressions partielles mesurées dans la boucle de chargement sont donc représentatives du contenu du réacteur. Néanmoins, leurs concentrations absolues sont inférieures aux concentrations de l'échantillon, du fait de la décompression. Pour quantifier avec précision les gaz présents, il faudrait quantifier la décompression, du réacteur à la boucle de chargement. Pour cela, il faut connaître différents volumes tels que le volume occupé par les gaz dans le réacteur, les volumes allant du réacteur à v1, de v1 à v94, de v94 à v2 et le volume de la boucle de chargement. Ensuite, une relation linéaire permettrait de calculer les pressions partielles réelles des gaz présents dans les réacteurs.

Tableau 2.2. Composition des mélanges de gaz de référence Air products (en %).

Nom du mélange	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO
H <sub>2</sub>	1,61		20,93	77,40		
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>		4,99	6,02	84,00	4,97	
CO			20,84	74,10		5,03
N <sub>2</sub>				100,00		

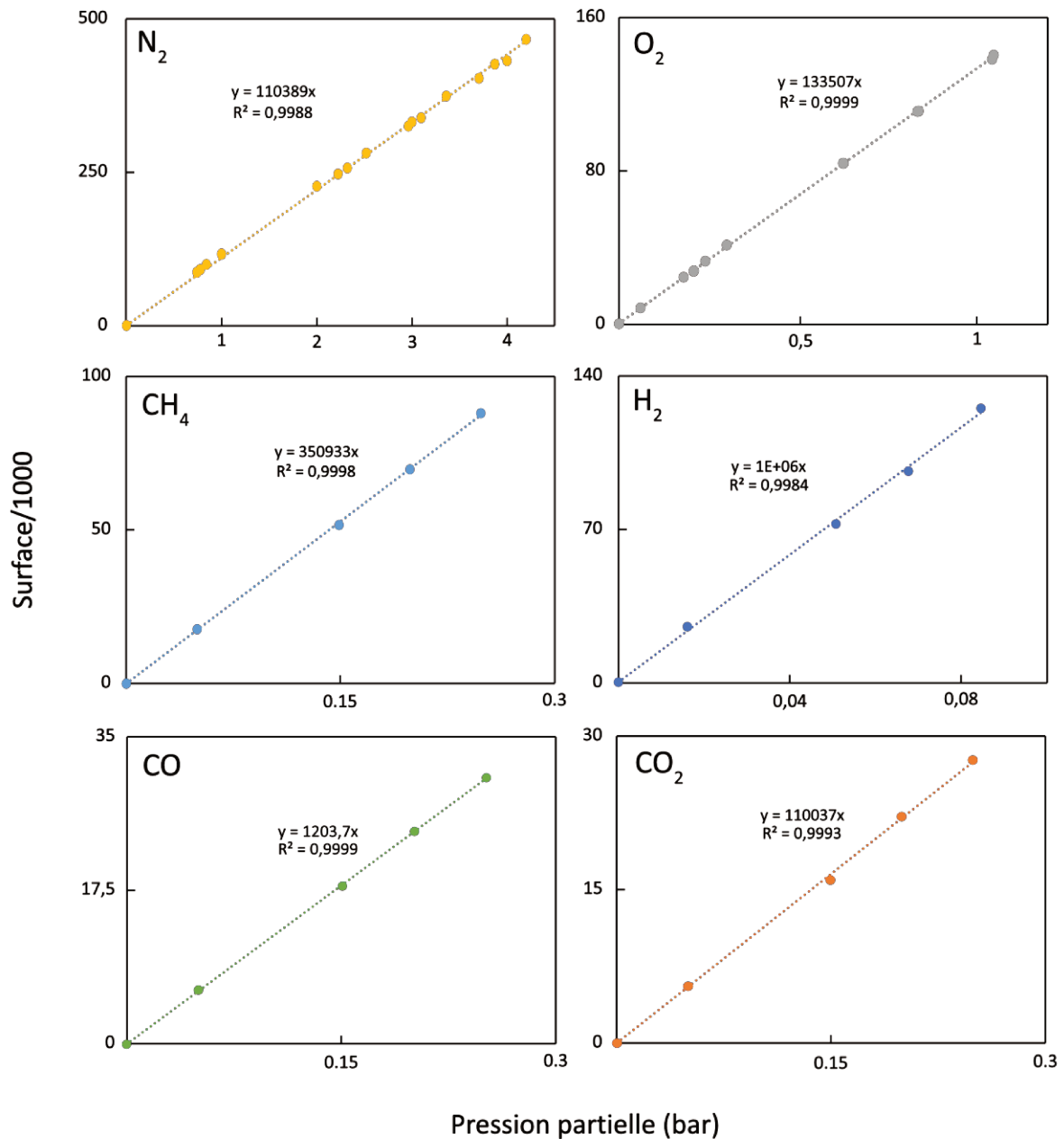


Figure 2.12. Calibration des différents gaz mesurés par le GC-TCD. Chaque gaz possède sa propre conductivité thermique et donc sa propre droite d'étalonnage. Le N<sub>2</sub> possède plus de points de mesures car il est présent dans tous les mélanges de gaz de référence.

## 2.4.2 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par ionisation de flamme (GC-FID)

Le GC-FID est un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (Figure 2.13). Il permet de quantifier les espèces d'une solution dont la réponse au FID est préalablement connue.

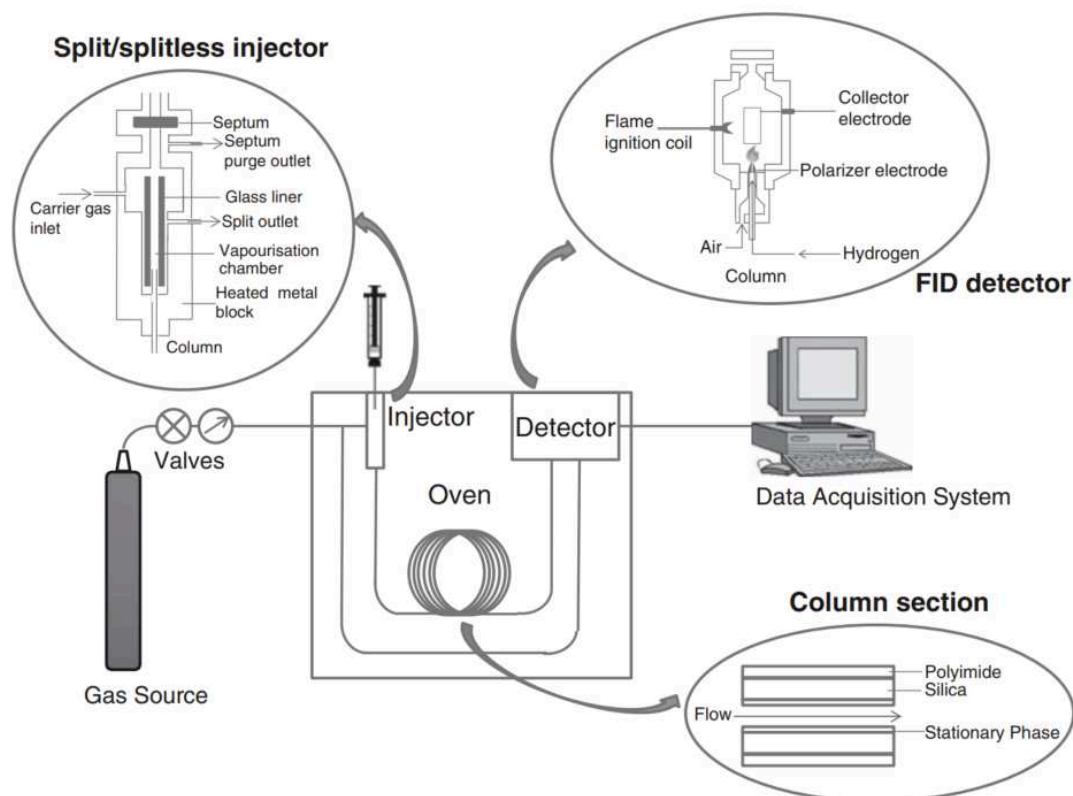


Figure 2.13. Schéma représentant le fonctionnement d'un chromatographe en phase gazeuse associé à un détecteur à ionisation de flamme (Soria et al., 2014).

L'appareil utilisé est un GC Agilent Technologies 7890B couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID) installé à l'IMPIC, MNHN Paris, France. Le GC est équipé d'une colonne capillaire HP-5 (30 m x 0,32 mm, film de 0,25 µm) revêtue de (5 %-Phenyl)-methylpolysiloxane. De l'hélium ultra pur (> 99.999 % - Air Liquide ALPHAGAZ 1) a été utilisé comme gaz porteur. Les échantillons ont été injectés en mode split avec un ratio de 2 et la température de l'injecteur était de 280 °C. Selon l'utilisation, différents programmes ont été utilisés (tableau 2.1).

Le programme « FID long » a permis, après les avoir correctement séparés, de quantifier les HAP présents dans les chondrites carbonées (chapitre 3). Il a été considéré que la limite de quantification (LOQ) était de 0,03 ppm. Une solution standard de trois HAP (naphtalène, phénanthrène et pyrène - Sigma Aldrich) a été utilisée pour la calibration et l'incertitude sur les quantifications du chapitre 3 est estimée à 10-20 % (1σ). Le GC-FID a également permis d'évaluer dans le chapitre 4 l'évolution moléculaire des petits HAP et les résidus des expériences d'alkylation (programme « FID court ») ainsi que l'évolution des gros HAP à l'aide d'un programme terminant à des températures plus élevées (programme « FID gros HAP »).

### 2.4.3 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

Le GC-MS est un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse qui permet d'identifier les espèces d'une solution. Celles-ci sont séparées par le GC, ionisées et fragmentées par

impact électronique puis la masse des espèces chargées est mesurée. C'est l'analyse du patron de fragmentation d'une espèce qui permet de déterminer son identité.

Cette technique a été utilisée pour identifier les HAP présents dans les chondrites carbonées (chapitre 3) et issus des expériences d'alkylation (chapitre 4). L'appareil utilisé est un GC ThermoScientific 1310 couplé à un spectromètre de masse simple quad ISQ7000 installé sur la plateforme GeORG au laboratoire METIS (Paris, France). Il est équipé d'une colonne capillaire RTX-5Si/MS (60 m x 0,25 mm, film de 0,25  $\mu\text{m}$ ), adaptée aux composés apolaires tels que les hydrocarbures. Le gaz porteur est de l'hélium ultra pur. Les échantillons ont été injectés par un passeur automatique TriPluRSH, en *split mode* (13:2) à une température d'injection de 280 °C. Pour ces deux utilisations, le programme du four utilisé est le programme « MS » (tableau 2.1). Le délai de solvant était de 3 minutes. Les mesures ont été effectuées en utilisant une température de source d'ions de 300 °C, une énergie d'électrons de 45 eV et une vitesse de balayage de 5 scan/s de 35 à 700  $m/z$  avec un détecteur sélectif de masse (dynode de conversion avec multiplicateur d'électrons). La température de l'interface était fixée à 300 °C. Le logiciel libre OpenChrome a été utilisé pour le traitement des données, y compris la suppression du bruit de fond. Les composés ont été identifiés en utilisant la base de données NIST en mode selective ion MS.

### 2.4.4 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse isotopique (GC-irMS)

Le GC-irMS est un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse à rapports isotopiques. Après avoir été séparées par le GC, les molécules d'une solution sont converties en  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2$  dans un four d'oxydation ou de pyrolyse puis envoyées vers le spectromètre de masse où leur composition isotopique est mesurée. Ces mesures ont été réalisées en utilisant le spectromètre de masse isotopique Elementar VisION couplé au GC Agilent Technologies 7890B via une interface GC5, à l'IMPMC, MNHN (Paris, France). Le gaz vecteur est de l'hélium ultra pur, le four est équipé d'une colonne chromatographique HP-5 (30 m x 0,32 mm, film de 0,25  $\mu\text{m}$ ) et la température d'injection était de 280 °C en mode split avec un ratio de 2.

Pour mesurer les signatures isotopiques des HAP extraits des chondrites (chapitre 3), le programme de four était « irMS long » (tableau 2.1). Pour chaque run, 5  $\mu\text{L}$  d'extrait ont été injectés et le délai de solvant a été fixé à 8 minutes. Chaque échantillon a été analysé cinq fois mais la composition isotopique de l'hydrogène n'a pu être mesurée que pour les deux HAP les plus abondants. Les échantillons constitués de phénanthrène et de pyrène des chapitre 4 et 5 ont été mesurés avec le programme « irMS court ». Pour les échantillons du chapitre 5 contenant du coronène, c'est le programme « irMS gros HAP » qui a été utilisé. Dans les deux cas, chaque échantillon a été analysé 5 fois et le délai de solvant était de 4 minutes.

En sortie de colonne, l'injection des molécules séparées dans le système de four Elementar GC5 les a converties en  $\text{CO}_2$  grâce à un tube en quartz à 950 °C avec  $\text{CuO/Pt}$  comme oxydant ou en  $\text{H}_2$  grâce à un tube en céramique maintenu à 1450 °C. Ces gaz sont ionisés dans la source du spectromètre de masse par impact électronique (électrons produits par un filament de thorium). Les ions produits sont déviés par un électro-aimant en fonction du rapport masse/charge. Dans le cas du carbone, ce sont les masses

44 ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) et 45 ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) qui sont séparées par l'électro-aimant puis collectées et comptées dans des cages de Faraday. Dans le cas de l'hydrogène, les masses 2 ( $^1\text{H}^1\text{H}$ ) et 3 ( $^2\text{H}^1\text{H}$ ) sont séparées et quantifiées.

La détection des différents ions est corrigée à l'aide de gaz de référence ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ ). Dans les cages de Faraday, les ions engendrent une différence de potentiel convertie en courant électrique grâce à des résistances présentes dans les cages. Ce courant, proportionnel au nombre d'ions, est ensuite représenté sous la forme d'un pic. Les rapports isotopiques ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  et  $\text{D}/\text{H}$ ) sont calculés en intégrant ces pics dans le logiciel ionOS, permettant de déterminer la composition isotopique des molécules séparées. Les résultats ont été corrigés en utilisant des standards internationaux (naphtalène et phénanthrène, Université d'Indiana). Une correction de dérive pendant la session a également été appliquée en utilisant des standards internes (phénanthrène et pyrène, Sigma Aldrich) placés à intervalles réguliers dans les séries d'analyse. Une correction supplémentaire  $\text{H}_3^+$  a été déterminée grâce au gaz de référence  $\text{H}_2$  et appliquée pour la détermination des compositions isotopiques de l'hydrogène. Les rapports isotopiques du carbone sont exprimés dans la notation  $\delta$  par rapport à l'étalon international Pee Dee Belemnite suivant l'équation :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{‰} = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1 \right] * 10^3$$

Les rapports isotopiques de l'hydrogène sont exprimés dans la notation  $\delta$  par rapport à la Vienna Standard Mean Ocean Water selon l'équation :

$$\delta\text{D}_{\text{VSMOW}} \text{‰} = \left[ \frac{(\text{D}/\text{H})_{\text{sample}}}{(\text{D}/\text{H})_{\text{VSMOW}}} - 1 \right] * 10^3$$

Les valeurs internationales de ces standards sont  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{PDB}} = 0,0112372$  (IAEA) et  $\text{D}/\text{H}_{\text{VSMOW}} = 155,76$  ppm (IAEA).

## 2.5 Méthodes d'analyse des solides

### 2.5.1 Pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (Pyrolyse-GC-MS)

Pour les échantillons de matière organique insoluble (chapitre 3), la pyrolyse-GC-MS a été réalisée à la plateforme GEORG du laboratoire METIS (Paris, France). La pyrolyse flash a été réalisée à la température de 650 °C pendant 15 s, en utilisant une Pyroprobe 6150 (CDS), sous flux d'hélium. La pyrolyse a été produite par le chauffage inductif des fils à leur température de Curie en 0,15 s (et maintenue pendant 15 s). Près de 3 mg d'échantillon de matière organique insoluble ont été chargés dans un tube de quartz et analysés. Le dispositif de pyrolyse est directement couplé à un chromatographe en phase gazeuse (Agilent 7890B) et à un spectromètre de masse (Agilent 5977B). La colonne chromatographique utilisée pour séparer les produits de la pyrolyse est une Restek RXI-5 sil MS (30 m x 0,25 mm, film de 0,5  $\mu\text{m}$ ), le gaz porteur est de l'hélium et le programme est le « Pyro-GC-MS ». L'énergie des électrons était de 70 eV, la température de la source d'ions de 230 °C et le balayage de 35 à 700  $m/z$  à 2,1 scan/s.

### 2.5.2 Pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse isotopique (EA-irMS)

La pyrolyse-irMS a été réalisée à l'IMPMC, MNHN (Paris, France) à l'aide d'un analyseur élémentaire (EA) Vario PYRO Cube® (Elementar) opérant en mode pyrolyse et couplé à un spectromètre de masse isotopique (irMS) precisION (Elementar). Les échantillons ont été pesés (2 mg, équivalent à ~80 µg de H), placés dans des capsules en argent et chargés dans le passeur automatique de l'EA pour être analysés. Ce dernier est maintenu à 80 °C pour éviter que les échantillons ne captent l'humidité ambiante, ce qui modifierait la signature isotopique mesurée. L'échantillon est pyrolysé dans un tube de carbone vitreux à une température de 1450 °C. Le H<sub>2</sub> libéré est ensuite directement envoyé vers le spectromètre de masse isotopique (irMS) décrit précédemment. Une correction a été appliquée en utilisant un standard international (polyéthylène IAEA-CH-7). Ce dernier a également permis de corriger la dérive instrumentale durant la session d'analyse. Une correction supplémentaire H<sub>3</sub><sup>+</sup> a été calculée et appliquée pour la détermination des compositions isotopiques de l'hydrogène. Les rapports isotopiques de l'hydrogène pour ces échantillons sont également exprimés dans la notation δ par rapport à la Vienna Standard Mean Ocean Water.



## Chapitre 2. Matériels et méthodes

# Chapitre 3. Analyse des HAP dans les chondrites carbonées

3.1 Extraction des HAP dans les CM Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas - Résumé de l'article.....	52
3.1.1 Enjeux .....	52
3.1.2 Problématiques.....	53
3.1.3 Résultats et implications .....	53
3.2 Article publié dans Geochimica et Cosmochimica Acta .....	55
3.3 Réflexions complémentaires .....	69
3.3.1 Degré d'altération de Mukundpura et d'Aguas Zarcas .....	69
3.3.2 Etude récente sur les compositions isotopiques en hydrogène des HAP.....	69
3.3.3 Géochromatographie .....	71
3.4 Conclusions sur les HAP extraits des CM .....	71
3.5 Etude de la matière organique insoluble des CM Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas .....	72
3.5.1 Enjeux .....	72
3.5.2 Résultats et implications .....	73
3.5.3 Conclusions.....	74
3.6 Etude de la fraction organique aromatique de la chondrite non groupée de type 2 Tarda .....	80
3.6.1 Enjeux .....	80
3.6.2 Résultats et implications .....	80
3.6.3 Conclusions.....	81

## 3.1 Extraction des HAP dans les CM Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas - Résumé de l'article

### 3.1.1 Enjeux

Les HAP sont pour la première fois détectés dans la météorite d'Orgueil en 1963 par Meinschein et al. (1963). C'est ensuite le cas dans d'autres météorites, comme Cold Bokkeveld par Commins and Harington (1966), puis dans Murchison par Oró et al. (1971) et Pering and Ponnampereuma (1971). Les HAP représentent 4% de la matière organique soluble de Murchison (Pizzarello, 2006). Ils ont des tailles relativement petites allant de 10 atomes de carbone (naphtalène - 2 cycles) à 24 atomes (coronène - 7 cycles - Becker and Bunch, 1997). Les HAP majoritaires sont le pyrène (4 cycles), le fluoranthène (3) et le phénanthrène (3 - Krishnamurthy et al., 1992 ; Kalpana et al., 2021). Leur concentration atteint 21,6 ppm dans Murchison (Pering and Ponnampereuma 1971), 8,7 ppm dans Paris (malgré de grandes incertitudes dues à la faible quantité d'échantillon - Martins et al., 2015) et 505 ppm dans Mukundpura (Kalpana et al., 2021). Il a également été observé que le contenu en HAP est hétérogène au sein d'une même chondrite (Commins and Harington 1966 ; Pering and Ponnampereuma, 1971). Pour l'instant, le rôle qu'a joué l'altération aqueuse au sein des corps parents sur les variations de tailles et la concentration des HAP n'est pas bien compris.

Les HAP alkylés sont des cycles aromatiques auxquels sont rattachés des groupements méthyles, pouvant aller jusqu'à 4 groupements additionnels. Ils sont détectés pour la première fois dans Murchison par Oró et al. (1971) et Pering and Ponnampereuma (1971). Elsila et al. (2005) ont observé que les proportions de HAP alkylés libérés par la désorption laser de la matière organique de nombreuses chondrites étaient liées à l'intensité de l'altération subies par celles-ci. A l'aide de la même technique, Slavicinska et al. (2022) ont observé que les chondrites les plus altérées sont celles qui contiennent le plus de gros HAP. Seulement, cette technique de désorption laser ne permet pas de savoir si les HAP détectés sont les HAP solubles ou les HAP libérés/produits par la désorption laser de l'IOM. L'extraction des solubles permet de résoudre ce problème.

En 1984 sont détectés les premiers composés aromatiques hétérocycliques (HAP libres contenant des hétéroatomes d'azote, de soufre ou d'oxygène) dans Murchison (Basile et al., 1984). Dans les pyrolysats d'IOM (unités aromatiques libérés par le chauffage de l'IOM), il a été proposé que les proportions des hétérocycles soient corrélées à l'intensité de l'altération (Sephton et al., 1999a ; Sephton et al., 2000 ; Sephton et al., 2006). Il n'y a pour l'instant pas assez d'informations pour déterminer si les proportions d'aromatiques hétérocycliques libres sont corrélées au degré d'altération de la même façon.

La signature isotopique en carbone des HAP montre une corrélation avec leur taille, plus le HAP est gros, plus il est appauvri en  $^{13}\text{C}$  (Gilmour and Pillinger, 1994 ; Naraoka et al., 2000 ; Huang et al., 2015). Ce fractionnement montre que les HAP sont formés par contrôle cinétique plutôt que par équilibre thermodynamique, par addition de carbone et cyclisation. Dans cette idée, des groupements acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) appauvri en  $^{13}\text{C}$ , s'additionnent progressivement au cycle benzénique originel relativement enrichi. Au fur et à mesure des additions et de la croissance de la molécule, sa teneur globale en  $^{13}\text{C}$

diminue. En mettant en évidence cette corrélation entre taille des HAP et signature isotopique en carbone, Naraoka et al. (2000) se sont rendus compte qu'il existe deux chemins possibles en fonction de la structure des HAP : la série du pyrène et la série du fluoranthène, les HAP de la série du fluoranthène possédant un cycle à 5 carbones. Ces deux séries suivent la même corrélation négative, la série du fluoranthène étant plus enrichie en  $^{13}\text{C}$  à H/C équivalent. Néanmoins, les aromatiques de deux cycles ou moins ont parfois des signatures qui ne s'inscrivent pas dans cette corrélation. Ils sont plus appauvris en  $^{13}\text{C}$  (Sephton et al., 1998 ; Naraoka et al., 2000 ; Sephton and Gilmour, 2000). Cet appauvrissement a notamment été expliqué par le craquage de plus gros HAP (Sephton and Gilmour, 2000 ; Sephton et al., 2015) mais il pourrait être dû à de la contamination par des HAP d'origines terrestres qui ont une signature isotopique autour de  $\delta^{13}\text{C} = -25 \text{ ‰}$  et ce, quelle que soit leur taille (O'malley et al., 1994).

Avant cette thèse, seules deux études ont porté sur la signature isotopique en hydrogène des HAP (Oba and Naraoka, 2003, Huang et al., 2015). Bien qu'elles ne concordent pas pour Murchison, les valeurs des HAP sont comprises entre  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}} = 1124$  et  $-560 \text{ ‰}$ , soit des teneurs en D plus faibles que celles d'autres classes de molécules solubles comme les acides aminés (Krishnamurthy et al., 1992). Pourtant, outre le bilan du deutérium dans l'univers (Draine, 2006), plusieurs indices soutiennent l'hypothèse que les HAP sont enrichis en deutérium dans l'ISM : de nombreux processus peuvent favoriser cet enrichissement (Sandford, 2002), certaines bandes d'émission sont compatibles avec un tel enrichissement (Peeters et al., 2004) et d'autres molécules interstellaires sont riches en deutérium (Roueff and Gerin, 2003). Cette différence de signature isotopique en hydrogène entre HAP interstellaires et chondritiques pourrait s'expliquer par échange isotopique durant des épisodes d'altération. Seulement, jusqu'à aujourd'hui, aucune corrélation claire entre signature isotopique et degré d'altération n'a été observée.

### 3.1.2 Problématiques

De multiples questions n'ont pas de réponse dans la littérature. Les concentrations en HAP sont-elles corrélées au degré d'altération des chondrites ? Quid des abondances en HAP alkylés ? La distribution en taille des HAP est-elle héritée de l'accrétion ou a-t-elle été modifiée par l'altération ? Qu'en est-il des compositions isotopiques en carbone et en hydrogène ?

Pour répondre à ces questions, les HAP de trois chondrites carbonées sont caractérisés et les résultats sont comparés aux données de la littérature sur Murchison et Paris. Ces chondrites, Kolang (CM1/2 - Gattacceca et al., 2021), Mukundpura (CM2.0 - Rudraswami et al., 2019) et Aguas Zarcas (CM2.2 - Martin and Lee, 2020), sont des chutes récentes qui n'ont donc pas (ou très peu) été contaminées sur Terre. Elles appartiennent au même groupe pétrographique (CM) et ont connu des degrés d'altération différents sur le corps parent. On peut donc supposer qu'elles ont accrétées un matériel comparable, modifié différemment en fonction de l'intensité de l'altération.

### 3.1.3 Résultats et implications

Les concentrations en HAP pour ces trois CM sont différentes, atteignant 22,0 ppm pour Kolang, 24,6 ppm pour Aguas Zarcas et 34,4 ppm pour Mukundpura. Ces teneurs sont dans le même ordre de

grandeur que pour les CM Murchison (21,6 ppm - Pering and Ponnampereuma, 1971) et Paris (8,7 ppm - Martins et al., 2015). Néanmoins, aucune corrélation entre concentration en HAP et degré d'altération des CM est observée.

Jusqu'à 79 HAP sont détectés (Figure 3.1), avec des tailles allant de 2 cycles (naphtalène) à 5 cycles (benzopyrène/perylène). Les HAP les plus abondants sont le fluoranthène et le pyrène, conformément aux précédentes études (Pering and Ponnampereuma, 1971 ; Martins et al., 2015 ; Naraoka et al., 2000). Des HAP contenant des hétéroatomes (NSO) sont également détectés. Ce sont des hétérocycles (N et S) et des HAP contenant des groupements cétone ou éther (O). Leurs proportions, similaires aux études précédentes concernant Murchison (Basile et al., 1984) et Mukundpura (Kalpana et al., 2021), ne semblent pas non plus corrélées au degré d'altération. Ces observations suggèrent que la diversité des HAP est héritée de l'accrétion et n'a pas été modifiée sur le corps parent.

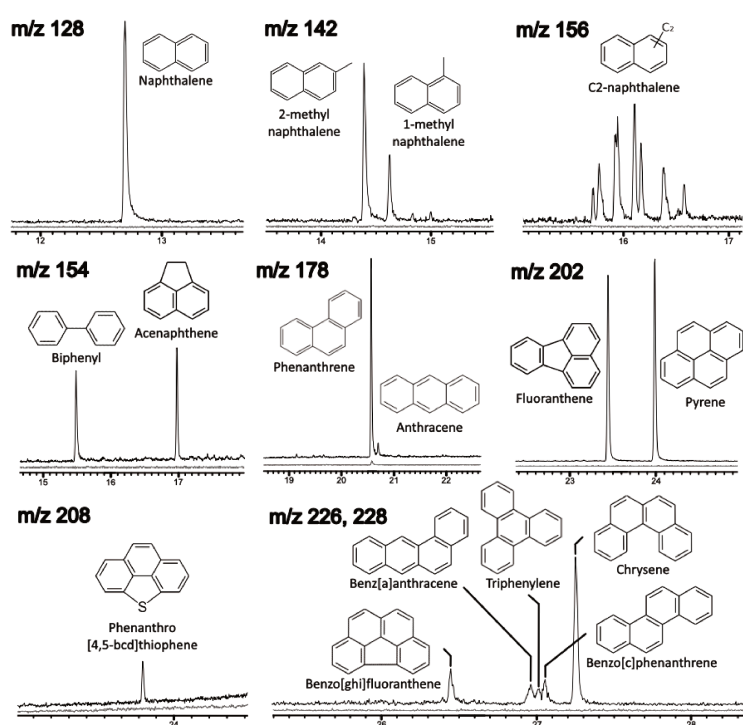


Figure 3.1. Chromatogrammes GC-MS (SIC mode) de quelques HAP de Kolang. Les plus abondants sont le fluoranthène et le pyrène (m/z 202) suivis par le phénanthrène (m/z 178) et le naphtalène (m/z 128). La série d'alkylation du naphtalène correspond aux m/z 128, 142 (C1-Naphtalène : 2MN and 1MN), 156 (C2-Naphtalène) and 170 (C3-Naphtalène, non montré).

Des HAP alkylés sont présents allant jusqu'à 3 groupements méthyle additionnels (C3-naphtalène, C3-phenanthrène, C2-pyrène, C1-biphényl, C1-anthracène et C1-fluoranthène). Les proportions relatives de ces HAP alkylés augmentent de Aguas Zarcas à Kolang, Mukundpura ayant des valeurs intermédiaires (Figure 3.2), en corrélation avec l'intensité de l'altération. Wing and Bada (1991a, 1991b) et Elsila et al. (2005) ont proposé que durant un épisode d'altération, les molécules les plus solubles sont préférentiellement perdues via la géochromatographie. Les données présentées ici vont dans ce sens. En effet, les HAP non alkylés étant plus solubles dans l'eau que les HAP alkylés (Mackay and Shiu, 1977), ils sont plus facilement transportés au cours d'événements d'altération, modifiant leurs proportions relatives (Figure 3.2).

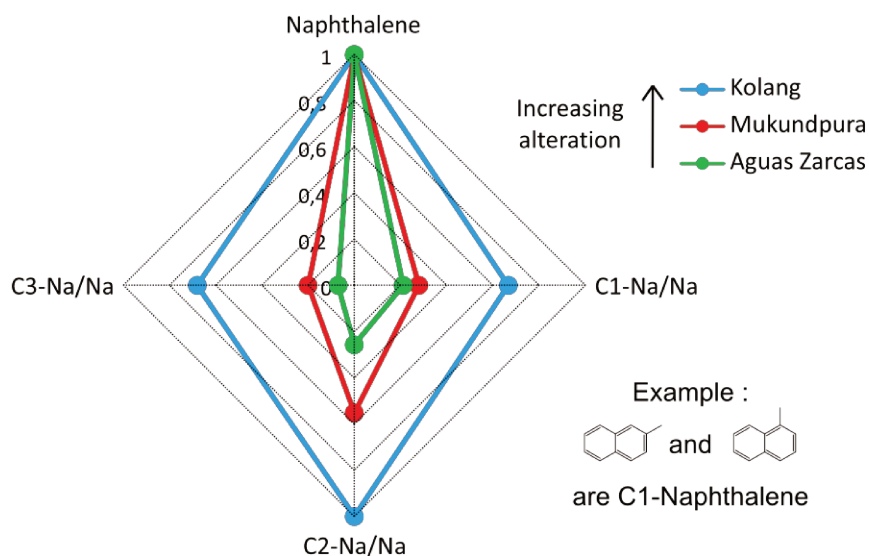


Figure 3.2. Graphique en étoile représentant la série d'alkylation du naphthalène dans les chondrites Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas. Chaque point correspond à la somme des concentrations des isomères normalisée à celle du naphthalène. Kolang, la chondrite la plus altérée, contient proportionnellement le plus de naphthalène substitué.

Les compositions isotopiques en carbone des quatre HAP les plus abondants varient entre  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -15$  et  $+2\%$ . Les HAP (sauf naphthalène) ont les mêmes valeurs isotopiques quelle que soit la chondrite dont ils proviennent, conformément aux études précédentes (Gilmour and Pillinger, 1994 ; Naraoka et al., 2000 ; Huang et al., 2015). Ces valeurs suivent la corrélation négative décrite par Naraoka et al. (2000) avec l'accroissement du nombre de cycle. On observe également que le fluoranthène est systématiquement enrichi par rapport au pyrène malgré leur masse égale, ce qui est compatible avec les séries de formation décrites par Naraoka et al. (2000). Le naphthalène de ces chondrites est plus enrichi en  $^{13}\text{C}$  que les naphthalènes extraits des autres météorites de la littérature, confirmant le processus de synthèse des HAP par addition et cyclisation à partir d'un cycle enrichi. Cela suggère également que les mesures de naphthalènes appauvris dans les autres études (Sephton et al., 1998 ; Naraoka et al., 2000) seraient dues à une contamination en HAP terrestres, même dans des météorites antarctiques.

Les compositions isotopiques en hydrogène du fluoranthène et du pyrène ont pu être mesurées. Ces valeurs ( $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$  entre  $-263$  et  $-153\%$ ) montrent que ces HAP sont appauvris en deutérium, le fluoranthène étant systématiquement plus appauvri que le pyrène. Cet appauvrissement pourrait s'expliquer par l'échange des isotopes de l'hydrogène avec de l'eau appauvrie durant l'altération aqueuse sur le corps parent. En effet, la signature isotopique des eaux de Mukundpura ( $\delta\text{D} = -422\%$ ) et d'Aguas Zarcas ( $\delta\text{D} = -377\%$ ) indique que celles-ci sont appauvries en deutérium (Piani et al., 2021).

### 3.2 Article publié dans Geochimica et Cosmochimica Acta

Lecasble M., Remusat L., Viennet J.-C., Laurent B. and Bernard S. (2022) Polycyclic aromatic hydrocarbons in carbonaceous chondrites can be used as tracers of both pre-accretion and secondary processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **335**, 243-55.



Contents lists available at ScienceDirect

# Geochimica et Cosmochimica Acta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/gca](http://www.elsevier.com/locate/gca)

## Polycyclic aromatic hydrocarbons in carbonaceous chondrites can be used as tracers of both pre-accretion and secondary processes



Marceau Lecasble, Laurent Remusat, Jean-Christophe Viennet, Boris Laurent, Sylvain Bernard

Muséum National d'Histoire Naturelle, Sorbonne Université, CNRS UMR 7590, IMPMC, Paris, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 13 May 2022

Accepted 30 August 2022

Available online 6 September 2022

Associate editor: Yoko Kebukawa

#### Keywords:

Polycyclic aromatic hydrocarbons

Carbonaceous chondrites

Aqueous alteration

### ABSTRACT

Carbonaceous chondrites contain a diverse suite of more or less soluble compounds, including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). These compounds are structured around two or more fused benzene rings, and have shown to be detected in various astrophysical environments. The origin of PAHs in carbonaceous chondrites is debated: they may originate from the interstellar medium (ISM) and thus potentially carry information on accretion processes. Alternatively, they may have formed or transformed during secondary processes on parent bodies and thus carry information about aqueous alteration conditions. Here, we investigate the nature, quantity, and isotopic composition of free PAHs in three recently recovered CM chondrites having experienced substantial and distinct degrees of alteration: the CM2.2 Aguas Zarcas, the CM2.0 Mukundpura and the CM1/2 Kolang. All the CMs investigated contain PAHs, with sizes ranging from 2 (naphthalene) to 5 cycles (benzopyrene). The concentration of PAHs is not correlated to the degree of alteration and larger PAHs are also the most depleted in  $^{13}\text{C}$ , suggesting an interstellar origin. Yet, the abundance of alkylated PAHs appears correlated to the degree of alteration and all the extracted PAHs are D-depleted, pointing towards hydrogen exchange with water having occurred during aqueous alteration. These combined results suggest that PAHs in CCs likely carry information on both accretion and alteration processes.

© 2022 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

### 1. Introduction

Carbonaceous chondrites (CC) are fragments of asteroids which accreted interstellar materials and ice/dust processed in the protoplanetary disk, including diverse organic compounds (Cronin et al., 1988; Scott and Krot, 2003; Ehrenfreund et al., 2005; Weisberg et al., 2006; Remusat et al., 2006, 2009, 2016; Herbst and Dishoeck, 2009; Aléon, 2010; Boogert et al., 2015). Some of these organic compounds may have been produced before accretion via a number of interstellar and nebular processes, such as plasma-induced condensation reactions occurring at elevated temperatures (up to 1000 K) (Sagan and Khare, 1979; Saito and Kimura, 2009; Kuga et al., 2015), gas-grain reactions occurring at moderate temperatures (<600 K) (Anders et al., 1973; Llorca and Casanova, 2000; Nuth et al., 2008) or irradiation-driven and temperature-driven reactions occurring within ices at low temperature (<280 K) (Muñoz Caro and Schutte, 2003; Ciesla and Sandford, 2012; Theulé et al., 2013; Vinogradoff et al., 2013; Laurent et al., 2015).

Following the accretion, asteroids have all experienced secondary processes, including aqueous alteration episodes triggered by the melting of ice due to the radioactive decay of short-lived radionuclides such as  $^{26}\text{Al}$  (McSween, 1979; Brearley, 2006; Krot et al., 2006; Verdier-Paoletti et al., 2017; Fujiya, 2018; Suttle et al., 2021). These episodes produced secondary mineral phases, mainly smectite and/or serpentine phyllosilicates, carbonates and/or sulfides (Brearley, 2006; Le Guillou and Brearley, 2014; Le Guillou et al., 2014; Yesiltas and Kebukawa, 2016; Nittler et al., 2019; Vollmer et al., 2020) and modified the organic compounds initially present in various ways while forming a diversity of new ones (Cody et al., 2011; Le Guillou et al., 2014; Kebukawa and Cody, 2015; Vinogradoff et al., 2017, 2018; Changela et al., 2018; Viennet et al., 2022).

Overall, CCs contain up to 5 wt% of organic matter dominated by an insoluble fraction (IOM - 75 to 90 wt%) associated with a minor soluble fraction (SOM - 10 to 25 wt%). While the IOM consists in high molecular weight molecules made of aromatic units and short aliphatic chains rich in hetero-elements (Cody and Alexander, 2005; Alexander et al., 2007; Derenne and Robert, 2010; Remusat et al., 2016, 2019; Vinogradoff et al., 2017; Danger et al., 2020), the SOM is composed of a diversity of small organic molecules

E-mail address: [marceau.lecasble@mnhn.fr](mailto:marceau.lecasble@mnhn.fr) (M. Lecasble)



(such as carboxylic acids, amino acids, nucleobases, sugars... - e.g., Pizzarello, 2006; Remusat, 2015; Martins et al., 2015) including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Oró et al., 1971; Pering and Ponnampuruma, 1971; Basile et al., 1984; Zenobi et al., 1989; Gilmour and Pillinger, 1994; Messenger et al., 1998; Sephton et al., 1998; Naraoka et al., 2000; Oba and Naraoka, 2003; Plows et al., 2003; Huang et al., 2015; Simkus et al., 2019; Kalpana et al., 2021).

Poorly soluble, PAHs are organic molecules consisting of two or more fused benzene rings (Richter and Howard, 2000; Abdel-Shafy and Mansour, 2016). It has been suggested that asteroids accreted PAHs having formed in the interstellar medium (ISM) (Yang and Epstein 1983, 1984; Kerridge, 1983; Allamandola et al., 1987; Plows et al., 2003). In fact, PAHs are abundant in the ISM, comprising up to 20% of its carbon material (Leger and Puget, 1984; Allamandola et al., 1985, 1989). Plus, in CCs, the carbon isotopic composition of PAHs is consistent with a formation through cyclization/carbon addition at low temperatures, potentially in the ISM (Gilmour and Pillinger, 1994; Naraoka et al., 2000). Yet, the PAHs of the ISM display sizes ranging from 50 to 100 carbon atoms (Tielens 2008, 2011), in contrast with those of the PAHs found in CCs which range from 10 (naphthalene) to 24 carbon atoms (coronene) (Gilmour and Pillinger, 1994; Becker and Bunch, 1997; Naraoka et al., 2000; Sephton, 2002). Also, while small PAHs experience alkylation or melting under aqueous alteration processes (Elsila et al., 2005; Giese et al., 2019), the relatively big PAHs seem to withstand simulated asteroidal conditions (Giese et al., 2019). The hydrogen isotope composition could help with confirming this accretion scenario since the PAHs of the ISM are expected to be D-rich (Allamandola et al., 1989; Tielens, 1997; Millar et al., 2000; Peeters et al., 2004). However, only two studies have discussed the hydrogen isotopic compositions of PAHs so far (Oba and Naraoka, 2003; Huang et al., 2015) and their results are not consistent with each other. It still remains unclear at this stage if PAHs of CCs may provide information on accretion processes, alteration processes, both, or none.

Here we investigate the nature, concentration and carbon and hydrogen isotopic compositions of the free PAHs extracted from three CM chondrites having experienced substantial and distinct degrees of aqueous alteration: Kolang (CM1/2), Mukundpura (CM2.0) and Aguas Zarcas (CM2.2). We discuss here the possible origin of these PAHs. Because the chondrites investigated here belong to the CM class, it can be assumed that they are fragments of the same parent body (or of identical parent bodies that accreted the same mixture of precursors). Their comparison thus also allows discussing the potential impact of secondary alteration processes on PAHs of CCs.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Carbonaceous chondrites

Kolang (CM1/2), Mukundpura (CM2.0) and Aguas Zarcas (CM2.2) chondrites were all provided by Labenne meteorites. They are all recent falls and were thus submitted to only very little terrestrial alteration/contamination. Kolang (KO) is a breccia containing CM1 clasts (Schrader et al., 2021) which fell in Indonesia in 2020 and was classified as a CM1/2 based on its mineralogy and oxygen isotopic composition (Gattacceca et al., 2021). Mukundpura (MK) is an unbrecciated chondrite which fell in India in 2017 and was classified as a CM2.0 (Tripathi et al., 2018; Rudraswami et al., 2019). Aguas Zarcas (AZ) is a very heterogeneous breccia showing different lithologies which fell in Costa Rica in 2019 (Lücke et al., 2019) and classified as a CM2.2 (Kerraouch et al., 2021). The water-soluble compounds of the CM samples

were previously extracted in pure water at 100 °C as reported in Serra et al. (2022). Thanks to the water insolubility of PAHs (Mackay and Shiu, 1977), this step did not modify the nature, concentration and carbon and hydrogen isotopic compositions of the free PAHs (e.g. no naphthalene was detected in the water extracts - Oba and Naraoka, 2003).

### 2.2. PAH extraction

About 2 g of each meteorite were extracted using a Dionex™ Accelerated Solvent Extractor ASE™ 150 (Thermo Scientific™). Dichloromethane/methanol mixture (DCM/MeOH - 9:1) was used as solvent. Following regular protocols (Wang et al., 2007; Quéneá et al., 2012; El-Mufleh et al., 2014; Cennerazzo, 2017), each run of extraction consisting in 3 cycles of 5 min at 80 °C for 1 g of meteorite. Between each run, the ASE was rinsed 5 times at 150 °C and all of the extractor parts were cleaned in an ultrasonic bath of solvent for 10 min. Two runs were combined for each meteorite. A blank was produced using a diatomite heated beforehand at 1000 °C. About 14 mL of PAH-rich solvent were collected for each meteorite, and evaporated down to 2 mL under N<sub>2</sub> stream (>99.999%; Air Liquide, ALPHAGAZ 1). It is a possibility that small PAHs were lost during the extraction of water-soluble compounds or during the N<sub>2</sub> stream reduction (Basile et al., 1984; Krishnamurthy et al., 1992; Martins et al., 2015; Kalpana et al., 2021). Yet, small PAHs such as naphthalene, were detected, making the present protocol as efficient as supercritical fluid extraction (SFE) procedures (Sephton et al., 1998; Wicker et al., 2018; Librando et al., 2004).

### 2.3. Gas Chromatography-Mass Spectrometry analyses

The PAHs were identified using a ThermoScientific 1310 GC coupled with an ISQ7000 MS operating at METIS (Paris, France). The GC was equipped with a RTX-5Si/MS (60 m × 0.25 mm, 0.25 µm film) capillary column, suitable for hydrocarbons. Ultra-high-quality helium was used as carrier gas. The samples were injected with a TriPluRSH autosampler, in split mode with a ratio of 13:2 and the injector temperature was set at 280 °C. After 3 min at 60 °C, the temperature was increased along a ramp of 10 °C/minute up to 290 °C to be held 15 min. Solvent delay was set at 3 min. Measurements were performed using an ion source temperature of 300 °C, an electron energy of 45 eV and a scanning rate of 5 scan/s from 35 to 700 *m/z* with a mass selective detector (conversion dynode with electron multiplier). Interface temperature was set at 300 °C. The OpenChrome software was used for data processing, including background noise removal. Compounds were identified using the NIST database in selective ion MS mode.

### 2.4. Gas Chromatography-Flame Ionization Detector analyses

The PAH quantification was performed via Agilent Technologies 7890B GC coupled with a flame ionization detector (FID) operated at IMPMC, MNHN (Paris, France). The GC was equipped with a HP-5 (30 m × 0.32 mm, 0.25 µm film) capillary column coated with (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane. Ultra-high-quality helium was used as carrier gas. The samples were injected in split mode with a ratio of 2 and the injector temperature was set at 280 °C. After 3 min at 60 °C, the temperature was increased along a ramp of 10 °C/minute up to 290 °C to be held 15 min. A standard solution of three PAHs (naphthalene, phenanthrene and pyrene - Sigma Aldrich) was used for quantification with a 10–20% estimated uncertainty. The quantification limit was set at 0.03 ppm.

## 2.5. Gas Chromatography-isotope ratio Mass Spectrometry analyses

Compound-specific carbon and hydrogen isotope analyses were performed on an Elementar VisION isotopic mass spectrometer interfaced with an Agilent Technologies 7890B GC through a GC5 Furnace system, at IMPMC, MNHN (Paris, France). Ultra-high purity helium was used as carrier gas. The oven was fitted with a HP-5 fused silica column (30 m × 0.32 mm, 0.25 μm film). Five μL of each extract were injected at 280 °C in split mode with a ratio of 2. After 1 min at 80 °C, the temperature was increased along a ramp of 1 °C/minute up to 250 °C to be held 1 min. Solvent delay was set at 8 min. The injection of the samples into the Elementar GC5 Furnace System produced either CO<sub>2</sub> thanks to a quartz tube at 950 °C with CuO/Pt as oxidizer or H<sub>2</sub> thanks to a ceramic tube at 1250 °C. The CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub> isotopic ratios were measured using the irMS for each molecule. Each sample was analysed five times. The hydrogen isotopic composition of only the two most abundant PAHs could be measured. Results were corrected using international standards (naphthalene and phenanthrene, Indiana University). A session drift correction has been applied using in-house standards (phenanthrene and pyrene, Sigma Aldrich). An additional H<sub>3</sub> correction was calculated and applied for the determination of hydrogen isotopic compositions. Carbon isotopic ratios are expressed in the δ notation relative to the international Pee Dee Belemnite standard following the equation:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{‰} = \left[ \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}} / \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}} - 1 \right] * 10^3.$$

Hydrogen isotopic ratios are expressed in the δ notation relative to the Vienna Standard Mean Ocean Water following the equation:

$$\delta\text{D}_{\text{VSMOW}} \text{‰} = \left[ \left( \frac{\text{D}}{\text{H}} \right)_{\text{sample}} / \left( \frac{\text{D}}{\text{H}} \right)_{\text{VSMOW}} - 1 \right] * 10^3.$$

## 3. Results

### 3.1. PAH absolute concentrations and relative abundances

The CMs investigated contain PAHs as revealed by GC–MS chromatograms (Fig. 1). The total concentration of PAHs in the CMs reaches 24.6 ppm for Aguas Zarcas, 34.4 ppm for Mukundpura and 22.0 ppm for Kolang (Table 1 and Fig. 2). These values are comparable to those reported for Murchison (21.6 ppm - Pering and Ponnamperuma 1971) and slightly higher than those reported for Paris (8.7 ppm - Martins et al., 2015). Of note, the measured concentration of PAHs in Mukundpura is much lower than 505 ppm reported by Kalpana et al. (2021). The CMs investigated here dis-

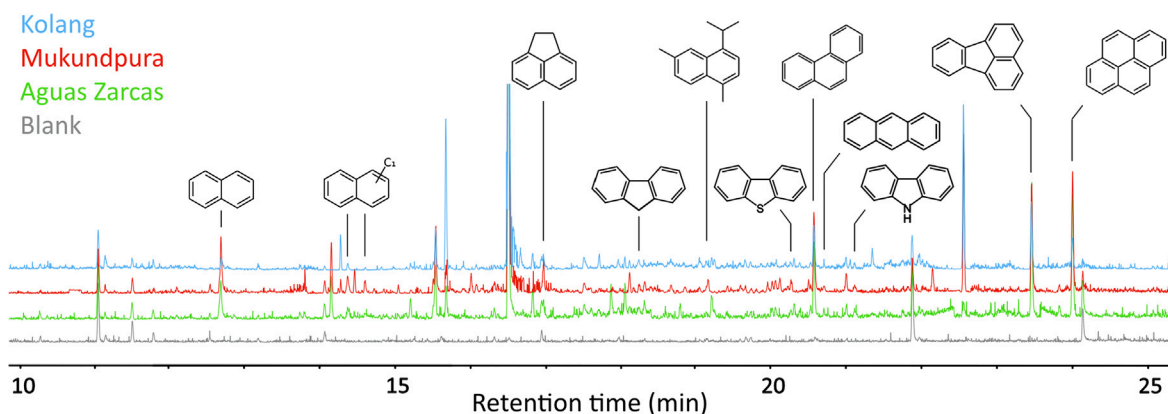
play a diversity of PAHs, and the selective ion chromatograms of PAHs from Kolang are shown on Fig. 3. In total, 25 different *m/z* were detected in all CMs, corresponding to more than 75 different PAHs (Table 1), ranging in size from naphthalene (2 cycles - 10 carbon atoms) to benzopyrene and perylene (5 cycles - 20 carbon atoms). In good agreement with results obtained on other CCs (Commins and Harington, 1966; Basile et al., 1984; Krishnamurthy et al., 1992; Pering and Ponnamperuma, 1971; Naraoka et al., 2000; Elsila et al., 2005; Huang et al., 2015; Martins et al., 2015; Kalpana et al., 2021), the most abundant PAHs here are pyrene (12–22%; 4.8–5.6 ppm), fluoranthene (15–22%; 4.1–5.6 ppm) and phenanthrene (11–13%; 2.4–3.9 ppm) (Table 1).

### 3.2. Hetero-PAHs

A number of hetero-PAHs were detected in the CMs investigated (Table 1), among which were S-containing PAHs (benzothiophene, dibenzothiophene and phenanthro[4,5-*bcd*]thiophene), O-containing PAHs (benzophenone, 9H-fluoren-9-one and 1-(phenylmethoxy)-naphthalene) and a N-containing PAH (carbazole). Note that in Kolang, no benzophenone was detected and the 1-(phenylmethoxy)-naphthalene could not be quantified. In any case, this is the first report of benzothiophene, benzophenone and phenanthrothiophene in CCs. The content of O-PAHs of Kolang is lower to that of Mukundpura and Aguas Zarcas (1.9% vs 6% of total PAHs), while the contents of N- and S-PAHs are similar for these three CMs (1 and 5%). These values are roughly similar to those previously reported for Murchison (Basile et al., 1984) and Mukundpura (Kalpana et al., 2021). Hexathiane (S<sub>6</sub>) was found in the 3 CMs, confirming previous reports for Aguas Zarcas (Tunney et al., 2022).

### 3.3. Alkylated PAHs

Alkylated PAHs are PAHs having hydrocarbon functional groups substituted onto the parent structure. These substituents can range from one hydrocarbon group, known as C1-PAHs, to much larger hydrocarbon groups. In the CMs investigated here, we detected series of alkylated PAHs up to C3-naphthalene, C3-phenanthrene, C2-pyrene, C1-phenylbenzene, C1-anthracene and C1-fluoranthene (Table 2). The naphthalene and phenanthrene series reveal that alkylation is more pronounced for the CM1/2 Kolang than for the CM2s Aguas Zarcas and Mukundpura (Figs. 2 and 4).



**Fig. 1.** GC–MS chromatograms of DCM/MeOH extracts of the Kolang, Mukundpura, Aguas Zarcas meteorites. Blank chromatogram and some PAHs are shown. More abundant PAHs are naphthalene (2 aromatic rings), phenanthrene (3), fluoranthene and pyrene (4). Peaks of other compounds (listed in Appendix A) either correspond to contaminants from solvents and glassware, also detected in the blank, or due to the presence in the extracts of other molecular families, such as alkanes and benzene containing hydrocarbons.

**Table 1**

PAH concentrations in Kolang, Mukundpura and Aguas Zarcas. PAHs have been identified using GC–MS and quantified using GC-FID. n.q. = not quantified (<0.03 ppm), n.d. = not detected.

Retention Time (minutes)	Aromatic Hydrocarbon	Molecular ion ( <i>m/z</i> )	Formula	Concentration (ppm)		
				Kolang	Mukundpura	Aguas Zarcas
12.70	Naphthalene	128	C10H8	0.91	3.55	1.84
12.84	Benzothiophene	134	C8H6S	0.03	0.12	0.06
14.38	2-methylnaphthalene	142	C11H10	0.42	0.63	0.26
14.61	1-methylnaphthalene	142	C11H10	0.18	0.37	0.13
15.52	Biphenyl	154	C12H10	0.73	1.30	0.86
15.68	C2-Naphthalene	156	C12H12	0.03	n.q.	n.d.
15.74	C2-Naphthalene	156	C12H12	0.08	0.12	0.05
15.77	C2-Naphthalene	156	C12H12	0.05	0.08	0.03
15.90	C2-Naphthalene	156	C12H12	0.12	0.10	0.05
15.93	C2-Naphthalene	156	C12H12	0.15	0.13	0.06
16.09	C2-Naphthalene	156	C12H12	0.18	0.26	0.08
16.16	C2-Naphthalene	156	C12H12	0.12	0.16	0.05
16.18	Naphthalene, 1-(2-propenyl)-	168	C13H12	0.04	0.08	0.04
16.37	C2-Naphthalene	156	C12H12	0.08	0.13	0.06
16.40	C2-Naphthalene	156	C12H12	0.04	0.07	0.03
16.58	C2-Naphthalene	156	C12H12	0.06	0.91	0.04
16.89	Diphenylmethane	168	C13H12	0.15	0.21	0.12
16.98	Acenaphthene	154	C12H10	0.91	1.83	0.69
17.18	C3-Naphthalene	170	C13H14	0.05	0.05	n.q.
17.21	C3-Naphthalene	170	C13H14	0.03	0.04	n.q.
17.28	C3-Naphthalene	170	C13H14	0.04	0.05	n.q.
17.42	C3-Naphthalene	170	C13H14	0.08	0.08	0.03
17.52	C3-Naphthalene	170	C13H14	0.08	0.09	0.03
17.71	C3-Naphthalene	170	C13H14	0.07	0.08	0.03
17.77	C3-Naphthalene	170	C13H14	0.08	0.08	0.03
17.92	C3-Naphthalene	170	C13H14	0.05	0.07	n.q.
17.96	C3-Naphthalene	170	C13H14	0.04	0.05	n.q.
18.13	C3-Naphthalene	170	C13H14	0.04	0.05	n.q.
18.24	Fluorene	166	C13H10	0.61	0.45	0.30
18.24	C3-Naphthalene	170	C13H14	0.03	0.05	n.q.
18.37	1-Isopropenylnaphthalene	168	C13H12	0.15	0.21	0.09
18.40	Benzene, [1-(2,4-Cyclopentadien-1-ylidene)ethyl]-	168	C13H12	0.19	0.31	0.13
18.45	C1-Biphenyl	168	C13H12	0.16	0.23	0.11
18.45	C3-Naphthalene	170	C13H14	0.03	0.04	n.q.
18.52	C1-Biphenyl	168	C13H12	0.11	0.13	0.06
18.56	C1-Biphenyl	168	C13H12	0.22	0.23	0.13
18.66	Benzophenone	182	C13H10O	n.q.	0.90	0.46
19.16	Cadalene	198	C15H18	n.d.	0.41	n.d.
20.06	9H-Fluoren-9-one	180	C13H8O	0.41	0.99	0.73
20.26	Dibenzothiophene	184	C12H8S	0.33	0.52	0.39
20.56	Phenanthrene	178	C14H10	2.36	3.91	3.02
20.70	Anthracene	178	C14H10	0.18	0.29	0.29
21.11	Carbazole	167	C12H9N	0.22	0.33	0.27
21.75	C1-Phenanthrene	192	C15H12	0.17	0.18	0.17
21.81	C1-Phenanthrene	192	C15H12	0.16	0.16	0.14
21.93	C1-Anthracene	192	C15H12	0.05	0.05	0.04
22.00	C1-Phenanthrene	192	C15H12	0.20	0.18	0.16
22.06	C1-Phenanthrene	192	C15H12	0.12	0.12	0.12
22.83	C2-Phenanthrene	206	C16H14	0.05	n.q.	0.04
22.92	C2-Phenanthrene	206	C16H14	0.05	n.q.	0.04
23.09	C2-Phenanthrene	206	C16H14	0.12	0.09	0.11
23.16	C2-Phenanthrene	206	C16H14	0.05	n.q.	0.05
23.30	C2-Phenanthrene	206	C16H14	0.05	n.q.	0.05
23.45	Fluoranthene	202	C16H10	4.12	5.56	5.51
23.82	Phenanthro[4,5- <i>bcd</i> ]thiophene	208	C14H8S	0.73	1.04	0.86
23.93	C3-Phenanthrene	220	C17H16	n.q.	n.d.	n.q.
24.00	Pyrene	202	C16H10	4.85	5.63	5.29
24.11	C3-Phenanthrene	220	C17H16	0.03	n.q.	n.q.
24.19	C3-Phenanthrene	220	C17H16	0.03	n.q.	n.q.
24.33	C3-Phenanthrene	220	C17H16	n.q.	n.d.	n.q.
24.44	C3-Phenanthrene	220	C17H16	n.q.	n.q.	n.q.
24.56	C1-Fluoranthene	216	C17H12	0.06	0.07	0.07
24.80	C1-Pyrene	216	C17H12	0.06	0.07	0.06
25.08	C1-Pyrene	216	C17H12	0.12	0.13	0.13
25.29	C1-Pyrene	216	C17H12	0.21	0.22	0.21
25.37	C1-Pyrene	216	C17H12	0.17	0.19	0.17
26.03	C2-Pyrene	230	C18H14	n.q.	n.q.	n.q.
26.06	C2-Pyrene	230	C18H14	n.q.	0.05	0.06
26.30	C2-Pyrene	230	C18H14	n.q.	n.q.	n.q.
26.33	Naphthalene, 1-(phenylmethoxy)-	234	C17H14O	n.d.	0.21	0.19
26.45	Benzo[ <i>ghi</i> ]fluoranthene	226	C18H10	0.08	0.10	0.11
26.62	C2-Pyrene	230	C18H14	0.04	0.05	0.04

Table 1 (continued)

Retention Time (minutes)	Aromatic Hydrocarbon	Molecular ion ( <i>m/z</i> )	Formula	Concentration (ppm)		
				Kolang	Mukundpura	Aguas Zarcas
26.94	C2-Pyrene	230	C18H14	0.05	0.04	0.04
26.96	Benz[ <i>a</i> ]anthracene	228	C18H12	0.06	0.09	0.09
27.02	Triphenylene	228	C18H12	0.05	0.05	0.06
27.06	Chrysene	228	C18H12	0.07	0.09	0.09
27.27	Benzo[ <i>c</i> ]phenanthrene	228	C18H12	0.38	0.29	n.q.
30.41	Benzopyrene	252	C20H12	n.d.	0.05	0.05
31.50	Perylene	252	C20H12	n.d.	0.05	0.04
Total (ppm)				21.95	34.45	24.62
PAH detected				75	77	77
PAH quantified				68	67	61

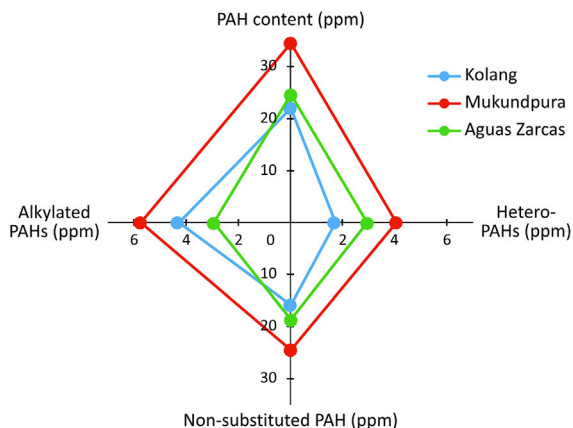


Fig. 2. Contents in ppm of the total PAHs (top axis), the alkylated PAHs (left axis), hetero-PAHs (mainly O and S-containing PAHs) in the right axis and non-substituted PAHs (bottom axis).

### 3.4. Compound specific carbon isotope ratios

The carbon isotopic composition of the most abundant PAHs is comprised between 0‰ for naphthalene and –15‰ for pyrene, with phenanthrene and fluoranthene exhibiting  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values of about –10‰ and –5‰, respectively (Table 3 and Fig. 5). The carbon isotopic compositions for phenanthrene, fluoranthene and pyrene are similar to those reported for Murchison (Sephton et al., 1998; Gilmour and Pillinger, 1994; Huang et al., 2015), A-881458, an Antarctic CM2 chondrite (Naraoka et al., 2000) and LON 94101 (Huang et al., 2015). The isotope composition of naphthalene is not consistent with previous reports, though; this may be the consequence of terrestrial contamination for the lowest values (typical terrestrial values for naphthalene is –25‰ - O'malley et al., 1994).

### 3.5. Compound specific hydrogen isotope ratios

In addition to their low abundance in CCs, the low H content of chondritic PAHs makes the determination of their hydrogen isotope composition challenging. Here, we successfully measured the D content of the two most abundant PAHs detected in the CMs investigated, i.e. fluoranthene and pyrene (Fig. 6 and Table 3). Fluoranthene is systematically more depleted in D than pyrene, with  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$  values of about –250‰ for fluoranthene vs  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$  values comprised between –150 and –220‰ for pyrene.

## 4. Discussion

### 4.1. An interstellar origin for PAHs in CMs?

Recent laboratory experiments have evidenced that hydrothermal alteration conditions may trigger the production of relatively

high molecular weight, cyclized organic compounds such as PAHs from simple organic compounds via multiple condensation/polymerization reactions (Cody et al., 2011; Kebukawa et al., 2013, 2017, 2020; Kebukawa and Cody, 2015; Vinogradoff et al., 2018, 2020a, 2020b; Viennet et al., 2022). The hydrolysis of IOM could release soluble compounds including PAHs as well (Peltzer et al., 1984; Sephton et al., 1998; Oba and Naraoka, 2006; Huang et al., 2007; Yabuta et al., 2007; Aponte et al., 2011). Aqueous alteration episodes could thus have produced the PAHs measured here. This would be in line with the conclusions of the recent study conducted by Slavicinska et al. (2022) who reported that more altered CCs contain larger PAHs than more pristine CCs. Alternatively, such episodes could have destroyed PAHs, only leaving ‘intact’ the PAHs measured here. Theoretical calculations have shown that the formation of amino and carboxylic acids (such as acetic acid of glycine) from PAHs such as pyrene and fluoranthene is energetically favourable at probable parent-body alteration conditions (Yuen et al., 1984; Shock and Schulte, 1990).

Yet, the total PAH content of the CMs here does not display any correlation with the degree of alteration that they have experienced. Among the CMs investigated, the richest in PAHs is Mukundpura, i.e. neither the least nor the most altered one (Fig. 3 - Table 1). The same is true for hetero-PAHs, Mukundpura is the one containing the most O-PAHs and the least S-PAHs, and it contains as N-PAHs as Aguas Zarcas and Kolang (Fig. 3 - Table 1). Although a competition between production and destruction of PAHs could have occurred, leading to the measured PAH contents, it can alternatively be assumed that hydrothermal conditions did not impact the PAH content here. In that case, the measured PAHs were present at the time of meteorite parent-body formation, if not earlier.

A pre-accretion origin of PAHs would be in line with the earlier proposition made by Plows et al. (2003) based on the spatial distribution of PAHs in Murchison. According to these authors, the striking contrast in PAH content of the matrix and chondrules and the correlation between textural features and chemical gradients that they observed imply that no formation, migration, nor destruction of PAHs has occurred since their accretion (Plows et al., 2003). In a such scenario, i.e. a measured PAH content solely dictated by its initial quantity, the variability of PAH contents among CMs would suggest that PAHs were heterogeneously distributed within the parent body of CMs, possibly as a result of chromatographic separation (Wing and Bada 1991a, 1991b; Elsila et al., 2005). Although PAHs are considered insoluble in water, smaller ones may be more easily transported than bigger ones.

The PAHs measured here may have originated from a diversity of environments. In fact, PAHs are widely distributed throughout the cosmos (Cherchneff et al., 1992; Messenger et al., 1998; Dartois et al., 2004; Peeters et al., 2004; Dartois and Muñoz-Caro, 2007; Salama, 2008; Gredel et al., 2011; Bierbaum et al., 2011; Li and Draine, 2012; Woitke et al., 2016). PAHs are considered to be



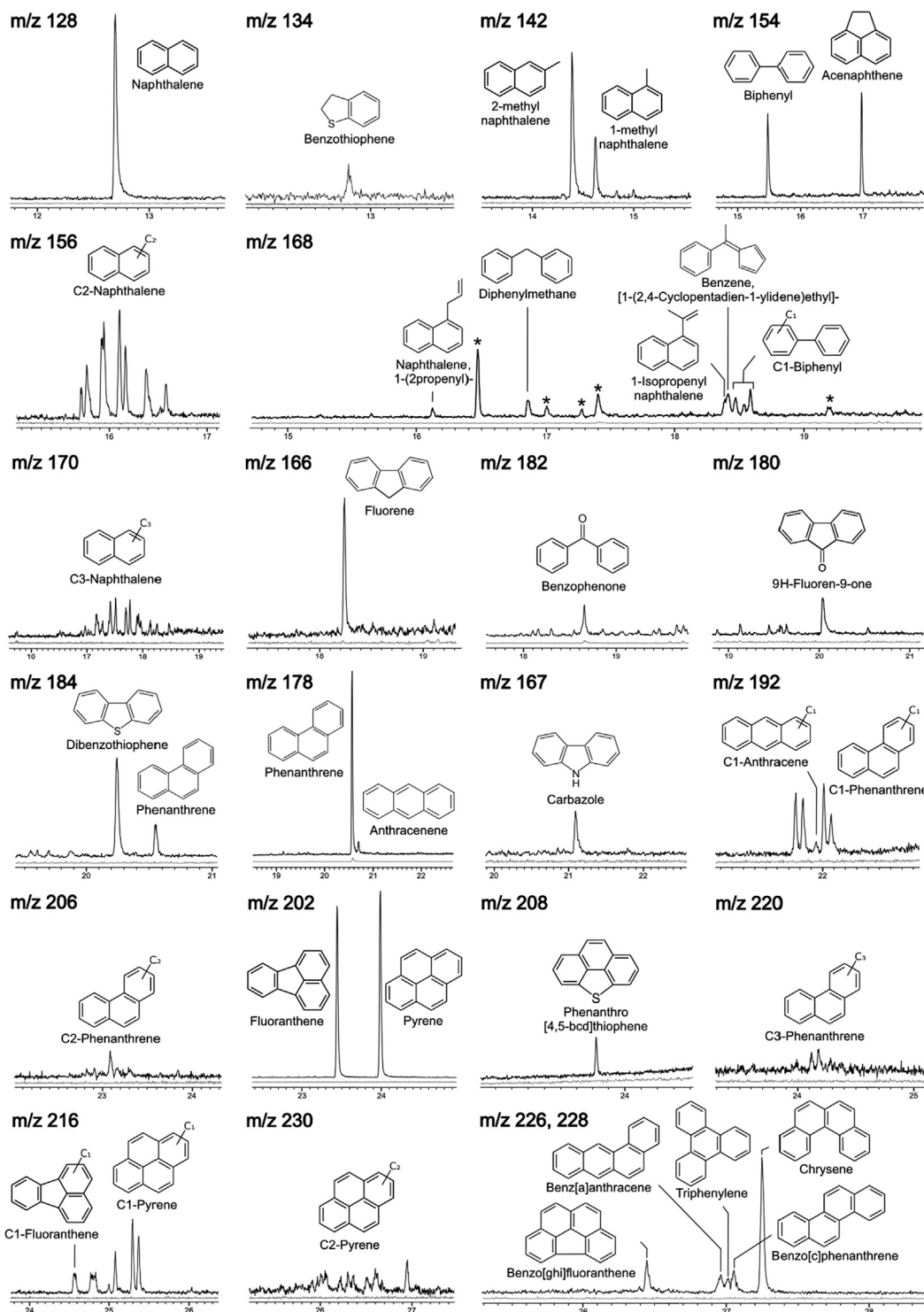


Fig. 3. Selective ion chromatograms for the DCM/MeOH extract of the CM1/2 Kolang meteorite and for blanks (in grey). Some large aliphatic hydrocarbons (\*) can be identified at  $m/z$  168.

the best candidates responsible for the IR feature observed in a variety of astrophysical environments, including the ISM (Allamandola et al., 1987, 1989), planetary nebulae (Cohen and Barlow, 2005), reflection nebulae (Joblin et al., 1996), HII regions (Bregman et al., 1989) and galactic nuclei (Willner et al., 1977). Laboratory simulations suggest that the synthesis of PAHs in the ISM involves the processing of simple gas-phase molecules (Sagan and Khare, 1979) and interstellar dust mantles (Greenberg

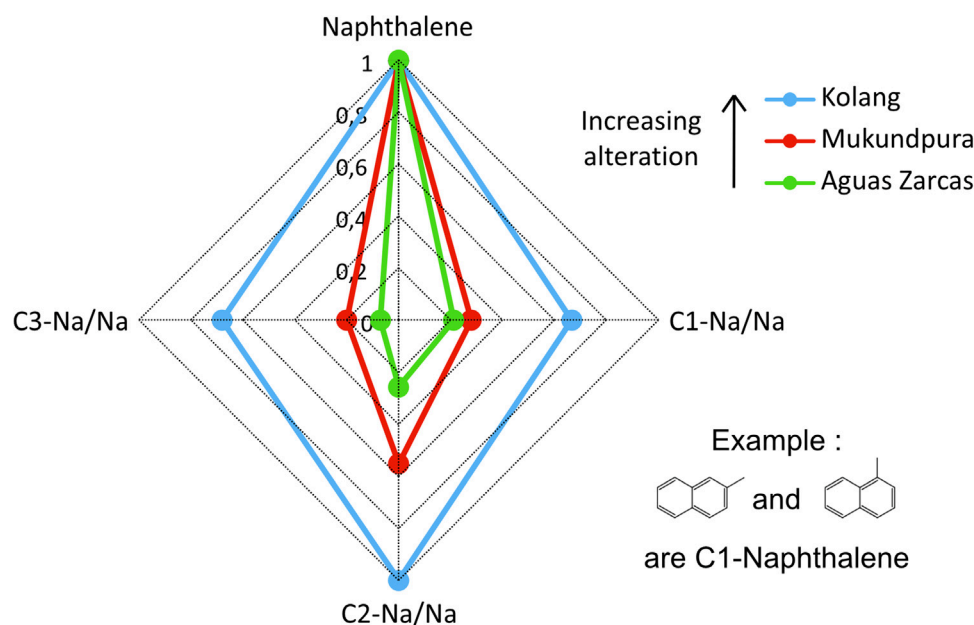
et al., 2000) by ultraviolet (UV) light. PAHs may also be formed in circumstellar outflows of asymptotic giant branch (AGB) stars (see Tielens and Charnley, 1997 for a review). Splitting of graphite grains (Tielens et al., 1987), accretion of carbon cations (Puget and Léger, 1989), and ion–molecule reactions (Herbst, 1991) have also been proposed as synthetic pathways.

Here, the carbon isotopic composition of the PAHs extracted from the CMs investigated may help constraining their origin.

**Table 2**

Relative proportions of parent PAHs and their alkylated products. For alkylated PAHs, concentrations of all isomers are added up and then normalized to the total concentration of this PAH ( $\Sigma$  PAH = parent + alkylated PAHs).

PAH	Relative proportion	Kolang CM 1/2	Mukundpura CM 2.0	Aguas Zarcas CM 2.2
Naphthalene	Naph/ $\Sigma$ Naph	0.30	0.49	0.65
	C1-Naph/ $\Sigma$ Naph	0.20	0.14	0.14
	C2-Naph/ $\Sigma$ Naph	0.30	0.27	0.17
	C3-Naph/ $\Sigma$ Naph	0.20	0.10	0.05
Biphenyl	Biph/ $\Sigma$ Biph	0.60	0.68	0.74
	C1-Biph/ $\Sigma$ Biph	0.40	0.32	0.26
Phenanthrene	Ph/ $\Sigma$ Ph	0.70	0.84	0.77
	C1-Ph/ $\Sigma$ Ph	0.19	0.14	0.15
	C2-Ph/ $\Sigma$ Ph	0.09	0.02	0.07
	C3-Ph/ $\Sigma$ Ph	0.02	0.00	0.00
Anthracene	An/ $\Sigma$ An	0.78	0.85	0.87
	C1-An/ $\Sigma$ An	0.22	0.15	0.13
Fluoranthene	Fluo/ $\Sigma$ Fluo	0.98	0.99	0.99
	C1-Fluo/ $\Sigma$ Fluo	0.02	0.01	0.01
	Py/ $\Sigma$ Py	0.88	0.88	0.88
Pyrene	C1-Py/ $\Sigma$ Py	0.10	0.10	0.10
	C2-Py/ $\Sigma$ Py	0.02	0.02	0.02



**Fig. 4.** Naphthalene alkylation series in CMs Kolang, Mukundpura and Aguas Zarcas. In these spider graphs, each spoke represents alkylated species and their distance to the center depends on their concentration. For one point, concentrations of alkylated isomers (both C1-Naphthalene in the example) are added up and normalized to the concentration of the unalkylated parent PAH (here naphthalene).

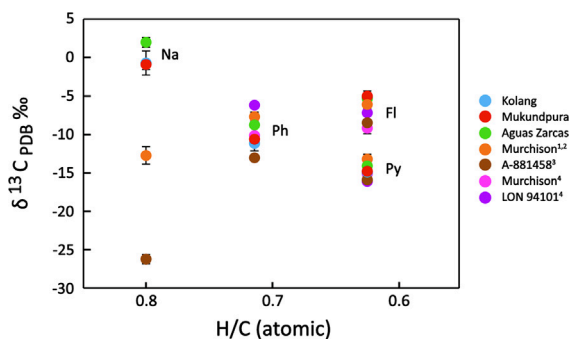
**Table 3**

Carbon and hydrogen isotope values in  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{‰}$  and  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}} \text{‰}$  for 4 and 2 PAHs in Kolang, Mukundpura, Aguas Zarcas. Error bars correspond to standard deviation calculated on 3 to 6 injections of the same extract.

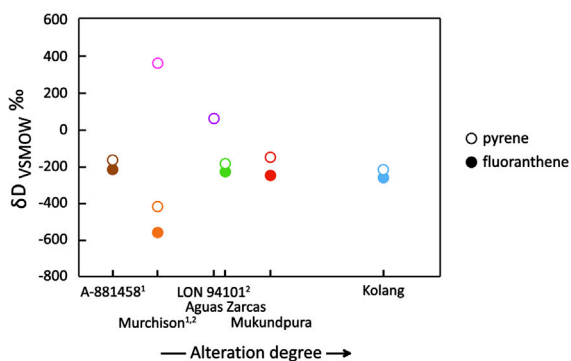
PAH	Kolang (CM1/2)		Mukundpura (CM2)		Aguas Zarcas (CM2)	
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{VSMOW}} \text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{VSMOW}} \text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{‰}$	$\delta\text{D}_{\text{VSMOW}} \text{‰}$
Naphthalene	$-0.7 \pm 0.6$		$2.3 \pm 0.6$		$0.5 \pm 1.6$	
Phenanthrene	$-10.5 \pm 0.5$		$-8.6 \pm 0.2$		$-11.0 \pm 1.0$	
Fluoranthene	$-4.8 \pm 0.3$	$-263 \pm 18$	$-5.2 \pm 0.4$	$-250.1 \pm 9.1$	$-4.9 \pm 0.8$	$-231.4 \pm 17.8$
Pyrene	$-14.7 \pm 0.2$	$-219.5 \pm 9.5$	$-14.0 \pm 0.5$	$-153.1 \pm 10.3$	$-14.8 \pm 0.6$	$-187.5 \pm 8.6$

Although they share the same elemental composition ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ ), the fluoranthene and pyrene extracted here do not exhibit the same  $^{13}\text{C}$  values. This difference suggests that these PAHs formed under kinetic control rather than by thermodynamic equilibrium (Naraoka et al., 2000). Here, the  $^{13}\text{C}$  values of the PAHs of the pyrene series (i.e. naphthalene, phenanthrene and pyrene) are anticor-

related with their size (or their number of carbons, or their number of cycles, or their H/C). Hence, the more peri-condensed, the more depleted in  $^{13}\text{C}$  the PAHs are. This suggests that the larger peri-condensed PAHs are rather formed from the smaller homologs via cycle addition. A similar isotopic trend was reported for PAHs in Murchison (Gilmour and Pillinger 1992, 1994) and A-881458



**Fig. 5.**  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values (in ‰ vs PDB) of non-alkylated naphthalene (Na), phenanthrene (Ph), fluoranthene (Fl) and pyrene (Py) from Kolang, Mukundpura and Aguas Zarcas, Murchison, A-881458 and LON 94101. Error bars represent standard deviations. (1) Sephton et al., 1998; (2) Gilmour and Pillinger, 1994; (3) Naraoka et al., 2000; (4) Huang et al., 2015.



**Fig. 6.**  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$  values (in ‰ vs VSMOW) of pyrene and fluoranthene from the CMs Kolang, Mukundpura, Aguas Zarcas, Murchison, A-881458 and LON 94101. Error bars are smaller than symbols. (1) Oba and Naraoka, 2003 (brown and orange); (2) Huang et al., 2015 (pink and purple). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

(Naraoka et al., 2000). Of note, Naraoka et al. (2000) distinguished two reaction pathways, i.e. the ‘pyrene series’ and the ‘fluoranthene series’, explaining the difference between the  $^{13}\text{C}$  values of pyrene and fluoranthene. No terrestrial environment enables this large kinetic fractionation, occurring under low-temperature conditions in the interstellar medium or onto meteorite parent-bodies (Naraoka et al., 2000).

## 4.2. Impact of secondary processes

### 4.2.1. Alkylation

The three CMs contain alkylated PAHs (PAH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>) (Table 2). Hydrothermal processes occurring on Earth may lead to the production of alkylated PAHs together with unsubstituted PAHs (Gieskes et al., 1988; Kawka and Simoneit, 1990), the latter predominating over their alkyl-substituted homologs as in combustion products (Youngblood and Blumer, 1975; Wakeham et al., 1980). However, alkylated PAHs may form from unsubstituted PAHs in the ISM. In fact, in addition to PAHs, simple alkanes such as methane and ethane have been identified in both the gas phase of the ISM and in interstellar ices (Lacy et al., 1991). Exposure of interstellar ices to UV radiation may lead to the production of more complex compounds via photochemical processes (Bernstein et al., 1995; McDonald et al., 1996; Greenberg et al., 2000; Danger et al.,

2013). In particular, alkylated PAHs and/or hetero-PAHs may form under vacuum at very low temperatures via photoreactions involving PAHs and alkanes exposed to UV radiation as demonstrated experimentally (Bernstein et al., 2002; Mahajan et al., 2003).

Another scenario could involve the production of alkylated PAHs from unsubstituted PAHs in water, at temperatures typical of asteroidal conditions (Mahajan et al., 2003). An increasing PAH alkylation was found to be correlated with increasing aqueous exposure of carbonaceous chondrite parent bodies, but was interpreted then as the result of the higher relative solubility and vapor pressure of simple PAHs versus their alkylated counterparts (Wing and Bada 1991a, 1991b; Elsila et al., 2005). As unalkylated PAHs migrate more effectively than alkylated ones, a more intense aqueous alteration would favour their preferential chromatographic separation and removal, leading to a relative enrichment in alkylated PAHs (Shiu and Ma, 2000; Elsila et al., 2005). The favoured migration for unalkylated PAHs would explain the relatively high levels of alkylation reported for CM2 chondrites (Pering and Ponnampuruma, 1971; Hahn et al., 1988; Wing and Bada 1991a, 1991b). Even higher levels of alkylation were reported for CV3 and CO3 meteorites having experienced metamorphism (Elsila et al., 2005) and for Antarctic micrometeorites (Clemett et al., 1998). These observations on objects having experienced higher temperatures than CMs were interpreted as the result of a preferential volatilization of unalkylated PAHs with increasing thermal exposure (Clemett et al., 1998; Elsila et al., 2005).

Here, the degree of naphthalene alkylation is positively correlated with the intensity of alteration experienced by the CMs investigated, with Kolang exhibiting a greater abundance of alkylated naphthalene than Mukundpura and Aguas Zarcas (Fig. 3). According to the index of alkylation proposed by Clemett et al. (1998), the values in the case of naphthalene are 0.58, 0.25 and 0.12 for Kolang, Mukundpura and Aguas Zarcas. Such alkylation trend is consistent with previous interpretations where a more pronounced chromatographic separation with increasing exposure to water is responsible for the preferential migration and loss of unsubstituted PAHs (Hahn et al., 1988; Wing and Bada 1991a, 1991b; Elsila et al., 2005), in respect to their alkylated homologs. Surprisingly, no alkylated compounds were detected in the CM2 Paris by Martins et al. (2015). Paris has indeed experienced very little aqueous alteration (Marrocchi et al., 2014; Hewins et al., 2014; Vinogradoff et al., 2017), and while the level of alkylation is expected to be low, it should be non-zero, if both unsubstituted and alkylated PAHs are produced in the ISM and accreted together onto the CM parent-body. Plus, as discussed above, the total PAH content of the three CMs investigated here does not display any correlation with the degree of alteration that they experienced. A production of alkylated PAHs from unsubstituted PAHs during hydrothermal processes on parent-bodies would reconcile this absence of alkylated PAHs in Paris. It would also explain the absence of correlation between the total PAH content and the degree of alteration, as well as the positive correlation between the degree of naphthalene alkylation and the intensity of alteration of CMs observed here.

### 4.2.2. D/H values

The most abundant PAHs measured here exhibit a surprisingly low deuterium content, with  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$  values of about  $-250\text{‰}$  for fluoranthene and  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$  values comprised between  $-150$  and  $-220\text{‰}$  for pyrene (Fig. 5). Yet, most interstellar chemical processes such as ion-molecule reactions, catalytic gas-grain reaction on grain surfaces or radiation processing will lead to the produc-



tion of species significantly enriched in D (Tielens 1983; 1997; Bernstein et al., 1995, 1999; Millar et al., 2000; Sandford et al., 2000, 2001; Messenger et al., 2006; Le Guillou et al., 2013). The process of unimolar photodissociation, restricted to molecular species like PAHs that can absorb a high-energy photon without being destroyed, will occasionally shed a peripheral H atom if the absorbed energy is large enough. The repeated loss and capture of peripheral H atoms, combined with the difference in H and D zero-point energies can lead to D enrichment. (Allamandola et al., 1989; Sandford et al., 2000). Thus, the PAHs formed in the ISM should exhibit D enrichments, which is not the case of the PAHs extracted from the CMs investigated here.

Isotope exchange with a D-poor water was proposed to explain the lower D-content of the IOM of CIs and CMs compared to that of the IOMs of CRs (Alexander et al., 2010) even though each class of CCs did not accrete organics with similar initial  $\delta D$  values (Remusat et al., 2010). It has been shown experimentally that PAHs may experience hydrogen isotopic exchange (Alexander et al., 1982; Sessions et al., 2004). Furthermore, Piani et al. (2021) recently reported that Mukundpura and Aguas Zarcas have seen water with similar negative  $\delta D$  values ( $-422\text{‰}$  and  $-377\text{‰}$ , respectively). Isotope exchange with water could thus explain the observed depletion in D of the PAHs measured here, assuming that the PAHs accreted by the CMs investigated here shared initially identical  $\delta D$  values.

Previously, Oba and Naraoka (2003) reported extremely negative  $\delta D$  values for Murchison (a CM2.5 -  $\delta D_{\text{VSMOW}} = -421$  and  $-560\text{‰}$  for pyrene and fluoranthene, respectively) and values similar to ours for A-881458 (a poorly altered CM2 -  $\delta D_{\text{VSMOW}} = -168$  and  $-219\text{‰}$ , respectively). In contrast, Huang et al. (2015) reported positive  $\delta D$  values for pyrene in Murchison ( $\delta D_{\text{VSMOW}} = +357\text{‰}$ ) and LON 94101 (a CM2.2-2.3 -  $\delta D_{\text{VSMOW}} = +57\text{‰}$  - Fig. 6). Although these studies are not consistent with each other concerning Murchison,  $\delta D$  values of PAHs measured in less altered CMs are enriched compared to Mukundpura, Aguas Zarcas and Kolang, strengthening the hypothesis of isotope exchange with water during aqueous alteration episodes. Here, with the exception of pyrene in Mukundpura, the  $\delta D$  values of the PAHs define a negative trend with the degree of alteration experienced by the CMs (Fig. 6). Also, the difference in  $\delta D$  values between fluoranthene and pyrene for each of the CM suggests that isotope exchange did not reach equilibrium, even for Kolang, because of a too short duration of exposure to water, or a too low temperature. Fluoranthene being slightly more soluble than pyrene (Mackay and Shiu, 1977), it may be more prone to isotope exchange, explaining its lower D content. The specific case of pyrene in Mukundpura may result from its initial heterogeneous distribution. In fact, as discussed above, the PAHs may have been heterogeneously distributed within the parent body of CMs, possibly as a result of chromatographic separation (Wing and Bada 1991a, 1991b; Elsila et al.,

2005). Pyrene in Mukundpura may have been exposed to less water, explaining its higher D-content.

## 5. Conclusions

We detected more than 75 PAHs in the recently recovered CMs Kolang, Mukundpura and Aguas Zarcas, with PAH sizes ranging from 2 (naphthalene) to 5 cycles (benzopyrene). We also detected hetero-PAHs (mainly O and S-containing PAHs), alkylated compounds and we measured carbon and hydrogen isotope ratio for some of the most abundant PAHs. Even though PAHs were previously proposed to be potentially produced through alteration on the parent-body, their carbon isotope signature and their PAH content versus alteration are pointing towards a pre-accretionary origin for PAHs, via cycle addition, occurring likely in the ISM. Nevertheless, the content of alkylated PAHs seems correlated to the degree of alteration in the three CMs, despite no correlation between the total PAH content and the degree of alteration. Our results show that the hypothesis for a production of alkylated PAHs during hydrothermal events may explain our observations as well as the absence of alkylated PAHs in Paris. All these results account for the importance of PAHs to help trace both pre-accretion and secondary processes in carbonaceous chondrites. Finally, while PAHs are thought to be deuterium-rich in the ISM, we measured for fluoranthene and pyrene a low deuterium content pointing towards hydrogen exchange with deuterium-depleted water during aqueous alteration. This hypothesis is strengthened by the recent measurement of depleted chondritic water in CMs and the correlation between PAH  $\delta D$  values and the degree of alteration.

## Data availability

Data will be made available on request.

## Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgements

We thank Christelle Anquetil (METIS, Sorbonne Université, Paris, France) for her contribution to GC-MS analysis. We are grateful to three anonymous reviewers for their constructive comments. This study was funded by the European Research Council through the ERC consolidator grant HYDROMA (grant agreement No. 819587).

## Appendix A. Non-PAH compounds

**Table A1**

Non-PAH compounds detected in the GC-MS chromatograms of the meteorites Kolang, Mukundpura, Aguas Zarcas and in the blank. Peaks in the blank are contaminants coming from solvents or materials, others are indigenous or contaminants. When possible,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{‰}$  (left) and  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}} \text{‰}$  (right) values are displayed. Alkane isotopic values are in the same range than terrestrial ones (Sephton et al., 2001), being potential contamination (Oró et al., 1968; Krishnamurthy et al., 1992; Sephton et al., 2001; Pizzarello et al., 2001; Sephton, 2014; Lee et al., 2021).

Retention time (GC-MS)	Compound	Kolang	Mukundpura	Aguas Zarcas	Blank
11.06	Trimethyldecane	+	+	+	+
11.52	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	+	+	+	+
13.80	Unidentified alkane		+		
14.08	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	+	+	+	+
14.16	Octodecane 6 methyl		$-30.2 \pm 0.7$	$-32.7 \pm 4.3$	
14.29	Undecanal	+	+		
14.47	Unidentified alkane		+		
15.21	Unidentified alkane	+		+	
15.55	Phenol,4-(1,1-dimethylpropyl)-	+	$-29.5 \pm 1.8$	$-33.7 \pm 2.2$	
15.69	Unidentified alkane	$-29.7 \pm 2.3$ ; $-189.5 \pm 63$	$-28.4 \pm 2.1$ ; $-129.5 \pm 19$	$-32.3 \pm 4.3$ ; $-107.0$	
16.51	1-undecanol	$-30.0 \pm 1.7$ ; $-216.2 \pm 34$	$-29.8 \pm 1.7$ ; $-170.2 \pm 62$	$-30.2 \pm 0.1$ ; $-156.0 \pm 35$	
16.71	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-				
16.96	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	+	+	+	+
17.52	Hexathiane	+	+	+	
17.87	Benzoic acid, 4-methyl-, [4-(methoxycarbonyl)phenyl]methyl ester			+	
18.06	Unidentified alkane	$-29.0 \pm 0.6$		$-31.6 \pm 0.9$	
19.21	Unidentified alkane	+	+	+	
21.87	Diphenyl sulfone	+	+	+	+
22.14	Unidentified alkane/phenyl		+		
22.55	Unidentified alkane/phenyl	$-33.6 \pm 1.9$ ; $-195.7 \pm 48$	$-32.9 \pm 1.7$ ; $-132.6 \pm 88$		
24.13	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-	+	+	+	+

## Appendix B. Supplementary material

Supplementary material to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.08.039>.

## References

- Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S., 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egypt. J. Pet.* 25, 107–123.
- Aléon, J., 2010. Multiple origins of nitrogen isotopic anomalies in meteorites and comets. *Astrophys. J.* 722, 1342–1351.
- Alexander, C.M.O'D., 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4417–4437.
- Alexander, C.M.O'D., Fogel, M., Yabuta, H., Cody, G.D., exander et al. 2007. The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4380–4403.
- Alexander, R., Kagi, R.L., Larcher, A.V., 1982. Clay catalysis of aromatic hydrogen-exchange reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 219–222.
- Allamandola, L.J., Tielens, A.G.G.M., Barker, J.R., 1985. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - auto exhaust along the Milky Way. *Astrophys. J.* 290, L25–L28.
- Allamandola, L.J., Sandford, S.A., Wopenka, B., 1987. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons and carbon in interplanetary dust particles and meteorites. *Science* 237, 56–59.
- Allamandola, L.J., Tielens, A.G.G.M., Barker, J.R., 1989. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons - the infrared emission bands, the excitation/emission mechanism, and the astrophysical implications. *Astrophys. J. Suppl. Series* 71, 733–775.
- Anders, E., Hayatsu, R., Studier, M.H., 1973. Organic compounds in meteorites: they may have formed in the solar nebula, by catalytic reactions of carbon monoxide, hydrogen, and ammonia. *Science* 182, 781–790.
- Aponte, J.C., Alexandre, M.R., Wang, Y., Brearley, A.J., Alexander, C.M.O'D., Huang, Y., 2011. Effects of secondary alteration on the composition of free and IOM-derived monocarboxylic acids in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2309–2323.
- Basile, B.P., Middleditch, B.S., Oró, J., 1984. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Org. Geochem.* 5, 211–226.
- Becker, L., Bunch, T.E., 1997. Fullerenes, fullerenes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Allende meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* 32, 479–487.
- Bernstein, M.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., Chang, S., Scharberg, M.A., 1995. Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol. *Astrophys. J.* 454, 327–344.
- Bernstein, M.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., Gillette, J.S., Clemett, S.J., Zare, R.N., 1999. UV irradiation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ices: production of alcohols, quinones, and ethers. *Science* 283, 1135–1138.
- Bernstein, M.P., Elsil, J.E., Dworkin, J.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., Zare, R.N., 2002. Side group addition to the polycyclic aromatic hydrocarbon coronene by ultraviolet photolysis in cosmic ice analogs. *Astrophys. J.* 576, 1115.
- Bierbaum, V.M., Le Page, V., Snow, T.P., 2011. PAHs and the chemistry of the ISM. *EAS Publ. Series* 46, 427–440.
- Boogert, A.C.A., Gerakines, P.A., Whittet, D.C.B., 2015. Observations of the icy universe. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* 53, 541–581.
- Brearley, A.J., 2006. The action of water. In: Lauretta, D.S., McSween, H.Y. (Eds.), *Meteorites and the Early Solar System II*. University of Arizona Press, Tucson, pp. 587–624.

- Bregman, J.D., Allamandola, L.J., Tielens, A.G.G.M., Geballe, T.R., Witteborn, F.C., 1989. The infrared emission bands. II-A spatial and spectral study of the Orion bar. *Astrophys. J.* 344, 791–798.
- Cennerazzo, J., 2017. Dynamique des HAP et des composés organiques issus de leur transformation dans les compartiments du sol et de la rhizosphère. *Ecologie, Environn. Université de Lorraine*.
- Changela, H.G., Le Guillou, C., Bernard, S., Brearley, A.J., 2018. Hydrothermal evolution of the morphology, molecular composition, and distribution of organic matter in CR (Renazzo-Type) chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 53, 1006–1029.
- Cherchneff, I., Barker, J.R., Tielens, A.G., 1992. Polycyclic aromatic hydrocarbon formation in carbon-rich stellar envelopes. *Astrophys. J.* 401, 269–287.
- Ciesla, F.J., Sandford, S.A., 2012. Organic synthesis via irradiation and warming of ice grains in the solar nebula. *Science* 336, 452–454.
- Clemett, S.J., Chillier, X.D.F., Gillette, S., Zare, R.N., Maurette, M., Engrand, C., Kurat, G., 1998. Observation of indigenous polycyclic aromatic hydrocarbons in 'giant' carbonaceous Antarctic micrometeorites. *Orig. Life Evol. Biosph.* 28, 425–448.
- Cody, G.D., Alexander, C.M.O'D., 2005. NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1085–1097.
- Cody, G.D., Heying, E., Alexander, C.M.O'D., Nittler, L.R., Kilcoyne, A.D., Sandford, S. A., Stroud, R.M., 2011. Establishing a molecular relationship between chondritic and cometary organic solids. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 108, 19171–19176.
- Cohen, M., Barlow, M.J., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbon emission bands in selected planetary nebulae: a study of the behaviour with gas phase C/O ratio. *MNRAS* 362, 1199–1207.
- Commins, B.T., Harington, J.S., 1966. Polycyclic aromatic hydrocarbons in carbonaceous meteorites. *Nature* 212, 273–324.
- Cronin, J.R., Pizzarello, S., Cruikshank, D.P., 1988. Organic matter in carbonaceous chondrites, planetary satellites, asteroids and comets. In: Kerridge, J.F., Matthews, M.S. (Eds.), *Meteorites and the Early Solar System*. University of Arizona Press, Tucson, pp. 819–857.
- Danger, G., Orthous-Daunay, F.R., de Marcellus, P., Modica, P., Vuitton, V., Duvernay, F., Flandinet, L., Le Sergeant d'Hendecourt, L., Thissen, R., Chiavassa, T., 2013. Characterization of laboratory analogs of interstellar/cometary organic residues using very high-resolution mass spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 118, 184–201.
- Danger, G., Ruf, A., Maillard, J., Hertzog, J., Vinogradoff, V., Schmitt-Kopplin, P., Afonso, C., Carrasco, N., Schmitz-Afonso, I., Le Sergeant, D.L., Remusat, L., 2020. Unprecedented molecular diversity revealed in meteoritic insoluble organic matter: the Paris Meteorite's case. *Planet. Sci. J.* 1, 55.
- Dartois, E., Muñoz-Caro, G.M., 2007. Carbonaceous dust grains in luminous infrared galaxies-Spitzer/IRS reveals a-C: H as an abundant and ubiquitous ISM component. *A & A* 476, 1235–1242.
- Dartois, E., Marco, O., Muñoz-Caro, G.M., Brooks, K., Deboffe, D., Le Sergeant, D.L., 2004. Organic matter in Seyfert 2 nuclei: Comparison with our Galactic center lines of sight. *A & A* 423, 549–558.
- Derenne, S., Robert, F., 2010. Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* 45, 1461–1475.
- Ehrenfreund, P., Charnley, S.B., Botta, O., 2005. A voyage from dark clouds to the early Earth. *Astrophys. Life* 16, 1–20.
- El-Mufleh, A., Béchet, B., Basile-Doelsch, I., Geffroy-Rodier, C., Gaudin, A., Ruban, V., 2014. Distribution of PAHs and trace metals in urban stormwater sediments: combination of density fractionation, mineralogy and microanalysis. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 9764–9776.
- Elsila, J.E., de Leon, N.P., Buseck, P.R., Zare, R.N., 2005. Alkylation of polycyclic aromatic hydrocarbons in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1349–1357.
- Fujiya, W., 2018. Oxygen isotopic ratios of primordial water in carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 481, 264–272.
- Gattacceca, J., McCubbin, F.M., Grossman, J., Bouvier, A., Bullock, E., Chennaoui, A.H., Debaille, V., D'Orazio, M., Komatsu, M., Miao, B., Schrader, D.L., 2021. The Meteoritical Bulletin, No. 109. *Meteorit. Planet. Sci.* 56, 1626–1630.
- Giese, C.-C., Ten Kate, I.L., Plümper, O., King, H.E., Lenting, C., Liu, Y., Tielens, A.G.G. M., 2019. The evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons under simulated inner asteroid conditions. *Meteorit. Planet. Sci.* 54, 1930–1950.
- Gieskes, J.M., Simoneit, B.R., Brown, T., Shaw, T.J., Wang, Y.C., Magenheimer, A., 1988. Hydrothermal fluids and petroleum in surface sediments of Guaymas Basin, Gulf of California: a case study. *Can. Mineral.* 26, 589.
- Gilmour, I., Pillinger, C.T., 1992. Isotopic differences between PAH isomers in Murchison. *Meteoritics* 27, 224–225.
- Gilmour, I., Pillinger, C.T., 1994. Isotopic compositions of individual polycyclic aromatic hydrocarbons from the Murchison meteorite. *MNRAS* 269, 235–240.
- Gredel, R., Carpentier, Y., Rouillé, G., Stiglich, M., Huisken, F., Henning, T., 2011. Abundances of PAHs in the ISM: confronting observations with experimental results. *A & A* 530, A26.
- Greenberg, J.M., Gillette, J.S., Caro, G.M.M., Mahajan, T.B., Zare, R.N., Li, A., Schutte, W.A., de Groot, M., Mendoza-Gómez, C., 2000. Ultraviolet photoprocessing of interstellar dust mantles as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons and other conjugated molecules. *Astrophys. J.* 531, L71.
- Hahn, J.H., Zenobi, R., Bada, J.L., Zare, R.N., 1988. Application of two-step laser mass spectrometry to cosmochemistry: Direct analysis of meteorites. *Science* 239, 1523–1525.
- Herbst, E., 1991. The in situ formation of large molecules in dense interstellar clouds. *Astrophys. J.* 366, 133–140.
- Herbst, E., Van Dishoeck, E.F., 2009. Complex organic interstellar molecules. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* 47, 427–480.
- Hewins, R.H., Bourout-Denise, M., Zanda, B., Leroux, H., Barrat, J.A., Humayun, M., Göpel, C., Greenwood, R.C., Franchi, I.A., Pont, S., Lorand, J.P., 2014. The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochim. Cosmochim. Acta* 124, 190–222.
- Huang, Y., Alexandre, M.R., Wang, Y., 2007. Structure and isotopic ratios of aliphatic side chains in the insoluble organic matter of the Murchison carbonaceous chondrite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 259, 517–525.
- Huang, Y., Aponte, J.C., Zhao, J., Tarozo, R., Hallmann, C., 2015. Hydrogen and carbon isotopic ratios of polycyclic aromatic compounds in two CM2 carbonaceous chondrites and implications for prebiotic organic synthesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* 426, 101–108.
- Joblin, C., Tielens, A.G.G.M., Allamandola, L.J., Geballe, T.R., 1996. Spatial variation of the 3.29 and 3.40 micron emission bands within reflection nebulae and the photochemical evolution of methylated polycyclic aromatic hydrocarbons. *Astrophys. J.* 458, 610.
- Kalpana, M.S., Babu, E.V.S.S.K., Mani, D., Tripathi, R.P., Bhandari, N., 2021. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mukundpura (CM2) chondrite. *Planet. Space Sci.* 198, 105177.
- Kawka, O.E., Simoneit, B.R., 1990. Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Guaymas Basin spreading center. *Appl. Geochem.* 5, 17–27.
- 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.
- Kebukawa, Y., Kilcoyne, A.D., Cody, G.D., 2013. Exploring the potential formation of organic solids in chondrites and comets through polymerization of interstellar formaldehyde. *Astrophys. J.* 771, 19.
- Kebukawa, Y., Chan, Q.H., Tachibana, S., Kobayashi, K., Zolensky, M.E., 2017. One-pot synthesis of amino acid precursors with insoluble organic matter in planetesimals with aqueous activity. *Sci. Adv.* 3, e1602093.
- Kebukawa, Y., Nakashima, S., Mita, H., Muramatsu, Y., Kobayashi, K., 2020. Molecular evolution during hydrothermal reactions from formaldehyde and ammonia simulating aqueous alteration in meteorite parent bodies. *Icarus* 347, 113827.
- Kerrouch, I., Bischoff, A., Zolensky, M.E., Pack, A., Patzek, M., Hanna, R.D., Fries, M. D., Harries, D., Kebukawa, Y., Le, L., Ito, M., 2021. The polymict carbonaceous breccia Aguas Zarcas: A potential analog to samples being returned by the OSIRIS-REX and Hayabusa2 missions. *Meteorit. Planet. Sci.* 56, 277–310.
- Kerridge, J.F., 1983. Isotopic composition of carbonaceous-chondrite kerogen: evidence for an interstellar origin of organic matter in meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 64, 186–200.
- Krishnamurthy, R.V., Epstein, S., Cronin, J.R., Pizzarello, S., Yuen, G.U., 1992. Isotopic and molecular analyses of hydrocarbons and monocarboxylic acids of the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 4045–4058.
- Krot, A.N., Hutcheon, I.D., Brearley, A.J., Pravdivtseva, O.V., Petaev, M.I., Hohenberg, C.M., 2006. Timescales and settings for alteration of chondritic meteorites. In: Lauretta, D.S., McSween, H.Y. (Eds.), *Meteorites and the Early Solar System II*. University of Arizona Press, Tucson, pp. 525–553.
- Kuga, M., Marty, B., Marrocchi, Y., Tissandier, L., 2015. Synthesis of refractory organic matter in the ionized gas phase of the solar nebula. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 7129–7134.
- Lacy, J.H., Carr, J.S., Evans, N.J., Baas, F., Achtermann, J.M., Arens, J.F., 1991. Discovery of interstellar methane: observations of gaseous and solid CH<sub>4</sub> absorption toward young stars in molecular clouds. *Astrophys. J.* 376, 556–560.
- Laurent, B., Roskosz, M., Remusat, L., Robert, F., Leroux, H., Vezin, H., Depecker, C., Nuns, N., Lefebvre, J.M., 2015. The deuterium/hydrogen distribution in chondritic organic matter attests to early ionizing irradiation. *Nat. Commun.* 6, 1–6.
- Le Guillou, C., Brearley, A., 2014. Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3. 0 chondrite MET 00426. *Geochim. Cosmochim. Acta* 131, 344–367.
- Le Guillou, C., Remusat, L., Bernard, S., Brearley, A.J., Leroux, H., 2013. Amorphization and D/H fractionation of kerogens during experimental electron irradiation: comparison with chondritic organic matter. *Icarus* 226, 101–110.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 131, 368–392.
- Lee, M.R., Daly, L., Floyd, C., Martin, P.-E., 2021. CM carbonaceous chondrite falls and their terrestrial alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* 56, 34–48.
- Leger, A., Puget, J.L., 1984. Identification of the "unidentified" IR emission features of interstellar dust? *A & A* 137, L5–L8.
- Li, A., Draine, B.T., 2012. The carriers of the interstellar unidentified infrared emission features: aromatic or aliphatic? *Astrophys. J. Lett.* 760, L35.
- Librando, V., Hutzinger, O., Tringali, G., Aresta, M., 2004. Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments and soil samples. *Chemosphere* 54, 1189–1197.
- Llorca, J., Casanova, I., 2000. Reaction between H<sub>2</sub>, CO, and H<sub>2</sub>S over Fe, Ni metal in the solar nebula: Experimental evidence for the formation of sulfur-bearing organic molecules and sulfides. *Meteorit. Planet. Sci.* 35, 841–848.
- Lücke, O.H., Madrigal, P., Soto, G.J., 2019. El condrito carbonáceo Aguas Zarcas: bólide, caída y recuperación de un meteorito extraordinario del tipo CM2. *Revista Geológica de América Central* 61, 9–22.
- Mackay, D., Shiu, W.Y., 1977. Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* 22, 399–402.

- Mahajan, T.B., Elsila, J.E., Deamer, D.W., Zare, R.N., 2003. Formation of carbon-carbon bonds in the photochemical alkylation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Orig. Life Evol. Biosph.* 33, 17–35.
- Marrocchi, Y., Gounelle, M., Blanchard, I., Caste, F., Kearsley, A.T., 2014. The Paris CM chondrite: Secondary minerals and asteroidal processing. *Meteorit. Planet. Sci.* 49, 1232–1249.
- Martins, Z., Modica, P., Zanda, B., Le Sergeant, D.L., 2015. The amino acid and hydrocarbon contents of the Paris meteorite: Insights into the most primitive CM chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* 50, 926–943.
- McDonald, G.D., Whited, L.J., DeRuiter, C., Khare, B.N., Patnaik, A., Sagan, C., 1996. Production and chemical analysis of cometary ice tholins. *Icarus* 122, 107–117.
- McSween, H.Y., 1979. Alteration in CM carbonaceous chondrites inferred from modal and chemical variations in matrix. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1761–1770.
- Messenger, S., Amari, S., Gao, X., Walker, R.M., Clemett, S.J., Chillier, X.D.F., Zare, R.N., Lewis, R.S., 1998. Indigenous polycyclic aromatic hydrocarbons in circumstellar graphite grains from primitive meteorites. *Astrophys. J.* 502, 284–295.
- Messenger, S., Sandford, S., Brownlee, D., Lauretta, D.S., 2006. The population of starting materials available for solar system construction. In: Lauretta, D.S., McSween, H.Y. (Eds.), *Meteorites and the Early Solar System II*. University of Arizona Press, Tucson, pp. 187–207.
- Millar, T.J., Roberts, H., Markwick, A.J., Charnley, S.B., 2000. The role of H<sub>2</sub>D<sup>+</sup> in the deuteration of interstellar molecules. *Philosoph. Trans. Roy. Soc. London. Series A: Mathe. Phys. Eng. Sci.* 358, 2535–2547.
- Muñoz Caro, G.M., Schutte, W.A., 2003. UV-photoprocessing of interstellar ice analogs: New infrared spectroscopic results. *Astron. Astrophys.* 412, 121–132.
- Naraoka, H., Shimoyama, A., Harada, K., 2000. Isotopic evidence from an Antarctic carbonaceous chondrite for two reaction pathways of extraterrestrial PAH formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 184, 1–7.
- Nittler, L.R., Stroud, R.M., Trigo-Rodríguez, J.M., De Gregorio, B.T., Alexander, C.M. O'D., Davidson, J., Moyano-Cambero, C.E., Tanbakouei, S., 2019. A cometary building block in a primitive asteroidal meteorite. *Nature Astron.* 3, 659–666.
- Nuth, J.A., Johnson, N.M., Manning, S., 2008. A self-perpetuating catalyst for the production of complex organic molecules in protostellar nebulae. *Proc. Int. Astron. Union* 4, 403–408.
- Oba, Y., Naraoka, H., 2003. A different behavior of hydrogen isotope exchange in aqueous solutions between two PAH isomers (fluoranthene and pyrene). *Res. Organic Geochem.* 18, 29–35.
- Oba, Y., Naraoka, H., 2006. Carbon isotopic composition of acetic acid generated by hydrous pyrolysis of macromolecular organic matter from the Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* 41, 1175–1181.
- O'malley, V.P., Abrajano Jr, T.A., Hellou, J., 1994. Determination of the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios of individual PAH from environmental samples: can PAH sources be apportioned? *Organic Geochem.* 21, 809–822.
- Oró, J., Gelpi, E., Nooner, D.W., 1968. Hydrocarbons in extraterrestrial samples. *J. Br. Interplanet. Soc.* 21, 83–98.
- Oró, J., Gibert, J., Lichtenstein, H., Wikstrom, S., Flory, D.A., 1971. Amino-acids, aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Nature* 230, 105–106.
- Peeters, E., Allamandola, L.J., Bauschlicher Jr, C.W., Hudgins, D.M., Sandford, S.A., Tielens, A.G.G.M., 2004. Deuterated interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons. *Astrophys. J.* 604, 252.
- Peltzer, E.T., Bada, J.L., Schlesinger, G., Miller, S.L., 1984. The chemical conditions on the parent body of the Murchison meteorite: Some conclusions based on amino, hydroxy and dicarboxylic acids. *Adv. Space Res.* 4, 69–74.
- Pering, K.L., Ponnampuram, C., 1971. Aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Science* 173, 237–239.
- Piani, L., Marrocchi, Y., Vacher, L.G., Yurimoto, H., Bizzarro, M., 2021. Origin of hydrogen isotopic variations in chondritic water and organics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 567, 117008.
- Pizzarello, S., 2006. The chemistry of life's origin: A carbonaceous meteorite perspective. *Acc. Chem. Res.* 39, 231–327.
- Pizzarello, S., Huang, Y., Becker, L., Poreda, R.J., Nieman, R.A., Copper, G., Williams, M., 2001. The organic content of the Tagish Lake meteorite. *Science* 293, 2236–2239.
- Plows, F.L., Elsila, J.E., Zare, R.N., Buseck, P.R., 2003. Evidence that polycyclic aromatic hydrocarbons in two carbonaceous chondrites predate parent-body formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1429–1436.
- Puget, J.L., Léger, A., 1989. A new component of the interstellar matter: Small grains and large aromatic molecules. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* 27, 161–198.
- Quéné, K., Mathieu, J., Derenne, S., 2012. Soil lipids from accelerated solvent extraction: Influence of temperature and solvent on extract composition. *Org. Geochem.* 44, 45–52.
- Remusat, L., Palhol, F., Robert, F., Derenne, S., France-Lanord, C., 2006. Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites: A solar system origin? *Earth Planet. Sci. Lett.* 243, 15–25.
- Remusat, L., Robert, F., Meibom, A., Mostefaoui, S., Delpoux, O., Binet, L., Gourier, D., Derenne, S., 2009. Proto-planetary disk chemistry recorded by D-rich organic radicals in carbonaceous chondrites. *Astrophys. J.* 698, 2087–2092.
- Remusat, L., Guan, Y., Wang, Y., Eiler, J.M., 2010. Accretion and preservation of D-rich organic particles in carbonaceous chondrites: Evidence for important transport in the early solar system nebula. *Astrophys. J.* 713, 1048.
- Remusat, L., Piani, L., Bernard, S., 2016. Thermal recalcitrance of the organic D-rich component of ordinary chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 435, 36–44.
- Remusat, L., Bonnet, J.Y., Bernard, S., Buch, A., Quirico, E., 2019. Molecular and isotopic behaviour of insoluble organic matter of the Orgueil meteorite upon heating. *Geochim. Cosmochim. Acta* 263, 235–247.
- Remusat, L., 2015. Organics in primitive meteorites. In: Lee, M.R., Leroux, H. (Eds.), *Planetary Mineralogy*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.
- Richter, H., Howard, J.B., 2000. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energy Combust. Sci.* 26, 565–608.
- 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. *Geosci. Front.* 10, 495–504.
- Sagan, C., Khare, B.N., 1979. Tholins: Organic chemistry of interstellar grains and gas. *Nature* 277, 102–107.
- Saito, M., Kimura, Y., 2009. Origin of organic globules in meteorites: Laboratory simulation using aromatic hydrocarbons. *Astrophys. J.* 703, L147.
- Salama, F., 2008. PAHs in astronomy—a review. *Proc. Int. Astron. Union* 4, 357–366.
- Sandford, S.A., Bernstein, M.P., Allamandola, L.J., Gillette, J.S., Zare, R.N., 2000. Deuterium enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons by photochemically induced exchange with deuterium-rich cosmic ices. *Astrophys. J.* 538, 691.
- Sandford, S.A., Bernstein, M.P., Dworkin, J.P., 2001. Assessment of the interstellar processes leading to deuterium enrichment in meteoritic organics. *Meteorit. Planet. Sci.* 36, 1117–1133.
- Schrader, D.L., Davidson, J., McCoy, T.J., Zega, T.J., Russell, S.S., Domanik, K.J., King, A. J., 2021. The Fe/S ratio of pyrrhotite group sulfides in chondrites: An indicator of oxidation and implications for return samples from asteroids Ryugu and Bennu. *Geochim. Cosmochim. Acta* 303, 66–91.
- Scott, E.R.D., Krot, A.N., 2003. 1.07 – Chondrites and their components. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Oxford, pp. 1–72.
- Septon, M.A., 2002. Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Nat. Prod. Rep.* 19, 292–311.
- Septon, M.A., Pillinger, C.T., Gilmour, I., 1998.  $\delta^{13}\text{C}$  of free and macromolecular aromatic structures in the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1821–1888.
- Septon, M.A., Pillinger, C.T., Gilmour, I., 2001. Normal alkanes in meteorites: molecular  $\delta^{13}\text{C}$  values indicate an origin by terrestrial contamination. *Precamb. Res.* 106, 47–58.
- Septon, M.A., 2014. 12.1 – Organic geochemistry of meteorites. Elsevier, Oxford, pp. 1–31.
- Serra, C., Lange, J., Remaury, Q.B., Timoumi, R., Danger, G., Laurent, B., Remusat, L., Rodier, C.G., Poinot, P., 2022. Integrative analytical workflow to enhance comprehensive analysis of organic molecules in extraterrestrial objects. *Talanta* 243, 123324.
- Sessions, A.L., Sylva, S.P., Summons, R.E., Hayes, J.M., 2004. Isotopic exchange of carbon-bound hydrogen over geologic timescales. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1545–1559.
- Shiu, W.-Y., Ma, K.-C., 2000. Temperature dependence of physical-chemical properties of selected chemicals of environmental interest. I. Mononuclear and polynuclear aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 29, 41–130.
- Shock, E.L., Schulte, M.D., 1990. Amino-acid synthesis in carbonaceous meteorites by aqueous alteration of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Nature* 343, 728–731.
- Simkus, D.N., Aponte, J.C., Elsila, J.E., Hilts, R.W., McLain, H.L., Herd, C.D.K., 2019. New insights into the heterogeneity of the Tagish Lake meteorite: Soluble organic compositions of variously altered specimens. *Meteorit. Planet. Sci.* 54, 1283–1302.
- Slavincinska, K., Duca, D., Egorov, D., Mitra, T., Carpentier, Y., Focsa, C., Bennett, C.J., Pirim, C., 2022. Link between Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Size and Aqueous Alteration in Carbonaceous Chondrites Revealed by Laser Mass Spectrometry. *ACS Earth Space Chem.*
- Suttle, M.D., King, A.J., Schofield, P.F., Bates, H., Russell, S.S., 2021. The aqueous alteration of CM chondrites, a review. *Geochim. Cosmochim. Acta* 299, 219–256.
- 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. *Adv. Space Res.* 52, 1567–1579.
- Tielens, A.G.G.M., 1983. Surface chemistry of deuterated molecules. *A & A* 119, 177–184.
- Tielens, A.G.G.M., 1997. Deuterium and Interstellar Chemical Processes. In: *AIP Conference Proceedings* 402. American Institute of Physics, pp. 523–544.
- Tielens, A.G.G.M., 2008. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* 46, 289–337.
- Tielens, A.G.G.M., 2011. 25 years of PAH hypothesis. In: Joblin, C., Tielens, A.G.G.M. (Eds.), *PAHs and the Universe*, vol. 46. EAS Publication Series, pp. 3–10.
- Tielens, A.G.G.M., Charnley, S.B., 1997. Circumstellar and interstellar synthesis of organic molecules. In: Whittet, D.C.B. (Ed.), *Planetary and Interstellar Processes Relevant to the Origins of Life*. Springer, Dordrecht, pp. 23–51.
- Tielens, A.G.G.M., Seab, C.G., Hollenbach, D.J., McKee, C.F., 1987. Shock processing of interstellar dust-diamonds in the sky. *Astrophys. J.* 319, L109–L113.
- Tripathi, R.P., Dixit, A., Bhandari, N., 2018. Characterization of Mukundpura carbonaceous chondrite. *Curr. Sci.* 114, 214–227.
- Tunney, L.D., Hill, P.J.A., Herd, C.D.K., Hilts, R.W., Holt, M.C., 2022. Distinguishing between terrestrial and extraterrestrial organic compounds in the CM2 Agaus



- Zarcas carbonaceous chondrite: Implications for intrinsic organic matter. *Meteorit. Planet. Sci.* 57, 883–911.
- Verdier-Paoletti, M.J., Marrocchi, Y., Avicé, G., Roskosz, M., Gurenko, A., Gounelle, M., 2017. Oxygen isotope constraints on the alteration temperatures of CM chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 458, 273–281.
- Viennet, J.C., Le Guillou, C., Remusat, L., Baron, F., Delbes, L., Blanchenet, A.M., Laurent, B., Criouet, I., Bernard, S., 2022. Experimental investigation of Fe-clay/organic interactions under asteroidal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 318, 352–365.
- Vinogradoff, V., Duvernay, F., Danger, G., Theulé, P., Borget, F., Chiavassa, T., 2013. Formaldehyde and methylamine reactivity in interstellar ice analogues as a source of molecular complexity at low temperature. *A & A* 549, A40.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 212, 234–252.
- Vinogradoff, V., Bernard, S., Le Guillou, C., Remusat, L., 2018. Evolution of interstellar organic compounds under asteroidal hydrothermal conditions. *Icarus* 305, 358–370.
- Vinogradoff, V., Le Guillou, C., Bernard, S., Viennet, J.C., Jaber, M., Remusat, L., 2020a. Influence of phyllosilicates on the hydrothermal alteration of organic matter in asteroids: Experimental perspectives. *Geochim. Cosmochim. Acta* 269, 150–166.
- Vinogradoff, V., Remusat, L., McLain, H.L., Aponte, J.C., Bernard, S., Danger, G., Dworkin, J.P., Elsila, J.E., Jaber, M., 2020b. Impact of phyllosilicates on amino acid formation under asteroidal conditions. *ACS Earth Space Chem.* 4, 1398–1407.
- Vollmer, C., Pelka, M., Leitner, J., Janssen, A., 2020. Amorphous silicates as a record of solar nebular and parent body processes—A transmission electron microscope study of fine-grained rims and matrix in three Antarctic CR chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 55, 1491–1508.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments—II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 415–429.
- Wang, W., Meng, B., Lu, X., Liu, Y., Tao, S., 2007. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques. *Anal. Chim. Acta* 602, 211–222.
- Weisberg, M.K., McCoy, T.J., Krot, A.N., 2006. Systematics and evaluation of meteorite classification. In: Lauretta, D.S., McSween, H.Y. (Eds.), *Meteorites and the Early Solar System II*. University of Arizona Press, Tucson, pp. 19–52.
- Wicker, A.P., Carlton, D.D., Tanaka, K., Nishimura, M., Chen, V., Ogura, T., Hedgepeth, W., Schug, K.A., 2018. On-line supercritical fluid extraction—supercritical fluid chromatography-mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *J. Chromatogr. B* 1086, 82–88.
- Willner, S.P., Soifer, B.T., Russell, R.W., Joyce, R.R., Gillett, F.C., 1977. 2 to 8 micron spectrophotometry of M82. *Astrophys. J.* 217, L121–L124.
- Wing, M.R., Bada, J.L., 1991a. Geochromatography on the parent body of the carbonaceous chondrite Ivuna. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2937–2942.
- Wing, M.R., Bada, J.L., 1991b. The origin of the polycyclic aromatic hydrocarbons in meteorites. *Orig. Life Evol. Biosph.* 21, 375–383.
- Woitke, P., Min, M., Pinte, C., Thi, W.F., Kamp, I., Rab, C., Anthonioz, F., Antonellini, S., Baldovin-Saavedra, C., Carmona, A., Dominik, C., 2016. Consistent dust and gas models for protoplanetary disks-I. Disk shape, dust settling, opacities, and PAHs. *A & A* 586, A103.
- Yabuta, H., Williams, L.B., Cody, G.D., Alexander, C.M.O'D., Pizzarello, S., 2007. The insoluble carbonaceous material of CM chondrites: A possible source of discrete organic compounds under hydrothermal conditions. *Meteoritics Planet. Sci.* 42, 37–48.
- Yang, J., Epstein, S., 1983. Interstellar organic matter in meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 2199–2216.
- Yang, J., Epstein, S., 1984. Relic interstellar grains in Murchison meteorite. *Nature* 311, 544–547.
- Yesiltas, M., Kebukawa, Y., 2016. Associations of organic matter with minerals in Tagish Lake meteorite via high spatial resolution synchrotron-based FTIR microspectroscopy. *Meteorit. Planet. Sci.* 51, 584–595.
- Youngblood, W.W., Blumer, M., 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1303–1314.
- Yuen, G., Blair, N., Des Marais, D.J., Chang, S., 1984. Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite. *Nature* 307, 252–254.
- Zenobi, R., Philippoz, J.M., Zare, R.N., Buseck, P.R., 1989. Spatially resolved organic analysis of the Allende meteorite. *Science* 246, 1026–1029.

## 3.3 Réflexions complémentaires

### 3.3.1 Degré d'altération de Mukundpura et d'Aguas Zarcas

Les trois chondrites Kolang (CM1/2), Mukundpura (CM2.0) et Aguas Zarcas (CM2.2) ont été sélectionnées parce qu'elles sont issues du même corps parent (même type pétrographique) mais qu'elles n'ont pas subi la même intensité d'altération. Cette série d'altération permet donc de discuter de l'influence de l'altération sur le contenu en HAP des CM. Mais les choses ne sont pas si claires.

Le rapport de méthyl-naphtalène (ou *methylnaphthalene ratio*, MNR = 2MN/1MN) devrait logiquement augmenter avec le degré d'altération, via la géochromatographie, du fait de la différence de solubilité entre le 2-méthyl-naphtalène (25,4 mg/L) et le 1-méthyl-naphtalène (28,5 mg/L - Mackay and Shiu, 1977). Mukundpura a un MNR de 1,7, Aguas Zarcas de 2,0 et Kolang de 2,3 (Lecasble et al., 2022). Si on ne se fie qu'au MNR des HAP, Mukundpura doit donc être considérée comme moins altérée qu'Aguas Zarcas.

C'est également le cas du C1-Ph/ $\Sigma$  Ph, du C2-Ph/ $\Sigma$  Ph et de la taille relative des HAP (Lecasble et al., 2022). Dans la même idée, Mukundpura a une concentration absolue en HAP plus importante que celle d'Aguas Zarcas. Or, la géochromatographie diminue le contenu organique global et entraîne (si accréation homogène) une corrélation entre concentration et degré d'altération. Ces indicateurs sont en contradiction avec le degré d'altération assigné de ces chondrites.

Ces paradoxes pourraient être liés à la nature des CM. Les chondrites de type CM sont considérées comme des brèches, regroupant différentes lithologies ayant vécu des histoires secondaires différentes (Lentfort et al., 2020). Selon le fragment étudié, l'histoire n'est pas la même. Mukundpura est classée CM2.0 par Tripathi et al. (2018) et Rudraswami et al. (2019) mais CM2.1 par Baliyan et al. (2021) et Dixit et al. (2022). Aguas Zarcas est classée CM2.2 par Martin and Lee (2020) mais présente différentes lithologies (Kerraouch et al., 2021 ; Davidson et al., 2020 ; Kebukawa et al., 2020), dont des clastes qui ont connu des degrés d'altération complètement différents (Kerraouch et al., 2022).

Il faut donc garder à l'esprit que le fragment étudié n'est peut-être pas représentatif de toute la chondrite et n'a donc pas forcément un degré d'altération connu. Bien que 2 grammes de chaque échantillon aient été utilisés pour les extractions, il est important de questionner leur homogénéité. Avec les indicateurs présentés ci-dessus, il est tout de même juste de dire que les fragments étudiés de Mukundpura et d'Aguas Zarcas ont connu (s'ils sont homogènes) des degrés d'altération comparables, celui de Mukundpura ayant été légèrement plus altéré.

### 3.3.2 Etude récente sur les compositions isotopiques en hydrogène des HAP

Vient de paraître un article de Graham et al. (2022) où les auteurs ont comparé différentes méthodes d'extraction des HAP chondritiques et ont mesuré la signature isotopique en hydrogène de HAP provenant de ALH83100, Murchison et LON94101. Les données concernant le pyrène et le fluoranthène sont visibles dans la figure 3.3. Le pyrène est systématiquement enrichi comparé au fluoranthène mais il n'y a pas de corrélation entre signature isotopique et degré d'altération.

LON94101 n'est pas décrite avec le même degré d'altération que celui rapporté par Huang et al. (2015) mais d'après Lentfort et al. (2020), cette CM possède des clastes divers allant du type 1 au type 3.

Dans leur article, Graham et al. (2022) avancent que l'enrichissement observé par Huang et al. (2015) s'explique par la perte des HAP les plus légers lors de l'extraction des solubles à l'eau, étape précédant l'extraction des HAP. Ce fractionnement aurait enrichi les HAP résiduels. Notre protocole consistait également à extraire en premier lieu les solubles à l'eau puis les HAP au méthanol/dichlorométhane. Or, les valeurs isotopiques ne sont ici pas plus enrichies que celles de Graham et al. (2022). De plus, dans les extraits à l'eau de nos chondrites par les collègues de Poitiers (Serra et al., 2022), aucun naphthalène n'a été retrouvé (communication personnelle de Ramzi Timoumi).

La seconde étape qui aurait pu entraîner un fractionnement dans les valeurs mesurées ici est la réduction sous flux d'azote de 14 mL à 2 mL. Or, Graham et al. (2022) avancent que parmi de nombreuses méthodes testées pour réduire le solvant sans fractionner les HAP, la réduction sous flux de N<sub>2</sub> est celle qui fonctionne le mieux. Les arguments apportés par Graham et al. (2022) apportent du crédit à cette méthode d'extraction et renforcent les résultats isotopiques sur les HAP de Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas.

Graham et al. (2022) concluent leur article en affirmant que les signatures isotopiques en hydrogène des HAP témoignent des conditions d'enrichissement dans le milieu interstellaire et que ces signatures n'ont pas été ultérieurement modifiées, notamment par l'altération aqueuse dans le corps parent. Ces arguments seront discutés dans les chapitres suivants, avec l'appui des expériences d'échange isotopique en conditions astéroïdales.

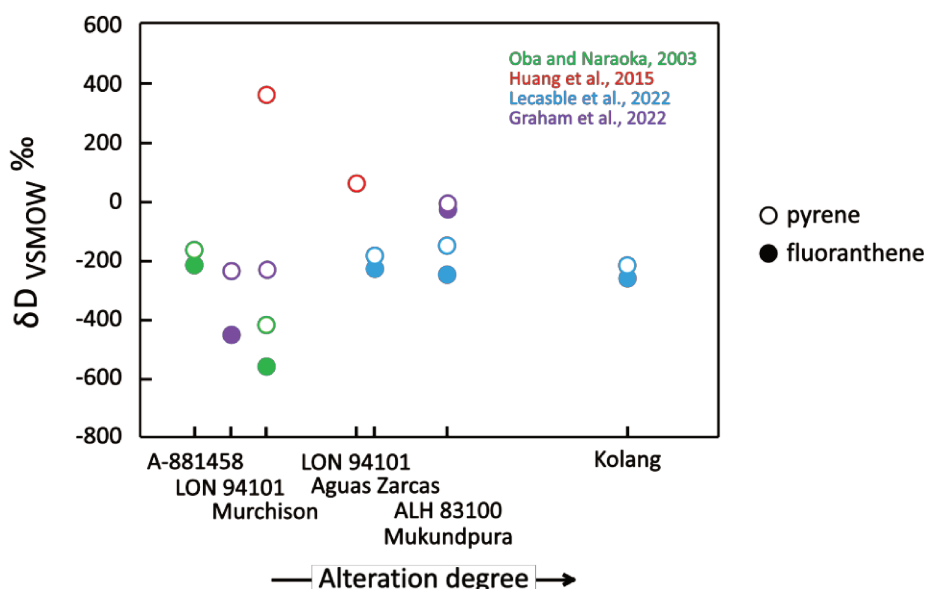


Figure 3.3. Signature isotopique en hydrogène du pyrène et du fluoranthène extraits des différentes CM. Les fragments de météorites étudiés sont classés selon le degré d'altération auquel ils ont été évalués.



### 3.3.3 Géochromatographie

Le concept de géochromatographie abordé dans l'article (séparation des molécules solubles selon leur masse) permet de comprendre la corrélation entre proportion des HAP alkylés et intensité de l'altération (Wing and Bada, 1991a, 1991b ; Elsila et al., 2005). Il explique également pourquoi les proportions relatives de HAP de masse égale mais de solubilité différente (tels que les 1- et 2-methylnaphtalène) sont affectées lors d'épisodes d'altération.

Récemment, Slavicinska et al. (2022) ont observé que les chondrites les plus altérées sont celles qui possèdent les HAP les plus gros. Ces auteurs ont proposé que les gros HAP pouvaient se former par addition d'HAP plus petits durant l'altération. Et c'est dans ce contexte que le papier de Slavicinska et al. (2022) est cité dans Lecasble et al. (2022). Néanmoins, cette corrélation peut aussi s'expliquer en invoquant la géochromatographie. En effet, en augmentant en taille, la solubilité des HAP diminue. L'altération aqueuse augmente alors la proportion des gros HAP. Cela peut expliquer pourquoi les HAP de 3 et 4 cycles sont majoritaires dans les CC : les petits sont en partie perdus par géochromatographie quand les gros sont retenus dans la matrice.

Le devenir des petits HAP est incertain mais il est peu vraisemblable qu'ils aient quitté le corps parent. Etant transportés par l'eau, il est envisageable qu'ils aient migrés vers la surface de l'astéroïde. Selon la température de la couche externe, ils auraient atteint celle-ci ou auraient été stoppés par la congélation de l'eau. Ce dernier cas implique l'existence d'échantillons avec des concentrations de matière organique soluble anormalement élevées. D'ailleurs l'albédo des astéroïdes carbonés est souvent faible, suggérant un contenu élevé en matière organique (Campins et al., 2010 ; Potiszil et al., 2020). Pour expliquer la différence de contenu organique entre la surface de l'astéroïde de type C Ryugu et les CM2, Potiszil et al. (2020) évoquent un apport de matière organique cométaire après accréation. Mais une migration de la matière organique soluble en surface permet aussi d'expliquer cette différence.

## 3.4 Conclusions sur les HAP extraits des CM

Plus de 75 HAP ont été extraits des CM Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas. L'analyse de la signature isotopique en carbone des HAP majoritaires permet de mettre en évidence qu'ils sont pré-accréationnels, possiblement hérités du milieu interstellaire. L'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  du naphtalène confirme le processus de synthèse par addition/cyclisation et la contamination des échantillons dans les études précédentes. Néanmoins, les HAP ont été affectés par l'altération sur le corps parent. La proportion des HAP alkylés augmente par géochromatographie et les signatures isotopiques de l'hydrogène sont appauvries et corrélées au degré de l'altération, suggérant l'échange de ces isotopes avec l'eau d'altération.

## 3.5 Etude de la matière organique insoluble des CM Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas

Après extraction des HAP, la matière organique insoluble de ces chondrites a été extraite et caractérisée. L'IOM est une fraction aromatique qui libère des HAP pendant une pyrolyse (Shimoyama, 1996 ; Sephton et al., 2000 ; Remusat et al., 2005). Ces résultats sont présentés ici et participent à un article porté par Boris Laurent en cours de publication.

### 3.5.1 Enjeux

La matière organique insoluble constitue la majorité de la matière organique dans les chondrites carbonées (Pizzarello, 2006). Elle est composée d'unités polyaromatiques liées entre elles par des chaînes aliphatiques, courtes et ramifiées, avec des fonctions éther et ester (Remusat et al., 2005a, 2005b ; Huang et al., 2006). La pyrolyse est une technique qui permet d'étudier cette IOM ; portée à plus de 650 °C, l'IOM libère des groupements qui sont séparés par chromatographie puis analysés à l'aide d'un spectromètre de masse. Bien que certaines unités aromatiques puissent être formées lors de l'analyse (Komiya and Shimoyama, 1996 ; Riboulleau et al., 2000), la pyrolyse permet de comparer les IOM d'un point de vue structurel et fonctionnel.

Etudier l'IOM est complémentaire de l'étude des HAP pour plusieurs raisons. D'abord, il a été montré que lorsqu'elle est altérée (dans le corps parent ou expérimentalement), l'IOM pouvait relarguer des composés solubles, y compris des HAP (Sephton et al., 1998 ; Oba and Naraoka, 2006, 2009 ; Yabuta et al., 2007 ; Le Guillou et al., 2014 ; Changela et al., 2018). Cette observation suggère que les HAP solubles et les aromatiques de l'IOM aient une histoire commune. De fait, les signatures isotopiques en carbone des aromatiques libérés par pyrolyse et des HAP solubles ont des valeurs similaires (Sephton and Gilmour, 2001), suggérant la même origine.

L'origine de la matière organique insoluble fait débat. Il a été suggéré que l'IOM pourrait se former via l'altération de matières organiques solubles. Des observations (Le Guillou and Brearley, 2014) et des expériences de polymérisation sur des analogues (Cody et al., 2011 ; Kebukawa et al., 2013 ; Vinogradoff et al., 2018) appuient cette hypothèse. Une autre explication est que l'IOM est pré-accrétionnelle et que les variations chimiques et isotopiques observées dans les différentes chondrites sont liées à l'intensité de l'altération (Sephton et al., 2000 ; Alexander et al., 1998, 2007, 2014). Dans les deux cas, l'histoire de l'IOM pourrait influencer le contenu des HAP solubles.

Pour étudier les IOM, sont utilisés des indicateurs comme la structure des pyrolysats, les proportions de composés contenant des hétéroatomes et le rapport de méthyl-naphtalène (MNR = 2MN/1MN). Le 2MN étant plus favorable thermodynamiquement à haute température, il domine le 1MN ce qui augmente le MNR. Shimoyama (1997) a en premier évalué le MNR des pyrolysats des IOM de Murchison et de Y-791198 (1,7). Ensuite, Sephton et al. (2000) ont mesuré le MNR d'Orgueil (0,85), de Cold Bokkeveld (0,96) et de Murchison (1,25) mais ont trouvé des valeurs plus faibles sûrement à cause de l'utilisation de la pyrolyse humide (Lewan, 1997). Enfin, Remusat et al. (2005) ont mesuré ces valeurs pour l'IOM d'Orgueil (1,47) et de Murchison (1,7). Dans ces études, il a été suggéré que

l'altération du corps parent (bien que différent) réduisait le MNR de l'IOM, car le MNR d'Orgueil était plus petit comparé à celui de Murchison.

Des travaux antérieurs ont proposé que les proportions de certains composés hétérocycliques dans les pyrolysats des IOM soient des indicateurs de l'altération. Les phénols diminuent avec l'altération (Sephton et al., 1999a ; Sephton et al., 2000) du fait de la rupture des groupements éther (observés dans les IOM - Remusat et al., 2005 ; Watson et al., 2010) à des températures de 250 - 350 °C (Siskin and Katritzky, 1991). C'est également le cas des benzonitriles (Sephton et al., 1999b), libérés par rupture d'un groupement imine durant l'altération. A l'inverse, les thiophènes augmentent avec le degré d'altération (Sephton et al., 2006). Ils seraient issus de l'incorporation de soufre élémentaire à la matière organique insoluble durant des épisodes d'altération (Sephton et al., 2006).

#### 3.5.2 Résultats et implications

Comme dans les études de Remusat et al. (2005) et Vinogradoff et al. (2018), les pyrolysats après chauffage au point de Curie sont dominés par des unités aromatiques et des hétérocycles (surtout contenant du soufre - Figure 3.4 - Tableau 3.1 et 3.2) avec des tailles allant d'un cycle (benzène, thiophène) à quatre cycles (triphenylène, binaphthalène, benzonaphtothiophène). Pour permettre la comparaison de ces chromatogrammes, les pics ont été normalisés au pic de C2-thiophène à 18,66 minutes. On note toutefois la présence d'hydrocarbures aliphatiques et de contaminants (comme les siloxanes qui sont libérés par la colonne chromatographique - Tableau 3.3). Les petits composés (benzène, thiophène, naphtalène, benzothiophène, biphenyle et leurs homologues alkylés) sont les plus abondants. De nombreuses séries d'alkylation sont détectées avec jusqu'à quatre carbones supplémentaires (C4-benzène, C4-naphtalène, C4-thiophène). La présence de nombreux isomères est en accord avec l'origine abiotique de ces composés (Pizzarello et al., 2006). De nombreux HAP contenant des hétéroatomes sont détectés dans les pyrolysats (Tableau 3.2). Ils sont dominés par les HAP contenant du soufre (31), d'autres contenant de l'oxygène (13) et de l'azote (4) sont également présents. De plus, quelques composés contenant deux hétéroatomes (thiophenecarbonitrile, C1-3H dithiol-3-one, benzenethiol, 4-methoxy et 1,2-Benzodithiol-3-one), sont décrits pour la première fois.

La méthode appliquée pour le calcul du MNR n'étant pas spécifiée dans la littérature, le MNR a été évalué en calculant le rapport de surface entre les pics de 2MN et 1MN (SIC mode, 142  $m/z$ ). L'IOM de Mukundpura a un MNR de 1,86, Aguas Zarcas de 1,96 et Kolang de 2,07. Cette même méthode a été appliquée au MNR de Murchison (1,94) et de Paris (1,88 - données de Vinogradoff et al., 2017). Avec notre méthode, les MNR des CM se situent dans une petite gamme de valeurs (1,9 - 2,1), légèrement supérieure aux valeurs précédentes, sans corrélation avec le degré d'altération comme précédemment suggéré (Sephton et al., 2000). On peut alors supposer que le faible MNR d'Orgueil (1,47 - Remusat et al., 2005) ne soit dû qu'à la différence de corps parent, et donc à des précurseurs organiques différents, plutôt qu'à leur histoire secondaire.

Contrairement aux travaux précédents (Sephton et al., 1999a, 2000), le rapport phénol/naphtalène diminue suivant l'ordre Kolang, Aguas Zarcas et Mukundpura sans effet de l'altération. Ce n'est pas le cas du rapport benzonitrile/naphtalène qui diminue avec l'altération suivant l'ordre Aguas Zarcas, Mukundpura et Kolang, en accord avec les conclusions de Sephton et al. (1999b). Le rapport

thiophène/naphtalène diminue lui-aussi avec l'altération contrairement aux observations de Sephton et al. (2006) et Orthous-Daunay et al. (2010).

Néanmoins, la pyrolyse des IOM de Mukundpura et d'Agua Zarcas montre un important pic entre 90 et 110 minutes, témoin de la présence de soufre inorganique sous forme de pentlandite ou de sulfates ayant survécu au traitement HF/HCl (Figure 3.4). Ce soufre inorganique peut être à l'origine de thiophènes durant la pyrolyse de ces IOM (Komiya and Shimoyama, 1996 ; Riboulleau et al., 2000), mélangeant composés originellement présents et néoformés. De nombreux composés contenant du soufre sont effectivement détectés parmi les pyrolysats de Mukundpura et Agua Zarcas.

#### 3.5.3 Conclusions

HAP solubles et issus de la pyrolyse des matières organiques insolubles ont des structures similaires bien que les pyrolysats soient légèrement plus petits et plus alkylés du fait de la rupture des ponts aliphatiques. Comparer les structures des pyrolysats permet de conclure sur la structure des MOI. Ici, la présence de soufre inorganique rend difficile cette comparaison. Certains indicateurs précédemment suggérés pour évaluer facilement le degré d'altération de la chondrite (phénol/naphtalène et thiophène/naphtalène) ne sont ici pas corrélés avec le degré d'altération. Un autre indicateur (benzonitrile/naphtalène) décroît lui avec l'intensité de l'altération, conformément aux suggestions antérieures. Le rapport des méthylnaphtalènes était précédemment interprété comme étant un indicateur de l'altération, diminuant avec l'altération de Murchison à Orgueil. Ici, il est montré que les CM ont toutes un MNR comparable. Ces résultats permettent de mieux différencier les IOM selon leur origine mais aussi de comprendre de quelle façon elles sont affectées par l'altération aqueuse.

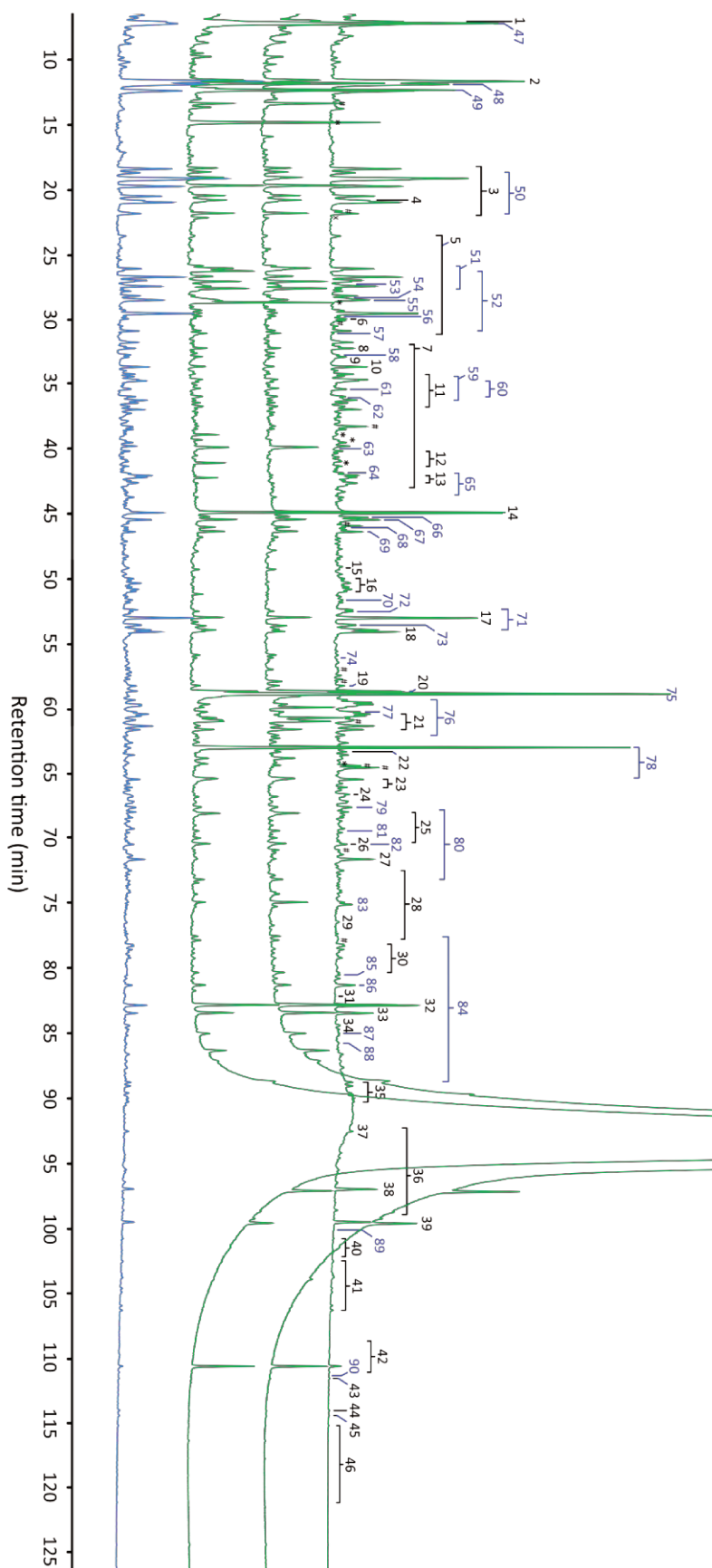


Figure 3.4. Pyrochromatogrammes (TIC mode) des IOM de Kolang (vert, haut), Mukundpura (vert, milieu), Aguas Zarcas (vert, bas) et Tarda (bleu). Voir le Table 3.2 pour l'identification des pics. Pour faciliter la comparaison, les quatre chromatogrammes ont été normalisé au pic à 18.66 minutes.

Tableau 3.1. Identification des composés sans hétéroatomes libérés par la pyrolyse des IOM de Kolang, Mukundpura, Aguas Zarcas et Tarda. Du fait de la normalisation, les proportions sont relatives.

Numéro	Temps de rétention (minutes)	Composé aromatique	Masse moléculaire	Kolang	Mukundpura	Aguas Zarcas	Tarda
1	6,97	Benzène	78	+++	++++	+++	++++
2	11,50	Toluène	92	++++++	++++	+++	+++++
3		C2-Benzene	106	+++++++	++++	++++	+++++++
4	20,80	Styrène	104	+++	+++	+++	+++
5		C3-Benzene	120	+++++++	+++++	+++++	+++++++
6	29,90	C1-Styrene	118	++	d	d	++
7		C4-Benzene	134	+++++	+++	+++	+++++
8	32,20	Indane	118	++	++	++	++
9	32,87	Benzène-propenyl	118	++	++	++	++
10	33,62	Indène	116	+++	++	++	+++
11		C1-Benzene-propenyl	132	+++	++	+++	+++
12		Phenyl-butene	132	+++	+	+	+++
13		C1-Indene	130	++++	d	d	++++
14	44,88	Naphtalène	128	+++++	+++++	+++++	++++
15	49,16	C2-Indene	144	+++			+++
16		C1-Dihydro-naphthalene	144	++++			++++
17	52,95	2-Methylnaphthalene	142	+++++	+++	+++	++++
18	54,05	1-Methylnaphthalene	142	++++	++	++	+++
19	58,23	C3-Indene	158	++			+
20	58,65	Biphényl	154	++++	+++++	++++	+
21		C2-Naphthalene	156	+++++	++++	+++	+++++
22	63,33	Acénaphtylène	152	++	++	++	+
23		C1-Biphenyl	168	++++	d	d	+++
24	66,76	Naphtalène 1,2-propenyl	168				++
25		C3-Naphthalene	170	+++	d	d	+++
26	70,45	Phenalène	166	++			++
27	71,60	Fluorène	166	+++	++	++	+++
28		C2-Biphenyl	182	++	d	d	+
29	76,45	C4-Naphthalene	184	d	d	d	d
30		C1-Fluorene	180	++++	+	+	+++
31	82,22	Cadalène	198	d			d
32	82,90	Phénanthrène	178	++++	+++++	++++	+++
33	83,50	Anthracène	178	+++	++++	+++	++
34	84,50	C1-Dihydro-phenanthrene/anthracène	194	++			+
35		C1-Phenanthrene/Anthracène	192	+++	d	d	++
36		C2-Phenanthrene/Anthracène	206	d			d

Tableau 3.1. suite.

37	92,62	Phénylnaphtalène	204	+			+
38	97,06	Fluoranthène	202	+++	++++	++++	++
39	99,62	Pyrène	202	+++	++++	+++	++
40		C3-Phenanthrene/Anthracène	220	d			d
41		C1-Pyrene/Fluoranthène	216	+			+
42		C2-Pyrene/Fluoranthène	230	d			d
43	111,70	Benzo[ghi]fluoranthène	226	d			d
44	114,15	Triphénylène	228	d			d
45	114,55	Chrysène	228	d			d
46		Binaphtalène	254	d			d

Tableau 3.2. Identification des composés contenant des hétéroatomes libérés par la pyrolyse des IOM de Kolang, Mukundpura, Aguas Zarcas et Tarda.

Numéro	Temps de rétention (minutes)	Composé aromatique	Masse moléculaire	Kolang	Mukundpura	Aguas Zarcas	Tarda
47	7,14	Thiophène	84	++++	+++++	+++++	++++
48	11,80	2-Methylthiophene	98	+++++	+++++	+++++	++++
49	12,30	1-Methylthiophene	98	++++	+++++	+++++	++++
50		C2-Thiophene	112	+++++	+++++	+++++	+++++
51		Thiophenethiol	116	++	++++	++++	+
52		C3-Thiophene	126	++++	+++	++++	++++
53	27,04	Benzenethiol	110	++	++++	++++	++
54	28,35	Phénol	94	++	++	+++	++
55	28,47	Benzonitrile	103	++	++	++	++
56	29,70	Thiophène, 2-(1-methylethyl)-	126	+	++	++	+
57	31,04	Thiophenecarbonitrile	109	++	+++	+++	++
58	32,7	C2-Cyclopentenone	110	+			++
59		C1-Phenol	108	+++	+	+	+++
60		C4-Thiophene	140	+++	+++	+++	+++
61	35,27	Acétophénone	120	++	++	++	++
62	36,05	C1-Benzenethiol	124	+			
63	39,83	Benzonitrile, 4-amino	118		+++	+++	
64	41,8	Acide benzoïque	122		+	+	
65		C2-Phenol	122	++			+++
66	45,184	C1-3H dithiol-3-one	132		+++	++	
67	45,41	Benzothiophène	134	+++	+++	+++	+++
68	45,98	Benzenethiol, 4-methoxy	140	++	+++	+++	+
69	46,34	Thiénothiophène	140	+++	+++	+++	++
70	51,60	Indanone	132	++			++



Chapitre 3. Analyse des HAP dans les chondrites carbonées

Tableau 3.2. suite.

71		C1-Benzothiophene	148	++++	++++	+++	++++
72	52,50	C1-Thienothiophene	154	++	++	+	++
73	53,60	Acide benzenedicarboxylique	166		++	++	
74	56,07	1,3-Dithiole-2-thione	134		++	+	
75	58,88	1,2-Dithiole-3-thione	134	+++	+++++++	+++++++	+
76		C2-Benzothiophene	162	++++	++++	++++	+++
77	60,25	Thiophène, 3-phenyl-	160	+++	++	++	+
78		C1-Dithiole thione	148	+++	+++++++	+++++++	+
79	67,55	Dibenzofurane	168		+		
80		C3-Benzothiophene	176	+++	+++	++++	+++
81	69,43	1,2-Benzodithiol-3-one	168	d	++	++	d
82	70,42	C2-Dithiole thione	162		++	+++	
83	75,134	Benzothionine	186	++	d	d	+
84		Benzothiophène	190	+	++++	++++	+
85	80,37	9H-Fluorenone	180	+	++	++	d
86	81,33	Dibenzothiophène	184	+++	+++	++	+
87	85,086	3H Benzodithiole Thione	184	+	+++	++	d
88	85,82	Carbazole	167	d			d
89	100,23	Phénanthrothiophène	208	d			d
90	111,2	Benzonaphthothiophène	234	d			d

Tableau 3.3. Identification (si possible) des composés non aromatiques et/ou contaminants libérés par la pyrolyse des IOM de Kolang, Mukundpura, Aguas Zarcas et Tarda.

Symbole	Temps de rétention (minutes)	Composé	Kolang	Mukundpura	Aguas Zarcas	Tarda
#	13,7	alcane	d			d
*	14,75	siloxane			++++++	
#	21,6	alcane	++			
x	22,11	Disulfide, fluoromethyl methyl ?			++	
*	28,66	siloxane			+++++	
#	30,05	alcane	++	d	d	+
#	38,218	alcane	+++	d	d	++
*	38,85	Non identifié			+++	
*	39,25	Non identifié			++	
*	41,03	siloxane			+++	d
x	42,18	Non identifié			+++	
#	45,88	alcane	+++			
x	51,17	Non identifié			+	
x	55,82	Tetrathiane	+	++	++	++
#	56,98	alcane		++		
#	57,9	alcane		++		
x	59,9	Non identifié		++++	++	
x	60,70	Non identifié		++++	+++	
#	60,98	alcane		++++	+++	
x	61,60	Non identifié		+++	+++	
x	63,83	Non identifié	+	+++	++	
*	64,25	siloxane			++	
#	64,4	alcane	+++	++		
#	64,55	alcane	+++			
#	70,90	alcane		++		
#	77,85	alcane		++	++	
x	74,93	Non identifié		+++	++	
x	110,74	Non identifié	+	++++	++++	+

## 3.6 Etude de la fraction organique aromatique de la chondrite non groupée de type 2 Tarda

### 3.6.1 Enjeux

Tarda, tombée au Maroc en 2020, est une chondrite non groupée de type 2 (Gattacceca et al., 2021). Elle ne proviendrait pas du même corps parent que les CM notamment du fait de ses compositions chimiques et isotopiques. Ses propriétés (C/H total élevé, enrichissement en isotopes lourds, peu de chondres riches en  $^{16}\text{O}$ ) sont similaires à celles de Tagish Lake, une autre chondrite non groupée de type 2 formée plus loin du Soleil que les CM (King et al., 2021 ; Simkus et al., 2019) et interprétée comme étant le fragment d'un astéroïde de type D formé au-delà de l'orbite de Saturne (Marrocchi et al., 2021). Si Tarda provient du même corps parent que Tagish Lake, on peut se demander si son contenu organique (HAP et pyrolysats d'IOM) est similaire à celui de Tagish Lake.

### 3.6.2 Résultats et implications

Tarda montre une faible diversité de HAP avec seulement 14 HAP dont la concentration dépasse 0,03 ppm (46 HAP détectés mais non quantifiés) et une concentration totale de 1,57 ppm (Figure 3.5 - Tableau 3.4). Ces valeurs, sont similaires à celles de Tagish Lake (13 HAP détectés et une concentration totale de  $\geq 1$  ppm - Pizzarello et al., 2001). Tarda contient des HAP relativement petits comprenant de nombreux méthylnaphtalènes. C'est également le cas de Tagish Lake (Hilts et al., 2014 ; Simkus and al., 2019). Tarda possède des HAP contenant des hétéroatomes (O : benzophénone et 9H-Fluoren-9-one – 14,9 % ; S : dibenzothiophène – 2,3 %) et son MNR sur les solubles est de 1,4 (non connu pour Tagish Lake).

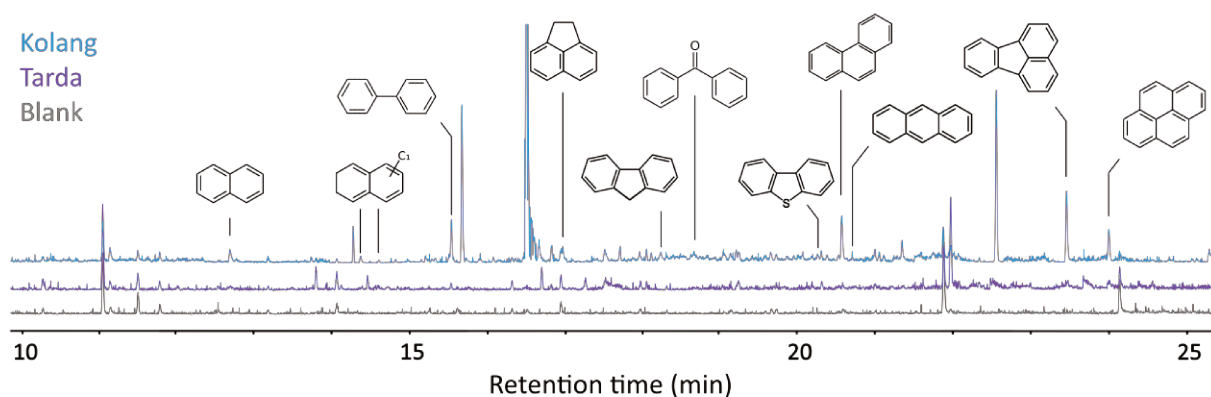


Figure 3.5. Comparaison du chromatogramme GC-MS de l'extrait DCM/MeOH de Tarda avec celui de Kolang. Le blanc permet de déterminer les contaminations dues au protocole d'extraction. Le contenu en HAP de Tarda est un ordre de grandeur plus faible que celui de Kolang, les HAP montrés ici sont les majoritaires.

Le pyrolysats de Tarda montre des molécules aromatiques de faibles tailles (Figure 3.4 - Tableau 3.1 et 3.2) et les rapports phénol/naphtalène, benzonitrile/naphtalène et thiophène/naphtalène sont élevés. La large proportion de phénols a également été observé dans le pyrolysats de Tagish Lake (Yabuta et

al., 2010). Les auteurs ont interprété ce résultat par une faible température d'altération vécu par cette chondrite (Yabuta et al., 2010). Le MNR de Tarda sur les pyrolysats est de 1,52, très semblable à celui d'Orgueil (1,47 - Remusat et al., 2005). Malheureusement, il n'existe pas de données concernant le MNR de l'IOM de Tagish Lake.

En comparaison avec les CM, Tarda et Tagish Lake ont des concentrations en HAP solubles un ordre de grandeur plus basses que celles de Murchison, Paris, Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas (Pering and Ponnampetuma 1971 ; Martins et al., 2015 ; Lecasble et al. 2022) et le MNR de Tarda sur les solubles (1,4) est plus faible que ceux des CM (entre 1,7 et 2,3). Les pyrolysats des C2 non groupées contiennent des composés aromatiques plus petits que les CM (Figure 3.4) et le MNR sur les pyrolysats de Tarda (1,52) est beaucoup plus faible que ceux des CM (entre 1,9 et 2,1). En outre, Tarda montre des rapports phénol/naphtalène, benzonitrile/naphtalène et thiophène/naphtalène sur les pyrolysats plus élevés que Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas.

#### 3.6.3 Conclusions

Les HAP solubles de Tarda sont comparables à ceux de Tagish Lake. Ils sont petits, en faible concentration, et le MNR est faible. Les pyrolysats de l'IOM de Tarda sont riches en hétéroatomes comme dans Tagish Lake et son MNR est lui aussi faible, proche de celui d'Orgueil. Le contenu organique de Tarda étant plus proche de celui de Tagish Lake que de ceux des CM, il est envisageable que ces chondrites proviennent du même corps parent, formé dans un environnement plus lointain que celui des CM.

Tableau 3.4. Concentrations des HAP dans la chondrite non groupée de type 2 Tarda. Les HAP ont été identifiés par GC-MS et quantifiés par GC-FID. n.q. = non quantifié (<0.03 ppm).

Temps de rétention (minutes)	Hydrocarbure Aromatique	Ion moléculaire (m/z)	Formule	Concentration (ppm)
12,70	Naphtalène	128	C10H8	0,25
14,38	2-methylnaphtalene	142	C11H10	0,05
14,61	1-methylnaphtalene	142	C11H10	0,03
15,52	Biphényl	154	C12H10	0,13
15,68	C2-Naphtalene	156	C12H12	n.q.
15,74	C2-Naphtalene	156	C12H12	n.q.
15,77	C2-Naphtalene	156	C12H12	n.q.
15,90	C2-Naphtalene	156	C12H12	n.q.
15,93	C2-Naphtalene	156	C12H12	n.q.
16,09	C2-Naphtalene	156	C12H12	n.q.
16,16	C2-Naphtalene	156	C12H12	n.q.
16,18	Naphtalène, 1-(2-propenyl)-	168	C13H12	n.q.
16,37	C2-Naphtalene	156	C12H12	n.q.
16,40	C2-Naphtalene	156	C12H12	n.q.
16,58	C2-Naphtalene	156	C12H12	n.q.
16,89	Diphénylmethane	168	C13H12	n.q.
16,98	Acénaphthène	154	C12H10	0,06
17,18	C3-Naphtalene	170	C13H14	n.q.
17,21	C3-Naphtalene	170	C13H14	n.q.
17,28	C3-Naphtalene	170	C13H14	n.q.
17,42	C3-Naphtalene	170	C13H14	n.q.
17,52	C3-Naphtalene	170	C13H14	n.q.
17,71	C3-Naphtalene	170	C13H14	n.q.
17,77	C3-Naphtalene	170	C13H14	n.q.
17,92	C3-Naphtalene	170	C13H14	n.q.
17,96	C3-Naphtalene	170	C13H14	n.q.
18,13	C3-Naphtalene	170	C13H14	n.q.
18,24	Fluorène	166	C13H10	0,09
18,24	C3-Naphtalene	170	C13H14	n.q.
18,45	C3-Naphtalene	170	C13H14	n.q.
18,66	Benzophénone	182	C13H10O	0,18
19,16	Cadalène	198	C15H18	n.q.
20,06	9H-Fluoren-9-one	180	C13H8O	0,05
20,26	Dibenzothiophène	184	C12H8S	0,04
20,56	Phénanthrène	178	C14H10	0,20
20,70	Anthracène	178	C14H10	0,05
21,75	C1-Phenanthrene	192	C15H12	n.q.

Tableau 3.4. suite.

21,81	C1-Phenanthrene	192	C15H12	n.q.
21,93	C1-Anthracene	192	C15H12	n.q.
22,00	C1-Phenanthrene	192	C15H12	n.q.
22,06	C1-Phenanthrene	192	C15H12	n.q.
22,92	C2-Phenanthrene	206	C16H14	n.q.
23,45	Fluoranthène	202	C16H10	0,23
24,00	Pyrène	202	C16H10	0,18
24,56	C1-Fluoranthene	216	C17H12	n.q.
24,80	C1-Pyrene	216	C17H12	n.q.
25,08	C1-Pyrene	216	C17H12	n.q.
25,29	C1-Pyrene	216	C17H12	n.q.
25,37	C1-Pyrene	216	C17H12	n.q.
26,03	C2-Pyrene	230	C18H14	n.q.
26,06	C2-Pyrene	230	C18H14	n.q.
26,30	C2-Pyrene	230	C18H14	n.q.
26,45	Benzo[ghi]fluoranthène	226	C18H10	n.q.
26,62	C2-Pyrene	230	C18H14	n.q.
26,96	Benz[a]anthracène	228	C18H12	n.q.
27,02	Triphenylène	228	C18H12	n.q.
27,06	Chrysène	228	C18H12	n.q.
27,27	Benzo[c]phénanthrène	228	C18H12	0,03
30,41	Benzopyrène	252	C20H12	n.q.
31,50	Perylène	252	C20H12	n.q.
Total (ppm)				1,57
HAP détectés				60
HAP quantifiés				14





# Chapitre 4. Approche expérimentale de l'évolution moléculaire et isotopique des HAP durant l'altération aqueuse sur le corps parent

4.1 Enjeux.....	86
4.2 Stratégie.....	87
4.3 Article publié dans Icarus .....	87
4.4 Autres expériences non décrites dans le manuscrit soumis.....	97
4.4.1 Expériences avec du naphthalène .....	97
4.4.2 Expériences d'échange des isotopes du carbone.....	98
4.4.3 Phénanthrène et pyrène altérés en présence de magnétite et de fer .....	98
4.4.4 Coronène et graphène altérés en présence de fer .....	100
4.5 Résultats et implications .....	100

## 4.1 Enjeux

La matière organique des chondrites carbonées se divise en une fraction insoluble (IOM - 50 à 90 % de la masse du carbone organique) et une fraction soluble (SOM - 10 à 50 %). Alors que l'IOM est une macromolécule riche en hétéro-éléments constituée d'unités aromatiques liées par des chaînes aliphatiques courtes et ramifiées (Remusat et al., 2005 ; Derenne and Robert 2010 ; Vinogradoff et al., 2017), la SOM comprend une diversité de molécules solubles telles que des acides carboxyliques, des acides aminés, des bases nucléiques (Pizarelli et al., 2006 ; Remusat 2015 ; Martins et al., 2015) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP - Basile et al., 1984 ; Pering and Ponnamperna, 1971 ; Naraoka et al., 2000). Les HAP sont des molécules constituées d'au moins deux cycles aromatiques condensés (Richter and Howard 2000 ; Abdel-Shafy et al., 2016) et leur taille dans les chondrites carbonées varient de 2 cycles (naphtalène - 10 atomes de C) à 7 cycles (coronène - 24 atomes de C) (Becker and Bunch 1997).

Les HAP sont également détectés dans le milieu interstellaire. Ils représentent 20 % du carbone interstellaire et sont présents dans de nombreux objets astrophysiques (Léger and Puget 1984 ; Allamandola et al. 1985, 1989 ; Tielens 2008). Ils pourraient être formés par addition de carbone et cyclisation notamment dans les éjectas de matière des étoiles AGB riches en carbone, par l'irradiation UV de molécules en phase gazeuse et de manteaux glacés de poussières interstellaires ou bien par des chocs (Sagan and Khare, 1979 ; Tielens et al., 1987 ; Cherchneff et al., 1992 ; Tielens and Charnley, 1997 ; Greenberg et al., 2000 ; Drakon et al., 2021).

Bien que les HAP chondritiques soient supposés être hérités du milieu interstellaire, les tailles ne correspondent pas, la taille des HAP interstellaires étant de plusieurs dizaines d'atomes de carbone (Salama, 1996 ; Cox, 2011) contre 10 à 24 pour les HAP chondritiques. Une explication possible est que l'altération hydrothermale ait réduit la taille des HAP au sein du corps parent. Dans ce sens, il a été proposé à l'aide de modèles que les HAP pouvaient, en conditions d'altération aqueuse, former des composés solubles rentrant dans la synthèse d'acides carboxyliques ou d'acides aminés (Shock and Schulte, 1990).

Ces travaux semblent pourtant en contradiction avec les conclusions de l'article récent de Slavicinska et al. (2022). Ces auteurs observent que les chondrites les plus altérées sont celles qui contiennent les plus gros HAP. La raison évoquée pour expliquer cette corrélation est la combinaison de HAP durant l'altération. Une autre explication évoquée dans le chapitre précédent est la géochromatographie, responsable de la perte partielle des HAP les plus petits (plus solubles - Mackay and Shiu, 1977). Pour résoudre cette contradiction, il convient de déterminer expérimentalement l'effet de l'altération sur la taille des HAP en conditions hydrothermales.

Dans les chondrites, sont également détectés des HAP alkylés, c'est à dire des HAP où des groupements méthyles sont substitués à des atomes d'hydrogène, allant jusqu'à 4 atomes de carbone supplémentaires (Pering and Ponnamperna 1971 ; Hahn et al., 1988). La proportion de ces HAP alkylés est corrélée au degré d'altération (Elsila et al., 2005 ; Lecasble et al., 2022). L'explication serait également la géochromatographie, responsable de la perte des HAP non alkylés, plus solubles, lors d'épisodes d'altération sur le corps parent (Wing and Bada, 1991a, 1991b ; Shiu and Ma 2000 ; Elsilá et al., 2005). Néanmoins, si cette explication est vraie, les HAP alkylés et non alkylés devraient avoir été accrétés ensemble. Or, aucun HAP alkylé n'est détecté dans la CM2 peu altérée Paris (Martins et al., 2015), suggérant une production de HAP alkylés durant l'altération. Il est donc nécessaire de

déterminer si des HAP alkylés peuvent être produits à partir de HAP non alkylés en conditions d'altération hydrothermale.

Les signatures isotopiques en carbone des HAP sont interprétées comme étant dues à une synthèse pré-accrétionnelle, en supposant qu'elles survivent à l'altération aqueuse sur le corps parent. Néanmoins, ceci n'a jamais été vérifié expérimentalement.

Enfin, la stabilité des HAP en présence de minéraux n'a été que peu étudiée. Dans les CC, les HAP sont intimement associés aux phyllosilicates (Pearson et al., 2006, 2010 ; Garvie and Buseck, 2007 ; Le Guillou and Brearley, 2014 ; Yesiltas and Kebukawa, 2016 ; Changela et al., 2018). Ils sont connus pour induire de nombreuses réactions organiques telles que la cyclisation, la déshydratation, l'addition de Michael et la formation de matière organique insoluble (Bernal 1949 ; Hagiwara et al., 2000 ; Varma 2002 ; Ferris 2005 ; Nagendrappa, 2011, Vinogradoff et al., 2020a, 2020b ; Nagendrappa and Chowreddy, 2021 ; Viennet et al., 2022). De précédents travaux avec de la serpentine n'ont pas montré d'effet sur les HAP (Giese et al., 2019) mais ce n'est pas le cas de montmorillonites qui ont entraînées des réactions de polymérisation (Watson and Sephton, 2015) et de substitution (Hagiwara et al., 2000). La saponite est, avec la serpentine, un phyllosilicate majoritaire dans les CC (Brearley, 2006) et son impact sur l'évolution moléculaire des HAP doit être investiguée.

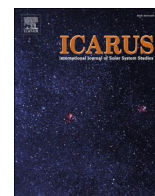
### 4.2 Stratégie

La première série d'expériences permet d'évaluer l'évolution moléculaire des HAP en conditions d'altération. Si les mêmes HAP sont récupérés dans des concentrations similaires aux concentrations initiales, cela signifie que la diversité moléculaire des HAP extraits des chondrites n'a pas été modifiée par l'altération. A l'inverse, si de nouveaux composés sont détectés et que les concentrations ont diminuées au cours de l'expérience, cela signifie que l'altération est responsable de la modification de la diversité des HAP chondritiques. Une autre série d'expérience évalue la capacité des HAP à former des composés alkylés en présence de molécules organiques réactives (hexane, glycine et acide acétique). Elle permet de déterminer si les HAP alkylés se sont accrétés en même temps que les HAP ou s'ils sont formés à partir de HAP non-alkylés durant l'altération.

La capacité des HAP à modifier leur signature isotopique en carbone est également évaluée à l'aide d'expériences comprenant des HAP en présence de matériel organique et inorganique pure en  $^{13}\text{C}$  (glycine, carbone et carbonate de calcium). Bien que la corrélation entre taille des HAP et signature isotopique en carbone, interprétée comme pré-accrétionnelle, soit toujours visible, cette série d'expériences cherche à expliquer si les signatures isotopiques des HAP ont pu être modifiées par échange isotopique lors de l'altération. Enfin, la dernière série d'expérience permet d'évaluer l'influence de la saponite, phyllosilicate majoritaire des chondrites altérées, sur l'évolution moléculaire des HAP en contexte d'altération.

### 4.3 Article publié dans *Icarus*

Lecasble M., Bernard S., Viennet J.-C., Criouet I. and Remusat L. (2023) Influence of hydrothermal asteroidal conditions on the molecular structure and isotopic compositions of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Icarus* **401**.



# Influence of hydrothermal asteroidal conditions on the molecular structure and isotopic compositions of polycyclic aromatic hydrocarbons

Marceau Lecasble<sup>\*</sup>, Sylvain Bernard, Jean-Christophe Viennet, Isis Criouet, Laurent Remusat

Muséum National d'Histoire Naturelle, Sorbonne Université, CNRS UMR 7590, IMPMC, Paris, France

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Polycyclic aromatic hydrocarbons  
Carbonaceous chondrites  
Aqueous alteration  
Laboratory experiments

## ABSTRACT

A variety of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are reported in carbonaceous chondrites (CCs) and in the interstellar medium (ISM). Although PAHs in CCs are not as large as those detected in the ISM, their carbon isotope composition is interpreted as pinpointing an interstellar origin. In contrast, their hydrogen isotope composition can be related to the extent of secondary processes, as is the proportion of alkylated PAHs within CCs. Here, we experimentally investigate the molecular and isotopic evolution of PAHs under simulated asteroidal hydrothermal conditions at 150 °C. Results show that PAHs are chemically stable under these conditions whatever their size, i.e. no destruction, conjugation nor alkylation occurs, even in the presence of other reactive organic molecules. Plus, PAHs retain their carbon isotope compositions even in the presence of another carbon-rich reservoir, either organic or inorganic. On the other hand, their hydrogen isotope composition is modified through exchange with water. Of note, as shown by additional experiments, the presence of smectites, abundant in CCs, impacts the relative abundances of extractable PAHs, saponite trapping more efficiently the larger PAHs. Altogether, results of the present experiments show that PAHs of CCs can be used as tracers of both pre-accretion and secondary processes.

## 1. Introduction

Organic matter in chondrites is usually divided into an insoluble fraction (IOM - 50 to 90 wt%) and a soluble fraction (SOM - 10 to 50 wt%). While the IOM consists in a reticulated macromolecule made of aromatic units interconnected by short and branched aliphatic chains (Derenne and Robert, 2010; Vinogradoff et al., 2017), the SOM is a mixture of diverse soluble compounds such as carboxylic acids, amino acids, nucleobases (Pizzarello, 2006; Remusat, 2015; Martins et al., 2015) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs - Naraoka et al., 2000; Lecasble et al., 2022). PAHs are organic molecules consisting of two or more fused benzene rings (Richter and Howard, 2000; Abdel-Shafy and Mansour, 2016) and their size in CCs range from 2 rings (naphthalene - 10C atoms) to 7 rings (coronene - 24C atoms) (Slavcinska et al., 2022; Sabbah et al., 2017, 2022). The PAHs detected in CCs may originate from the interstellar medium (ISM), as previously suggested (Plows et al., 2003). In fact, PAHs are abundant and ubiquitous in the ISM, representing up to 20% of the total carbon (Leger and Puget, 1984; Allamandola et al., 1985, 1989; Tielens, 2008). These PAHs could have formed either via the irradiation of simple gas-phase molecules and

interstellar dust mantles by ultraviolet (UV) light or via reactions in circumstellar outflows of asymptotic giant branch (AGB) stars (Sagan and Khare, 1979; Cherchneff et al., 1992; Tielens and Charnley, 1997; Greenberg et al., 2000).

### 1.1. Degradation/polymerization of PAHs

Yet the presence, in CCs, of PAHs inherited from the ISM remains a subject of debate, in particular because sizes do not match. Chondritic PAHs have a maximum size of ~24C atoms (Sabbah et al., 2017, 2022) while interstellar PAH sizes range from 50 carbon atoms (Tielens, 2008, 2011) to thousands of carbon atoms (Allamandola et al., 1989; Pendleton and Allamandola, 2002). This discrepancy could result from secondary processes having modified all the constituents of CCs (Brearley, 2006; Cody et al., 2011; Le Guillou and Brearley, 2014; Vinogradoff et al., 2018; Viennet et al., 2022; Suttle et al., 2021). In fact, almost all the CCs have experienced aqueous alteration episodes, mostly triggered by the melting of ice due to the radioactive decay of short-lived radionuclides such as <sup>26</sup>Al (McSween, 1979; Brearley, 2006; Krot et al., 2006; Verdier-Paoletti et al., 2017; Fujiya, 2018), but also possibly by

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail address: [marceau.lecasble@mnhn.fr](mailto:marceau.lecasble@mnhn.fr) (M. Lecasble).

impact heating, solar heating, or atmospheric ablation (Turner et al., 2021). Although it has been proposed that PAHs are inherited from the ISM (Yang and Epstein, 1983, 1984; Kerridge, 1983; Allamandola et al., 1987), Shock and Schulte (1990) predicted that, if exposed to hydrothermal conditions, PAHs would break down, leading to the production of carboxylic and amino acids. Experimental data on the stability of PAHs under hydrothermal conditions are thus required to provide new constraints on the origin of PAHs in CCs.

### 1.2. Alkylation of PAHs

The abundance of alkylated PAHs in CCs, i.e. PAHs with side chains containing up to 4 additional carbon atoms (Pering and Ponnampuruma, 1971; Hahn et al., 1988) constitute an interesting point to consider. It has been suggested that a chromatographic separation of alkylated and non-alkylated PAHs occurs during aqueous alteration on the parent body. As alkylated PAHs are less soluble than non-alkylated equivalents, this may explain the larger relative amount of alkylated PAHs with respect to non-alkylated equivalent in more altered CCs (Wing and Bada, 1991a, 1991b; Shiu and Ma, 2000; Elsilä et al., 2005; Lecasble et al., 2022). However, no alkylated PAHs were detected in the Paris meteorite, a weakly altered CM (Martins et al., 2015), suggesting that alkylated PAHs could rather be produced during aqueous alteration events. Experimental data on the alkylation of PAHs under hydrothermal conditions are thus required to provide new constraints on the origin of alkylated PAHs and their proportion in CCs.

### 1.3. Carbon isotope evolution

The carbon isotope signature of PAHs has also been investigated. The PAHs in CCs exhibit carbon isotope compositions defining two negative trends (i.e. the pyrene and the fluoranthene series) with increasing PAH size (larger PAH have lower  $\delta^{13}\text{C}$  values - Sephton et al., 1998; Gilmour and Pillinger, 1994; Naraoka et al., 2000; Huang et al., 2015; Lecasble et al., 2022). This has been interpreted as resulting from the production of these PAHs via cycle addition having occurred at very low temperature, i.e. before their accretion onto parent bodies (Gilmour and Pillinger, 1994; Naraoka et al., 2000). Since almost all the CCs have experienced aqueous alteration episodes, the preservation of these signatures implies that the carbon isotope composition of PAHs can withstand hydrothermal conditions. However, this has not been demonstrated experimentally, yet. Experimental data on the evolution of the carbon isotope compositions of PAHs under hydrothermal conditions in the presence of other carbon reservoirs are thus required.

### 1.4. Hydrogen isotope evolution

In contrast to the carbon isotope composition, the deuterium isotope composition of PAHs in CCs does not pinpoint an interstellar origin. In fact, the PAHs in the ISM are expected to be D-rich (Millar et al., 2000; Peeters et al., 2004; Salama, 2008), with D enrichment resulting from unimolecular photodissociation (Allamandola et al., 1987, 1989), gas phase ion-molecule reactions (Dalgarno and Lepp, 1984) or gas-grain reactions (Tielens and Charnley, 1997; Sandford, 2002). In contrast, the PAHs in CCs are D-poor compared to other organic compounds such as amino acids (Oba and Naraoka, 2003; Elsilä et al., 2012; Huang et al., 2015; Lecasble et al., 2022; Graham et al., 2022). While these low contents in D have been interpreted by some authors as inherited from interstellar conditions (Huang et al., 2015; Graham et al., 2022), Lecasble et al. (2022) interpreted these values as the consequence of hydrogen isotope exchange with D-poor water during aqueous alteration episodes. Consistently, Alexander et al. (1982) showed that PAHs are sensitive to D-exchange in dry conditions, and Oba and Naraoka (2003) showed that such process can occur in acidic aqueous conditions. However, the parent bodies of CCs have experienced aqueous alteration under rather basic conditions (Zolotov, 2012; Takir et al., 2013; Suttle

et al., 2021, 2022). It thus remains to demonstrate that PAHs may experience D-exchange under such conditions.

A last point worth to investigate is the possible influence of clay minerals. CCs are rich in clay minerals (Pearson et al., 2006; Garvie and Buseck, 2007; Le Guillou and Brearley, 2014; Yesiltas and Kebukawa, 2016; Changela et al., 2018) and it has been shown that clay minerals may influence organic reactions (cyclization, dehydration, Michael-addition and IOM formation – Vinogradoff et al., 2020a, 2020b; Vienne et al., 2022). Besides some rare studies having shown that the presence of montmorillonite could enhance PAH substitution and polymerization (Hagiwara et al., 2000; Watson and Sephton, 2015) and that serpentine does not produce new PAHs (Giese et al., 2019), no laboratory experiments have been conducted to investigate the effect of saponite (the most abundant clay mineral in CCs with serpentine - Brearley, 2006) on PAHs under hydrothermal conditions typical of asteroids.

Here, we report series of laboratory experiments specifically designed to investigate the molecular and isotopic evolution of PAHs under hydrothermal conditions simulating aqueous alteration events having occurred within/onto carbonaceous asteroids. Experiments were conducted under hydrothermal conditions at 150 °C with phenanthrene (3 rings – 178 amu), pyrene (4 rings – 202 amu), coronene (7 rings – 300 amu) and graphene, in the presence of other organic carbon reservoirs (hexane, glycine, acetic acid), in the presence of  $^{13}\text{C}$ -enriched compounds, either organic or inorganic (glycine, graphitic carbon and carbonates), in the presence of  $\text{D}_2\text{O}$  and in the presence of pure saponite.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Starting materials

Most of the starting materials were provided by Sigma Aldrich: Phenanthrene (>99.5%), pyrene (98%), coronene (97%), graphene nanoplatelet (powder),  $\text{D}_2\text{O}$  (99.9 atom % D), carbon- $^{13}\text{C}$  (99 atom %  $^{13}\text{C}$ ), calcium carbonate- $^{13}\text{C}$  (99 atom %  $^{13}\text{C}$ ), glycine (> 99%), acetic acid (> 99.7%), and glycine- $^{13}\text{C}_2$  (99 atom %  $^{13}\text{C}$ ). Hexane (>99%) was provided by Roth. The pure saponite used for the present experiments ( $\text{Na}_{0.4}(\text{Si}_{3.6}\text{Al}_{0.4})\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) was synthesized from a gel produced by mixing an  $\text{AlCl}_3$  solution, a  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  solution and a  $\text{MgCl}_2$  solution at 0.2 M, and exposed to 230 °C for 10 days. Saponite purity has been checked with XRD, FTIR and CHNS analysis. The mineral is pure and contains no carbon.

### 2.2. Experiments in reactors

Organic compounds (powdered) and minerals were loaded into 20 mL Parr® Ti-reactors under argon atmosphere (>99.9999%; Air Liquide, ALPHAGAZ 1) with 10 mL degassed bi-distilled water (Table 1). Water was degassed using Ar with the same purity. Reactors were maintained for 28 days at 150 °C (4.7 bars saturation vapor pressure). Gas present at 150 °C in reactors at the end of the experiment were identified and quantified by gas chromatography coupled with thermal conductivity detection (GC-TCD). Then, reactors were cooled down at room temperature and opened. Reactors were rinsed with dichloromethane (DCM). Extracts were dried and weighed for quantification. In the case of the experiment with saponite, samples were filtrated (vacuum driven glass filtration unit, 47 mm GSWP filters with 0.22  $\mu\text{m}$  pores – Merck Millipore), without sonication before drying. Non-polar organics like hydrocarbons were extracted and analysed by GC-FID for evaluation of PAH molecular evolution. Yields corresponds to ratio between starting and dried recovered organics.

### 2.3. Experiment in capsules

Some experiments were conducted in gold capsules due to the limited quantity of materials available (coronene, graphene,  $^{13}\text{C}$  glycine,

**Table 1**

List of the experiments conducted in the present study.

Experiments	Temperature	Duration	Container	Organics	Minerals	Water	Analysis	Yield
Phenanthrene + Pyrene (P/P)	150 °C	28 days	reactors	100 mg		10 mL	GC-TCD, GC-FID	98.2%
Coronene	150 °C	3 months	capsules	2.5 mg		100 µL	GC-FID	–
Graphene	150 °C	3 months	capsules	2.5 mg		100 µL	GC-FID	–
P/P + hexane	150 °C	28 days	reactors	50 mg + 50 mg		10 mL	GC-FID	97.4%
P/P + glycine	150 °C	28 days	reactors	50 mg + 50 mg		10 mL	GC-FID	98.2%
P/P + acetic acid	150 °C	28 days	reactors	50 mg + 50 mg		10 mL	GC-FID	97.2%
P/P + glycine <sup>13</sup> C	150 °C	7 days	capsules	5 mg + 45 mg		100 µL	GC-FID, GC-irMS	96.3%
P/P + graphitic carbon <sup>13</sup> C	150 °C	7 days	capsules	5 mg	45 mg	100 µL	GC-FID, GC-irMS	94.2%
P/P + calcium carbonate <sup>13</sup> C	150 °C	7 days	capsules	5 mg	45 mg	100 µL	GC-FID, GC-irMS	93.9%
P/P + D <sub>2</sub> O	150 °C	7 days	capsules	5 mg		100 µL	GC-FID, GC-irMS	97.9%
P/P + saponite	150 °C	28 days	reactors	100 mg	900 mg	10 mL	GC-TCD, GC-FID	84.6%

<sup>13</sup>C graphitic carbon, <sup>13</sup>C calcium carbonate and D<sub>2</sub>O). Three cm-long gold capsules were prepared from a 5.4 mm-large x 0.2 mm-thickness tube (Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG). After introduction of the samples, water was added with a glass syringe in a glove box under argon atmosphere (> 99.9999% - Air Liquide ALPHAGAZ 1). Then, capsules were welded and put into 20 mL Parr® reactors in Ti filled with 5 mL of bi-distilled water and placed in an oven for 7 days or 3 months at 150 °C. Water was added to the reactors to prevent explosion of the capsules by maintaining a saturation vapor pressure of ~4.7 bar. At the end of the experiments, capsules were cleaned, opened and immersed in 5 mL of DCM. In the presence of minerals, samples were centrifuged. Organics were then analysed by GC-FID (Gas Chromatography-Flame Ionization Detector) to quantify phenanthrene and pyrene content and to check for potential molecular evolution. For isotope exchange, experiments were also performed following this setup.

#### 2.4. Gas Chromatograph – thermal conductivity detector (GC-TCD)

We used a Shimadzu GC-2014 equipped with a thermal conductivity detector (TCD-2014) operated at IMPMC, MNHN (Paris, France) for gas identification and quantification. After connection of the reactor, a < 0.01 bar vacuum was set in the sampling line using a DIVAC 1.4HV3C primary vacuum oil-free pump. Then, samples were injected in the GC through this sampling line. Ultra-high-quality argon (> 99.9999% - Air Liquide ALPHAGAZ 1) was used as carrier gas. Two columns, HayeSep Q (80/100 mesh, 1.8 m × 1/8 in., 2 mm) followed by a Molecular Sieve 13× (60/80 mesh, 1.8 m × 1/8 in., 2 mm), were combined for optimal gas separation. The reactor and the injection line were kept at 150 °C. After connection of the reactors but before their openings, blanks chromatograms were collected to rule out leaks on the line (named control run hereafter). During analysis, the GC oven temperature was kept at 60 °C during 3 min and then increased at 20 °C/min until 110 °C was reached then held 6 min. Gas mixtures provided by Air Products were used for calibration of partial pressures in the gas volume sent into the GC.

#### 2.5. Gas Chromatography-flame ionization detector analysis (GC-FID)

Phenanthrene and pyrene were analysed and quantified using an Agilent Technologies 7890B GC equipped with a flame ionization detector (FID) operated at IMPMC, MNHN (Paris, France). The GC was equipped with a HP-5 (30 m × 0.32 mm, 0.25 µm film) capillary column coated with (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane. Ultra-high-purity helium was used as carrier gas. The samples were injected in split mode with a ratio of 2 and the injector temperature was set at 280 °C. The oven temperature was kept at 75 °C during 0.5 min and then increased at 20 °C/min until 250 °C was reached and held for 1 min. For coronene and graphene experiments, temperature was kept at 150 °C during 0.5 min and then increased at 30 °C/min until 300 °C was reached and held 5 min.

#### 2.6. Gas Chromatography-isotope ratio mass spectrometry analysis (GC-irMS)

Compound-specific carbon and hydrogen isotope analyses were performed on an Elementar VisION isotopic mass spectrometer interfaced with an Agilent Technologies 7890 B GC through a GC5 Furnace system, installed at IMPMC, MNHN (Paris, France). Ultra-high purity helium was used as carrier gas. The oven was fitted with a HP-5 fused silica column (30 m × 0.32 mm, 0.25 µm film). For carbon analysis, 0.2 µL of each extract were injected at 280 °C in split mode with a ratio of 2. For hydrogen analysis, the injection volume was 5 µL. In both cases, the oven temperature was kept at 170 °C during 1 min and then increased at 20 °C/min until 280 °C was reached and held for 4 min. After the 4 min solvent delay, the products were directed through a 350 °C transfer line to the Elementar GC5 Furnace. For carbon-isotope analysis, organic molecules were oxidized in CO<sub>2</sub> thanks to a quartz tube packed with CuO/Pt wire set at 850 °C in. For hydrogen-isotope analysis, the GC5 was equipped with a ceramic tube operated at a temperature of 1250 °C, converting compounds into H<sub>2</sub>. Detector was operated at room temperature. The maximum uncertainties (on session standards or on samples) and the number of analysis are given. Results were corrected using international reference material: naphthalene ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -26.12 \pm 0.02 \text{ ‰}$ ,  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}} = -58.6 \pm 1.0 \text{ ‰}$ ) and phenanthrene ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -25.39 \pm 0.03 \text{ ‰}$ ,  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}} = -84.1 \pm 1.3 \text{ ‰}$ ) (Indiana University in Bloomington, USA – Schimmelmann et al., 1999). A session drift correction has been applied using in-house phenanthrene and pyrene standards and for hydrogen measurement, a H<sub>3</sub><sup>+</sup> correction was calculated and applied (Sessions et al., 2001). In the following, hydrogen isotopic ratios are expressed as isotope abundance (D/(D + H)), while carbon isotopic ratios are expressed in the  $\delta$  notation relative to the international Pee Dee Belemnite standard following the equation:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{ ‰} = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1 \right] \times 10^3.$$

### 3. Results

#### 3.1. Experiments with phenanthrene and pyrene

We conducted experiments with phenanthrene and pyrene at 150 °C for 28 days (Table 1). At the end of the experiments, no C-containing permanent gas was detected in the gas phase as revealed by GC-TCD (Fig. 1). The solvent extract of the residues of the experiments contain both pyrene and phenanthrene as revealed by GC-FID (Fig. 2), in relative amounts similar to those of the starting materials (98.2% of the initial pyrene and phenanthrene compounds were recovered at the end of the experiments). The missing PAHs were likely lost during the extraction procedure and sample handling.

#### 3.2. Experiments with coronene and graphene

Similar experiments in simulated asteroidal conditions have been



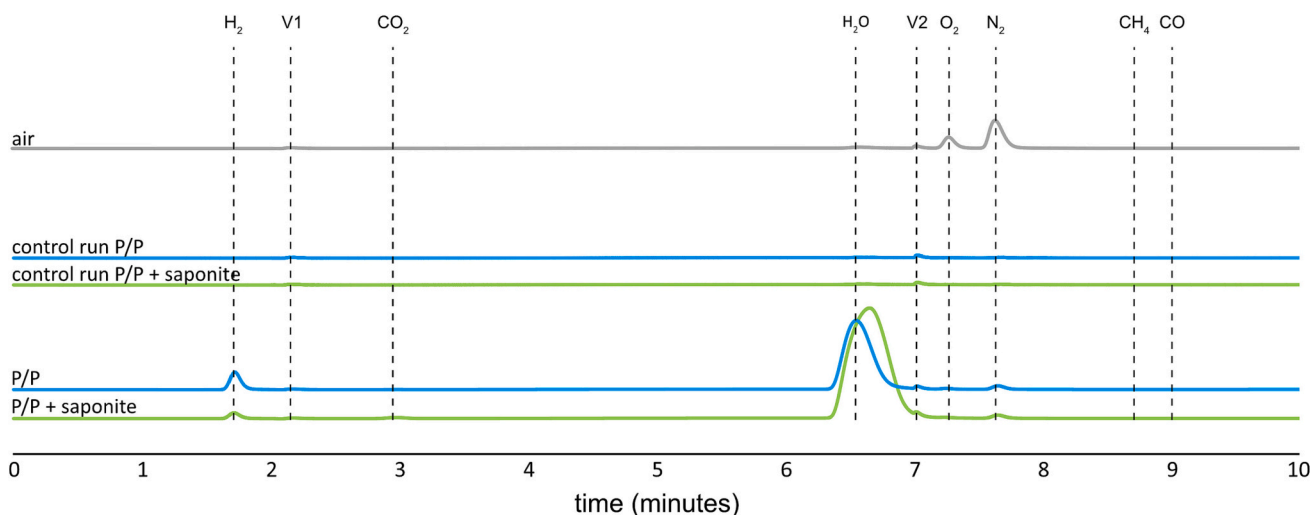


Fig. 1. GC-TCD chromatograms of the gas phase of the experiments conducted in reactors (28 days). Also shown are the chromatograms of the air and control runs conducted before the openings of the reactors. V1 and V2 are peaks corresponding to valve rotations. Vertical scales are equal.

conducted with coronene and graphene at 150 °C for 3 months (Table 1). The solvent soluble products of the experiments conducted with coronene only contain coronene and benzo[ghi]perylene, a minor contaminant already detected in the starting materials (Fig. 2). The quantification is complicated as coronene compounds do not elute properly. There is no solvent soluble compound detected in the experiments conducted with graphene, nor in the starting materials since graphene is not soluble at all and free of contaminant (Fig. 2).

### 3.3. Experiments with reactive and small molecules

Experiments with phenanthrene and pyrene have also been conducted at 150 °C for 28 days in the presence of reactive organic compounds, namely hexane, glycine and acetic acid (Table 1). The solvent soluble extracts of the experimental products contain both pyrene and phenanthrene as revealed by GC-FID (Fig. 2), in relative amounts similar to those of the starting materials (97.6% of the initial pyrene and phenanthrene compounds were recovered at the end of the experiments). The starting reactive organic compounds are not detected. Hexane may be diluted in the DCM peak and both glycine and acetic acid are either not extracted with DCM or not eluted with our non-polar HP-5 GC column. No new hydrocarbons are detected.

### 3.4. Experiments with $^{13}\text{C}$ -enriched materials

Experiments with phenanthrene and pyrene have also been conducted at 150 °C for 7 days in the presence of  $^{13}\text{C}$ -enriched organic or inorganic compounds, namely glycine, graphitic carbon and calcium carbonate (Table 1). The solvent extract of the experimental residues contains both pyrene and phenanthrene as revealed by GC-FID (Fig. 2), in relative amounts similar to those of the starting materials (94.8% of the initial pyrene and phenanthrene compounds were recovered at the end of the experiments). Most important, the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values of the recovered pyrene and phenanthrene compounds were identical (within error bars) to those of the starting materials (Table 2 – Fig. 3).

### 3.5. Experiment with perdeuterated water

Experiments with phenanthrene and pyrene have also been conducted at 150 °C for 7 days in the presence of pure  $\text{D}_2\text{O}$  (Table 1). The solvent extract of the residues of these experiments contain both pyrene and phenanthrene as revealed by GC-FID (Fig. 2), in relative amounts similar to those of the starting materials (97.9% of the initial pyrene and phenanthrene compounds were recovered at the end of the

experiments). Interestingly, the D abundance of the recovered pyrene and phenanthrene compounds are significantly higher than those of the starting materials (Table 3).

### 3.6. Experiments with saponite

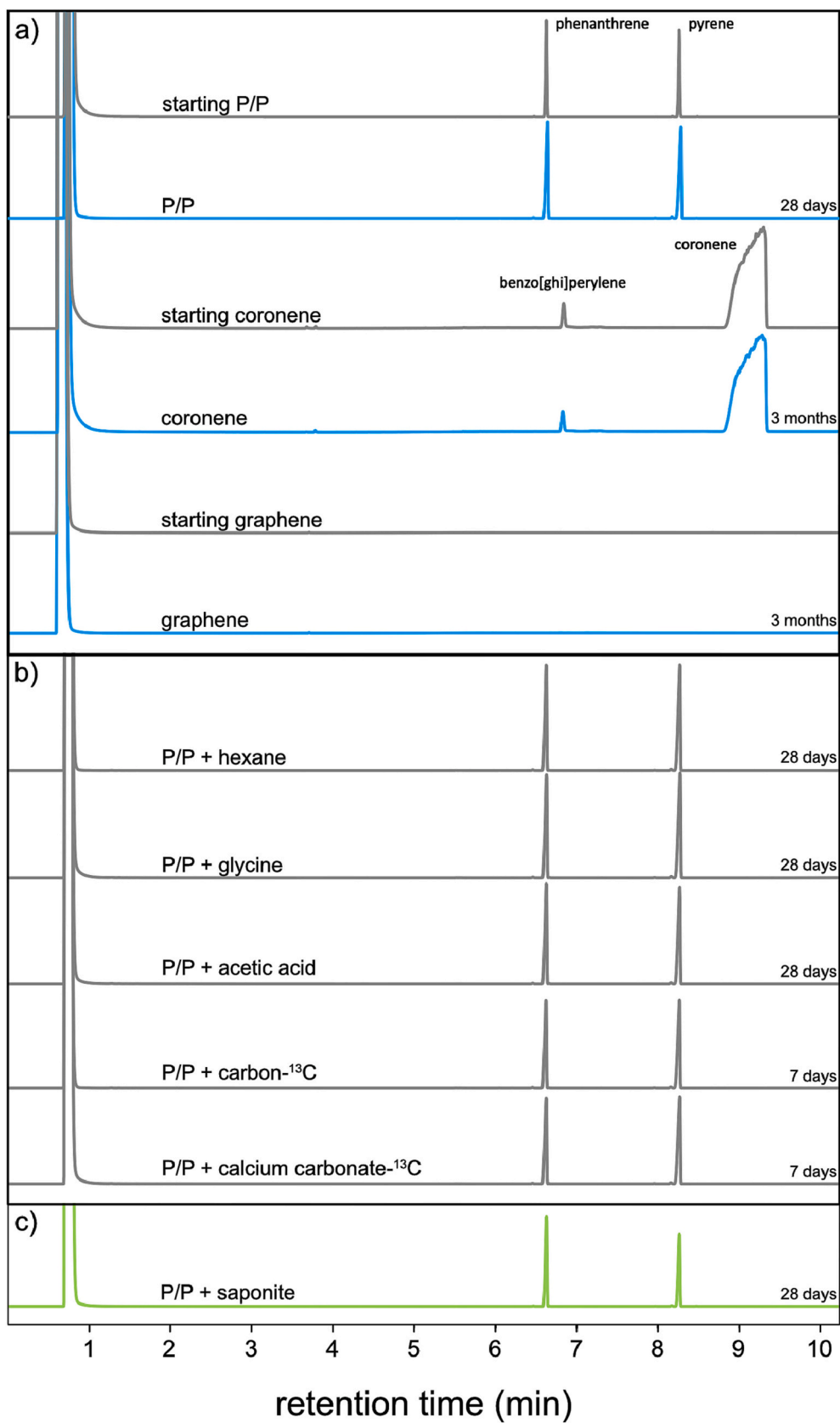
We also conducted experiments with phenanthrene and pyrene at 150 °C for 28 days in the presence of saponite (Table 1). At the end of the experiment, 0.02 bar of  $\text{CO}_2$  was detected in the gas phase as revealed by GC-TCD (Fig. 1). The solvent extract of the residues of the experiments contain both pyrene and phenanthrene as revealed by GC-FID (Fig. 2), in relative amounts different from those of the starting materials: only 91.4 and 77.8% of the initial phenanthrene and pyrene compounds, respectively, were recovered in solvents at the end of the experiments (Fig. 4). Of note, the solid residues of the experiments contain about 1.4 wt% of organic carbon, which correspond to about 80% of the missing carbon (12.28 mg vs 15.40 mg) in the soluble fraction. As a fraction of saponite (3.2%) has been lost (871.2 mg of residual saponite instead of 900 mg initially), either due to dissolution or during the extraction process and sampling process, this may explain in part the missing C (Fig. 4).

## 4. Discussion

### 4.1. Influence of hydrothermal conditions on the molecular structure of PAHs

The presence, in CCs, of PAHs inherited from the ISM remains a subject of debate, in particular because sizes do not match: the PAHs in CCs have a lower molecular weight than their interstellar counterparts. To explain this discrepancy, some authors have invoked the effect of aqueous alteration which may break down large PAHs leading to the production of smaller ones and other molecules such as carboxylic and amino acids (Shock and Schulte, 1990). However, neither the degradation of the PAHs nor the production of other hydrocarbons occurred in the present experiments, whatever the size of the PAHs used as starting materials (including graphene which can be seen as a model for ISM-like PAHs). Moreover, we show that phenanthrene, pyrene and coronene can withstand hydrothermal asteroidal conditions (i.e. 150 °C). As shown by the experiments conducted with graphene, high molecular weight PAHs like those detected in the ISM likely withstand asteroidal conditions as well, especially as they are more refractory than lower molecular weight PAHs (Pendleton and Allamandola, 2002). The diversity in low molecular weight PAHs in CCs is thus likely not a consequence of the alteration conditions experienced by asteroids. These PAHs have rather been





**Fig. 2.** GC-FID chromatograms of solvent extracts after a) experiment with phenanthrene and pyrene, coronene and graphene, b) experiments with other materials and c) experiments with saponite. No molecular evolution is observed in our experimental conditions.

**Table 2**

Carbon isotope composition in  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  ‰ for phenanthrene and pyrene after experiments at 150 °C during 7 days with glycine- $^{13}\text{C}_2$ , carbon- $^{13}\text{C}$  and calcium carbonate- $^{13}\text{C}$ . Uncertainties correspond to standard deviations on session standards. (x):number of replicates.

	Starting P/P	P/P + glycine- $^{13}\text{C}_2$	P/P + carbon- $^{13}\text{C}$	P/P + calcium carbonate- $^{13}\text{C}$
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ‰
Phenanthrene	-25.35 ± 0.17 (24)	-25.55 ± 0.25 (4)	-25.46 ± 0.17 (6)	-25.49 ± 0.17 (6)
Pyrene	-25.03 ± 0.09 (24)	-24.89 ± 0.08 (4)	-24.96 ± 0.09 (6)	-24.98 ± 0.09 (6)

accreted as is, implying that they are likely present in the ISM or in the protosolar nebula.

No PAHs larger than coronene have been found in CCs with laser desorption mass spectrometry, a more suitable method for large PAHs compared to soluble extraction and gas chromatography (Sabbah et al., 2017, 2022), even though they are detected in the ISM. Thus, either large PAHs have somehow been destroyed or have simply not been accreted onto asteroids. Oxidative photochemistry in the protosolar disk could have been responsible for the destruction of PAHs (Lee et al., 2010; Anderson et al., 2017), the fast accretion of low molecular weight PAHs having preserved them from destruction. In fact, it has been suggested that their accretion could have been faster than their destruction, compared to what have occurred for larger PAHs (Derenne et al., 2005). In contrast to large PAHs, small PAHs could have thus been condensed on ice or silicate grains and then accreted to form parent bodies and stored in solids (Derenne et al., 2005; Michoulier et al., 2018).

The relative abundance of alkylated versus non alkylated PAHs has been shown to be correlated to the extent of aqueous alteration (Elsila et al., 2005; Lecasble et al., 2022). Rather than a production of alkylated PAHs from non-alkylated PAHs during aqueous alteration, it has been suggested that non-alkylated PAHs are preferentially lost during fluid circulation as a result of a selective chromatographic separation, non-alkylated PAHs being more water soluble than their alkylated counterparts (Hahn et al., 1988; Wing and Bada, 1991a, 1991b; Elsila et al., 2005). Strengthening this hypothesis, the laboratory experiments conducted in the present study showed that alkylation of PAHs does not occur under asteroidal conditions (i.e. 150 °C), even in the presence of reactive and small organic molecules. However, if both alkylated and non-alkylated PAHs were accreted onto asteroids, alkylated PAHs should be detected in all the CCs. But this is apparently not the case in the Paris meteorite (Martins et al., 2015), even though it has experienced weaker alteration compared to other CMs. Plus, if non-alkylated

PAHs are lost via chromatographic separation, the total abundance of PAHs should be correlated with the degree of alteration for series of CCs originating from the same parent body. But this is apparently not the case neither (Pering and Ponnampuruma, 1971; Martins et al., 2015; Lecasble et al., 2022). An explanation for this paradox may reside in the brecciated nature of most CCs (Lentfort et al., 2021), each fragment having potentially experienced an individual history.

#### 4.2. Influence of hydrothermal conditions on the isotope composition of PAHs

The production of PAHs in the ISM involves carbon addition and cyclization processes (Tielens and Charnley, 1997), leading to C-isotope

**Table 3**

Deuterium abundance as D/(D + H) for phenanthrene and pyrene after experiments at 150 °C during 7 days with D<sub>2</sub>O. Uncertainties correspond to standard deviations on session standards and on samples. (x): number of replicates.

	Starting P/P	D <sub>2</sub> O
	D/(D + H)	D/(D + H)
Phenanthrene	1.38 ± 0.78 × 10 <sup>-4</sup> (6)	5.89 ± 0.57 × 10 <sup>-3</sup> (4)
Pyrene	1.39 ± 0.78 × 10 <sup>-4</sup> (6)	1.02 ± 0.23 × 10 <sup>-2</sup> (4)

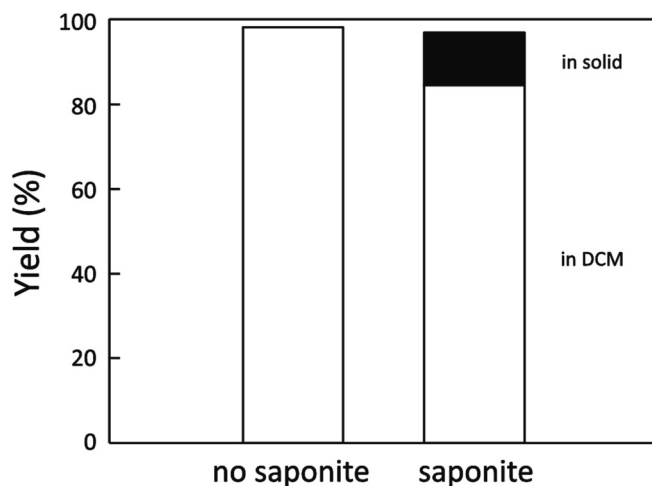


Fig. 4. Comparison of the yield of the experiment with and without saponite. PAHs are recovered in the soluble fraction (white) or in the solid phase (black).

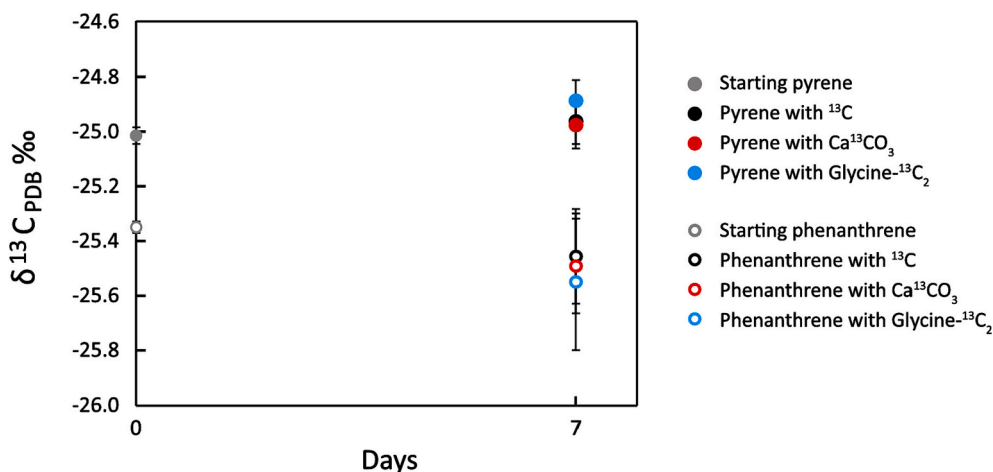


Fig. 3. Carbon isotope values of phenanthrene and pyrene before and after 150 °C alteration experiments in the presence of pure  $^{13}\text{C}$  materials. No carbon isotope exchange is observed. Error bars represent standard deviations.

compositions defining a negative trend with increasing PAH size (Gilmour and Pillinger, 1994; Naraoka et al., 2000). The similar trend observed for PAHs in CCs have led authors to suggest that PAHs found in CCs were produced in the ISM (Sephton et al., 1998; Gilmour and Pillinger, 1994; Naraoka et al., 2000; Huang et al., 2015; Lecasble et al., 2022). Strengthening this hypothesis, the laboratory experiments conducted in the present study showed that the carbon isotope composition of PAHs does not change under asteroidal conditions (i.e. 150 °C), even in the presence of other carbon reservoirs, either organic or inorganic. This is consistent with individual PAHs having quite the same carbon isotope signature in different CCs (Sephton et al., 1998; Gilmour and Pillinger, 1994; Naraoka et al., 2000; Huang et al., 2015; Lecasble et al., 2022). However, small variations remain: the same PAHs do not exhibit the exact same carbon isotope compositions in different CCs. This suggests either that the carbon isotopic composition of PAHs may slightly change after their production under conditions not simulated here, or that some of the PAHs have been produced via other pathways, possibly including the destruction of larger PAHs.

Results are different for the hydrogen isotope compositions. The PAHs produced in the ISM are expected to be deuterium-rich (Allamandola et al., 1989; Tielens and Charnley, 1997; Millar et al., 2000; Peeters et al., 2004; Salama, 2008) while the PAHs found in CCs contain less deuterium than most of the organic components investigated to far, like amino acids and IOM (Oba and Naraoka, 2003; Elsilä et al., 2012; Huang et al., 2015; Lecasble et al., 2022; Graham et al., 2022). A cause of this discrepancy could be the effect of aqueous alteration on the parent body. Strengthening this hypothesis, Oba and Naraoka (2003) showed that hydrogen isotope composition of PAHs could evolve under acidic conditions (pH = 2). The present study demonstrates that D-exchange with water can occur in less acidic conditions (starting water pH between 4 and 5) at temperatures typical of asteroidal alteration (i.e. 150 °C). A recent study has reported that the water which circulated onto the CM parent body was D-poor (Piani et al., 2021), which would explain why the PAHs found in CMs are poor in D despite a possible interstellar origin (Lecasble et al., 2022). However, a large range of  $\delta D$  values has been reported in the literature for PAHs in CCs, from very negative values (Oba and Naraoka, 2003; Graham et al., 2022; Lecasble et al., 2022) to very positive values (Huang et al., 2015; Graham et al., 2022). For instance, the  $\delta D$  value of pyrene extracted from Murchison varies by >750 ‰ among different studies (Oba and Naraoka, 2003; Huang et al., 2015; Graham et al., 2022), highlighting the need for more data to accurately interpret the hydrogen isotope compositions of PAHs in CCs. In addition, the present experiments showed that the extent of isotope exchange varies with the size of the PAH, pyrene getting more D-rich than phenanthrene after 7 days in D<sub>2</sub>O at 150 °C. Although this would need confirmation, such a result sheds new light on the negative correlation between the sizes and the  $\delta D$  values of PAHs in CCs recently reported by Graham et al. (2022). These authors interpreted this anti-correlation as resulting from preferential enrichment of low molecular weight gas-phase PAHs by unimolecular photodissociation before accretion. Alternatively, as shown here, this anti-correlation may result from hydrogen isotope exchange between PAHs and water during aqueous alteration onto asteroids.

### 4.3. Influence of the presence of clay minerals

Phyllosilicates are major constituents of carbonaceous chondrites (Pearson et al., 2006; Garvie and Buseck, 2007) and may significantly influence organic reactions (Vinogradoff et al., 2020a, 2020b; Viennet et al., 2022). However, their possible role on the molecular evolution of PAHs under hydrothermal conditions has only been understudied. Watson and Sephton (2015) showed that Fe-rich montmorillonite could enhance PAH polymerization in a dry environment at temperatures typical of that experienced by CCs. But Fe-rich montmorillonites have only been detected in CAIs of some CV chondrites (Tomeoka and Buseck, 1982), the phyllosilicates in CIs and CMs mostly being Fe–Mg

serpentines and Mg-smectites (i.e. saponites) (Brearley, 2006 and reference therein). The laboratory experiments conducted here show that the presence of saponite does not lead to the production of new PAHs, confirming the experimental results of Giese et al. (2019) using serpentine produced via the alteration of olivine.

However, a significant fraction of PAHs is not recovered at the end of the experiments reported here. Most of the missing organic C seems to be trapped within the solid residues which contain about 1.4 wt% of organic carbon. These organics, whatever their nature, may either be adsorbed onto saponites or trapped within their interlayer spaces as previously reported by other experimental studies (Viennet et al., 2019, 2022). Ca-saturated smectites have the greatest adsorption capacities (Hundal et al., 2001) and many sorption mechanisms between PAHs and smectite have been proposed. These are hydrogen bonding between PAH and the water film which surrounds smectite (Schwarzenbach et al., 2003), hydrogen bonding between PAHs and intermediate polarity mineral surface domains like silanols or aluminols (Hundal et al., 2001; Lambert, 2018), noncovalent interaction between the positively charged smectite and the  $\pi$  electrons of the PAH (Ma and Dougherty, 1997; Mader et al., 1997) and capillary condensation of PAHs into nano and micropores of a smectite platelet quasicrystal network (Hundal et al., 2001; Müller et al., 2007). According to Hundal et al. (2001) and Müller et al. (2007) the latter mechanism is the more efficient to sorb PAHs on smectites.

In this study, we did not use saponification methods as they are generally not used to extract PAHs from chondrites. However, whether these trapped organics are PAHs or products of their degradation, as it would be the case with reactive organics (Viennet et al., 2019, 2022; Vinogradoff et al., 2020a, 2020b), such trapping of organic C by phyllosilicates may have biased the reported abundances of PAHs in CCs (Pering and Ponnampuruma, 1971; Martins et al., 2015; Lecasble et al., 2022), even if more efficient extraction methods were used. Here, more pyrene than phenanthrene is missing in the soluble fraction at the end of the experiment (only 77.8% of the initial pyrene was recovered versus 91.4% of the initial phenanthrene), suggesting that smectites may trap large PAHs more efficiently. Extrapolating this result to large PAHs similar to those detected in the ISM, trapping by phyllosilicates may be invoked to explain their apparent absence in CCs.

More generally, the capabilities of smectites to trap organics, thereby hampering their extraction (Viennet et al., 2022), may account for the missing organic C paradox of CCs. Indeed, there is a difference between TOC values and the sum of the IOM and SOM contents of most CIs and CMs (Pearson et al., 2006; Alexander et al., 2015). This missing organic C could consist in large PAHs similar to those detected in the ISM, impossible to extract using solvents, but lost during acid leaching hence not recovered within the IOM. In any case, the present experimental results show that PAHs of CCs can be used as tracers of both pre-accretion and secondary processes. This work also pleads for additional experiments in the presence of phyllosilicates to further explore their influence on the signals carried by organic compounds in CCs.

### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Data availability

Data will be made available on request.

### Acknowledgments

This study was funded by the European Research Council through the ERC consolidator grant HYDROMA (grant agreement No. 819587).

## References

- Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S., 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egypt. J. Pet.* 25, 107–123.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Larcher, A.V., 1982. Clay catalysis of aromatic hydrogen-exchange reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 219–222.
- Alexander, C.M.O.'D., Bowden, R., Fogel, M.L., Howard, K.T., 2015. Carbonate abundances and isotopic compositions in chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 50, 810–833.
- Allamandola, L.J., Tielens, A.G.G.M., Barker, J.R., 1985. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - auto exhaust along the milky way. *Astrophys. J.* 290, L25–L28.
- Allamandola, L.J., Sandford, S.A., Wopenka, B., 1987. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons and carbon in interplanetary dust particles and meteorites. *Science* 237, 56–59.
- Allamandola, L.J., Tielens, A.G.G.M., Barker, J.R., 1989. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons - the infrared emission bands, the excitation/emission mechanism, and the astrophysical implications. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 71, 733–775.
- Anderson, D.E., Bergin, E.A., Blake, G.A., Ciesla, F.J., Visser, R., Lee, J.E., 2017. Destruction of refractory carbon in protoplanetary disks. *Astrophys. J.* 845, 13–27.
- Brearely, A.J., 2006. The action of water. In: Lauretta, D.S., McSween Jr., H.Y. (Eds.), *Meteorites and the Early Solar System II*. University of Arizona Press, Tucson, pp. 587–624.
- Changela, H.G., Le Guillou, C., Bernard, S., Brearely, A.J., 2018. Hydrothermal evolution of the morphology, molecular composition, and distribution of organic matter in CR (Renazzo-type) chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 53, 1006–1029.
- Cherchneff, I., Barker, J.R., Tielens, A.G., 1992. Polycyclic aromatic hydrocarbon formation in carbon-rich stellar envelopes. *Astrophys. J.* 401, 269–287.
- Cody, G.D., Heying, E., Alexander, C.M.O.'D., Nittler, L.R., Kilcoyne, A.D., Sandford, S.A., Stroud, R.M., 2011. Establishing a molecular relationship between chondritic and cometary organic solids. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 108, 19171–19176.
- Dalgarno, A., Lepp, S., 1984. Deuterium fractionation mechanisms in interstellar clouds. *Astrophys. J.* 287, 47–50.
- Derenne, S., Robert, F., 2010. Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* 45, 1461–1475.
- Derenne, S., Rouzaud, J.N., Clinard, C., Robert, F., 2005. Size discontinuity between interstellar and chondritic aromatic structures: A high-resolution transmission electron microscopy study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3911–3917.
- Elsila, J.E., de Leon, N.P., Buseck, P.R., Zare, R.N., 2005. Alkylation of polycyclic aromatic hydrocarbons in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1349–1357.
- 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. *Meteorit. Planet. Sci.* 47, 1517–1536.
- Fujiya, W., 2018. Oxygen isotopic ratios of primordial water in carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 481, 264–272.
- Garvie, L.A., Buseck, P.R., 2007. Prebiotic carbon in clays from Orgueil and Ivuna (CI) and Tagish Lake (C2 ungrouped) meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* 42, 2111–2117.
- Giese, C.-C., Ten Kate, I.L., Plümper, O., King, H.E., Lenting, C., Liu, Y., Tielens, A.G.G.M., 2019. The evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons under simulated inner asteroid conditions. *Meteorit. Planet. Sci.* 54, 1930–1950.
- Gilmour, I., Pillinger, C.T., 1994. Isotopic compositions of individual polycyclic aromatic hydrocarbons from the Murchison meteorite. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 269, 235–240.
- Graham, H.V., Elsila, J.E., Dworkin, J.P., Sandford, S.A., Aponte, J.C., 2022. Deuterium isotope fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons in meteorites as an indicator of interstellar/Protosolar processing history. *Life* 12, 1368.
- Greenberg, J.M., Gillette, J.S., Caro, G.M.M., Mahajan, T.B., Zare, R.N., Li, A., Schutte, W.A., de Groot, M., Mendoza-Gómez, C., 2000. Ultraviolet photoprocessing of interstellar dust mantles as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons and other conjugated molecules. *Astrophys. J.* 531, L71.
- Hagiwara, M., Nomoto, S., Shimoyama, A., 2000. Experimental simulation of thermal alteration of naphthalenes in sediments based on isomerization of methyl- and dimethylnaphthalenes. *Res. Organic Geochem.* 15, 43–50.
- Hahn, J.H., Zenobi, R., Bada, J.L., Zare, R.N., 1988. Application of two-step laser mass spectrometry to cosmogeochemistry: direct analysis of meteorites. *Science* 239, 1523–1525.
- Huang, Y., Aponte, J.C., Zhao, J., Tarozo, R., Hallmann, C., 2015. Hydrogen and carbon isotopic ratios of polycyclic aromatic compounds in two CM2 carbonaceous chondrites and implications for prebiotic organic synthesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* 426, 101–108.
- Hundal, L.S., Thompson, M.L., Laird, D.A., Carmo, A.M., 2001. Sorption of phenanthrene by reference smectites. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3456–3461.
- Kerridge, J.F., 1983. Isotopic composition of carbonaceous-chondrite kerogen: evidence for an interstellar origin of organic matter in meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 64, 186–200.
- Krot, A.N., Hutcheon, I.D., Brearely, A.J., Pravdivtseva, O.V., Petaev, M.I., Hohenberg, C. M., 2006. Timescales and settings for alteration of chondritic meteorites. In: Lauretta, D.S., McSween Jr., H.Y. (Eds.), *Meteorites and the Early Solar System II*. University of Arizona Press, Tucson, pp. 525–553.
- Lambert, J.F., 2018. Organic pollutant adsorption on clay minerals. In: *Developments in Clay Science*, vol. 9. Elsevier, pp. 195–253.
- Le Guillou, C., Brearely, A., 2014. Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3. 0 chondrite MET 00426. *Geochim. Cosmochim. Acta* 131, 344–367.
- Lecasble, M., Remusat, L., Viennet, J.C., Laurent, B., Bernard, S., 2022. Polycyclic aromatic hydrocarbons in carbonaceous chondrites can be used as tracers of both pre-accretion and secondary processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 335, 243–255.
- Lee, J.E., Bergin, E.A., Nomura, H., 2010. The solar nebula on fire: A solution to the carbon deficit in the inner solar system. *Astrophys. J. Lett.* 710, L21.
- Leger, A., Puget, J.L., 1984. Identification of the “unidentified” IR emission features of interstellar dust? *Astron. Astrophys.* 137, L5–L8.
- Lentfort, S., Bischoff, A., Ebert, S., Patzek, M., 2021. Classification of CM chondrite breccias—implications for the evaluation of samples from the OSIRIS-Rex and Hayabusa 2 missions. *Meteorit. Planet. Sci.* 56, 127–147.
- Ma, J.C., Dougherty, D.A., 1997. The cation- $\pi$  interaction. *Chem. Rev.* 97, 1303–1324.
- Mader, B.T., Uwe-Goss, K., Eisenreich, S.J., 1997. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1079–1086.
- Martins, Z., Modica, P., Zanda, B., Le Sergeant, d'Hendecourt L., 2015. The amino acid and hydrocarbon contents of the Paris meteorite: insights into the most primitive CM chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* 50, 926–943.
- McSween, H.Y., 1979. Alteration in CM carbonaceous chondrites inferred from modal and chemical variations in matrix. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1761–1770.
- Michoulier, E., Noble, J.A., Simon, A., Mascetti, J., Toubin, C., 2018. Adsorption of PAHs on interstellar ice viewed by classical molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 8753–8764.
- Millar, T.J., Roberts, H., Markwick, A.J., Charnley, S.B., 2000. The role of H<sub>2</sub>D<sup>+</sup> in the deuteration of interstellar molecules. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 358, pp. 2535–2547.
- Müller, S., Totsche, K.U., Kögel-Knabner, I., 2007. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *Eur. J. Soil Sci.* 58, 918–931.
- Naraoka, H., Shimoyama, A., Harada, K., 2000. Isotopic evidence from an Antarctic carbonaceous chondrite for two reaction pathways of extraterrestrial PAH formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 184, 1–7.
- Oba, Y., Naraoka, H., 2003. A different behavior of hydrogen isotope exchange in aqueous solutions between two PAH isomers (fluoranthene and pyrene). *Researches in organic geochemistry* 18, 29–35.
- 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. *Meteorit. Planet. Sci.* 41, 1899–1918.
- Peters, E., Allamandola, L.J., Bauschlicher Jr., C.W., Hudgins, D.M., Sandford, S.A., Tielens, A.G.G.M., 2004. Deuterated interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons. *Astrophys. J.* 604, 252.
- Pendleton, Y.J., Allamandola, L.J., 2002. The organic refractory material in the diffuse interstellar medium: mid-infrared spectroscopic constraints. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 138, 75.
- Pering, K.L., Ponnampuruma, C., 1971. Aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Science* 173, 237–239.
- Piani, L., Marrocchi, Y., Vacher, L.G., Yurimoto, H., Bizzarro, M., 2021. Origin of hydrogen isotopic variations in chondritic water and organics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 567, 117008.
- Pizzarello, S., 2006. The chemistry of life's origin: A carbonaceous meteorite perspective. *Acc. Chem. Res.* 39, 231–237.
- Plows, F.L., Elsila, J.E., Zare, R.N., Buseck, P.R., 2003. Evidence that polycyclic aromatic hydrocarbons in two carbonaceous chondrites predate parent-body formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1429–1436.
- Remusat, L., 2015. Organics in primitive meteorites. In: Lee, M.R., Leroux, H. (Eds.), *Planetary Mineralogy*. The European Mineralogical Union, pp. 33–65.
- Richter, H., Howard, J.B., 2000. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energy Combust. Sci.* 26, 565–608.
- Sabbah, H., Bonnamy, A., Papanastasiou, D., Cernicharo, J., Martín-Gago, J.A., Joblin, C., 2017. Identification of PAH isomeric structure in cosmic dust analogs: the AROMA setup. *Astrophys. J.* 843, 34.
- Sabbah, H., Carlos, M., Jenniskens, P., Shaddad, M.H., Duprat, J., Goodrich, C.A., Joblin, C., 2022. Detection of cosmic fullerene in the Almahata Sitta meteorite: are they an interstellar heritage? *Astrophys. J.* 931, 91.
- Sagan, C., Khare, B.N., 1979. Tholins: organic chemistry of interstellar grains and gas. *Nature* 277, 102–107.
- Salama, F., 2008. PAHs in astronomy—a review. In: *Proceedings of the International Astronomical Union*, 4, pp. 357–366.
- Sandford, S.A., 2002. Interstellar processes leading to molecular deuterium enrichment and their detection. *Planet. Space Sci.* 50, 1145–1154.
- Schimmelmann, A., Lewan, M.D., Wintsch, R.P., 1999. D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil, and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS, and III. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3751–3766.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2003. *Environmental Organic Chemistry*, 2nd edn. Wiley, New York.
- Sephton, M.A., Pillinger, C.T., Gilmour, I., 1998.  $\delta^{13}\text{C}$  of free and macromolecular aromatic structures in the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1821–1828.
- Sessions, A.L., Burgoyne, T.W., Hayes, J.M., 2001. Determination of the H3 factor in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry. *Anal. Chem.* 73, 200–207.
- Shiu, W.-Y., Ma, K.-C., 2000. Temperature dependence of physical-chemical properties of selected chemicals of environmental interest. I. Mononuclear and polynuclear aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 29, 41–130.

- Shock, E.L., Schulte, M.D., 1990. Amino-acid synthesis in carbonaceous meteorites by aqueous alteration of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Nature* 343, 728–731.
- Slavicinska, K., Duca, D., Egorov, D., Mitra, T., Carpentier, Y., Focsa, C., Bennett, C.J., Pirim, C., 2022. Link between polycyclic aromatic hydrocarbon size and aqueous alteration in carbonaceous chondrites revealed by laser mass spectrometry. *ACS Earth and Space Chem.* 6, 1413–1428.
- Suttle, M.D., King, A.J., Schofield, P.F., Bates, H., Russell, S.S., 2021. The aqueous alteration of CM chondrites, a review. *Geochim. Cosmochim. Acta* 299, 219–256.
- Suttle, M.D., King, A.J., Ramkissoon, N.K., Bonato, E., Franchi, I.A., Malley, J., Schofield, P.F., Najorka, J., Salge, T., Russell, S.S., 2022. Alteration conditions on the CM and CV parent bodies—insights from hydrothermal experiments with the CO chondrite Kainsaz. *Geochim. Cosmochim. Acta* 318, 83–111.
- Takir, D., Emery, J.P., McSween Jr., 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. *Meteorit. Planet. Sci.* 48, 1618–1637.
- Tielens, A.G.G.M., 2008. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 46, 289–337.
- Tielens, A.G.G.M., 2011. 25 years of PAH hypothesis. In: Joblin, C., Tielens, A.G.G.M. (Eds.), *PAHs and the Universe*, 46. EAS Publication Series, pp. 3–10.
- Tielens, A.G.G.M., Charnley, S.B., 1997. Circumstellar and interstellar synthesis of organic molecules. In: Whittet, D.C.B. (Ed.), *Planetary and Interstellar Processes Relevant to the Origins of Life*. Springer, Dordrecht, pp. 23–51.
- Tomeoka, K., Buseck, P.R., 1982. Intergrown mica and montmorillonite in the Allende carbonaceous chondrite. *Nature* 299, 326–327.
- Turner, S., McGee, L., Humayun, M., Creech, J., Zanda, B., 2021. Carbonaceous chondrite meteorites experienced fluid flow within the past million years. *Science* 371, 164–167.
- Verdier-Paoletti, M.J., Marrocchi, Y., Avicé, G., Roskosz, M., Gurenko, A., Gounelle, M., 2017. Oxygen isotope constraints on the alteration temperatures of CM chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 458, 273–281.
- Viennet, J.C., Bernard, S., Le Guillou, C., Jacquemot, P., Balan, E., Delbes, L., Rigaud, B., Georgelin, T., Jaber, M., 2019. Experimental clues for detecting biosignatures on Mars. *Geochem. Perspect. Lett.* 12, 28–33.
- Viennet, J.C., Le Guillou, C., Remusat, L., Baron, F., Delbes, L., Blanchenet, A.M., Laurent, B., Criouet, I., Bernard, S., 2022. Experimental investigation of Fe-clay/organic interactions under asteroidal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 318, 352–365.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 212, 234–252.
- Vinogradoff, V., Bernard, S., Le Guillou, C., Remusat, L., 2018. Evolution of interstellar organic compounds under asteroidal hydrothermal conditions. *Icarus* 305, 358–370.
- Vinogradoff, V., Le Guillou, C., Bernard, S., Viennet, J.-C., Jaber, M., Remusat, L., 2020a. Influence of phyllosilicates on the hydrothermal alteration of organic matter in asteroids: experimental perspectives. *Geochim. Cosmochim. Acta* 269, 150–166.
- Vinogradoff, V., Remusat, L., McLain, H.L., Aponte, J.-C., Bernard, S., Danger, G., Dworkin, J.P., Elsilá, J.E., Jaber, M., 2020b. Impact of phyllosilicates on amino acid formation under asteroidal conditions. *ACS Earth and Space Chem.* 4, 1398–1407.
- Watson, J.S., Sephton, M.A., 2015. Heat, aromatic units, and iron-rich phyllosilicates: a mechanism for making macromolecules in the early solar system. *Astrobiology* 15, 787–792.
- Wing, M.R., Bada, J.L., 1991a. The origin of the polycyclic aromatic hydrocarbons in meteorites. *Orig. Life Evol. Biosph.* 21, 375–383.
- Wing, M.R., Bada, J.L., 1991b. Geochromatography on the parent body of the carbonaceous chondrite Ivuna. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2937–2942.
- Yang, J., Epstein, S., 1983. Interstellar organic matter in meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 2199–2216.
- Yang, J., Epstein, S., 1984. Relic interstellar grains in Murchison meteorite. *Nature* 311, 544–547.
- Yesiltas, M., Kebukawa, Y., 2016. Associations of organic matter with minerals in Tagish Lake meteorite via high spatial resolution synchrotron-based FTIR microspectroscopy. *Meteorit. Planet. Sci.* 51, 584–595.
- Zolotov, M.Y., 2012. Aqueous fluid composition in CI chondritic materials: chemical equilibrium assessments in closed systems. *Icarus* 220, 713–729.



## 4.4 Autres expériences non décrites dans le manuscrit soumis.

### 4.4.1 Expériences avec du naphthalène

Les expériences d'altération menées avec le phénanthrène et le pyrène ont été initialement effectuées avec du naphthalène, HAP de deux cycles. Les HAP étaient dissous dans une solution de méthanol puis introduits à l'aide d'une seringue dans les capsules. Après évaporation du méthanol et cristallisation des HAP, les capsules étaient fermées puis soumises aux conditions de l'expérience. Mais dans les résidus extraits, seulement 70 % du naphthalène initial était récupéré contre plus de 95 % pour le phénanthrène et le pyrène. Pour vérifier que ce résultat était dû à la stabilité du HAP et non à un biais expérimental, un test a consisté à préparer une capsule de la même façon et à en extraire directement les HAP une fois le méthanol évaporé. La figure 4.1 et le tableau 4.1 montrent le taux de récupération des HAP selon la concentration de la solution évaporée. Le résultat était le même pour une concentration de 100 ng/μL, seulement 70 % du naphthalène était présent. C'était bien l'évaporation du méthanol qui entraînait le naphthalène bien que son point d'ébullition ne fût pas atteint. Le protocole a ensuite été modifié, le naphthalène a été retiré et les HAP ont été introduits sous forme solide après avoir été pesés individuellement à la balance.

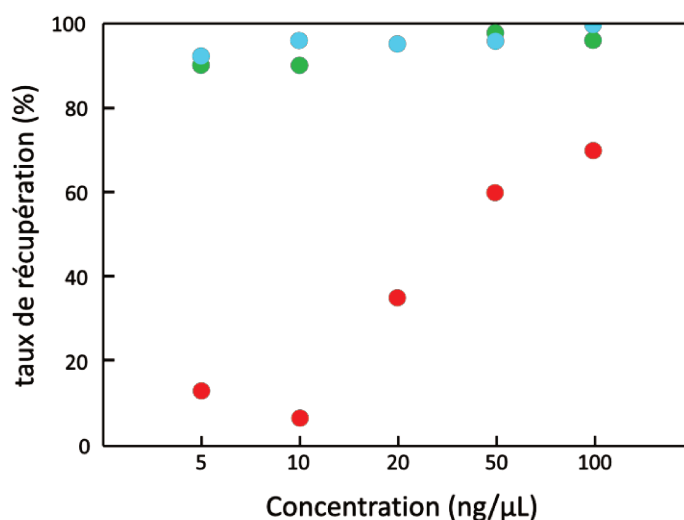


Figure 4.1. Taux de récupération du naphthalène (rouge), du phénanthrène (bleu) et du pyrène (vert) après évaporation de la solution de méthanol dans laquelle ils étaient dissous. Le naphthalène est largement perdu, d'autant plus qu'il est peu concentré.

Tableau 4.1. Taux de récupération des 3 HAP après évaporation de la solution de méthanol à différentes concentrations.

Concentration (ng/μL)	Taux de récupération après évaporation (%)		
	Naphthalène	Phénanthrène	Pyrène
5	13	92	90
10	6	96	90
20	35	95	95
50	60	96	98
100	70	100	96

#### 4.4.2 Expériences d'échange des isotopes du carbone

Les expériences d'échange des isotopes du carbone présentées dans la version soumise de l'article ont également été effectuées sur des durées de 2 jours à 150 °C et de 2 et 7 jours à 220 °C (Figure 4.2 et Tableau 4.2). Les valeurs isotopiques initiales sont de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -25,35 \pm 0,02$  et  $-25,03 \pm 0,03$  ‰ pour le phénanthrène et le pyrène, respectivement. Comme à 150 °C, les HAP ne sont pas enrichis en  $^{13}\text{C}$  à la fin des expériences. Les signatures isotopiques des HAP issus des expériences à 220 °C avec de la glycine- $^{13}\text{C}$  n'ont pu être mesurées car à cette température, la ligne de base sur la masse 45 ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ) était mauvaise. Cela est probablement dû à la présence de produits de décomposition de la glycine enrichis en  $^{13}\text{C}$ , qui n'ont pas élué dans les conditions du GC et ont pollué le signal.

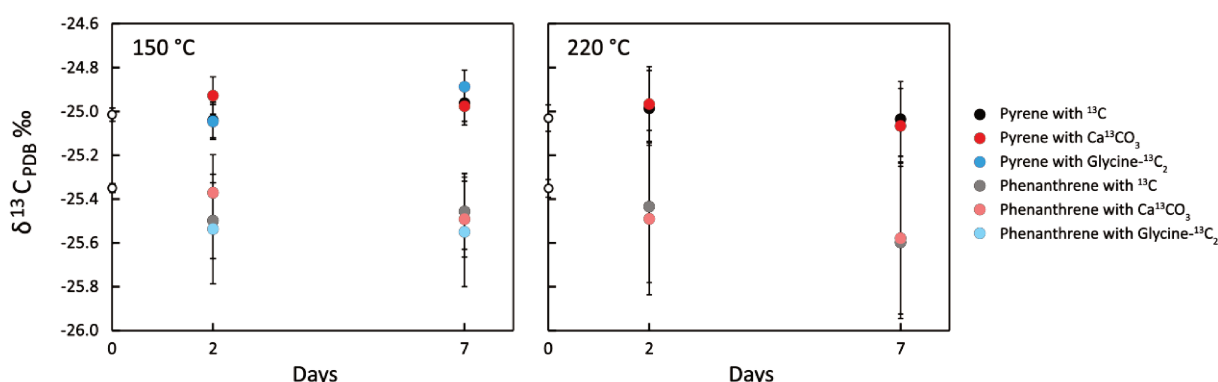


Figure 4.2. Signature isotopique en carbone du phénanthrène et du pyrène après expériences d'altération en présence de carbone- $^{13}\text{C}$ , de carbonate de calcium- $^{13}\text{C}$  et de glycine- $^{13}\text{C}_2$ . Aucun enrichissement significatif en  $^{13}\text{C}$  des HAP n'est mesuré dans ces différentes expériences. Les barres d'erreurs des échantillons représentent les écarts types sur les standards lors de ces analyses. Celles des valeurs initiales, plus faibles, ont été précédemment mesurées à l'aide de standards internationaux.

Tableau 4.2. Valeurs du phénanthrène et du pyrène après les expériences d'échange isotopique avec du carbone- $^{13}\text{C}$ , du carbonate de calcium- $^{13}\text{C}$  et de la glycine- $^{13}\text{C}_2$ . Leurs valeurs initiales sont de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -25,35 \pm 0,02$  et  $-25,03 \pm 0,03$  ‰, respectivement.

$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (‰)	Glycine- $^{13}\text{C}_2$		Carbone- $^{13}\text{C}$		Carbonate de calcium- $^{13}\text{C}$		
	phénanthrène	pyrène	phénanthrène	pyrène	phénanthrène	pyrène	
150 °C	2 j	-25,54 ± 0,25	-25,04 ± 0,08	-25,50 ± 0,17	-25,04 ± 0,09	-25,37 ± 0,17	-24,93 ± 0,09
	7 j	-25,55 ± 0,25	-24,89 ± 0,08	-25,46 ± 0,17	-24,96 ± 0,09	-25,49 ± 0,17	-24,98 ± 0,09
220 °C	2 j			-25,43 ± 0,35	-24,98 ± 0,17	-25,49 ± 0,35	-24,97 ± 0,17
	7 j			-25,60 ± 0,35	-25,03 ± 0,17	-25,58 ± 0,35	-25,07 ± 0,17

#### 4.4.3 Phénanthrène et pyrène altérés en présence de magnétite et de fer

Les expériences effectuées en réacteur et présentées dans la version soumise de l'article ont également été effectuées avec de la magnétite et du fer. Les gaz produits lors de ces expériences sont présentés dans la figure 4.3. L'expérience avec de la magnétite ne produit pas de gaz particulier. Par contre, l'expérience avec du fer produit une grande quantité de  $\text{H}_2$  (> 6,2 bars). Ce dihydrogène est produit par l'oxydation du fer. Le pic visible après v2 correspond à du  $\text{H}_2$  résiduel, retenu par v1, puis libéré lors de l'activation de v2.



## Chapitre 4. Etude expérimentale de l'évolution moléculaire et isotopique des HAP

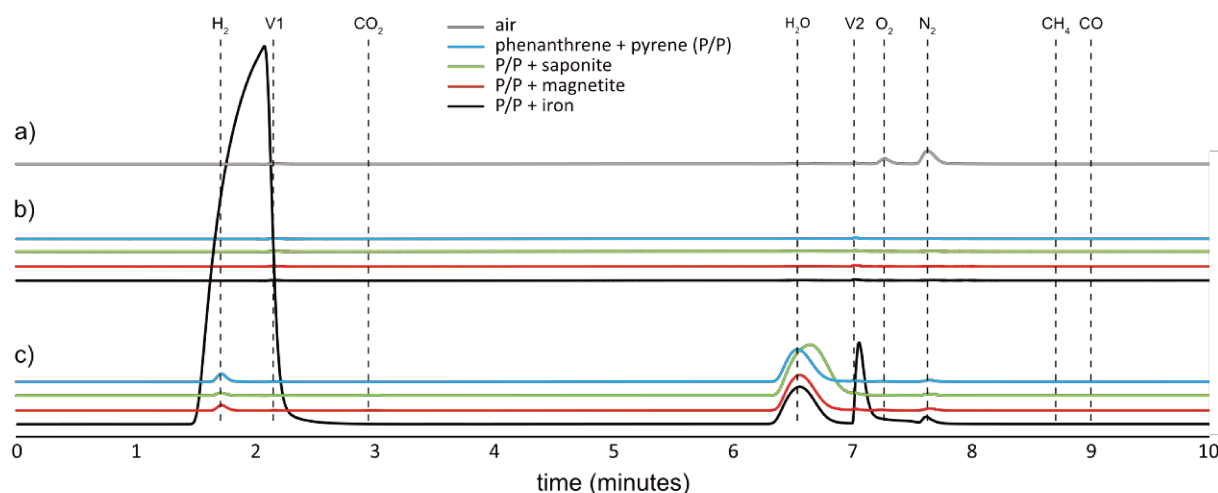


Figure 4.3. Chromatogrammes GC-TCD mesurant les gaz présents a) dans l'air, b) avant les analyses et c) durant les analyses des réacteurs. Les vannes v1 et v2 sont caractéristiques de l'instrument. Les échelles sont égales.

Le tableau 4.3 présente le bilan des HAP et des minéraux récupérés en fin d'expériences. La magnétite n'influe pas sur le bilan des HAP. Ce n'est pas le cas du fer dont la présence semble impacter les concentrations de HAP extraits en fin d'expérience. La figure 4.4 a montre que les extraits DCM des expériences avec magnétite et fer ne contiennent pas de nouveaux composés.

Tableau 4.3. Bilan des expériences en réacteurs avec phénanthrène et pyrène seuls, puis avec saponite, magnétite et fer.

	Phénanthrène et Pyrène (Ph/Py)	Ph/Py + Saponite	Ph/Py + Magnétite	Ph/Py + Fer
Masse initiale de minéral (mg)		900	900	900
Masse initiale de HAP (mg)	100	100	100	100
Masse du solide récupéré (mg)		871,2	863,1	1006,2
HAP extraits (mg)	98,2	84,6	96,9	65,9

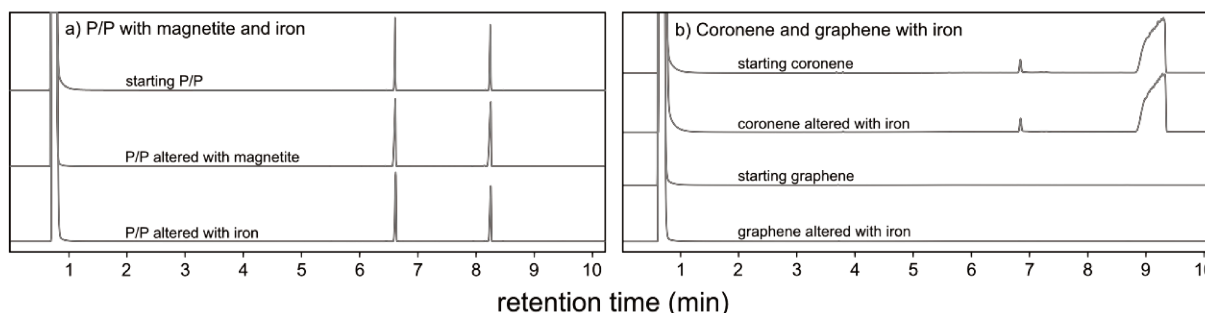


Figure 4.4. Chromatogrammes FID des extraits DCM des expériences avec a) phénanthrène et pyrène altérés en présence de magnétite et de fer et b) coronène ou graphène altéré en présence de fer. Aucune évolution moléculaire n'est observée dans ces expériences.

Les HAP manquant dans l'échantillon avec du fer n'ont pas été dégradés sous forme de gaz (Figure 4.3) ni sous forme de plus petits HAP (Figure 4.4 a). Une analyse élémentaire a permis de mesurer le carbone résiduel dans le fer et la magnétite résiduels (0,41 et 0,11 wt % C) comptant pour 4,3 et 1,0 mg de HAP, respectivement. Pourtant, le bilan n'est pas complet pour le fer. Il n'est pas clair si les HAP se sont dégradés en composés non mesurés ou si un biais était présent lors de l'extraction ou de la mesure des résidus.

### 4.4.4 Coronène et graphène altérés en présence de fer

Coronène et graphène ont également été exposés aux conditions hydrothermales en présence de fer. La figure 4.4 b montre les extraits DCM de ces expériences. La présence de fer n'entraîne pas la détection de nouveaux composés après extraction.

## 4.5 Résultats et implications

La première série d'expériences consistait à évaluer l'évolution moléculaire de deux HAP (phénanthrène et pyrène) en conditions d'altération hydrothermales (150 °C, 28 jours). Cette expérience montre que les deux HAP sont stables, ne formant ni composés plus légers ni plus lourds. Aucun gaz contenant du carbone n'est détecté à la fin de l'expérience et le taux de récupération est proche de 100 % (98.2 %). L'expérience avec coronène et graphène ne montre également aucune évolution moléculaire de ces composés. Cette stabilité implique que l'altération aqueuse n'est pas responsable de la différence de taille entre HAP interstellaires et chondritiques. Celle-ci pourrait s'expliquer par la destruction des gros HAP, à l'origine de petits, dans la nébuleuse protosolaire par oxydation et destruction photochimique (Lee et al., 2010 ; Anderson et al., 2017). Néanmoins, il reste à expliquer pourquoi les petits HAP sont accrétés et non détruits. Dans ce sens, il a été suggéré que les petits HAP, contrairement aux gros, étaient accrétés plus rapidement qu'ils n'étaient détruits par photodissociation (Derenne et al., 2005).

Les expériences d'altération avec HAP et molécules réactives (hexane, glycine ou acide acétique) ne produisent aucun nouveau composé. Si les HAP alkylés étaient pré-accrétionnels, leur non-détection dans la météorite de Paris (Martins et al., 2015) pourrait s'expliquer par la faible quantité d'échantillon (300 mg) et la faible durée pour l'extraction liquide solide (seulement 20 minutes dans un bain à ultrasons). Les HAP alkylés étant un ordre de grandeur moins abondants que leurs homologues non alkylés, il est possible que les extraits obtenus par Martins et al. en contenaient trop peu pour dépasser la limite de détection de leur chaîne analytique.

Après avoir conduit des expériences avec des HAP et des molécules organiques ou inorganiques riches en  $^{13}\text{C}$ , les signatures isotopiques en carbone du phénanthrène et du pyrène ne montrent pas de différences significatives avec leurs valeurs initiales. L'altération ne modifie donc pas la signature en  $^{13}\text{C}$  des HAP accrétés sur le corps parent des chondrites carbonées. On peut donc l'interpréter comme le résultat de processus pré-accrétionnels. Les légères variations pour un même HAP extrait de différentes chondrites (Sephton et al., 1998 ; Gilmour and Pillinger, 1994 ; Naraoka et al., 2000 ; Huang et al., 2015 ; Lecasble et al., 2022) ne peuvent donc pas s'expliquer par un échange isotopique secondaire.

Il a été montré que certains minéraux avaient des effets de catalyseurs sur des réactions impliquant des HAP. Carbure de silicium, pyroxène et corindon (Tian et al., 2013 ; Merino et al., 2014) favorisent

la synthèse de HAP, montmorillonites riches en fer leur permettent de se polymériser (Watson and Sephton, 2015) et des métaux rares participent à leur dégradation (Brückner and Baerns, 1997 ; Ntainjua and Taylor, 2009 ; Jacinto et al., 2009 ; Shimada et al., 2015 ; Pujro et al., 2015 ; Haneef et al., 2020 ; Wang et al., 2020 ; Cruz-Diaz et al., 2020 ; Kalenchuk et al., 2020). Néanmoins, ces processus de dégradation requièrent des températures élevées et des éléments rares. De plus, les montmorillonites sont absentes des chondrites de type 1 et 2 (Brearley, 2006) où les seuls phyllosilicates observés sont la saponite et la serpentine (Brearley, 2006). Or, Giese et al. (2019) ont montré que la serpentine ne favorisait pas l'évolution moléculaire des HAP et c'est également le cas des expériences effectuées dans ce chapitre avec de la saponite. Il est donc peu probable que des HAP chondritiques aient évolué moléculairement lors d'épisodes d'altération dans les corps parents.

Par contre, dans les expériences effectuées ici comme dans la littérature (Vinogradoff et al., 2020a), les phyllosilicates retiennent la matière organique. Les proportions de phénanthrène et de pyrène extraits sont mêmes différentes. Cela implique que les quantifications des HAP dans les chondrites (Pering and Ponnampertuma 1971 ; Martins et al., 2015 ; Lecasble et al., 2022) sont biaisées par la présence de phyllosilicates. Certains composés pourraient même être complètement retenus et ne pas être détectés après extraction. Un autre phénomène qui a une influence majeure sur la diversité moléculaire des HAP extraits est la géochromatographie qui modifie les concentrations moléculaires (Elsila et al., 2005 ; Lecasble et al., 2022).



# Chapitre 5. Echange des isotopes de l'hydrogène entre HAP et eau d'altération au sein des chondrites carbonées

5.1 Enjeux et problématique .....	104
5.2 Echange isotopique en présence de D <sub>2</sub> O. ....	104
5.3 Expériences d'échange isotopique entre HAP et eau en conditions hydrothermales – Version préliminaire de l'article .....	106
5.4 Limitations.....	123
5.5 Conclusions .....	123

## 5.1 Enjeux et problématique

Le squelette carboné des HAP est probablement formé dans les éjectas de matière des étoiles AGB riches en carbone (Boersma et al., 2006 ; Cherchneff, 2011) ou lors de chocs (Tielens et al., 1987). Ils sont ensuite soumis à différents phénomènes astrochimiques de basse température dans les nuages moléculaires ( $T < 10$  K) du milieu interstellaire pouvant conduire à leur enrichissement en deutérium, l'isotope lourd de l'hydrogène (Geiss and Reeves 1981 ; Millar et al., 2000 ; Sandford, 2002 ; Salama 2008). Ce sont les réactions ions-molécules (Kerridge, 1983 ; Dalgarno and Lepp, 1984), les réactions gaz-grains (Tielens, 1997), de photodissociation (Allamandola et al., 1987, 1989) et de photochimie des glaces sous l'effet des UV (Sandford et al., 2000). Des bandes d'émission typiques de molécules aromatiques deutérées sont également détectées (Peeters et al., 2004 ; Onaka et al., 2014 ; Doney et al., 2016). Le D/H des HAP interstellaires reste débattu mais varierait entre 0.02 et 0.36 selon les auteurs (Peeters et al. 2004 ; Tielens, 2008 ; Onaka et al. 2013 ; Doney et al. 2016).

Les HAP sont couramment détectés dans les chondrites carbonées (Oró et al., 1971 ; Kalpana et al., 2021) où ils participent à la matière organique soluble (SOM). A ce jour, seules 4 études ont porté sur la mesure de la signature isotopique en hydrogène des HAP chondritiques (Oba and Naraoka, 2003 ; Huang et al., 2015 ; Graham et al., 2022 ; Lecasble et al., 2022). Ces données sont parcellaires et parfois contradictoires. En effet, une large gamme de composition isotopique en hydrogène a été rapportée dans la littérature pour les HAP dans les CC, allant de valeurs très négatives (Oba et Naraoka, 2003, Graham et al., 2022 ; Lecasble et al., 2022) à des valeurs très positives (Huang et al., 2015 ; Graham et al., 2022). Par exemple, la signature du pyrène extrait de Murchison varie de plus de 750 ‰ entre les différentes études (Oba et Naraoka, 2003 ; Huang et al., 2015 ; Graham et al., 2022).

Ces données isotopiques sont également sujettes à diverses interprétations. Les signatures isotopiques en hydrogène du pyrène et du fluoranthène présentes dans les chondrites Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas (voir chapitre 3) sont corrélées au degré d'altération attribué à ces chondrites. Elles sont appauvries en deutérium avec des valeurs comprises entre  $\delta D_{VSMOW} = -150$  et  $-300$  ‰ (Lecasble et al., 2022). Huang et al. (2015) et Graham et al. (2022) imputent les variations observées aux conditions nébulaires auxquelles ont été soumis les HAP dans le disque protoplanétaire. A l'inverse, Oba et Naraoka (2003) et l'étude présentée dans le chapitre 3 semblent montrer qu'un échange dans le corps parent entre HAP et eau d'altération est possible (l'eau d'altération ayant un  $\delta D_{VSMOW}$  très bas- Piani et al., 2021). Il reste à déterminer si cet échange a pu avoir lieu en conditions astéroïdales.

## 5.2 Echange isotopique en présence de D<sub>2</sub>O.

Pour évaluer la possibilité de l'échange isotopique entre HAP et eau en condition hydrothermale, une série d'expériences a consisté à placer des HAP en conditions d'altération avec de l'eau perdeutérée, à 150 ou 220 °C pendant 2 ou 7 jours. Les résidus de ces expériences contiennent à la fois du pyrène et du phénanthrène, dans des quantités similaires à celles des matériaux de départ (97,9 % des composés initiaux de pyrène et de phénanthrène ont été récupérés à la fin des expériences). Initialement, phénanthrène et pyrène ont des valeurs de  $D/(D+H) = 1,38$  et  $1,39 \times 10^{-4}$ , respectivement ( $\delta D_{VSMOW} = -115.1$  et  $-106.2$  ‰). Ces valeurs augmentent avec le temps (Figure 5.1 et Tableau 5.1). A 150 °C, elles atteignent respectivement  $4,54$  et  $5,70 \times 10^{-3}$  au bout de 2 jours et  $5,89 \times 10^{-3}$  et  $1,02 \times 10^{-2}$  au bout de 7 jours. L'enrichissement dépend également de la température. A 220 °C, phénanthrène et pyrène ont des valeurs plus enrichies qu'à 150 °C, respectivement de  $1,10$  et  $1,77 \times 10^{-2}$  au bout de

2 jours et  $1,18$  et  $1,88 \times 10^{-2}$  au bout de 7 jours. A un temps et une température donnée, l'enrichissement des HAP dépend de leur structure, aboutissant à un enrichissement plus marqué chez le pyrène.

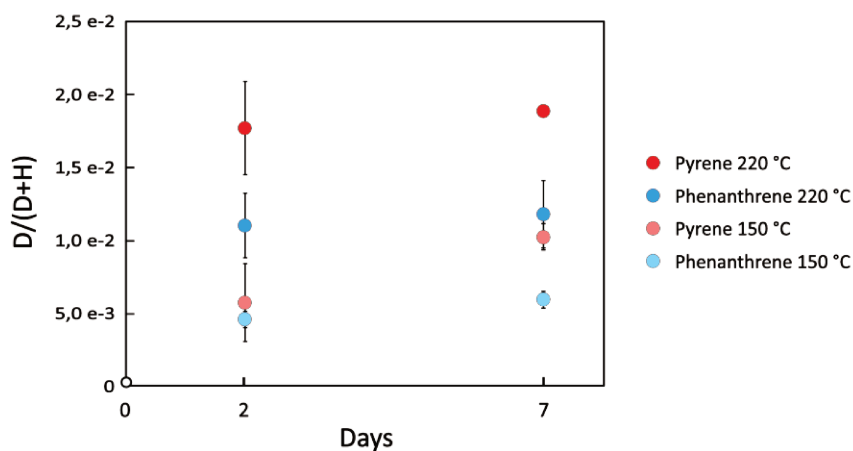


Figure 5.1. Valeurs du phénanthrène et du pyrène après les expériences d'échange isotopique avec de l'eau perdeutérée ( $D_2O$ ) à 150 et 220 °C et durant 2 et 7 jours. Les barres d'erreurs représentent les écarts types sur 4 échantillons différents.

Tableau 5.1. Valeurs de  $D/(D+H)$  du phénanthrène et du pyrène après les expériences d'échange isotopique avec de l'eau perdeutérée ( $D_2O$ ).

D/(D+H)		phénanthrène	pyrène
Produit de départ		$1,39 \pm 0,78 \times 10^{-4}$	$1,38 \pm 0,78 \times 10^{-4}$
150 °C	2 j	$4,54 \pm 0,6 \times 10^{-3}$	$5,70 \pm 2,2 \times 10^{-3}$
	7 j	$5,89 \pm 0,6 \times 10^{-3}$	$1,02 \pm 0,2 \times 10^{-2}$
220 °C	2 j	$1,10 \pm 0,3 \times 10^{-2}$	$1,77 \pm 0,3 \times 10^{-2}$
	7 j	$1,18 \pm 0,09 \times 10^{-2}$	$1,88 \pm 0,02 \times 10^{-2}$

En résumé, l'enrichissement est rapide et il dépend de la température. Ces expériences confirment l'hypothèse proposée dans le chapitre 3 : la signature isotopique en hydrogène des HAP peut effectivement être modifiée au cours d'épisodes d'altération à des températures astéroïdales. Les valeurs négatives mesurées dans les HAP chondritiques (Oba and Naraoka, 2003 ; Huang et al., 2015 ; Lecasble et al., 2022 ; Graham et al., 2022) comparées à celles des acides aminés (Elsila et al., 2012) pourraient donc être la conséquence d'un échange avec l'eau d'altération, appauvrie (Piani et al., 2021).

Ces expériences ont également montré que l'ampleur de l'échange isotopique varie avec la structure du HAP, le pyrène devenant plus riche en D que le phénanthrène à 150 °C et 220 °C. Graham et al. (2022) décrivent une corrélation négative entre les tailles et les signatures des HAP dans les CC. Plutôt que de résulter d'un enrichissement préférentiel des petits HAP en phase gazeuse par photodissociation unimoléculaire avant l'accrétion comme le proposent ces auteurs, cette corrélation pourrait résulter d'un échange des isotopes de l'hydrogène entre les HAP et l'eau lors de l'altération

aqueuse sur les astéroïdes. Un tel échange a été reproduit expérimentalement dans un milieu acide (Oba and Naraoka, 2003) et dans un environnement sec (Alexander et al., 1982).

Néanmoins, il restait à déterminer si la cinétique de cet échange a permis aux HAP chondritiques de perdre leur signature isotopique en hydrogène lors de l'altération aqueuse (en présence d'une eau non perdeutérée) dans les corps parents des chondrites carbonées. Pour ce faire, deux HAP (phénanthrène et pyrène) ont été placés dans des capsules avec de l'eau ayant un D/H très différent de leur valeur initiale ( $\delta D_{VSMOW} = +747$  et  $-427.5$  ‰) à des températures élevées pour mieux contraindre les caractéristiques de cet échange (cinétique et valeur à l'équilibre). De telles contraintes permettraient d'obtenir des informations de premier ordre sur les conditions de l'altération au sein des corps parents des chondrites entre HAP et eau, comme la température de l'échange, la durée de l'échange et les signatures originelles des HAP accrétés. D'autres séries d'expériences ont également permis de déterminer si la vitesse d'échange avec l'eau dépend de la taille des HAP et si les HAP échangent entre eux de manière significative. Enfin, Alexander et al. (1982) ont montré que les phyllosilicates échangeaient facilement avec les HAP. Une série d'expérience supplémentaire a donc été conduite avec de la saponite, minéral représentatif des chondrites (Brearley, 2006).

### 5.3 Expériences d'échange isotopique entre HAP et eau en conditions hydrothermales – Version préliminaire de l'article



## **Hydrogen isotope exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons during aqueous alteration on carbonaceous chondrites**

Marceau Lecasble, Laurent Remusat, Nadia Khodorova, Isis Criouet and Sylvain Bernard

Muséum National d'Histoire Naturelle, Sorbonne Université, CNRS UMR 7590, IMPMC, Paris, France.

E-mail : marceau.lecasble@mnhn.fr.

### **Abstract**

**Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are widely distributed in the interstellar medium (ISM) where deuterium enrichment likely occurs due to low-temperature astrochemical processes. PAHs are detected in carbonaceous chondrites (CCs) and their hydrogen isotope ratio has been found depleted in deuterium compared to other organic compounds. It has been proposed that their hydrogen isotope signature has been lost during due to secondary processes on parent bodies such as aqueous alteration. Here, we investigate the hydrogen isotope evolution of phenanthrene and pyrene under hydrothermal experiments at temperatures comprised between 330 and 370 °C. We also investigate the influence of other PAHs and saponite, a widely distributed phyllosilicate in CCs, on this process. Our results show that temperature enhances the rate of exchange and that exchange with D-rich water is favoured. Also, large PAHs exchange more rapidly with water, PAHs efficiently exchange between each other and saponite increases PAH enrichment/depletion rate, acting as a catalyst. At last, equilibrium value for PAHs is shifted in presence of other PAHs and saponite. This experimental work suggests that the PAH hydrogen isotope signatures may be modified in chondrite parent bodies. PAHs in CCs may thus have easily lost their pre-accretional signatures, hence losing the memory of their synthesis environment and of protosolar conditions.**

### **1. Introduction**

Carbonaceous chondrites (CCs) are primitive organic-rich materials where organic matter (OM) can account for up to 4 wt%. This OM is divided into an insoluble fraction (IOM) which consists in small aromatic moieties (<C<sub>20</sub>) held together by short highly branched aliphatic chains (Hayatsu et al., 1977; Cody and Alexander, 2005; Remusat et al., 2005; Derenne and Robert 2010) and a soluble fraction (SOM – up to 25 % of OM), containing a diverse suite of organic compounds (Pizarelli et al., 2006; Remusat 2015; Martins et al., 2015) including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs - Naraoka et al., 2000; Lecasble et al., 2022).

Polycyclic aromatic hydrocarbons may originate from the interstellar medium (ISM - Plows et al., 2003) where they are responsible for the IR emission features (or Diffuse Interstellar Bands - DIBs) (Léger and Puget, 1984; Allamandola et al., 1985, 1989) and thus are thought to be ubiquitous and abundant. Interstellar PAHs are thought to be enrich in D (Millar et al., 2000; Peeters et al., 2004; Salama 2008) as a result of low-temperature processes (Geiss and Reeves, 1981; Remusat, 2015) due to unimolecular photodissociation (Allamandola et al., 1987, 1989), gas phase ion–molecule reactions (Kerridge 1983; Dalgarno and Lepp, 1984) or gas–grain reactions (Tielens, 1997; Sandford, 2002). However, the hydrogen isotope signatures of PAHs in CCs are depleted in deuterium (Oba and Naraoka, 2003; Huang et al., 2015; Lecasble et al., 2022; Graham et al., 2022) compared to other molecules such as the IOM or amino acids (Busemann, 2006; Alexander et al., 2007; Elsila et al., 2012). While some authors attribute this D depletion to pre-accretional processes (Huang et al., 2015; Graham et al., 2022),

Lecasble et al. (submitted) showed that PAHs could easily exchange their hydrogen isotopes with water at temperatures typical of asteroidal alteration conditions.

Aqueous alteration, caused by the radioactive decay of short-lived radionuclides (mainly  $^{26}\text{Al}$ ) and the presence of water ice, affected CCs shortly after their accretion (Krot et al, 2006). It is a low-temperature (<150 °C) secondary process that impacted every components of the parent body (McSween 1979 ; Brearley 2006; Verdier-Paoletti et al., 2017; Fujiya, 2018). PAHs molecularly survived alteration events (Giese et al., 2019; Lecasble et al., submitted) even if their molecular diversity and proportions may have been affected by geochromatography (Wing and Bada 1991a, 1991b; Elsila et al., 2005; Lecasble et al., 2022) and the presence of phyllosilicates (Lecasble et al., submitted). The idea of hydrogen isotope exchange between PAHs and water during alteration events is strengthened by the measurement of deuterium-depleted waters in CMs (Piani et al., 2021). Also, Oba and Naraoka (2003) showed that PAHs could exchange with water in acidic conditions. Yet, no hydrogen isotope exchange experiments in aqueous conditions typical of asteroids have been performed.

Phyllosilicates are hydrous secondary minerals present in CCs and synthesised during alteration events (Bunch and Chang 1980, Brearley 2006). They are the dominant minerals in altered chondrites (Zolensky et al., 1993; Brearley, 2006; Le Guillou et al., 2014; Russell et al., 2004) and are closely associated with organics (Pearson et al., 2002; Le Guillou et al., 2014). They are also potential catalysts for some isotope exchange reactions as shown by Alexander et al. (1982; see Sessions et al., 2004) with bentonites and PAHs.

Here, we investigate the kinetics of hydrogen isotope exchange between two PAHs (phenanthrene and pyrene) with marked waters at temperatures between 330 and 370 °C. We also consider the influence of PAHs on each other with two additional series, one with pyrene alone, the second with four PAHs together (naphthalene, phenanthrene, pyrene and coronene), both at 350 °C with D-poor water. Then, we evaluate the potential role of saponite as a catalyst on the rate of exchange between PAHs and marked waters at 350 °C. At last, we aim to determine the dependence of the temperature on the fractionation factor between PAHs and water in these conditions.

## 2. Materials and methods

### 2.1 Water composition

The deuterium-rich water used in this study ( $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$  values of  $+747.0 \pm 5.4$  ‰) has been produced by our F-DGSi Alliance H2 generator (LC-H2-100) and measured by the elemental analyser (EA) Vario PYRO Cube (Elementar) presented thereafter. The deuterium-poor water is a standard light Antarctic precipitation (SLAP2 - IAEA) with a  $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$  values of  $-427.5 \pm 0.15$  ‰.

### 2.2 Synthesis of saponite

Saponite was synthesized according to the procedure described by Criouet et al. (submitted). A co-precipitated gel was prepared with distinct diluted solutions (0.2M) of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, >95%),  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 99%) and  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, >99%) dissolved in pure water (18.2 M $\Omega$ ). These reactants were mixed in stoichiometric amounts (Si:Al:Mg = 3.6:0.4:3) under continuous stirring at room temperature, in order to obtain a gel with a theoretical mass of ~ 500 mg for a saponite with formulae  $\text{Na}_{0.4}(\text{Si}_{3.6}\text{Al}_{0.4})\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . The resulting gel was then filtered and rinsed, in order to remove salts, and placed in a 125mL Teflon acid digestion bomb. Eventually,

the gel was mixed with 85 mL of water and placed in an oven (MEMMERT UN30) for the hydrothermal synthesis at 230 °C for 10 days, under equilibrium vapor pressure. After the synthesis, saponite was filtered and rinsed again, before being dried in an oven at 50 °C for 24h.

### 2.3 Preparation of capsules

The preparation of golden capsules follows the same protocol than in Lecasble et al. (submitted). Organics (2.5 mg for each PAH) were put in capsules with marked water (100 µL) with or without saponite (45 mg). Capsules were put either in 25 mL Parr® Ti-reactors (experiments between 50 and 220 °C) or in 75 mL Parr® high pressure/high temperature Ti-reactors (experiments between 330 and 370 °C) and maintained at saturation vapor pressure.

### 2.4 Gas Chromatography-Flame Ionization Detector analysis

Phenanthrene and pyrene were analysed and quantified using an Agilent Technologies 7890B GC coupled with flame ionization detector (FID) operated at IMPMC, MNHN (Paris, France). The GC was equipped with a HP-5 (30 m x 0.32 mm, 0.25 µm film) capillary column coated with (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane. Ultra-high-quality helium was used as carrier gas. The samples were injected in split mode with a ratio of 2 and the injector temperature was set at 280 °C. The oven temperature began at 75 °C during 0.5 minute and then increased with a 20 °C/min ramp until 250 °C was reached and held 1 minute. For coronene and graphene, the oven program was different. Temperature began at 150 °C during 0.5 minute and then increased with a 30 °C/min ramp until 300 °C was reached and held 5 minutes at this temperature.

### 2.5 Gas Chromatography-isotope ratio Mass Spectrometry analysis

Compound-specific hydrogen isotope analyses were performed on an Elementar VISION isotopic mass spectrometer interfaced with an Agilent Technologies 7890 B GC through a GC5 Furnace system, at IMPMC, MNHN (Paris, France). Ultra-high purity helium was used as carrier gas at a constant gas flow rate of 1.2 mL/min. The oven was fitted with a HP-5 fused silica column (30 m x 0.32 mm, 0.25 µm film). 5 µL of each extract were injected at 280 °C in split mode with a ratio of 2. For analysis of phenanthrene and pyrene, the oven temperature began at 170 °C during 1 minute and then increased with a 20 °C/min ramp until 280 °C was reached and lasted 4 minutes at this temperature. For analysis of naphthalene, phenanthrene, pyrene and coronene, the oven temperature began at 80 °C during 1 minute and then increased with a 20°C/min ramp until 315 °C was reached and hold for 15 minutes. After the 4 minutes solvent delay, the products were directed to the Elementar GC5 Furnace System. The temperature of GC5 interface was regulated at 350 °C and the ceramic pyrolysis tube was maintained at 1450 °C, converting compounds into H<sub>2</sub>. Then, IRMS measured the H<sub>2</sub> isotopic ratio for each molecule. Each sample has been analysed five times. Results were corrected using international reference material (naphthalene and phenanthrene, Indiana University). A session drift correction has been applied using phenanthrene and pyrene (and naphthalene and coronene) standards and a H<sub>3</sub><sup>+</sup> correction was calculated and applied. The instrumental uncertainty (σ<sub>1</sub>) is ± 4.8 ‰. For high-temperature experiments (330-370), σ<sub>1</sub> is smaller than the symbol size. When there are capsule replicates, the given uncertainty corresponds to the standard deviation between the replicates. Hydrogen isotopic ratios are expressed in the δ notation relative to the Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) following the equation :

$$\delta D_{VSMOW} \text{ ‰} = [(D/H)_{\text{sample}} / (D/H)_{VSMOW} - 1] * 10^3$$

## 2.6 Pyrolysis-isotope ratio Mass Spectrometry analysis

Saponites were separated of PAHs by centrifugation, rinsed with methanol and dried at 50 °C. The analyses of D/H on saponites were performed using an elemental analyser (EA) Vario PYRO Cube (Elementar) operating in pyrolysis mode and coupled with the isotope ratio mass spectrometer (IRMS) Vision (Elementar) at IMPMC, MNHN (Paris). Homogenous powdered samples (around 2 mg, ~ 80 µg of H equivalent) were weighed in silver capsules, wrapped, and loaded in the EA autosampler where they were maintained at 80 °C to avoid contamination from atmospheric water. After a flush of Helium, capsules fell in the Plessy carbon tube operating at 1450 °C. After pyrolysis, the released H<sub>2</sub> is injected in the IRMS to be analysed for isotopic composition determination. Results were corrected and a session drift correction has been applied using international reference material (polyethylene IAEA-CH-7). A H<sub>3</sub><sup>+</sup> correction was calculated and applied.

## 3. Results

### 3.1 Experiments with phenanthrene and pyrene (D-rich water, T between 50 and 220 °C)

The hydrogen isotope values of phenanthrene and pyrene after experiments with D-rich water at temperatures between 50 and 220 °C are shown in Figure 1 and Table 1 as a function of time. No significant D enrichment is measured with the exception of the pyrene from the 220 °C experiment.

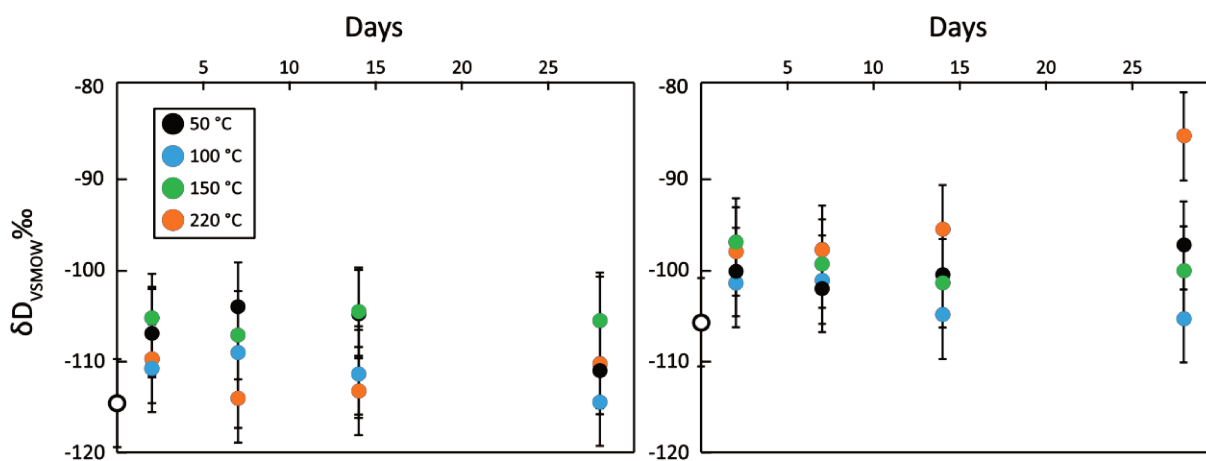


Figure 1. Hydrogen isotope values of phenanthrene (left) and pyrene (right) after hydrogen isotope exchange experiments with D-rich water at temperatures between 50 and 220 °C. No replicates. Uncertainty of the measurement ( $\sigma_1 \pm 4.8$  ‰).

Table 1. Hydrogen isotope values in  $\delta D_{VSMOW}$  for phenanthrene and pyrene after experiments with D-rich water at temperatures between 50 and 220 °C. No replicates. Uncertainty of each measurement ( $\pm 4.8$ ).

	T (°C)	t (day)			
		2	7	14	28
Phenanthrene	50	-107	-104	-105	-111
	100	-111	-109	-111	-115
	150	-105	-107	-105	-106
	220	-110	-114	-113	-110
Pyrene	50	-100	-102	-101	-98
	100	-102	-101	-105	-105
	150	-97	-100	-102	-100
	220	-98	-98	-96	-86

### 3.2 Experiments with phenanthrene and pyrene (D-poor/rich waters, T between 330 and 370 °C)

The hydrogen isotope values of phenanthrene and pyrene after experiments with D-rich and D-poor water at temperatures between 330 and 370 °C are presented in Figure 2, Figure 3 and Table 2 as a function of time. PAHs exchange their hydrogen isotopes with water at these temperatures and the speed of isotopic exchange increases with increasing temperature. For experiments at temperatures of 330 and 340 °C, equilibrium plateau (PAH  $\delta D$  value at equilibrium with water  $\delta D$  value) is not reached in our conditions. For a given temperature, pyrene reaches equilibrium plateau faster than phenanthrene.

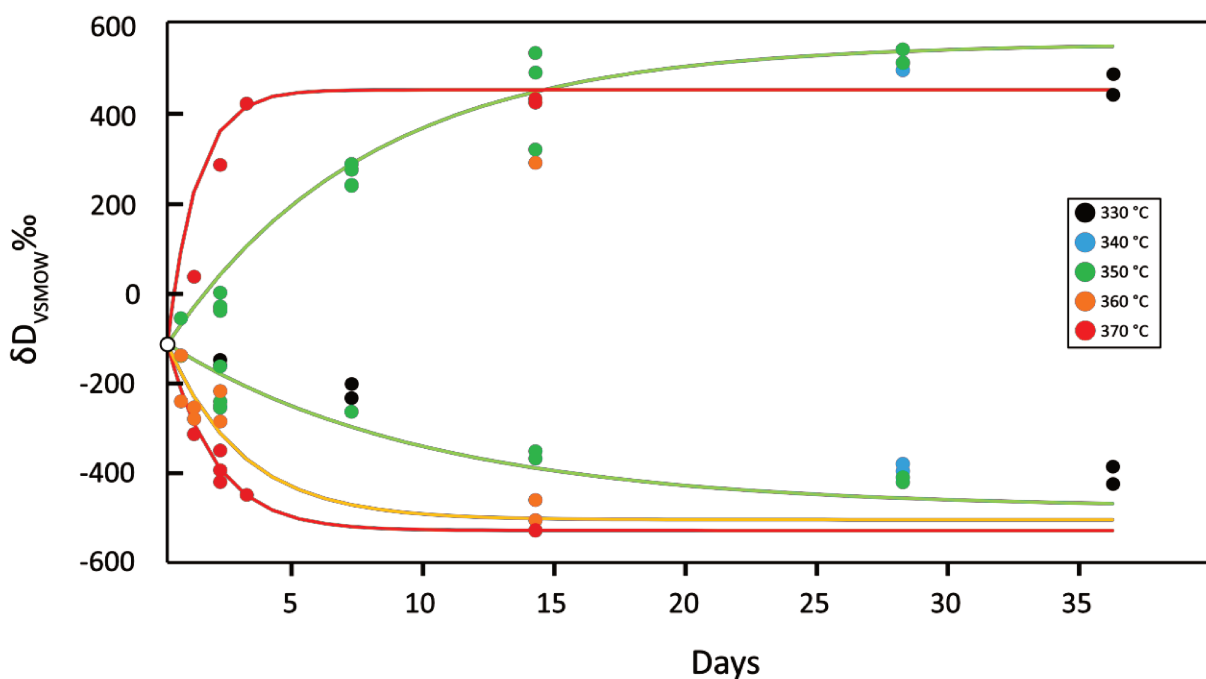


Figure 2. Hydrogen isotope values of phenanthrene after hydrogen isotope exchange experiments with D-rich and D-poor water in presence of pyrene at temperatures between 330 and 370 °C. Each point is an individual capsule. Measurement uncertainty is smaller than data points.

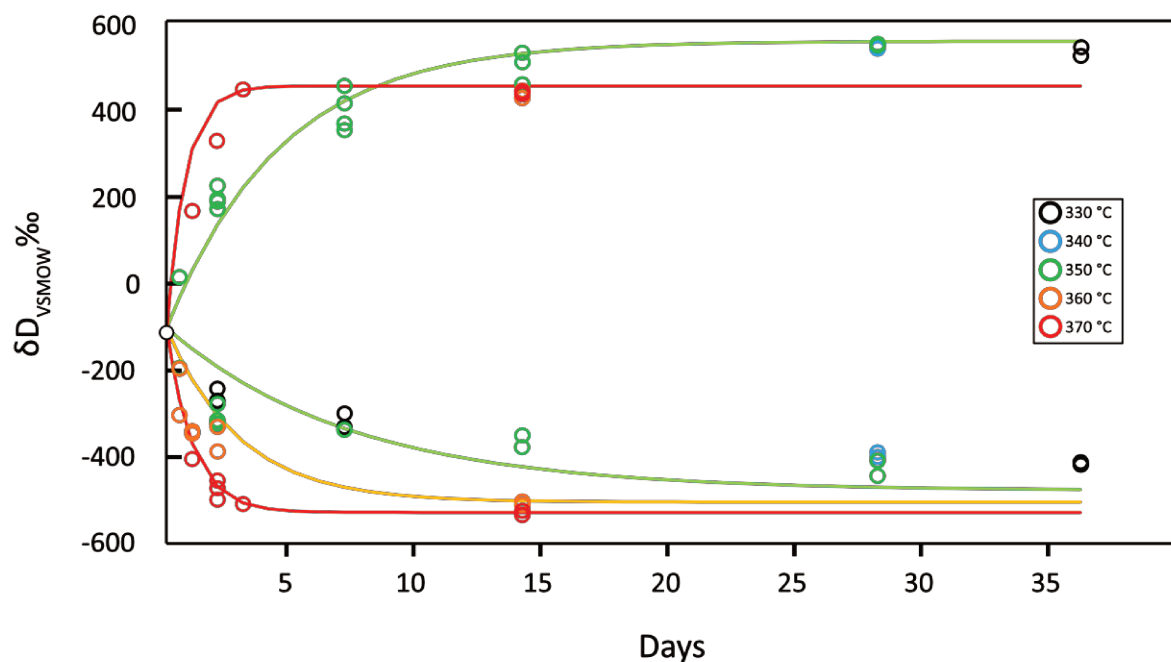


Figure 3. Hydrogen isotope values of pyrene after hydrogen isotope exchange experiments with D-rich and D-poor water in presence of phenanthrene at temperatures between 330 and 370 °C. Each point is an individual capsule. Measurement uncertainty is comprised in the data points.

Table 2. Hydrogen isotope values in  $\delta D_{VSMOW}$  for phenanthrene after experiments with pyrene and D-poor/rich waters at temperatures between 330 and 370 °C. (x) : number of capsules.

	T (°C)	t (day)								
		0	0,5	1	2	3	7	14	28	36
Phenanthrene with D-poor water	330	-115			-157 ± 9 (2)		-219 ± 22 (2)			-407 ± 28 (2)
	340	-115						-389 ± 12 (2)		
	350	-115	-141 (1)		-229 ± 43 (4)		-265 (1)	-362 ± 12 (2)	-419 ± 9 (2)	
	360	-115	-190 ± 72 (2)	-268 ± 18 (2)	-253 ± 47 (2)			-483 ± 32 (2)		
	370	-115		-315 (1)	-389 ± 36 (3)	-450 (1)		-529 ± 1 (2)		
Phenanthrene with D-rich water	330	-115							462 ± 33 (2)	
	340	-115						502 ± 12 (2)		
	350	-115	-57 (1)		-27 ± 18 (4)		259 ± 24 (4)	446 ± 113 (3)	526 ± 21 (2)	
	360	-115						355 ± 95 (2)		
	370	-115		35 (1)	282 (1)	420 (1)		426 ± 6 (2)		

Table 2. continuation.

Pyrene with D-poor water	330	-106			$-253 \pm 20$ (2)		$-314 \pm 25$ (2)			$-415 \pm 0.8$ (2)
	340	-106							$-398 \pm 0.7$ (2)	
	350	-106	$-194$ (1)		$-305 \pm 21$ (4)		$-333$ (1)	$-360 \pm 20$ (2)	$-421 \pm 24$ (2)	
	360	-106	$-247 \pm 74$ (2)	$-340 \pm 4$ (2)	$-355 \pm 40$ (2)			$-501 \pm 5$ (2)		
	370	-106		$-401$ (1)	$-470 \pm 22$ (3)	$-504$ (1)		$-525 \pm 8$ (2)		
Pyrene with D-rich water	330	-106								$533 \pm 14$ (2)
	340	-106							$544 \pm 5$ (2)	
	350	-106	$17$ (1)		$196 \pm 22$ (4)		$398 \pm 46$ (4)	$500 \pm 37$ (3)	$551 \pm 2$ (2)	
	360	-106						$437 \pm 13$ (2)		
	370	-106		$168$ (1)	$327$ (1)	$448$ (1)		$441 \pm 1$ (2)		

### 3.3 Experiments with pyrene alone (D-poor water, T = 350 °C)

The Figure 4 and Table 3 show the hydrogen isotope values of pyrene with D-poor water at 350 °C. Equilibrium value is reached faster than with phenanthrene.

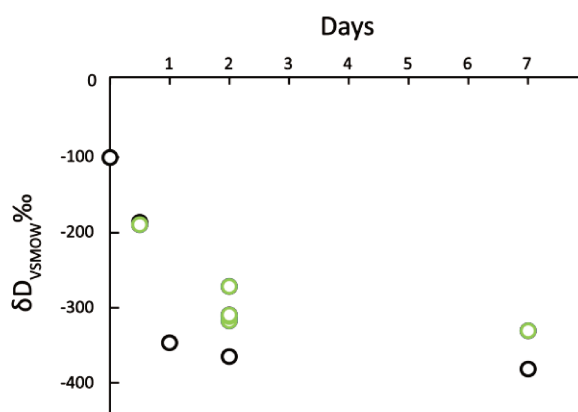


Figure 4. Hydrogen isotope values in  $\delta D_{VSMOW}$  of pyrene with (green) and without phenanthrene (black) after experiments with D-poor water at 350 °C.

Table 3. Hydrogen isotope values in  $\delta D_{VSMOW}$  of experiments with pyrene and D-poor water at 350 °C.

t (day)	0	0,5	1	2	7
Pyrene	-106,2	-191,2	-349,6	-367,7	-384,0

### 3.4 Experiments with naphthalene, phenanthrene, pyrene and coronene (D-poor water, T = 350 °C)

The Table 4 shows the hydrogen isotope values of naphthalene, phenanthrene, pyrene and coronene after experiments with D-poor water at 350 °C. The equilibrium plateau is reached in 0.5 days, for the four PAHs, faster than any other experiments presented here. As equilibrium is reached in the first experimental duration, it is not possible to have rate constants of exchange. The half-life of exchange for this series of experiments is below 0.1 day. Of note, the 0.5-days capsule is not consistent with the others.

Table 4. Hydrogen isotope values in  $\delta D_{VSMOW}$  of experiments with pyrene alone and with four PAHs along with D-poor water at 350 °C.

T (day)	0	0,5	2	7
Naphthalene	-69,0	-399,4	-97,7	-404,0
Phenanthrene	-115,1	-407,6	-147,7	-402,1
Pyrene	-106,2	-395,7	-200,9	-399,7
Coronene	-60,0	-394,4	-158,1	-387,1

### 3.5 Experiments with saponite (D-poor/rich waters, T = 350 °C)

When altered at 350 °C with saponite, phenanthrene and pyrene reach equilibrium values in 2 days (Figure 5 - Table 5), faster than without saponite. The Figure 5 and Table 5 reports the hydrogen isotope values of saponite after experiments with phenanthrene and pyrene and D-poor water at 350 °C. The rate constant of phenanthrene and pyrene are similar, the rate constant between saponite and water is similar to those of the PAHs and the presence of saponite (containing hydrogen) shifts the equilibrium values for PAHs.



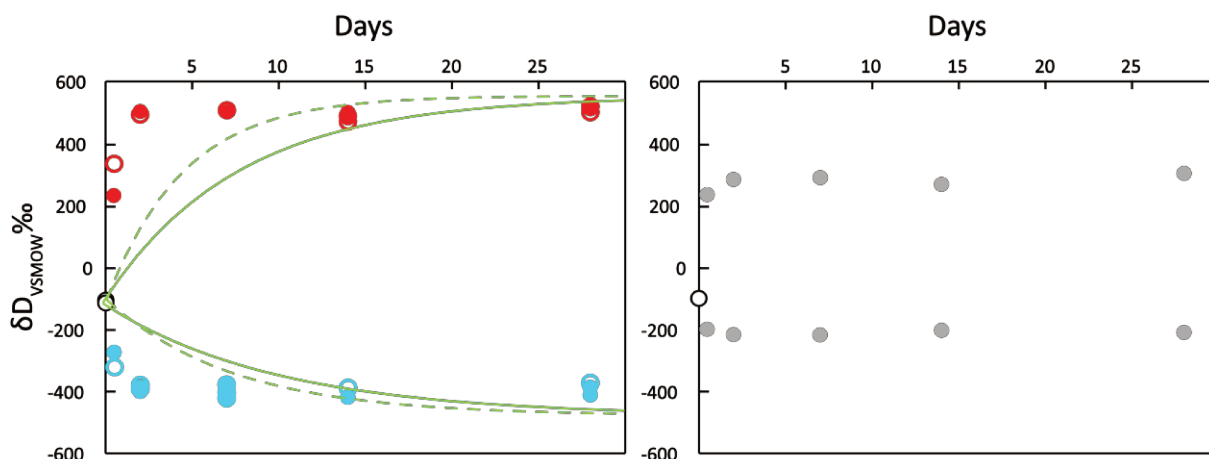


Figure 5. Hydrogen isotope values of PAHs (left) and saponite (right) after experiments at 350 °C. Values for phenanthrene (full circles) and pyrene (open circles) with D-poor (blue) and D-rich water (red) are presented. For comparison, trends without saponite are shown in green for phenanthrene (solid line) and pyrene (dashed line). PAH equilibrium values are different due to the presence of saponite ( $\delta D_{VSMOW} = -98 \text{ ‰}$ ). Saponite exchange with water at a similar rate constant than PAHs. However, it cannot be excluded that saponite exchanged with atmospheric water before analysis.

Table 5. Hydrogen isotope values in  $\delta D_{VSMOW}$  of experiments with phenanthrene, pyrene and saponite with D-poor and D-rich water at 350 °C. (x) : number of capsules.

		0	0,5	2	7	14	28
Phenanthrene and pyrene with saponite	Phenanthrene / D-poor water	-115 (1)	-275 (1)	$-395 \pm 5$ (2)	$-407 \pm 22$ (3)	-420 (1)	$-399 \pm 12$ (3)
	Phenanthrene / D-rich water	-115 (1)	232 (1)	502 (1)	506 (1)	$493 \pm 12$ (2)	$511 \pm 1$ (2)
	Pyrene / D-poor water	-106 (1)	-322 (1)	$-388 \pm 8$ (2)	$-402 \pm 22$ (3)	-390 (1)	$-380 \pm 11$ (3)
	Pyrene / D-rich water	-106 (1)	335 (1)	495 (1)	507 (1)	$479 \pm 10$ (2)	$510 \pm 11$ (2)
saponite with phenanthrene and pyrene	D-poor water	-98 (1)	-197 (1)	-214 (1)	-214 (1)	-201 (1)	-207 (1)
	D-rich water	-98 (1)	236 (1)	288 (1)	295 (1)	272 (1)	304 (1)

## 4. Discussion

### 4.1. Kinetics of hydrogen isotope exchange between PAHs and water

The rate of isotope exchange reactions can be described as a first-order reaction (McKay, 1938; Cole and Chakraborty, 2001) and expressed as:

$$e^{-kt} = (\delta D_{PAH,t} - \delta D_{PAH,eq}) / (\delta D_{PAH,i} - \delta D_{PAH,eq}) \quad (1)$$

where  $k$  is the rate constant of the reaction ( $\text{sec}^{-1}$ ),  $\delta D_{\text{PAH}, t}$  is the hydrogen isotope composition of PAH at time  $t$ ,  $\delta D_{\text{PAH}, \text{eq}}$  its composition at equilibrium and  $\delta D_{\text{PAH}, i}$  its initial composition. Equation (1) can be re-arranged to yield of  $\delta D_{\text{PAH}}$  as a function of time:

$$\delta D_{\text{PAH}, t} = \delta D_{\text{PAH}, \text{eq}} + (\delta D_{\text{PAH}, i} - \delta D_{\text{PAH}, \text{eq}}) * e^{-kt} \quad (2)$$

The fraction of isotope exchange  $f$  can be expressed as :

$$f = 1 - e^{-kt} = (\delta D_{\text{PAH}, i} - \delta D_{\text{PAH}, t}) / (\delta D_{\text{PAH}, i} - \delta D_{\text{PAH}, \text{eq}}) \quad (3)$$

and can be re-arranged as follow :

$$\ln(1-f) = -kt = \ln(\delta D_{\text{PAH}, t} - \delta D_{\text{PAH}, \text{eq}}) / (\delta D_{\text{PAH}, i} - \delta D_{\text{PAH}, \text{eq}}) \quad (4)$$

The Figure 6 shows  $\ln(1-f)$  versus time for experiments with phenanthrene and pyrene with D-poor and D-rich water. Data for series at 330 and 340 °C are not shown as equilibrium is not reached.

The slopes  $-k$ , temperature-dependant, are defined by:

$$k = A_0 e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

where  $A_0$  is the pre-exponential factor ( $\text{sec}^{-1}$ ),  $E_a$  the activation energy (kJ/mol),  $R$  the gas constant (8.314 J/mol/K) and  $T$  the temperature (K).

As observed in Figure 6, rate constants increase with increasing temperature. At 350 °C, rate constant for phenanthrene with D-poor water is 0.07 day<sup>-1</sup> while it reaches 0.55 day<sup>-1</sup> at 370 °C (Figure 6). Also, rate constants are slightly larger/higher for pyrene ( $k = 0.14$  day<sup>-1</sup> with D-poor water at 350 °C) than for phenanthrene ( $k = 0.07$  day<sup>-1</sup> in the same conditions). At last, rate constants are also greater in the case of exchange with D-rich water ( $k = 0.13$  day<sup>-1</sup> for phenanthrene at 350 °C) than with D-poor water (0.07 day<sup>-1</sup>).

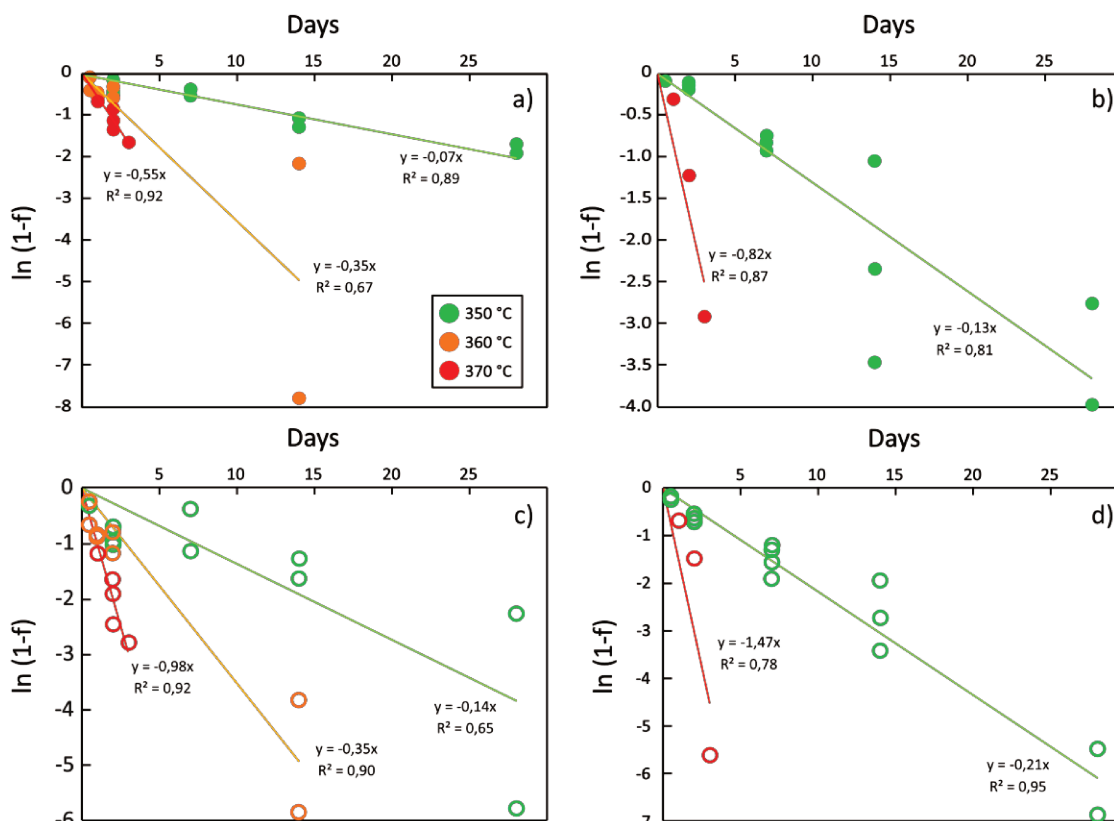


Figure 6. Plot of the natural logarithm of the fraction of hydrogen isotope exchange between phenanthrene and D-poor (a) and D-rich water (b), pyrene and D-poor (c) and D-rich water (d). Slopes are defined by  $-k$ , the rate constant of the exchange reaction.

The Figure 7 shows  $\ln(1-f)$  versus time for experiments with phenanthrene, pyrene and saponite and for experiments with pyrene alone, both at 350 °C. Saponite increases the rate constant which reaches  $1.11 \text{ day}^{-1}$  for phenanthrene with D-poor water instead of  $0.07 \text{ day}^{-1}$  without saponite. As there is more H in water (11.1 mg) than in saponite (1.125 mg with  $n=5$ ), this mineral really acts like a catalyst in the exchange between PAHs (265  $\mu\text{g}$  H) and water. Also, PAH D enrichment occurs faster than D depletion, both PAHs having similar rates of exchange with water. For experiments with pyrene alone, exchange rate ( $k = 1.09 \text{ day}^{-1}$ ) is faster than in the presence of phenanthrene ( $k = 0.14 \text{ day}^{-1}$ ).

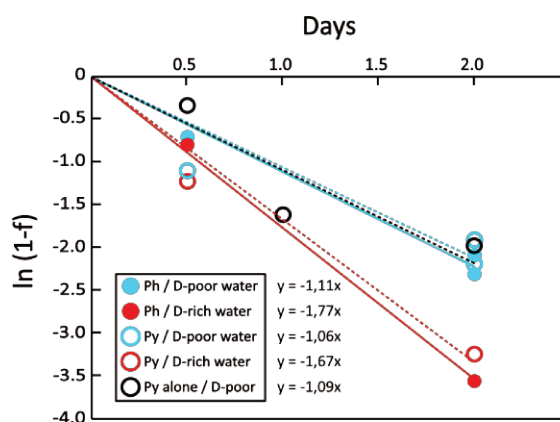


Figure 7. Plot of the natural logarithm of the fraction of hydrogen isotope exchange between phenanthrene and pyrene in the presence of saponite with D-poor (blue) and D-rich water (red) and pyrene alone with D-poor water (black).

The Table 6 and Table 7 present the rate constants of exchange  $k$ , half-lives of exchange  $t_{1/2}$  and activation energies  $E_a$  for data with phenanthrene, pyrene, water without (Table 2) and with saponite (Table 5). Half-lives of exchange reactions, also presented in Figure 8 for experiments with phenanthrene and pyrene, are calculated using equation (4) setting  $f = 0.5$ . Activation energies for these experiments are determined by the Arrhenius plot (Figure 9), where slopes are defined by  $-E_a/R$ . Activation energies determined here are larger than those of Alexander et al. (1982), explaining why half-lives of exchange are longer. The rate constants depend mostly on the temperature, but also on the nature of the PAH and on the type of exchange (D-enrichment or D-depletion - Table 6 and Figure 7).

Table 6. Rates of hydrogen isotope exchange between phenanthrene and pyrene with D-poor and D-rich water.

	T (°C)	k (day <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (day)	k (sec <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (sec)	ln(k(sec <sup>-1</sup> ))	1000/(T(K <sup>-1</sup> ))	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	intercepts
Phenanthrene / D-poor water	350	0,07	0,89	9,90	8,1E-07	8,6E+05	-14,03	1,605	344,4	54,5
	360	0,35	0,67	1,98	4,1E-06	1,7E+05	-12,42	1,579		
	370	0,55	0,92	1,26	6,4E-06	1,1E+05	-11,96	1,555		
Phenanthrene / D-rich water	350	0,13	0,81	5,33	1,5E-06	4,6E+05	-13,41	1,605	306,8	45,8
	370	0,82	0,87	0,85	9,5E-06	7,3E+04	-11,57	1,555		
Pyrene / D-poor water	350	0,14	0,65	4,95	1,6E-06	4,3E+05	-13,33	1,605	324,1	49,2
	360	0,35	0,90	1,98	4,1E-06	1,7E+05	-12,42	1,579		
	370	0,98	0,92	0,71	1,1E-05	6,1E+04	-11,39	1,555		
Pyrene / D-rich water	350	0,21	0,95	3,30	2,4E-06	2,9E+05	-12,93	1,605	324,2	49,6
	370	1,47	0,78	0,47	1,7E-05	4,1E+04	-10,98	1,555		

Table 7. Rates of hydrogen isotope exchange between phenanthrene and pyrene with water in presence of saponite and between pyrene alone with D-poor water.

		T (°C)	k (day <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (day)
Experiments with saponite	Phenanthrene / D-poor water	350	1,11	0,63	0,63
	Phenanthrene / D-rich water	350	1,77	0,39	0,39
	Pyrene / D-poor water	350	1,06	0,87	0,65
	Pyrene / D-rich water	350	1,67	0,42	0,42
Pyrene alone	D-poor water	350	1,09	0,64	0,64

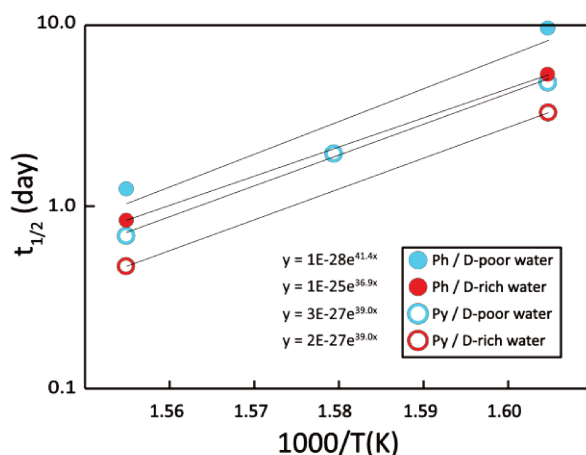


Figure 8. Half-lives of the hydrogen isotope exchange reactions between PAHs and water at temperatures between 350 and 370 °C.

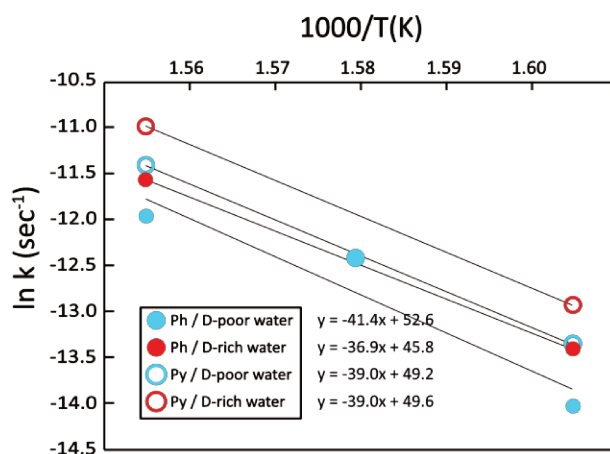


Figure 9. Arrhenius plot of hydrogen isotope exchange reaction between phenanthrene and pyrene with water at temperatures between 350 and 370 °C. Activation energies is given by the slope of the linear equation.

#### 4.2. Equilibrium hydrogen fractionation factors

The equilibrium fractionation factors were calculated at equilibrium between PAHs and water (Table 8) using the equation :

$$\alpha_{\text{PAHs-water}} = (\delta D_{\text{PAH, eq}} + 1000) / (\delta D_{\text{water}} + 1000) \quad (6)$$

At equilibrium, PAHs are depleted compared to water. The HAP equilibrium value tends to get closer to the water composition with decreasing temperature (Figure 10). This behaviour is surprising considering literature data on isotope exchange between organics and water but not unique (Wang et al., 2013). Considering the uncertainties, it remains unclear if this linear equation applies for low temperatures.

Table 8. Equilibrium fractionation factor between PAHs (phenanthrene and pyrene) and D-poor and D-rich water.

	T (°C)	$10^6/T(K)^2$	$\delta D$ water	$\delta D$ PAH eq	alpha PAH - water	$1000 \cdot \ln(\alpha)$
PAH / D-poor water	370	2,42	-427,5	-530	0,82	-197,3
	360	2,49	-427,5	-506	0,86	-147,5
	350	2,58	-427,5	-480	0,91	-96,2
PAH / D-rich water	370	2,42	747,0	450	0,83	-186,3
	350	2,58	747,0	553	0,89	-117,7

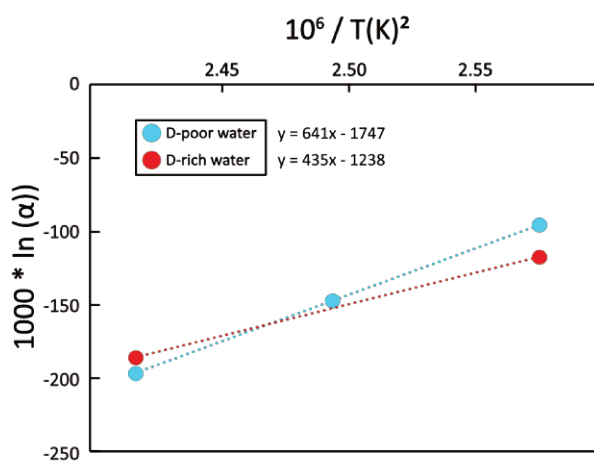


Figure 10. Equilibrium fractionation factor between PAHs (phenanthrene and pyrene) and D-rich water (red) and D-poor water (blue) at temperatures between 350 and 370 °C.

The equilibrium hydrogen fractionation factors between saponite and water ( $\alpha_{\text{sap-water}}$ ) after experiments with D-poor and D-rich water are 0.73 and 0.75 at 350 °C, saponite reaching  $\delta D_{\text{VSMOW}}$  values of -215 and 305 ‰, respectively. This is consistent with work from Méheut et al. (2010) where authors show that clay minerals at high temperatures are less enriched in D than water.

### 4.3. Implications for carbonaceous chondrites

In our first series of experiments (phenanthrene and pyrene), half-lives of exchange range between 0.47 day at 370 °C ( $k = 1.47$ ) and 9.90 days at 350 °C ( $k = 0.07$ ). If we apply the Arrhenius equation at lower temperatures, estimated half-lives for hydrogen isotope exchange between phenanthrene and pyrene with D-poor water are  $1.0 \times 10^6$  and  $9.6 \times 10^4$  My at 150 °C, 5.24 and 1.03 My at 210 °C and 0.92 and 0.20 My at 220 °C, respectively. If temperatures above 200 °C have been reached in CC parent bodies, it becomes thus likely that pyrene and phenanthrene hydrogen isotope signatures in CCs have been modified in the parent body.

Given the fractionation factor for aromatic hydrogen of Remusat et al. (2010), the  $\delta D$  pyrene values of Lecasble et al. (2022) for pyrene and a duration of alteration of 4 My, which is an upper limit (Fujiya et al., 2012; Visser et al., 2020), the calculated  $\delta D$  values for accreted pyrene are almost unchanged after alteration at 150 °C (-187 ‰), reaches 3100 ‰ at 210 °C and  $2.32 \times 10^8$  ‰ at 220 °C, which is almost perdeuterated (97.3 % D).

The series of experiment with only pyrene shows that the rate constant of exchange between pyrene and D-poor water at 350 °C is enhanced when no phenanthrene is present ( $k = 1.09 \text{ day}^{-1}$  versus  $0.14 \text{ day}^{-1}$  in presence of phenanthrene), reducing half-lives of exchange ( $t_{1/2} = 0.64 \text{ days}$  versus  $4.95 \text{ days}$ , respectively). This suggests that pyrene exchanges hydrogen isotopes with water faster than phenanthrene, and that both PAHs rapidly exchange their hydrogens, faster than with water, explaining why PAH values without saponite are similar in 20 % D/H range. The series of experiment with four PAHs supports this hypothesis. In 0.5 day, every four PAHs have reached the same equilibrium value, faster than any other experiment presented here. Together, these experiments suggest that the larger the PAH, the faster they exchange with water. Then, in our set of experiments, large PAHs exchange with smaller ones at high rates, acting as intermediates.

Graham et al. (2022) highlighted a correlation between PAH size and deuterium depletion in the least altered studied CCs, i.e. Murchison and LON 94101. This is also what Huang et al. (2015) observed in these meteorites. This correlation may be due to preferential exchange between large PAHs and water rather than by pre-accretional processes. However, this correlation also implies that equilibrium is not reached for small PAHs. The low abundance of large PAHs in CCs (Becker and Bunch, 1997) and conditions of alteration episodes such as duration and temperature might have not been sufficient to equilibrate small PAH hydrogen isotope compositions. However, in the most altered CC studied by Graham et al. (2022), i.e. ALH 83100, such correlation is not observed, as a potential result of equilibrium between PAHs and water. Still, authors distinguish two PAHs series, i.e. pyrene (alternant PAHs) and fluoranthene families (non-alternant PAHs), and it seems that PAHs from pyrene series have equilibrated hydrogen isotope values compared to PAHs from the fluoranthene family where small PAHs are less depleted in D than larger ones (Graham et al., 2022). It thus remains to explain this difference of behaviour for these two groups of PAHs.

The explanation for the difference of PAH behaviour according to their structure might reside in the number of delocalised electrons in these molecules. The structure of alternant PAHs (pyrene series) involves  $\pi$  electrons circulating in the whole molecule, while this circulation is reduced in non-alternant PAHs (fluoranthene series) because of the 5 carbon ring (Dickens et al., 2019). This electron circulation may favour the breaking of the C-H bond in large and fully aromatic PAHs. This would explain why the small PAHs from the fluoranthene series extracted by Graham et al. (2022) are still enrich in D, even in the most altered CC ALH 83100, and thus did not reach equilibrium, during aqueous alteration events.

The PAHs in the experiments presented above belong to the same alternant PAH family (pyrene series). However, Oba and Naraoka (2003) experimentally investigated the difference of PAH behaviour according to their structure. The authors showed that during hydrogen isotope exchange between pyrene, fluoranthene and water, the pyrene equilibrium value is closer to that of the water than fluoranthene. One reason may be that more hydrogens are exchangeable with water in the pyrene molecule than in fluoranthene in these conditions, pyrene having more delocalised electrons. It must be noted that the hypothesis of hydrogen isotopes exchange between PAHs would perfectly explain why the shapes of the pyrene and fluoranthene curves in this study are almost identical. If true, this implies that, in these conditions, the fluoranthene may not exchange hydrogen isotopes with water at the same rate than pyrene, which acts as an intermediate.

However, it remains to understand why pyrene is systematically more enriched than fluoranthene in natural objects (Oba and Naraoka, 2003 ; Huang et al., 2015 ; Lecasble et al., 2022 ; Graham et al., 2022). As PAHs likely exchange their hydrogen isotopes in water, it is a possibility that they have exchanged their hydrogen isotopes during and after extraction with other organics (such as aliphatic

hydrocarbons) in solvents. If true, the compositions from the literature may be biased. Another explanation could be that the fluid composition in the parent body was not constant. In the case that the last fluid was D-rich, the competition between pyrene/water and pyrene/fluoranthene equilibrium could have produced the non-equilibrium between these PAHs. At last, the isotope compositions of accreted pyrene and fluoranthene may have been sufficiently different. It is a possibility that D-enrichment is favoured in pyrene rather than in fluoranthene in the ISM or in the protosolar nebula.

While PAHs quickly exchange their hydrogen isotopes between each other, the series with saponite also shows that this phyllosilicate, representative of CCs, influences the kinetics of exchange by reducing the half-lives of exchange with water. For hydrogen isotope exchange between PAHs and water in the presence of a phyllosilicate, Alexander et al. (1982, 1984) invokes the presence of an electrophilic substitution mechanism with an arenium ion intermediate. Indeed, phyllosilicates generate Brønsted acidity coordinated around the interlayer cation and Lewis acidity on the edges (Solomon et al., 1971; Frenkel, 1974; Benesi and Winquist, 1978; Yariv and Michaelian, 2002). This promotes the dissociation of water resulting in facilitated hydrogen isotope exchange with adsorbed organics. Although water may reduce the catalytic activity of clays (Hunt, 1979), their presence in CCs have likely accelerated the rate of exchange between PAHs and water. However, the presence of saponite changes PAH equilibrium values.

## 5. Conclusions

This experimental work shows that large PAHs exchange more rapidly their hydrogen isotopes with water than small PAHs, PAHs exchange easily between each other and the presence of saponite accelerates the speed of exchange. In carbonaceous chondrites, the hydrogen isotope signatures of PAHs are more likely to be related to the composition of phyllosilicates (and hence to the water) rather than keeping their pre-accretional signatures, even if equilibrium may have not been reached for every PAHs and in particular the small ones. Also, equilibrium values for PAHs may depend on their structure and are shifted by the presence of other PAHs and saponite.

**Aknowledgments:** This study was funded by the European Research Council through the ERC consolidator grant HYDROMA (grant agreement No. 819587).



## 5.4 Limitations

Ces expériences d'échange isotopique n'ont pas été simples à mettre en œuvre. Le premier problème a été l'étanchéité des autoclaves. Initialement en graphène, les joints ne tenaient pas la pression. Ensuite en cuivre, ils fuyaient toujours parce que trop épais. L'étanchéité a finalement pu être assurée grâce à l'utilisation d'un joint siliconé prévu pour le vide. Enfin, un dernier souci a concerné les contrôleurs de température. En fin de thèse, il est apparu que l'un d'entre eux était défectueux depuis le début, un tiers des expériences a donc été fait à des températures dépassant largement les 400 °C, donc dans de l'eau supercritique. Les résultats de ces expériences ne peuvent donc pas être comparés à ceux réalisés dans les bonnes conditions. Cela explique pourquoi les séries d'expériences présentées dans le chapitre 5 ne sont pas complètes. Pour finir, il est honnête de remarquer, qu'entraîné par un excès d'optimisme quelque peu irrationnel, chaque nouvelle configuration des réacteurs à haute température était testée avec des échantillons et non des capsules test. Dans la plupart des cas, sauf la configuration finale, ces échantillons ont été perdus.

Ensuite, les expériences à des températures de 50 à 220 °C ne montraient pas d'enrichissement significatif, excepté pour le pyrène à 220 °C. Les températures ont donc été augmentées et ne sont plus similaires aux températures d'altération des chondrites carbonées de type CM. Une extrapolation des paramètres cinétiques à 150 et 200 °C permet de donner une idée des conditions de l'échange à ces températures. Néanmoins, toute extrapolation peut comporter des biais et il n'est pas impossible que les durées de demi-vie calculées sous-estiment ou surestiment la vitesse de l'échange. Enfin, les données concernant la dépendance de la température sur la valeur à l'équilibre ne permettent pas, en l'état, de tirer des conclusions sur la valeur à l'équilibre des HAP dans les CC. Ce travail est en cours et permettrait de mieux contraindre les paramètres de cet échange isotopique dans les CM.

## 5.5 Conclusions

Lorsque phénanthrène et pyrène sont placés en conditions hydrothermales avec de l'eau perdeutérée à 150 et 220 °C, leurs signatures isotopiques en hydrogène montrent un enrichissement important en deutérium en quelques jours. Cet enrichissement prouve que les HAP peuvent échanger leur hydrogène à des températures astéroïdales. Cela renforce l'idée que la signature isotopique en hydrogène des HAP, potentiellement enrichie avant accréation par des processus interstellaires (Allamandola et al., 1989 ; Tielens, 1997 ; Millar et al., 2000 ; Sandford, 2002 ; Peeters et al., 2004 ; Salama, 2008), est modifiée sur le corps parent par échange avec l'eau d'altération, qui est appauvrie (Piani et al., 2021). Cette expérience montre également que la cinétique de l'échange dépend de la structure du HAP, le pyrène étant plus enrichi que le phénanthrène. Si l'échange des hydrogènes des HAP est favorisée par leur taille, la corrélation observée par Graham et al. (2022) pourrait être expliquée par l'altération secondaire et non par des processus pré-accréationnels tels que la photodissociation.

Les expériences suivantes qui ont été conduites avec de l'eau enrichie dans des proportions plus réalistes ( $\delta D_{VSMOW} = +747 \text{ ‰}$ ) à des températures variant entre 50 et 220 °C ne montrent pas d'enrichissement significatif des HAP sur des durées de 28 jours à l'exception du pyrène à 220 °C au bout de 28 jours. Pour contraindre les paramètres de cet échange, les températures ont donc été augmentées. Les séries d'expériences conduites entre 330 et 370 °C avec des eaux appauvries et enrichies ( $\delta D_{VSMOW} = +747$  et  $-427.5 \text{ ‰}$ ) montrent un échange significatif entre HAP et eau sur des durées de quelques jours. Phénanthrène et pyrène issus des séries à 350, 360 et 370 °C atteignent un

plateau d'équilibre dans la durée de l'expérience (28 jours). Plus la température est importante, plus le plateau est atteint rapidement et à température égale, le pyrène atteint plus rapidement sa valeur à l'équilibre que le phénanthrène. Les temps de demi-vie de l'échange pour le phénanthrène sont de 9,9 et 1,3 jours avec de l'eau appauvrie ( $\delta D_{VSMOW} = -427.5 \text{ ‰}$ ) et de 5,3 et 0,9 jours avec de l'eau enrichie ( $\delta D_{VSMOW} = +747 \text{ ‰}$ ), à des températures de 350 et 370 °C, respectivement. Les temps de demi-vie pour le pyrène sont de 4,9 et 0,7 jours avec de l'eau appauvrie et de 3,3 et 0,5 jours avec de l'eau enrichie, à ces températures. Les énergies d'activation correspondantes varient entre 344 et 307 kJ/mol. Rapportés à une température de 150 °C, les temps de demi-vie avec de l'eau appauvrie sont de  $1,0 \times 10^6$  et  $9.6 \times 10^4$  Ma à 150 °C et 0,92 et 0,20 Ma à 220 °C, pour le phénanthrène et le pyrène. Si la température de 200 °C a été atteinte dans les CC, il devient probable que les signatures isotopiques du phénanthrène et du pyrène aient été modifiées sur le corps parent et que la valeur à l'équilibre ait été atteinte. En effet, la durée des épisodes d'altération est inférieure à 4 Ma (Fujiya et al., 2012 ; Visser et al., 2020 ; Suttle et al., 2021). Néanmoins, si les valeurs à l'équilibre de la Figure 10 sont extrapolées à 150 °C, le fractionnement est important. Pour une eau à -358 ‰, la valeur des HAP avoisine les 3000 ‰ et à l'inverse, pour les valeurs de HAP de Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas, la valeur de l'eau est de -600 ‰. Cela suggère que cette relation entre température et fractionnement à l'équilibre avec l'eau n'est pas linéaire jusqu'aux basses températures ou que ce paramètre, déterminé expérimentalement pour deux HAP, ne peut être directement appliqué aux CC.

Une série d'expériences a été conduite avec du pyrène sans phénanthrène, à 350 °C et avec de l'eau appauvrie ( $\delta D_{VSMOW} = -427.5 \text{ ‰}$ ). Dans ces conditions, le pyrène atteint plus rapidement la valeur à l'équilibre (temps de demi-vie de 0,64 jours) qu'en présence de phénanthrène (4,95 jours). Pour expliquer cela, il est possible que le pyrène échange plus rapidement avec l'eau que le phénanthrène et que ces deux HAP échangent entre eux. Pour confirmer cette hypothèse, une autre série a été conduite à 350 °C avec de l'eau appauvrie ( $\delta D_{VSMOW} = -427.5 \text{ ‰}$ ) et en présence de 4 HAP (naphtalène – 2 cycles, phénanthrène – 3 cycles, pyrène – 4 cycles et coronène – 7 cycles). Dans cette série, la valeur à l'équilibre est atteinte au bout d'une demi-journée seulement et ce, pour les 4 HAP. Ces expériences suggèrent que les plus gros HAP échangent plus rapidement avec l'eau que les petits et que tous échangent entre eux, les gros HAP agissant comme des intermédiaires. La raison pourrait être que les gros HAP possèdent plus d'électrons délocalisés que les petits. Ils pourraient donc plus facilement libérer un proton. Cela pourrait également expliquer pourquoi les HAP de la famille du pyrène (HAP alternants) soient à l'équilibre dans les chondrites mesurées par Graham et al. (2022) tandis que ce n'est pas le cas pour les HAP de la famille du fluoranthène (HAP non alternants) où moins d'électrons sont délocalisés à masse équivalente (Dickens et al., 2019).

Enfin, une série d'expériences a été menée avec le phénanthrène, le pyrène et la saponite à 350 °C avec de l'eau enrichie et appauvrie. La saponite accélère la vitesse de l'échange des HAP qui atteignent leur valeur à l'équilibre au bout de 2 jours. Dans cette série, la saponite montre une cinétique d'échange proche de celle des HAP, suggérant un échange favorisé entre ses atomes d'hydrogène avec ceux des HAP et de l'eau. Ce rôle de catalyseur pourrait s'expliquer par ses propriétés acides, notamment autour de son cation interfoliaire (acidité de Brønsted) ainsi que sur ses bords (acidité de Lewis). Le mécanisme permettant de facilement échanger avec les HAP pourrait être une substitution électrophile impliquant un ion arénium intermédiaire (Alexander et al., 1982, 1984).

# Chapitre 6. Conclusions et perspectives

6.1 Conclusions générales .....	126
6.2 Perspectives .....	130
6.2.1. Limitations analytiques et choix expérimentaux.....	130
6.2.2. Analyses et expériences pouvant compléter ce travail de thèse.....	130
6.2.3. Système solaire et HAP.....	132
6.2.4. Milieu interstellaire, disque protoplanétaire et HAP .....	133

## 6.1 Conclusions générales

La question centrale de ce travail de thèse était de déterminer si les hydrocarbures aromatiques polycycliques détectés dans les chondrites carbonées pouvaient constituer de bons traceurs de l'histoire précoce du disque protoplanétaire. Pour cela, il était nécessaire de comprendre à quel point l'altération hydrothermale des corps parents des chondrites carbonées a modifié les propriétés moléculaires et isotopiques des HAP accrétés dans les corps parents. Deux approches complémentaires ont été menées. La première consistait à extraire les HAP de différentes chondrites issues du même corps parent mais ayant subi différents degrés d'altération. La deuxième, expérimentale, consistait à soumettre les HAP à des conditions hydrothermales contrôlées pour étudier leur possible évolution moléculaire et isotopique. C'est l'association de ces deux approches qui a permis d'apporter des éléments de réponse aux questions soulevées dans le chapitre 1.

Le chapitre 3 rapporte l'extraction et l'identification de plus de 75 HAP dans les chondrites carbonées Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas. Les HAP ont des tailles allant de 2 à 5 cycles, leurs concentrations varient entre 22 et 34 ppm, les majoritaires étant le pyrène et le fluoranthène (Figure 6.1). Des HAP contenant des hétéroatomes (NSO) sont détectés ainsi que des HAP alkylés, comprenant jusqu'à 3 groupements méthyle additionnels. La signature isotopique en carbone des HAP majoritaires indique une synthèse pré-accrétionnelle, probablement dans le milieu interstellaire. L'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  du naphthalène confirme le processus de synthèse par addition/cyclisation et suggère une contamination des échantillons décrits dans la littérature. Néanmoins, les HAP ont été affectés par l'altération sur le corps parent. La proportion des HAP alkylés augmente avec le degré d'altération. Une telle corrélation s'explique par la géochromatographie ou la production de HAP alkylés en conditions hydrothermales. Les pyrène et fluoranthène extraits sont pauvres en deutérium, contrairement aux HAP interstellaires et à d'autres familles de molécules chondritiques. Ces teneurs en D sont également corrélées au degré de l'altération, suggérant un échange avec l'eau d'altération.

Le chapitre 4 décrit un travail expérimental permettant de vérifier les hypothèses formulées dans le chapitre 3. D'abord, des expériences comprenant des HAP de tailles variables montrent que ceux-ci sont stables en conditions hydrothermales (150 °C), même en présence de minéraux typiques des chondrites carbonées. L'altération qui a eu lieu sur le corps parent ne peut donc pas être invoquée pour expliquer la différence de taille entre les HAP interstellaires et chondritiques. La réduction de la taille des HAP pourrait être due aux conditions nébulaires ou à un biais d'échantillonnage lors de l'accrétion des corps parents des chondrites. La série d'expériences comprenant des HAP associés à des molécules réactives montre que la production de HAP alkylés n'est pas favorisée dans ces conditions. C'est donc probablement la géochromatographie qui est responsable de la corrélation entre proportion de HAP alkylés et degré d'altération, en entraînant la perte des composés les plus solubles (ici les non-alkylés). La présence de saponite impacte toutefois le bilan des HAP, biaisant les proportions des HAP extractibles et donc probablement les quantifications publiées dans la littérature. Les expériences menées dans le cadre de cette thèse suggèrent que les HAP les plus gros sont plus facilement piégés par les minéraux argileux que les plus petits. Il est proposé qu'une partie du C manquant dans les chondrites carbonées soit composé de HAP de taille importante (> 24 atomes de C), non extractibles par les solvants, et perdus lors de l'extraction de l'IOM. Cette étude s'est également intéressée au comportement isotopique des HAP. L'échange d'isotopes du carbone n'est pas observé

dans les conditions explorées au laboratoire, y compris en présence d'un autre réservoir de C organique ou inorganique.

A l'inverse, les résultats des expériences réalisées avec de l'eau perdeutérée et présentés dans le chapitre 5 montrent que HAP et eau échangent facilement leurs isotopes de l'hydrogène à 150 °C. Il restait à déterminer si la cinétique de l'échange entre HAP et eau astéroïdale est compatible avec les échelles de temps de l'altération hydrothermale sur le corps parent des chondrites carbonées. Deux HAP parmi les plus abondants des chondrites de type CM (phénanthrène et pyrène) ont été placés dans des capsules en or en présence d'eau ayant différents D/H ( $\delta D_{VSMOW} = +747$  et  $-427.5$  ‰). Dans un premier temps, les températures initiales (50 - 220 °C) n'étaient pas suffisantes pour que la modification des signatures isotopiques en hydrogène des HAP soit significative sur une durée d'expérience raisonnable (28 jours). Les températures ont donc été augmentées (330 - 370 °C). Elles ne sont pas typiques des chondrites carbonées mais permettent de contraindre cinétique et fractionnement à l'équilibre. Ces paramètres sont ensuite extrapolés aux conditions astéroïdales (150 °C). L'équilibre est atteint dans la durée de l'expérience pour les séries de 350, 360 et 370 °C. Plus la température est élevée, plus la cinétique de l'échange est rapide, et plus la valeur à l'équilibre est relativement appauvrie par rapport à l'eau. Des séries supplémentaires avec d'autres HAP montrent que leur taille a une influence sur la cinétique d'échange. Plus le HAP est gros, plus il échange rapidement avec l'eau. De plus, les HAP échangent également entre eux. Une autre série d'expériences réalisées en présence de saponite montre que ce phyllosilicate accélère grandement la vitesse d'échange entre HAP et eau. Il est proposé que les propriétés acides de ces argiles favorisent les échanges d'hydrogène. Du fait de l'association largement documentée de la matière organique soluble et des phyllosilicates dans la matrice des chondrites, ces conditions sont probablement représentatives des conditions astéroïdales. Les signatures originelles des HAP accrétés dans les chondrites Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas sont estimées. Ce travail expérimental montre que la signature originelle des HAP a probablement été modifiée lors de l'altération hydrothermale sur le corps parent, dans des durées de temps compatibles avec les durées des épisodes d'altération fournies par l'analyse des carbonates. Les expériences effectuées au cours de cette thèse sont résumées dans la figure 6.2 et les environnements et processus ayant affecté les HAP sont résumés dans la figure 6.3.

**Cette thèse, qui évalue à l'aide d'une double approche analytique et expérimentale l'influence de l'altération hydrothermale sur les propriétés des HAP, s'est attachée à montrer que les propriétés moléculaires et isotopiques de ces molécules constituent des indicateurs directs des conditions de leur synthèse dans le milieu interstellaire, des conditions nébulaires au moment de l'accrétion des premiers corps du Système solaire ainsi que des conditions d'altération au sein des corps parents des astéroïdes carbonées.**

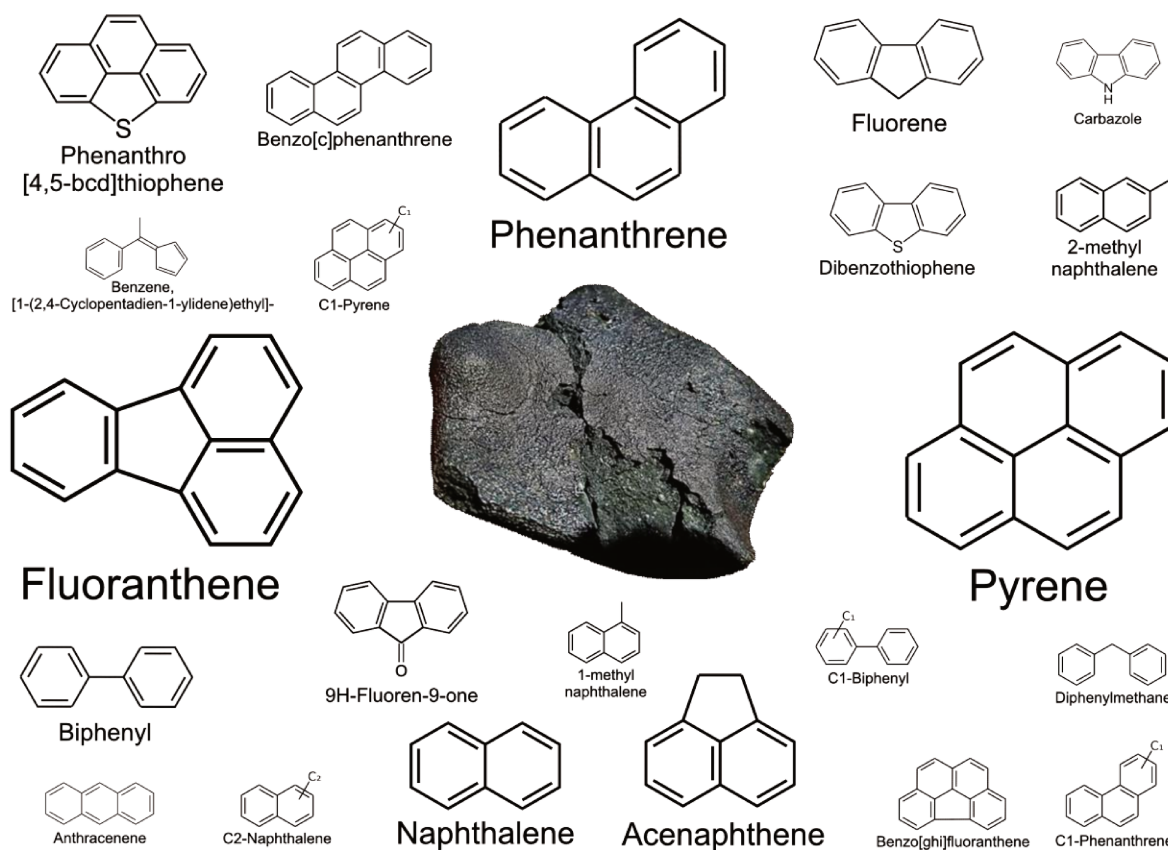


Figure 6.1. HAP majoritaires détectés dans la chondrite carbonée Kolang (CM 1/2). Les tailles sont indicatrices des abondances relatives.

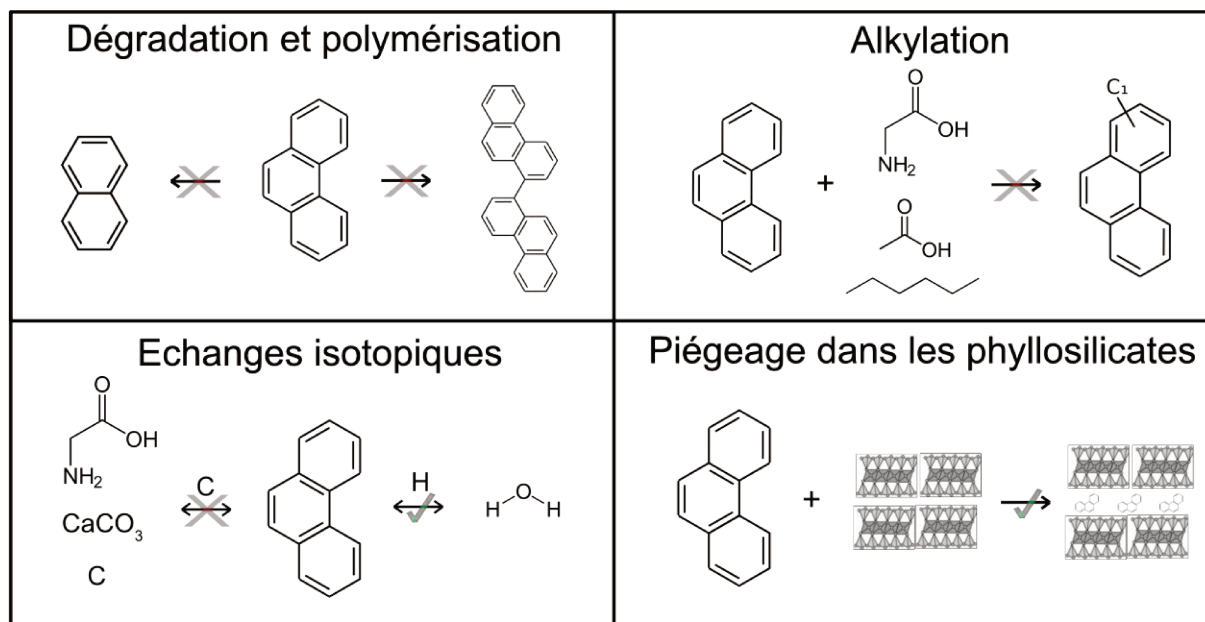


Figure 6.2. Processus affectant (vert) ou non (rouge) les HAP en conditions astéroïdales (150 °C).

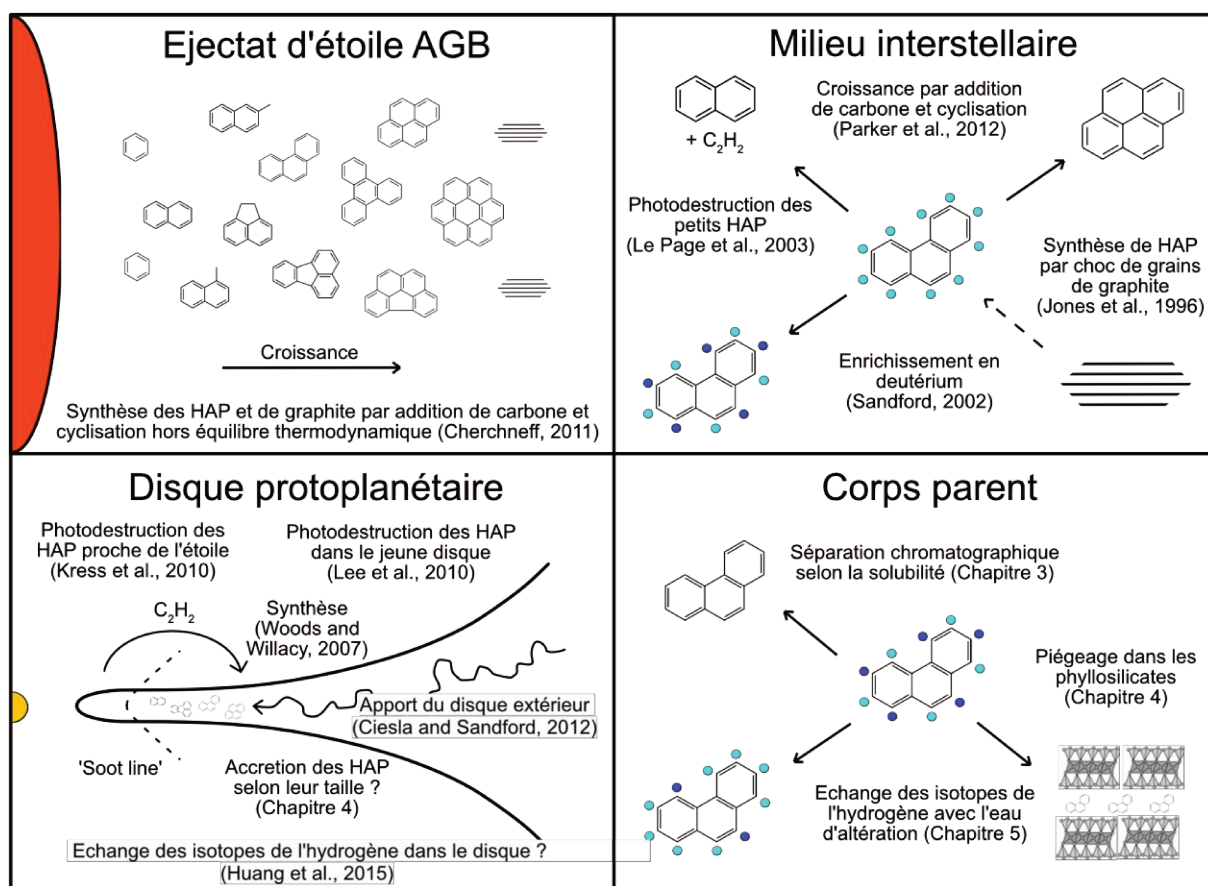


Figure 6.3. Environnements où les HAP sont présents et processus les ayant affectés, depuis leur synthèse à leur extraction dans les chondrites.

## 6.2 Perspectives

### 6.2.1. Limitations analytiques et choix expérimentaux

Dans le chapitre 3, seule la composition isotopique des HAP majoritaires a pu être mesurée. Séparer les autres familles chimiques présentes dans les extraits (les plus abondants sont les aliphatiques) permettrait d'éviter les coélutions et de caractériser un plus grand nombre de HAP. Bien que ces protocoles risquent d'affecter les concentrations de ces derniers (Huang et al., 2015), cela permettrait par exemple d'avoir plus d'informations sur leur signature isotopique en hydrogène, sujet de nombreuses questions (Huang et al., 2014 ; Graham et al., 2022). Une optimisation de l'analyse en GC-irMS permettrait également d'augmenter le nombre de HAP analysés, soit en utilisant une colonne chromatographique spécifique aux HAP, soit en allongeant la durée de l'analyse.

Les premières expériences du chapitre 4 ont été initialement réalisées avec un troisième HAP de deux cycles, le naphthalène. Les HAP étaient dissous dans une solution de méthanol puis introduits dans les capsules. L'évaporation du méthanol à température ambiante devait permettre aux HAP d'être présents dans les capsules en quantité voulue. Seulement, le naphthalène s'évaporait avec le méthanol bien que son point d'ébullition ne fût pas atteint. C'est pourquoi le protocole a été modifié, les HAP ont été introduits sous forme solide et le naphthalène a été retiré. Il serait intéressant d'évaluer son comportement dans les conditions expérimentales de ce travail de thèse.

C'est également le cas pour le fluoranthène, isomère du pyrène. Ce HAP n'appartient pas à la même famille de HAP que le pyrène et le phénanthrène, c'est un HAP non-alternant et ses électrons ne sont pas délocalisés dans toute la molécule (Dickens et al., 2019). Dans l'étude de Oba and Naraoka (2003), le fluoranthène semble montrer une différence de comportement par rapport au pyrène qui pourrait s'expliquer par un nombre réduit d'hydrogènes échangeables. Les chapitres 4 et 5 évoquent également l'influence de la structure des HAP (phénanthrène, pyrène et coronène) sur leur capacité à effectuer cet échange des isotopes de l'hydrogène. Il est d'ailleurs prédit dans ce manuscrit qu'un nombre élevé d'électrons délocalisés favorise l'échange des isotopes de l'hydrogène avec l'eau, et que les HAP échangent entre eux. Pour preuve, la cinétique d'échange du pyrène seul avec l'eau est plus rapide qu'en présence de phénanthrène mais plus lente qu'en présence de coronène. Des séries d'expériences séparées avec ces HAP et des expériences d'échange entre HAP sans eau permettraient de vérifier ces hypothèses.

### 6.2.2. Analyses et expériences pouvant compléter ce travail de thèse

Les CM sont des brèches constituées de clastes ayant subi différents degrés d'altération hydrothermale (Lentfort et al., 2021). Or, et comme toutes les études portant sur la matière organique, les fragments chondritiques utilisés ne sont pas ceux qui ont servi à la description pétrographique desdites chondrites. La raison est pratique, pour analyser un fragment en microscopie électronique, il faut le métalliser. C'est-à-dire appliquer une couche en surface, souvent de carbone, qui permet à l'échantillon de devenir conducteur mais contamine son contenu carboné. Il est donc légitime de questionner la représentativité des échantillons de Kolang, Mukundpura, Aguas Zarcas et Tarda utilisés dans les études reportées dans le chapitre 3. Il pourrait être possible de caractériser la minéralogie et



le degré d'altération des échantillons avant extraction des HAP. C'est ce qu'on fait Howard et al. (2015) en estimant le degré d'altération de façon non destructive à l'aide de la diffraction à rayon X. Néanmoins, les incertitudes liées à cette méthode restent importantes. Par exemple, la CM2 MET 00432 est interprétée comme une CM 1.1 alors que classée CM 1.7 par Alexander et al. (2013).

Il serait bien sûr intéressant d'extraire les HAP issus d'autres chondrites de type CM. Par exemple, l'analyse des HAP de Paris apporterait des éléments de réponse au débat portant sur les HAP alkylés dans les CM. Bien que non détectés par Martins et al. (2015), leur existence est prédite par les expériences menées dans cette thèse. Martins et al. ont travaillé sur un échantillon de 300 mg, en se focalisant sur l'étude des acides aminés et il est possible que les HAP alkylés n'aient pu être détectés à cause des limites de détection (concentration totale en HAP estimée à 8,7 ppm). Extraire les HAP d'un fragment de 2 g comme c'est le cas dans le chapitre 3 permettrait de vérifier cette hypothèse. En parallèle, l'analyse de nombreuses CM mettrait également en évidence la corrélation entre taille des HAP et degré d'altération décrite par Slavicinska et al. (2022) à l'aide de désorption laser. Cela apporterait également plus de données concernant la signature isotopique en hydrogène des HAP. Les données présentes dans la littérature sont parcellaires, parfois contradictoires et sujettes à diverses interprétations (Oba and Naraoka, 2003 ; Huang et al., 2015 ; Graham et al., 2022).

Il reste des incertitudes quant au devenir des HAP altérés en présence de fer (chapitre 4). Il n'est pas clair s'ils se sont dégradés en composés non mesurés ou si un biais était présent lors de leur extraction, bien que les HAP extraits n'aient pas évolué moléculairement. Effectuer des expériences complémentaires avec du fer et d'autres minéraux présents dans les chondrites carbonées (sulfures, sulfates ou soufre natif) permettrait de mieux contraindre l'influence des minéraux sur l'évolution moléculaire des HAP en contexte d'altération.

Certains paramètres des expériences réalisées dans ce travail de thèse ont été arbitrairement fixés. C'est le cas des rapports eau/organique/minéral définis selon que l'expérience soit en réacteur ou en capsule. Il serait intéressant de faire varier ces paramètres. Par exemple, diminuer la proportion d'eau permettrait d'effectuer des expériences avec de l'eau présente uniquement en phase gazeuse, ce qui pourrait être représentatif des environnements peu profonds des corps parents. Il serait possible que les cinétiques d'échange isotopique soient différentes. Changer les proportions de saponite par rapport aux HAP dans les expériences d'échange isotopique permettrait de déterminer l'efficacité de ce minéral comme catalyseur de la réaction. La saponite nanométrique ayant une surface spécifique importante, une plus petite quantité aurait possiblement apporté les mêmes résultats. L'effet de la saponite sur cet échange a des implications directes sur les CC. D'ailleurs, effectuer ces expériences avec de la serpentine, autre phyllosilicate majoritaire de la matrice des CC mais présentant des propriétés différentes de la saponite, permettrait de mieux comprendre les conditions de cet échange dans les corps parents.

Dans ce travail de thèse, la température est un paramètre qui a parfois été évalué. L'effet de la vitesse de chauffage n'a, quant à elle, jamais été étudiée dans le cadre des processus astéroïdaux. Yang and Horsfield (2016) proposent que l'élévation rapide de la température en laboratoire entraîne des réactions qui ne sont pas représentatives du milieu naturel. Les expériences conduites ici atteignaient leur température en 1h30 maximum (370 °C). La possibilité que ce paramètre influe sur les expériences de ce manuscrit ne peut pas être exclue et doit être examinée.

Enfin, les nombreuses expériences suggérées précédemment pourront être testées à l'aide de modèles thermodynamiques (Richard and Helgeson, 1988) bien qu'ils ne soient pour l'instant pas tout à fait au point. Giese et al. (2022) ont récemment obtenu les mêmes résultats que Shock and Schulte (1990), à savoir que les HAP étaient des précurseurs d'acides aminés en contexte d'altération hydrothermale. Mais les expériences conduites en parallèle par Giese et al. (2022 - et les expériences de ce manuscrit) ont montré que ce n'était pas le cas. Quand les modèles numériques seront affinés, ils permettront d'explorer de nombreuses conditions sans multiplier le nombre d'expériences. Ils pourraient compléter les données du chapitre 5, notamment sur le fractionnement à l'équilibre entre HAP et eau, qui reste peu contraint. Il serait également envisageable d'effectuer des modèles où la température n'est pas constante mais simule une histoire thermique plus réaliste.

### 6.2.3. Système solaire et HAP

La distribution spatiale des HAP dans la matrice des chondrites carbonées est mal contrainte. Plows et al. (2003) montrent à l'aide de la désorption laser que les HAP sont répartis de façon homogène dans la météorite d'Allende (CV3). Mais cette chondrite est très peu altérée et la taille du spot d'analyse est de 40  $\mu\text{m}$ . Il serait intéressant de caractériser plus précisément l'environnement des HAP dans la matrice de chondrites plus altérées. Sont-ils répartis de façon homogène ? Existe-t-il un gradient cohérent avec une séparation géochromatographique ? Qu'une composante provienne de la matière organique insoluble ne pouvait être exclue avec la désorption laser. A l'inverse, l'étude récente de Sabbah et al. (2022) semble montrer qu'il est désormais possible d'ioniser les HAP solubles sans échantillonner l'IOM. Dans ce cas, comment les HAP et l'IOM interagissent-ils dans la matrice ? Avec quelles phases minéralogiques les HAP sont-ils en interaction et cette association change-t-elle selon le degré d'altération ? Les HAP ont-ils eu un effet sur l'évolution minérale de la matrice ? Dans les chondrites les moins altérées, les HAP sont-ils uniformément répartis ou plutôt concentrés en certains endroits ? Ont-ils été accrétés avec les poussières ou avec les grains de glace ? Enfin, les avancées de cette technique permettront-elles de déterminer si le carbone manquant des CC est constitué de gros HAP, trop peu solubles pour participer à la SOM et perdus lors de l'extraction de l'IOM ?

Peu nombreuses sont les études qui se sont intéressées aux HAP dans les CI. En 1966, Commins and Harington (1966) détectent moins de HAP dans Orgueil (CI) que dans Cold Bokveld (CM2) sans pouvoir les quantifier. Ensuite, Hahn et al. (1988) ne détectent que des HAP de trois cycles dans Ivuna (CI) et pour expliquer cette répartition, Wing and Bada (1991b) invoquent la géochromatographie. Enfin, Stefan et al. (1999) et Slavicinska et al. (2022) détectent des HAP dans Orgueil et Ivuna et cette dernière étude montre que les HAP d'Orgueil sont sensiblement plus gros que ceux des CM, cohérent avec une altération intense. En ce qui concerne les C2 non groupée, les HAP de Tarda sont comparés dans l'annexe du chapitre 3 à ceux de Tagish Lake. Ces chondrites montrent des similitudes bien que les HAP de Tagish Lake ne soient pas quantifiés (Pizzarello et al., 2001 ; Hilts et al., 2014 ; Simkus et al., 2019). Enfin, Ryugu est un astéroïde de type C comparable aux CI (Nakamura et al., 2022). Les HAP extraits des échantillons de Ryugu (Aponte et al., 2023) sont semblables à ceux d'Orgueil même s'il est encore trop tôt pour tirer des conclusions sur un lien génétique entre le corps parent des CI et celui de Ryugu (Aponte et al., 2023). C'est pourquoi, comparer la diversité moléculaire des HAP provenant des CI, des C2 non groupées et des astéroïdes de type C (Osiris Rex revient sur Terre en septembre 2023 avec des centaines de grammes de Bennu) permettrait de mieux comprendre l'histoire du corps

parent de ces objets formés dans des régions plus lointaines. En complétant l'échantillonnage du disque protoplanétaire, ce travail permettrait d'évaluer son homogénéité moléculaire en HAP.

Ce travail de thèse montre que les HAP chondritiques ont conservé des informations pré-accrétionnelles même s'ils enregistrent également des informations liées à l'altération. Les comètes, objets primitifs formés plus loin dans le disque et trop froids pour supporter la présence d'eau liquide, ne sont probablement pas altérées, ou tout du moins n'ont pas été altérées de la même façon que les astéroïdes. Analyser des échantillons cométaires permettrait d'améliorer la compréhension des conditions de formation du disque, en échantillonnant une autre partie, plus lointaine. Mis à part les échantillons de la mission Stardust (Brownlee, 2014), probablement contaminés lors de leur capture (De Gregorio et al., 2010), les seuls échantillons cométaires potentiels seraient certaines micrométéorites et IDPs (poussières interplanétaires). Des techniques de caractérisation de la matière organique soluble qu'elles contiennent sont en voie de développement mais leur petite taille ne permet pas, pour l'instant, d'en extraire les HAP. L'alternative serait évidemment de lancer des missions d'analyses in situ ou de retours d'échantillons. Il faudra comparer le contenu en HAP des comètes avec celui des chondrites. On pourrait par exemple s'attendre à ce que les HAP des comètes soient plus petits et que les proportions de HAP alkylés soient réduites du fait de l'absence de géochromatographie ou encore que leurs signatures isotopiques en hydrogène soient enrichies.

L'apport météoritique de carbone extraterrestre est aujourd'hui principalement sous la forme de micrométéorites (Clemett et al., 1998) provenant pour la plupart de régions éloignées du disque (Rojas et al., 2021). Clemett et al. (1998) ont étudié les HAP de micrométéorites par désorption laser et montré une corrélation entre structure des HAP et intensité du métamorphisme, induit par friction lors de l'entrée atmosphérique. C'est également le cas pour d'autres familles de molécules (Riebe et al., 2020), l'entrée atmosphérique aurait été responsable de modifications moléculaires et isotopiques. La question de l'apport des HAP extraterrestres a également un intérêt biologique. Il a en effet été suggéré que les HAP aient pu jouer un rôle dans l'apparition de la vie sur Terre, en participant à l'élaboration des premières membranes (c'est la « PAH world hypothesis » - Ehrenfreund et al., 2003 ; Groen et al., 2012). Kopacz et al. (2023) ont récemment montré que des HAP présents à la surface de Mars seraient dégradés par des UV, malgré la présence de phyllosilicates. Sur Terre, l'eau a permis à une chimie organique de se mettre en place. Si des HAP sont détectés dans des sédiments anciens peu altérés, leur origine extraterrestre pourra être confirmée par l'analyse de leur composition isotopique en carbone.

### 6.2.4. Milieu interstellaire, disque protoplanétaire et HAP

De nombreuses questions demeurent sur l'histoire des HAP et notamment sur leur évolution dans le milieu interstellaire. Quelle est leur structure et comment influe-t-elle sur les UIR bands ? Quelle est la composition isotopique des HAP interstellaires ? Sandford (2002) a proposé plusieurs mécanismes permettant d'enrichir les HAP en deutérium. Ces mécanismes peuvent-ils être modélisés ou reproduits en laboratoire ? Quelle est la durée de vie des HAP dans le milieu interstellaire ?

Il a été proposé que les petits HAP (< 35 atomes de C - Tielens, 2005) étaient moins stables dans le milieu interstellaire que les gros (Le Page et al., 2003). Ils sont affectés par la déshydrogénation (Joblin, 2003 ; Montillaud et al., 2013) et forment des chaînes ou des cycles carbonés dont la structure est mal

contrainte. Ces molécules peuvent ensuite être réduites en petits hydrocarbures par photodissociation (Teyssier et al., 2004 ; Pety et al., 2005). Quelle est la contribution de ce carbone, issu de la destruction de petits HAP, à la chimie organique interstellaire ? Des expériences et des modèles simulant des conditions radiatives importantes permettraient de répondre à ces questions et de mesurer leur signature spectrale pour connaître la participation de ces espèces aux UIR bands. Un processus de formation de HAP dans le milieu interstellaire consiste à choquer des grains de graphite et Jones et al. (1996) ont montré que ce processus réduit efficacement la taille des grains interstellaires. Néanmoins, Drakon et al. (2021) ont montré que les chocs pouvaient également entraîner la polymérisation de HAP à partir de benzène. Parker et al. (2012) ont quant à eux souligné que les HAP pouvaient polymériser dans les nuages moléculaires. Comment ces processus affectent-ils les HAP interstellaires, tant moléculairement qu'isotopiquement ?

De nombreuses questions sur le devenir des HAP durant la formation du disque protoplanétaire persistent également. La formation d'une étoile (phase T-Tauri) détruirait une grande quantité de HAP (Siebenmorgen and Krügel, 2010) et notamment les petits, moins résistants (Seok and Li, 2017). Ensuite, et durant le reste de la vie de l'étoile, il a été proposé que les HAP étaient détruits à ses abords s'ils dépassaient la « soot line » (Kress et al., 2010). Réduits sous forme de  $C_2H_2$ , ils peuvent ensuite recondenser plus loin autour de 3 UA (Woods and Willacy, 2007). Mais dans ce cas, comment expliquer le fractionnement en carbone des HAP selon leur taille ? Cette signature est-elle interstellaire et les HAP ont-ils été protégés de l'étoile dans les régions externes du disque ? Ou est-elle nébulaire lorsqu'ils recondensent à basse température ? La taille des HAP chondritiques pose également question. Pourquoi sont-ils petits alors qu'ils ont été accrétés dans une région de la nébuleuse où ils sont censés avoir été détruits ? Ont-ils été protégés des radiations intenses par les poussières inorganiques ? S'ils viennent des régions externes cela implique une turbulence et un transport important. Ciesla and Sandford (2012) vont plus loin en supposant que la matière organique du Système solaire s'est formée dans les régions externes du disque ( $T < 30$  K) puis a été transportée vers le disque interne. Mais alors, la turbulence permet-elle l'homogénéisation de la diversité moléculaire des HAP dans le disque ou existe-t-il un gradient dont témoignerait les objets les plus lointains ? Une autre question concerne la signature isotopique en hydrogène des HAP. Ont-ils échangé leurs isotopes avec l'hydrogène nébulaire ? Geiss and Reeves (1980) montrent que dans le disque externe, des enrichissements importants en deutérium sont possibles du fait des basses températures et des rayonnements puissants. Mais pour ça, il faut que les HAP s'y soient trouvés. Explorer le Système solaire, en échantillonnant la matière organique présente dans les comètes, les lunes glacées ou mêmes les objets transneptuniens apportera des réponses à ces questions. L'amélioration des techniques de spectroscopie permettra également de mieux documenter les disques. Il serait idéalement possible d'établir des cartes moléculaires et isotopiques précises, des modèles chimiques permettront alors d'expliquer quelles réactions ont lieu et comment le transport affecte les molécules et les grains.

# Bibliographie

- Abdel-Shafy H. I. and Mansour M. S. (2016) A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian journal of petroleum* **25**, 107-23.
- Aléon J. (2010) Multiple origins of nitrogen isotopic anomalies in meteorites and comets. *The Astrophysical Journal* **722**, 1342–51.
- Alexander C. M. O'D., Russell S. S., Arden J. W., Ash R. D., Grady M. M. and Pillinger C. T. (1998) The origin of chondritic macromolecular organic matter: A carbon and nitrogen isotope study. *Meteoritics & Planetary Science* **33**, 603-22.
- Alexander C. M. O'D., Fogel M., Yabuta H. and 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**, 4380–403.
- Alexander C. M. O'D., Newsome S. D., Fogel M. L., Nittler L. R., Busemann H. and 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**, 4417-37.
- Alexander C. M. O'D., Howard K. T., Bowden R. and Fogel M. L. (2013) The classification of CM and CR chondrites using bulk H, C and N abundances and isotopic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **123**, 244-60.
- Alexander C. M. O'D., Cody G. D., Kebukawa Y., Bowden R., Fogel M. L., Kilcoyne A. L. D., Nittler L. R. and 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**, 503–25.
- Alexander C. M. O'D., Bowden R., Fogel M. L. and Howard K. T. (2015) Carbonate abundances and isotopic compositions in chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* **50**, 810-33.
- Alexander C. M. O'D., Cody G. D., De Gregorio B. T., Nittler L. R. and 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**, 227-56.
- Alexander R., Kagi R. I. and Larcher A. V. (1982) Clay catalysis of aromatic hydrogen-exchange reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 219-22.
- Alexander R., Kagi R. I. and Larcher A. V. (1984) Clay Catalysis of Alkyl Hydrogen Exchange Reactions—Reaction Mechanisms. *Organic Geochemistry* **6**, 755–60.
- Allamandola L. J., Tielens A. G. G. M. and Barker J. R. (1985) Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - auto exhaust along the Milky Way. *The Astrophysical Journal* **290**, L25-L28.
- Allamandola L. J., Sandford S. A. and Wopenka B. (1987) Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons and carbon in interplanetary dust particles and meteorites. *Science* **237**, 56-9.
- Allamandola L. J., Tielens A. G. G. M. and Barker J. R. (1989) Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons - the infrared emission bands, the excitation/emission mechanism, and the astrophysical implications. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **71**, 733-75.

## Bibliographie

- Allamandola L. J. and Hudgins D. M. (2003) From interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons and ice to astrobiology. In *Solid State Astrochemistry* (pp. 251-316). Springer Netherlands.
- Anders E., Hayatsu R. and Studier M. H. (1973) Organic compounds in meteorites: they may have formed in the solar nebula, by catalytic reactions of carbon monoxide, hydrogen, and ammonia. *Science* **182**, 781-90.
- Anders E. and Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica acta* **53**, 197-214.
- Anderson D. E., Bergin E. A., Blake G. A., Ciesla F. J., Visser R. and Lee J. E. (2017) Destruction of refractory carbon in protoplanetary disks. *The Astrophysical Journal* **845**, 13-27.
- Aponte J. C., Alexandre M. R., Wang Y., Brearley A. J., Alexander C. M. O'D. and Huang Y. (2011) Effects of secondary alteration on the composition of free and IOM-derived monocarboxylic acids in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 2309-23.
- Aponte J. C. et al. (2023) Organic-Soluble Compounds in Asteroid Ryugu Samples A0106 and C0107 and the Orgueil (CI1), preprint.
- Baker L., Franchi I. A., Wright I. P. and Pillinger C. T. (2002) The oxygen isotopic composition of water from Tagish Lake: Its relationship to low-temperature phases and to other carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* **37**, 977-85.
- Baliyan S., Moitra H., Sarkar S., Ray D., Panda D. K., Shukla A. D., Bhattacharya S. and Gupta S. (2020) Mineralogy and Spectroscopy (Visible Near Infrared and Fourier Transform Infrared) of Mukundpura CM2: Implications for Asteroidal Aqueous Alteration. *Geochemistry* **14**, 125729.
- Basile B. P., Middleditch B. S. and Oró J. (1984) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Organic Geochemistry* **5**, 211-16.
- Becker L. and Bunch T. E. (1997) Fullerenes, fullerenes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Allende meteorite. *Meteoritics & Planetary Science* **32**, 479-87.
- Becker L., Glavin D. P. and Bada J. L. (1997) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Antarctic Martian Meteorites, Carbonaceous Chondrites, and Polar Ice. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 475-81.
- Benesi H. A. and Winquist B. H. (1978) *Advances in Catalysis*. Academic Press, New York, 27, p.98.
- Bernal J. D. (1949) The Physical Basis of Life. *Proceedings of the Physical Society* **62**, 537-58.
- Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., Chang, S. and Scharberg M. A. (1995) Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol. *The Astrophysical Journal* **454**, 327-44.
- Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., Gillette J. S., Clemett S. J. and Zare R. N. (1999) UV irradiation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ices: production of alcohols, quinones, and ethers. *Science* **283**, 1135-8.
- Bernstein M. P., Elsila J. E., Dworkin J. P., Sandford S. A., Allamandola L. J. and Zare R. N. (2002) Side group addition to the polycyclic aromatic hydrocarbon coronene by ultraviolet photolysis in cosmic ice analogs. *The Astrophysical Journal* **576**, 1115.
- Berthelot P. (1869) Carbonaceous Matter of the Orgueil Meteorite Purified as much as possible by Solvents Following Complete Oxidation. *Journal für Praktische Chemie* **106**, 254.

## Bibliographie

- Berzelius J. J. (1834) Analysis of the Alais meteorite and implications about life in other worlds. *Ann Chem Pharm* **10**, 134-5.
- Bierbaum V. M., Le Page V. and Snow T. P. (2011) PAHs and the chemistry of the ISM. *EAS Publications Series* **46**, 427-40.
- Blinova A. I., Zega T. J., Herd C. D. K. and Stroud R. M. (2014) Testing Variations within the Tagish Lake Meteorite—I: Mineralogy and Petrology of Pristine Samples. *Meteoritics & Planetary Science* **49**, 473–502.
- Boersma C., Hony S. and Tielens A. G. G. M. (2006) UIR bands in the ISO SWS spectrum of the carbon star TU Tauri. *Astronomy & Astrophysics* **447**, 213-20.
- Boesgaard A. M. and Steigman G. (1985) Big Bang nucleosynthesis: theories and observations. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **23**, 319-78.
- Boogert A. C. A., Gerakines P. A. and Whittet D. C. B. (2015) Observations of the icy universe. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **53**, 541–81.
- Brearley A. J. (2006) The action of water. In *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. D. S. Lauretta and H. Y. McSween Jr.). University of Arizona Press, Tucson, 587–624.
- Bregman J. D., Allamandola L. J., Tielens A. G. G. M., Geballe T. R. and Witteborn F. C. (1989) The infrared emission bands. II-A spatial and spectral study of the Orion bar. *The Astrophysical Journal* **344**, 791-8.
- Brooke T. Y., Tokunaga A. T. and Strom S. E. (1993) Dust emission features in 3-micron spectra of Herbig Ae/Be stars. *Astronomical Journal* **106**, 656-71.
- Brownlee D. (2014) The Stardust mission: analyzing samples from the edge of the solar system. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **42**, 179-205.
- Brückner A. and Baerns M. (1997) Selective Gas-Phase Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Vanadium Oxide-Based Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **157**, 311–34.
- Bryson J. F., Weiss B. P., Getzin B., Abrahams J. N., Nimmo F. and Scholl A. (2019) Paleomagnetic evidence for a partially differentiated ordinary chondrite parent asteroid. *Journal of Geophysical Research: Planets* **124**, 1880-98.
- Bunch T. E. and S. Chang. (1980) Carbonaceous Chondrites—II. Carbonaceous Chondrite Phyllosilicates and Light Element Geochemistry as Indicators of Parent Body Processes and Surface Conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1543–77.
- Burbine T. H., McCoy T. J., Meibom A., Gladman B. and Keil K. (2002) Meteoritic parent bodies: Their number and identification. *Asteroids III*.
- Busemann H. (2006) Interstellar Chemistry Recorded in Organic Matter from Primitive Meteorites. *Science* **312**, 727–30.
- Busemann H., Alexander C. M. O'D. and Nittler L. R. (2007) Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microRaman spectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science* **42**, 1387-416.
- Campbell E. K., Holz M., Gerlich D. and Maier J. P. (2015) Laboratory confirmation of C<sub>60</sub><sup>+</sup> as the carrier of two diffuse interstellar bands. *Nature* **523**, 322-3.
- Cennerazzo J. (2017) Dynamique des HAP et des composés organiques issus de leur transformation dans les compartiments du sol et de la rhizosphère. Ecologie, Environnement. Phdthesis. Université de Lorraine.

## Bibliographie

- Chang S., Mack R. and Lennon K. (1978) March. Carbon chemistry of separated phases of Murchison and Allende meteorites. In Lunar and Planetary Science Conference (Vol. 9, pp. 157-159).
- Changela H. G., Le Guillou C., Bernard S. and Brearley A. J. (2018) Hydrothermal evolution of the morphology, molecular composition, and distribution of organic matter in CR (Renazzo-Type) chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* **53**, 1006-29.
- Cherchneff I., Barker J. R. and Tielens A. G. (1992) Polycyclic aromatic hydrocarbon formation in carbon-rich stellar envelopes. *The Astrophysical Journal* **401**, 269-87.
- Cherchneff I., Glassgold A. E. and Mamon G. A. (1993) The formation of cyanopolyynes molecules in IRC+ 10216. *Astrophysical Journal* **410**, 188-201.
- Cherchneff I. (2011) The Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Evolved Circumstellar Environments. In PAHs and the Universe, EDP Sciences, 2020 Joblin, Christine, and Alexander Godfried Gerardus Maria Tielens, 177-189.
- Christophe Michel-Lévy M. (1968) Un chondre exceptionnel dans la météorite de Vigarano. *Bulletin de Minéralogie* **91**, 212-4.
- Chyba C. and Sagan C. (1992) Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature* **355**, 125-32.
- Ciesla F. J. and Sandford S. A. (2012) Organic synthesis via irradiation and warming of ice grains in the solar nebula. *Science* **336**, 452-4.
- Ciocco M., Roskosz M., Doisneau B., Beyssac O., Mostefaoui S., Remusat L., Leroux H. and Gounelle M. (2022) Impact dynamics of the L chondrites' parent asteroid. *Meteoritics & Planetary Science* **57**, 759-75.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1984) The oxygen isotope record in Murchison and other carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* **67**, 151-61.
- Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1999) Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2089-104.
- Clemett S. J., Chillier X. D. F., Gillette S., Zare R. N., Maurette M., Engrand C. and Kurat G. (1998) Observation of indigenous polycyclic aromatic hydrocarbons in 'giant' carbonaceous Antarctic micrometeorites. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **28**, 425-48.
- Cloëz S. (1864) Note sur la composition chimique de la pierre météorique d'Orgueil, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **59**, 37-40.
- Cody G. D. and Alexander C. M. O'D. (2005) NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 1085-97.
- Cody G. D., Heying E., Alexander C. M. O'D., Nittler L. R., Kilcoyne A. D., Sandford S. A. and Stroud R. M. (2011) Establishing a molecular relationship between chondritic and cometary organic solids. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**, 19171-76.
- Cohen M. and Barlow M. J. (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbon emission bands in selected planetary nebulae: a study of the behaviour with gas phase C/O ratio. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **362**, 1199-207.



## Bibliographie

- Cole D. R. and Chakraborty S. (2001) Rates and mechanisms of isotopic exchange. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **43**, 83-223.
- Commins B. T. and Harington J. S. (1966) Polycyclic aromatic hydrocarbons in carbonaceous meteorites. *Nature* **212**, 273-4.
- Cox N. L. J. (2011) The PAH-DIB Hypothesis. *EAS Publications Series* **46**, 349-54.
- Cronin J. R., Pizzarello S., and Cruikshank D. P. (1988) Organic matter in carbonaceous chondrites, planetary satellites, asteroids and comets. In *Meteorites and the Early Solar System* (eds. J. F. Kerridge and M. S. Matthews). University of Arizona Press, Tucson, 819-57.
- Crovisier J. and Bockelée-Morvan D. (1999) Remote observations of the composition of cometary volatiles. In *Composition and Origin of Cometary Materials: Proceedings of an ISSI Workshop, 14–18 September 1998, Bern, Switzerland* (pp. 19-32). Springer Netherlands.
- Cruz-Diaz G. A., Ricca A. and Mattioda A. L. (2020) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Dust Particle Surface Interactions: Catalytic Hydrogenation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules under Vacuum Conditions. *ACS Earth and Space Chemistry* **4**, 1730–42.
- Dalgarno A. and Lepp S. (1984) Deuterium fractionation mechanisms in interstellar clouds. *The Astrophysical Journal* **287**, 47-50.
- Danger G., Orthous-Daunay F. R., de Marcellis P., Modica P., Vuitton V., Duvernay F., Flandinet L., Le Sergeant d'Hendecourt L., Thissen R. and Chiavassa T. (2013) Characterization of laboratory analogs of interstellar/cometary organic residues using very high-resolution mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **118**, 184-201.
- Dartois E., Muñoz Caro G. M., Deboffle D., Montagnac G. and d'Hendecourt L. (2005) Ultraviolet Photoproduction of ISM Dust: Laboratory Characterisation and Astrophysical Relevance. *Astronomy & Astrophysics* **432**, 895-908.
- Davidson J., Alexander C. M. O'D., Bates H. C., King A. J., Foustoukos D. I., Schrader D. L., Bullock E. S., Greenwood R. C., Busemann H., Morino P. and Riebe M.E.I. (2020) Coordinated Studies of Samples Relevant for Carbonaceous Asteroid Sample Return: CM Chondrites Aguas Zarcas and Meteorite Hills 00639. In *51st Annual Lunar and Planetary Science Conference* (No. 2326, p. 1623).
- De Gregorio B. T., Stroud R. M., Nittler L. R., Alexander C. M. O'D., Kilcoyne A. D. and Zega T. J. (2010) Isotopic anomalies in organic nanoglobules from Comet 81P/Wild 2: Comparison to Murchison nanoglobules and isotopic anomalies induced in terrestrial organics by electron irradiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 4454-70.
- DeMeo F. E. and Carry B. (2014) Solar System evolution from compositional mapping of the asteroid belt. *Nature* **505**, 629-34.
- Derenne S., Rouzaud J. N., Clinard C. and Robert F. (2005) Size discontinuity between interstellar and chondritic aromatic structures: A high-resolution transmission electron microscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 3911-7.
- Derenne S. and Robert F. (2010) Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteoritics & Planetary Science* **45**, 1461–75.

## Bibliographie

- Dickens T. K., Mallion R. B. and Radenkovic S. (2019) Assessing the Extent of  $\pi$ -Electron Delocalization in Naphtho-Annulated Fluoranthenes by Means of Topological Ring-Currents. *The Journal of Physical Chemistry A* **123**, 1445-50.
- Dixit A., Tripathi R. P., Kumar S., Ansari M. A. and 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**, 1628-40.
- Doney K. D., Candian A., Mori T., Onaka T. and Tielens A. G. G. M. (2016) Deuterated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Revisited. *Astronomy & Astrophysics* **586**, A65.
- Draine B. T. (2006) Can Dust Explain Variations in the D/H Ratio? arXiv preprint astro-ph/0410310.
- Draine B. T., Dale D. A., Bendo G., Gordon K. D., Smith J. D. T., Armus L., Engelbracht C. W., Helou G., Kenicutt Jr R. C., Li A. and Roussel H. (2007) Dust masses, PAH abundances, and starlight intensities in the SINGS galaxy sample. *The Astrophysical Journal* **663**, 866.
- Drakon A., Eremin A., Korshunova M. and Mikheyeva E. (2021) PAH formation in the pyrolysis of benzene and dimethyl ether mixtures behind shock waves. *Combustion and Flame* **232**, 111548.
- Eddington A. S. (1920) The Internal Constitution of the Stars. *Nature* **106**, 14-20.
- Ehrenfreund P. and Charnley S. B. (2000) Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: a voyage from dark clouds to the early Earth. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **38**, 427-83.
- Ehrenfreund P., Charnley S. B. and Botta O. (2005) A voyage from dark clouds to the early Earth. *Astrophysics of Life* **16**, 1-20.
- Ehrenfreund P., Rasmussen S., Cleaves J. and Chen L. (2006) Experimentally tracing the key steps in the origin of life: The aromatic world. *Astrobiology* **6**, 490-520.
- Elkins-Tanton L. T., Weiss B. P. and Zuber M. T. (2011) Chondrites as Samples of Differentiated Planetesimals. *Earth and Planetary Science Letters* **305**, 1-10.
- El-Mufleh A., Béchet B., Basile-Doelsch I., Geffroy-Rodier C., Gaudin A. and Ruban V. (2014) Distribution of PAHs and trace metals in urban stormwater sediments: combination of density fractionation, mineralogy and microanalysis. *Environmental Science and Pollution Research* **21**, 9764-76.
- Elsila J. E., de Leon N. P., Buseck P. R. and Zare R. N. (2005) Alkylation of polycyclic aromatic hydrocarbons in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 1349-57.
- Elsila J. E., Charnley S. B., Burton A. S., Glavin D. P. and 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. *Meteoritics & Planetary Science* **47**, 1517-36.
- Espitalié J., Senga Makadi K. and Trichet J. (1984) Role of the Mineral Matrix during Kerogen Pyrolysis. *Organic Geochemistry* **6**, 365-82.
- Ferris J. P. (2005) Mineral Catalysis and Prebiotic Synthesis: Montmorillonite-Catalyzed Formation of RNA. *Elements* **1**, 145-49.
- Florentin L. (2017) Étude d'inclusions vitreuses dans les olivines des chondres de type I : apport sur la formation de leurs olivines hôtes. PhDThesis. Université de Lorraine.

## Bibliographie

- Floss C. and Stadermann F. (2009) Auger Nanoprobe analysis of presolar ferromagnesian silicate grains from primitive CR chondrites QUE 99177 and MET 00426. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 2415-40.
- Fredriksson K. and Kerridge J. F. (1988) Carbonates and sulfates in CI chondrites: Formation by aqueous activity on the parent body. *Meteoritics* **23**, 35-44.
- Frenkel M. (1974) Surface Acidity of Montmorillonites. *Clays and Clay Minerals* **22**, 435-41.
- Fujiya W., Sugiura N., Hotta H., Ichimura K. and Sano Y. (2012) Evidence for the Late Formation of Hydrous Asteroids from Young Meteoritic Carbonates. *Nature Communications* **3**, 627.
- Fujiya W. (2018) Oxygen isotopic ratios of primordial water in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* **481**, 264-72.
- Garvie L. A. and Buseck P. R. (2006) Carbonaceous materials in the acid residue from the Orgueil carbonaceous chondrite meteorite. *Meteoritics & Planetary Science* **41**, 633-42.
- Garvie L. A. and Buseck P. R. (2007) Prebiotic carbon in clays from Orgueil and Ivuna (CI), and Tagish Lake (C2 ungrouped) meteorites. *Meteoritics & Planetary Science* **42**, 2111-7.
- Gattacceca J., McCubbin F. M., Grossman J., Bouvier A., Bullock E., Chennaoui Aoudjehane H., Debaille V., D’Orazio M., Komatsu M., Miao B. and Schrader D. L. (2021) The Meteoritical Bulletin, No. 109. *Meteoritics and Planetary Science* **56**, 1626-30.
- Geiss J. and Reeves H. (1981) Deuterium in the solar system. *Astronomy and Astrophysics* **93**, 189-99.
- Giese C.-C., Ten Kate I. L., Plümper O., King H. E., Lenting C., Liu Y. and Tielens A. G. G. M. (2019) The evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons under simulated inner asteroid conditions. *Meteoritics & Planetary Science* **54**, 1930-50.
- Giese C.-C., Ten Kate I. L., van den Ende M. P., Wolthers M., Aponte J. C., Camprubi E., Dworkin J. P., Elsila J. E., Hangx S., King H. E. and Mclain H. L. (2022) Experimental and Theoretical Constraints on Amino Acid Formation from PAHs in Asteroidal Settings. *ACS Earth and Space Chemistry* **6**, 468-81.
- Gieskes J. M., Simoneit B. R., Brown T., Shaw T. J., Wang Y. C. and Magenheim A. (1988) Hydrothermal fluids and petroleum in surface sediments of Guaymas Basin, Gulf of California: a case study. *The Canadian Mineralogist* **26**, 589.
- Gilmour I., and Pillinger C. T. (1992) Isotopic differences between PAH isomers in Murchison. *Meteoritics* **27**, 224-5.
- Gilmour I. and Pillinger C. T. (1994) Isotopic compositions of individual polycyclic aromatic hydrocarbons from the Murchison meteorite. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **269**, 235-40.
- Goldstein J. I., Huss G. R. and Scott E. R. (2017) Ion microprobe analyses of carbon in Fe-Ni metal in iron meteorites and mesosiderites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **200**, 367-407.
- Gounelle M. and Zolensky M. E. (2001) A terrestrial origin for sulfate veins in CI1 chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* **36**, 1321-9.
- Graham H. V., Elsila J. E., Dworkin J. P., Sandford S. A. and Aponte J. C. (2022) Deuterium Isotope Fractionation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Meteorites as an Indicator of Interstellar/Protosolar Processing History. *Life* **12**, 1368.
- Gredel R., Carpentier Y., Rouillé G., Steglich M., Huisken F. and Henning T. (2011) Abundances of PAHs in the ISM: confronting observations with experimental results. *Astronomy & Astrophysics* **530**, A26.

## Bibliographie

- Greenberg J. M., Gillette J. S., Caro G. M. M., Mahajan T. B., Zare R. N., Li A., Schutte W. A., de Groot M. and Mendoza-Gómez C. (2000) Ultraviolet photoprocessing of interstellar dust mantles as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons and other conjugated molecules. *The Astrophysical Journal* **531**, L71.
- Greenwood R. C., Burbine T. H. and Franchi I. A. (2020) Linking asteroids and meteorites to the primordial planetesimal population. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **277**, 377-406.
- Grimm R. E. and McSween Jr H. Y. (1989) Water and the thermal evolution of carbonaceous chondrite parent bodies. *Icarus* **82**, 244-80.
- Groen J., Deamer D. W., Kros A. and Ehrenfreund P. (2012) Polycyclic aromatic hydrocarbons as plausible prebiotic membrane components. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **42**, 295-306.
- Grossman L. (1973) Refractory trace elements in Ca-Al-rich inclusions in the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**, 1119-40.
- Guo W. and Eiler J. M. (2007) Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 5565-75.
- Gyollai I., Polgári M., Bérczi S., Gucsik A. and Pál-Molnár E. (2019) Mineralized biosignatures in ALH-77005 Shergottite-Clues to Martian Life? *Open Astronomy* **28**, 32-9.
- Hagen W., Allamandola L. J. A., Greenberg J. M. and Tielens A. G. G. M. (1980) Interstellar matrices. *Journal of Molecular Structure* **60**, 281-6.
- Hagiwara M., Nomoto S. and Shimoyama A. (2000) Experimental simulation of thermal alteration of naphthalenes in sediments based on isomerization of methyl- and dimethylnaphthalenes. *Researches in organic geochemistry* **15**, 43-50.
- Hahn J. H., Zenobi R., Bada J. L. and Zare R. N. (1988) Application of two-step laser mass spectrometry to cosmochemistry: Direct analysis of meteorites. *Science* **239**, 1523-5.
- Hammond M. R. and Zare R. N. (2008) Identifying the source of a strong fullerene envelope arising from laser desorption mass spectrometric analysis of meteoritic insoluble organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 5521-9.
- Hayatsu R., Matsuoka S., Scott R. G., Studier M. H. and Anders E. (1977) Origin of Organic Matter in the Early Solar System—VII. The Organic Polymer in Carbonaceous Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 1325–39.
- Heger M. L. (1922) *Lick Observatory bulletins* **10**, 146.
- Henner P., Schiavon M., Morel J. L. and Lichtfouse E. (1997) Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) occurrence and remediation methods. *Analisis* **25**, M56-M59.
- Herbst E. (1991) The in situ formation of large molecules in dense interstellar clouds. *The Astrophysical Journal* **366**, 133-40.
- Herbst E. and Van Dishoeck E. F. (2009) Complex organic interstellar molecules. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **47**, 427-80.
- 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. and Lorand J. P. (2014) The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **124**, 190-222.

## Bibliographie

- Hilts R. W., Herd C. D. K., Simkus D. N. and Slater G. F. (2014) Soluble Organic Compounds in the Tagish Lake Meteorite. *Meteoritics & Planetary Science* **49**, 526–49.
- Hony S., Van Kerckhoven C., Peeters E., Tielens A. G. G. M., Hudgins D. M. and Allamandola L. J. (2001) The CH Out-of-Plane Bending Modes of PAH Molecules in Astrophysical Environments. *Astronomy & Astrophysics* **370**, 1030-43.
- Hoover R. B. (2011) Fossils of Cyanobacteria in CI1 carbonaceous meteorites: Implications to Life on Comets, Europa, and Enceladus. *Journal of Cosmology* **13**, 3811-48.
- Howard K. T., Alexander C. M. O'D., Schrader D. L. and 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**, 206-22.
- Huang Y., Wang Y., Alexandre M. R., Lee T., Rose-Petruck C., Fuller M. and Pizzarello S. (2005) Molecular and compound-specific isotopic characterization of monocarboxylic acids in carbonaceous meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 1073-84.
- Huang Y., Alexandre M. R. and Wang Y. (2007) Structure and isotopic ratios of aliphatic side chains in the insoluble organic matter of the Murchison carbonaceous chondrite. *Earth and Planetary Science Letters* **259**, 517-25.
- Huang Y., Aponte J. C., Zhao J., Tarozo R. and Hallmann C. (2015) Hydrogen and carbon isotopic ratios of polycyclic aromatic compounds in two CM2 carbonaceous chondrites and implications for prebiotic organic synthesis. *Earth and Planetary Science Letters* **426**, 101-8.
- Hundal L. S., Thompson M. L., Laird D. A. and Carmo A. M. (2001) Sorption of phenanthrene by reference smectites. *Environmental science & technology* **35**, 3456-61.
- Hunt J. M. (1979). *Petroleum Geochemistry and Geology*. Freeman. pp. 127- 128
- Huss G. R., Rubin A. E. and Grossman J. N. (2006) Thermal metamorphism in chondrites. *Meteorites and the early solar system II*, 943, 567-586.
- Iben I. and Renzini A. (1983) Asymptotic giant branch evolution and beyond. *Annual review of Astronomy and Astrophysics* **21**, 271-342.
- Iglesias-Groth S. and Cataldo F. (2018) Far-infrared spectroscopy of proteinogenic and other less common amino acids. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **478**, 3430-7.
- Isa J., Orthous-Daunay F. R., Beck P., Herd C. D., Vuitton V. and Flandinet L. (2021) Aqueous alteration on asteroids simplifies soluble organic matter mixtures. *The Astrophysical journal letters* **920**, L39.
- Ivezić Ž., Tabachnik S., Rafikov R., Lupton R. H., Quinn T., Hammergren M., Eyer L., Chu J., Armstrong J. C., Fan X. and Finlator K. (2001) Solar system objects observed in the Sloan Digital Sky Survey commissioning data. *The Astronomical Journal* **122**, 2749.
- Jacinto M. J., Santos O. H., Landers R., Kiyohara P. K. and Rossi L. M. (2009) On the catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons into less toxic compounds by a facile recoverable catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **90**, 688-92.
- Jeans J. (1928) *Astronomy and cosmogony*, p. 337, Cambridge University Press.

## Bibliographie

- Joblin C., Tielens A. G. G. M., Allamandola L. J. and Geballe T. R. (1996) Spatial variation of the 3.29 and 3.40 micron emission bands within reflection nebulae and the photochemical evolution of methylated polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Astrophysical Journal* **458**, 610.
- Johns W. D. (1979) Clay mineral catalysis and petroleum generation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **7**, 183-98.
- Johnson C. A. and Prinz M. (1993) Carbonate compositions in CM and CI chondrites and implications for aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 2843-52.
- Jones A. P., Duley N. W. and Williams D. A. (1990) The Structure and Evolution of Hydrogenated Amorphous Carbon Grains and Mantles in the Interstellar Medium. *Royal Astronomical Society, Quarterly Journal* **31**, 567-82.
- Jones A. P., Tielens A. G. G. M. and Hollenbach D. J. (1996) Grain shattering in shocks: The interstellar grain size distribution. *Astrophysical Journal* **469**, 740.
- Jull A. J. T., Beck J. W. and Burr G. S. (2000) Isotopic evidence for extraterrestrial organic material in the Martian meteorite, Nakhla. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3763-72.
- Kalenchuk A., Bogdan V., Dunaev S. and Kustov L. (2020) Influence of Steric Factors on Reversible Reactions of Hydrogenation-Dehydrogenation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on a Pt/C Catalyst in Hydrogen Storage Systems. *Fuel* **280**, 118625.
- Kalpana M.S., Babu E.V.S.S.K., Mani D., Tripathi R.P. and Bhandari N. (2021) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mukundpura (CM2) chondrite. *Planetary and Space Science* **198**, 105177.
- Karp A. T., Holman A. I., Hopper P., Grice K. and Freeman K. H. (2020) Fire Distinguishers: Refined Interpretations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Paleo-Applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **289**, 93-113.
- Kawka O. E. and Simoneit B. R. (1990) Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleums from the Guaymas Basin spreading center. *Applied Geochemistry* **5**, 17-27.
- Kebukawa Y., Kilcoyne A. D. and Cody G. D. (2013) Exploring the potential formation of organic solids in chondrites and comets through polymerization of interstellar formaldehyde. *The Astrophysical Journal* **771**, 19.
- Kebukawa Y. and 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**, 412-23.
- Kebukawa Y., Chan Q. H., Tachibana S., Kobayashi K. and Zolensky M. E. (2017) One-pot synthesis of amino acid precursors with insoluble organic matter in planetesimals with aqueous activity. *Science Advances* **3**, e1602093.
- Kebukawa Y., Zolensky M. E., Mathurin J., Dartois E., Engrand C., Duprat J., Deniset-Besseau A. (2020) Organic Matter in the Aguas Zarcas (CM2) Meteorite: High Abundance of Aliphatic Carbon in Metal-Rich Lithology. In 51st Annual Lunar and Planetary Science Conference (p. 1614).
- Kennedy G. M. and Kenyon S. J. (2008) Planet formation around stars of various masses: the snow line and the frequency of giant planets. *The Astrophysical Journal* **673**, 502.
- Kerraouch I., Bischoff A., Zolensky M. E., Pack A., Patzek M., Hanna R. D., Fries M. D., Harries D., Kebukawa Y., Le L. and Ito M. (2021) The polymict carbonaceous breccia Aguas Zarcas: A potential analog to

## Bibliographie

- samples being returned by the OSIRIS-REx and Hayabusa2 missions. *Meteoritics & Planetary Science* **56**, 277–310.
- Kerraouch I., Kebukawa Y., Bischoff A., Zolensky M. E., Wölfer E., Hellmann J. L., Ito M., King A., Trieloff M., Barrat J. A. and Schmitt-Kopplin P. (2022) Heterogeneous Nature of the Carbonaceous Chondrite Breccia Aguas Zarcas – Cosmochemical Characterization and Origin of New Carbonaceous Chondrite Lithologies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **334**, 155–86.
- 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**, 186–200.
- King A. J., Bates H. C., Schofield P. F. and Russell S. S. (2021) The Bulk Mineralogy and Water Contents of the Carbonaceous Chondrite Falls Kolang and Tarda. In 52nd Lunar and Planetary Science Conference (No. 2548, p. 1909).
- Komiya M. and Shimoyama A. (1996) Organic compounds from insoluble organic matter isolated from the Murchison carbonaceous chondrite by heating experiments. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **69**, 53-8.
- Kopacz N., Corazzi M. A., Poggiali G., von Essen A., Kofman V., Fornaro T., van Ingen H., Camprubi E., King H. E., Brucato J. and ten Kate I. L. (2023) The photochemical evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nontronite clay on early Earth and Mars. *Icarus*, p.115437.
- Kress M. E., Tielens A. G. G. M. and Frenklach M. (2010) The ‘soot line’: Destruction of presolar polycyclic aromatic hydrocarbons in the terrestrial planet-forming region of disks. *Advances in Space Research* **46**, 44-9.
- Krishnamurthy R. V., Epstein S., Cronin J. R., Pizzarello S. and Yuen G. U. (1992) Isotopic and molecular analyses of hydrocarbons and monocarboxylic acids of the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 4045–58.
- Krot A. N., Hutcheon I. D., Brearley A. J., Pravdivtseva O. V., Petaev M. I. and Hohenberg C. M. (2006) Timescales and settings for alteration of chondritic meteorites. In *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. D. S. Lauretta and H. Y. McSween Jr.). University of Arizona Press, Tucson, 525-53.
- Kuga M., Marty B., Marrocchi Y. and Tissandier L. (2015) Synthesis of refractory organic matter in the ionized gas phase of the solar nebula. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112**, 7129-34.
- Kurokawa H., Shibuya T., Sekine Y., Ehlmann B. L., Usui F., Kikuchi S. and Yoda M. (2022) Distant formation and differentiation of outer main belt asteroids and carbonaceous chondrite parent bodies. *AGU Advances* **3**, p.e2021AV000568.
- Kvenvolden K., Lawless J., Pering K., Peterson E., Flores J., Ponnampereuma C., Kaplan I. R. and Moore C. (1970) Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Nature* **228**, 923-6.
- Kvenvolden K. A., Lawless J. G. and Ponnampereuma C. (1971) Nonprotein amino acids in the Murchison meteorite. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **68**, 486-90.
- Lacy J. H., Carr J. S., Evans N. J., Baas F., Achtermann J. M. and Arens J. F. (1991) Discovery of Interstellar Methane: Observations of Gaseous and Solid CH<sub>4</sub> Absorption Toward Young Stars in Molecular Clouds, *The Astrophysical Journal* **376**, 556–60.

## Bibliographie

- Laszlo P. and Mathy A. (1987) Catalysis of Friedel-Crafts alkylation by a montmorillonite doped with transition-metal cations. *Helvetica chimica acta* **70**, 577-86.
- Laurent B., Roskosz M., Remusat L., Robert F., Leroux H., Vezin H., Depecker C., Nuns N. and Lefebvre J. M. (2015) The deuterium/hydrogen distribution in chondritic organic matter attests to early ionizing irradiation. *Nature Communications* **6**, 1-6.
- Lawless J. G. and Yuen G. U. (1979) Quantification of monocarboxylic acids in the Murchison carbonaceous meteorite. *Nature* **282**, 396-8.
- Le Guillou C., Remusat L., Bernard S., Brearley A. J. and Leroux H. (2013) Amorphization and D/H fractionation of kerogens during experimental electron irradiation: comparison with chondritic organic matter. *Icarus* **226**, 101-10.
- Le Guillou C. and Brearley A. (2014) Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3. 0 chondrite MET 00426. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **131**, 344-67.
- Le Guillou C., Bernard S., Brearley A. J. and 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**, 368-92.
- Le Page V., Snow T. P. and Bierbaum V. M. (2003) Hydrogenation and charge states of polycyclic aromatic hydrocarbons in diffuse clouds. II. Results. *The Astrophysical Journal* **584**, 316.
- Lecasble M., Remusat L., Viennet J. C., Laurent B. and Bernard S. (2022) Polycyclic aromatic hydrocarbons in carbonaceous chondrites can be used as tracers of both pre-accretion and secondary processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **335**, 243-55.
- Lee J. E., Bergin E. A. and Nomura H. (2010) The solar nebula on fire: A solution to the carbon deficit in the inner solar system. *The Astrophysical Journal Letters* **710**, L21.
- Lee M. R., Lindgren P. and Sofe M. R. (2014) Aragonite, breunnerite, calcite and dolomite in the CM carbonaceous chondrites: High fidelity recorders of progressive parent body aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **144**, 126-56.
- Lee M. R., Daly L., Floyd C. and Martin P.-E. (2021) CM carbonaceous chondrite falls and their terrestrial alteration. *Meteoritics & Planetary Science* **56**, 34-48.
- Léger A. and Puget J. L. (1984) Identification of the "unidentified" IR emission features of interstellar dust? *Astronomy and Astrophysics* **137**, L5-L8.
- Léger A. and d'Hendecourt L. (1985) Are polycyclic aromatic hydrocarbons the carriers of the diffuse interstellar bands in the visible? *Astronomy and Astrophysics* **146**, 81-5.
- Lentfort S., Bischoff A., Ebert S. and Patzek M. (2021) Classification of CM chondrite breccias—Implications for the evaluation of samples from the OSIRIS-REx and Hayabusa 2 missions. *Meteoritics & Planetary Science* **56**, 127-47.
- Lepp S. and Dalgarno A. (1988) Polycyclic aromatic hydrocarbons in interstellar chemistry. *The Astrophysical Journal* **324**, 553-6.
- Leroux H., Cuvillier P., Zanda B. and Hewins R. H. (2015) GEMS-like material in the matrix of the Paris meteorite and the early stages of alteration of CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **170**, 247-65.



## Bibliographie

- Lewan M. D. (1997) Experiments on the Role of Water in Petroleum Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3691–723.
- Librando V., Hutzinger O., Tringali G. and Aresta M. (2004) Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments and soil samples. *Chemosphere* **54**, 1189–97.
- Lindgren P., Lee M. R., Sofe M. and Burchell M. J. (2011) Microstructure of calcite in the CM2 carbonaceous chondrite LON 94101: Implications for deformation history during and/or after aqueous alteration. *Earth and Planetary Science Letters* **306**, 289-98.
- Linnartz H., Cami J., Cordiner M., Cox N. L. J., Ehrenfreund P., Foing B., Gatchell M. and Scheier P. (2020) C<sub>60</sub><sup>+</sup> as a diffuse interstellar band carrier; a spectroscopic story in 6 acts. *Journal of Molecular Spectroscopy* **367**, 111243.
- Llorca J. and Casanova I. (2000) Reaction between H<sub>2</sub>, CO, and H<sub>2</sub>S over Fe, Ni metal in the solar nebula: Experimental evidence for the formation of sulfur-bearing organic molecules and sulfides. *Meteoritics & Planetary Science* **35**, 841-8.
- Lodders K. (2003) Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal* **591**, 1220.
- Lücke O. H., Madrigal P. and Soto G. J. (2019) El condrito carbonáceo Aguas Zarcas: bóvido, caída y recuperación de un meteorito extraordinario del tipo CM2. *Revista Geológica de América Central* **61**, 9–22.
- Ma J. C. and Dougherty D. A. (1997) The cation- $\pi$  interaction. *Chemical reviews* **97**, 1303-24.
- Mackay D. and Shiu W. Y. (1977) Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Journal of Chemical and Engineering Data* **22**, 399-402.
- Mader B. T., Uwe-Goss K. and Eisenreich S. J. (1997) Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces. *Environmental Science & Technology* **31**, 1079-86.
- Mahajan T. B., Elsila J. E., Deamer D. W. and Zare R. N. (2003) Formation of carbon-carbon bonds in the photochemical alkylation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **33**, 17-35.
- Marrocchi Y., Gounelle M., Blanchard I., Caste F. and Kearsley A. T. (2014) The Paris CM chondrite: Secondary minerals and asteroidal processing. *Meteoritics & Planetary Science* **49**, 1232-49.
- Marrocchi Yves, Avice G. and Barrat J.-A. (2021) The Tarda Meteorite: A Window into the Formation of D-Type Asteroids. *The Astrophysical Journal Letters* **913**, L9.
- Martin P. M. C. and Lee M. R. (2020) Degree of Aqueous Alteration of the CM Carbonaceous Chondrite Aguas Zarcas: Implications for Understanding Ryugu and Bennu. In 51st Annual Lunar and Planetary Science Conference (No. 2326, p. 1375).
- Martin R. G. and Livio M. (2012) On the evolution of the snow line in protoplanetary discs. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters* **425**, L6-L9.
- Martins Z., Modica P., Zanda B. and Le Sergeant d'Hendecourt L. (2015) The amino acid and hydrocarbon contents of the Paris meteorite: Insights into the most primitive CM chondrite. *Meteoritics & Planetary Science* **50**, 926–43.
- Mauersberger R., Henkel C., Jacq T. and Walmsley C. M. (1988) Deuterated methanol in Orion. *Astronomy and Astrophysics* **194**, L1-L4.

## Bibliographie

- McDonald G. D., Whited L. J., DeRuiter C., Khare B. N., Patnaik A. and Sagan C. (1996) Production and chemical analysis of cometary ice tholins. *Icarus* **122**, 107-17.
- McKay H. A. C. (1938) Kinetics of exchange reactions. *Nature* **142**, 997-8.
- McRae C., Love G. D., Murray I. P., Snape C. E. and Fallick A. E. (1996) Potential of gas chromatography isotope ratio mass spectrometry to source polycyclic aromatic hydrocarbon emissions. *Analytical Communications* **33**, 331-3.
- McSween H. Y. (1979) Alteration in CM carbonaceous chondrites inferred from modal and chemical variations in matrix. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1761-70.
- Meckenstock R. U., Boll M., Mouttaki H., Koelschbach J. S., Tarouco P. C., Weyrauch P., Dong X. and Himmelberg A. M. (2016) Anaerobic degradation of benzene and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Microbial Physiology* **26**, 92-118.
- Meinschein W. G., Nagy B. and Hennessy D. J. (1963) Evidence in Meteorites of Former Life: The Organic Compounds in Carbonaceous Chondrites Are Similar to Those Found in Marine Sediments. *Annals of the New York Academy of Sciences* **108**, 553-79.
- Melosso M., Bizzocchi L., Sipilä O., Giuliano B. M., Dore L., Tamassia F., Martin-Drumel M. A., Pirali O., Redaelli E. and Caselli P. (2020) First detection of NHD and ND<sub>2</sub> in the interstellar medium-Amidogen deuteration in IRAS 16293-2422. *Astronomy & Astrophysics* **641**, A153.
- Messenger S., Amari S., Gao X., Walker R. M., Clemett S. J., Chillier X. D. F., Zare R. N. and Lewis R. S. (1998) Indigenous polycyclic aromatic hydrocarbons in circumstellar graphite grains from primitive meteorites. *The Astrophysical Journal* **502**, 284-95.
- Messenger S., Sandford S., Brownlee D. and Lauretta D. S. (2006) The population of starting materials available for solar system construction. In *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. D. S. Lauretta and H. Y. McSween Jr.). University of Arizona Press, Tucson, 187-207.
- Michoulier E., Noble J. A., Simon A., Mascetti J. and Toubin C. (2018) Adsorption of PAHs on interstellar ice viewed by classical molecular dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 8753-64.
- Milam S. N., Savage C., Brewster M. A., Ziurys L. M. and Wyckoff S. (2005) The <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C Isotope Gradient Derived from Millimeter Transitions of CN: The Case for Galactic Chemical Evolution. *The Astrophysical Journal* **634**, 1126-32.
- Millar T. J., Roberts H., Markwick A. J. and Charnley S. B. (2000) The role of H<sub>2</sub>D<sup>+</sup> in the deuteration of interstellar molecules. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **358**, 2535-47.
- Montillaud J., Joblin C. and Toubin D. (2013) Evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in photodissociation regions-Hydrogenation and charge states. *Astronomy & Astrophysics* **552**, A15.
- Morton D. C. (1975) Interstellar absorption lines in the spectrum of zeta Ophiuchi. *The Astrophysical Journal* **197**, 85-115.
- Müller S., Totsche K. U. and Kögel-Knabner I. (2007) Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *European Journal of Soil Science* **58**, 918-31.
- Muñoz Caro G. M. and Schutte W. A. (2003) UV-photoprocessing of interstellar ice analogs: New infrared spectroscopic results. *Astronomy & Astrophysics* **412**, 121-32.

## Bibliographie

- Nagendrappa G. (2011) Organic Synthesis Using Clay and Clay-Supported Catalysts. *Applied Clay Science* **53**, 106–38.
- Nagendrappa G. and Chowreddy R. R. (2021) Organic reactions using clay and clay-supported catalysts: a survey of recent literature. *Catalysis Surveys from Asia* **25**, 231-78.
- Nagy B., Meinschein W. G. and Hennessy D. J. (1961) Mass Spectroscopic Analysis of the Orgueil Meteorite: Evidence for Biogenic Hydrocarbons. *Annals of the New York Academy of Sciences* **93**, 27-35.
- Nakamura T., Matsumoto M., Amano K., Enokido Y., Zolensky M. E., Mikouchi T., Genda H., Tanaka S., Zolotov M. Y., Kurosawa K. and Wakita S. (2022) Formation and evolution of carbonaceous asteroid Ryugu: Direct evidence from returned samples. *Science* p.eabn8671.
- Naraoka H., Shimoyama A. and Harada K. (2000) Isotopic evidence from an Antarctic carbonaceous chondrite for two reaction pathways of extraterrestrial PAH formation. *Earth and Planetary Science Letters* **184**, 1–7.
- Nikalje M. D., Phukan P. and Sudalai A. (2000) Recent Advances in Clay-Catalyzed Organic Transformations. *Organic Preparations and Procedures International* **32**, 1-40.
- Nittler L. R., Stroud R. M., Trigo-Rodríguez J. M., De Gregorio B. T., Alexander C. M. O'D., Davidson J., Moyano-Camero C. E. and Tanbakouei S. (2019) A cometary building block in a primitive asteroidal meteorite. *Nature Astronomy* **3**, 659-66.
- Ntainjua N. E. and Taylor S. H. (2009) The Catalytic Total Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Topics in Catalysis* **52**, 528–41.
- Nuth J. A., Johnson N. M. and Manning S. (2008) A self-perpetuating catalyst for the production of complex organic molecules in protostellar nebulae. *Proceedings of the International Astronomical Union* **4**, 403-408.
- O'Malley V. P., Abrajano T. A. and Hellou J. (1994) Determination of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  Ratios of Individual PAH from Environmental Samples: Can PAH Sources Be Apportioned? *Organic Geochemistry* **21**, 809–22.
- Oba Y. and Naraoka H. (2003) A Different Behavior of Hydrogen Isotope Exchange in Aqueous Solutions between Two PAH Isomers (Fluoranthene and Pyrene). *Researches in organic geochemistry* **18**, 29-35.
- Oba Y. and Naraoka H. (2006) Carbon isotopic composition of acetic acid generated by hydrous pyrolysis of macromolecular organic matter from the Murchison meteorite. *Meteoritics & Planetary Science* **41**, 1175-81.
- Oba Y. and Naraoka H. (2009) Elemental and Isotope Behavior of Macromolecular Organic Matter from CM Chondrites during Hydrous Pyrolysis. *Meteoritics & Planetary Science* **44**, 943–53.
- Öberg K. I. and Bergin E. A. (2021) Astrochemistry and compositions of planetary systems. *Physics Reports* **893**, 1-48.
- Ohtaki K. K., Ishii H. A., Bradley J. P., Villalon K. L., Davis A. M., Stephan T., Bustillo K. C. and Ciston J. (2021) Search for meteoritic GEMS I: Comparison of amorphous silicates in Paris and Acfer 094 chondrite matrices and in anhydrous chondritic interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **310**, 320-45.
- Okuda T., Kumata H., Naraoka H. and Takadai H. (2004) Molecular Composition and Compound-Specific Stable Carbon Isotope Ratio of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Atmosphere in Suburban Areas. *Geochemical Journal* **38**, 89–100.

## Bibliographie

- O'Malley V. P., Abrajano T. A. and Hellou J. (1996) Stable carbon isotopic apportionment of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in St. John's Harbour, Newfoundland. *Environmental Science & Technology* **30**, 634-9.
- Onaka T., Mori T. I., Sakon I., Ohsawa R., Kaneda H., Okada Y. and Tanaka M. (2014) Search for the Infrared Emission Features from Deuterated Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Astrophysical Journal* **780**, 114.
- Oró J. (1961) Comets and the formation of biochemical compounds on the primitive Earth. *Nature* **190**, 389-90.
- Oró J., Gelpi E. and Nooner D. W. (1968) Hydrocarbons in extraterrestrial samples. *Journal of the British Interplanetary Society* **21**, 83-98.
- Oró J., Gibert J., Lichtenstein H., Wikstrom S. and Flory D. A. (1971) Amino-acids, aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Nature* **230**, 105-6.
- Orthous-Daunay F. -R., Quirico E., Lemelle L., Beck P., deAndrade V., Simionovici A. and Derenne S. (2010) Speciation of Sulfur in the Insoluble Organic Matter from Carbonaceous Chondrites by XANES Spectroscopy. *Earth and Planetary Science Letters* **300**, 321-8.
- Orthous-Daunay F. R., Quirico E., Beck P., Brissaud O., Dartois E., Pino T. and Schmitt B. (2013) Mid-infrared study of the molecular structure variability of insoluble organic matter from primitive chondrites. *Icarus* **223**, 534-43.
- Ou D., Liu M., Cheng S., Hou L., Xu S. and Wang L. (2010) Identification of the Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Based on Molecular and Isotopic Characterization from the Yangtze Estuarine and Nearby Coastal Areas. *Journal of Geographical Sciences* **20**, 283-94.
- Palguta J., Schubert G. and Travis B. J. (2010) Fluid Flow and Chemical Alteration in Carbonaceous Chondrite Parent Bodies. *Earth and Planetary Science Letters* **296**, 235-43.
- Palomba E., Longobardo A., De Sanctis M. C., Stein N. T., Ehlmann B., Galiano A. N. N. A., Raponi A., Ciarniello M., Ammannito E., Cloutis E. and Carrozzo F. G. (2019) Compositional differences among Bright Spots on the Ceres surface. *Icarus* **320**, 202-12.
- Parker D. S., Zhang F., Kim Y. S., Kaiser R. I., Landera A., Kislov V. V., Mebel A. M. and Tielens A. G. G. M. (2012) Low temperature formation of naphthalene and its role in the synthesis of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in the interstellar medium. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 53-8.
- Pearson V. K., Sephton M. A., Kearsley A. T., Bland P. A., Franchi I. A. and Gilmour I. (2002) Clay Mineral-Organic Matter Relationships in the Early Solar System. *Meteoritics & Planetary Science* **37**, 1829-33.
- Pearson V. K., Sephton M. A., Franchi I. A., Gibson J. M. and Gilmour I. (2006) Carbon and nitrogen in carbonaceous chondrites: Elemental abundances and stable isotopic compositions. *Meteoritics & Planetary Science* **41**, 1899-918.
- Pearson V. K., Kearsley A. T., Sephton M. A. and Gilmour I. (2007) The labelling of meteoritic organic material using osmium tetroxide vapour impregnation. *Planetary and Space Science* **55**, 1310-18.
- Peeters E., Hony S., Van Kerckhoven C., Tielens A. G. G. M., Allamandola L. J., Hudgins D. M. and Bauschlicher C. W. (2002) The rich 6 to 9 m spectrum of interstellar PAHs. *Astronomy & Astrophysics* **390**, 1089-113.

## Bibliographie

- Peeters E., Allamandola L. J., Bauschlicher Jr C. W., Hudgins D. M., Sandford S. A. and Tielens A. G. G. M. (2004) Deuterated interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Astrophysical Journal* **604**, 252.
- Peltzer E. T., Bada J. L., Schlesinger G. and Miller S. L. (1984) The chemical conditions on the parent body of the Murchison meteorite: Some conclusions based on amino, hydroxy and dicarboxylic acids. *Advances in Space Research* **4**, 69-74.
- Pendleton Y. J. and Allamandola L. J. (2002) The organic refractory material in the diffuse interstellar medium: Mid-infrared spectroscopic constraints. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **138**, 75.
- Pering K. L. and Ponnampereuma C. (1971) Aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Science* **173**, 237–39.
- Pety J., Teyssier D., Fossé D., Gerin M., Roueff E., Abergel A., Habart E. and Cernicharo J. (2005) Are PAHs precursors of small hydrocarbons in photo-dissociation regions? The Horsehead case. *Astronomy & Astrophysics* **435**, 885-99.
- Piani L., Marrocchi Y., Vacher L. G., Yurimoto H. and Bizzarro M. (2021) Origin of hydrogen isotopic variations in chondritic water and organics. *Earth and Planetary Science Letters* **567**, 117008.
- Pisani (1864) Étude chimique et analyse de l'aérolithe d'Orgueil. *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **59**, 132-5.
- Pizzarello S., Huang Y., Becker L., Poreda R. J., Nieman R. A., Copper G. and Williams M. (2001) The organic content of the Tagish Lake meteorite. *Science* **293**, 2236-9.
- Pizzarello S. (2006) The chemistry of life's origin: A carbonaceous meteorite perspective. *Accounts of Chemical Research* **39**, 231–7.
- Pizzarello S., Huang Y. and Alexandre M. R. (2008) Molecular asymmetry in extraterrestrial chemistry: Insights from a pristine meteorite. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105**, 3700-4.
- Plows F. L., Elsila J. E., Zare R. N. and Buseck P. R. (2003) Evidence that polycyclic aromatic hydrocarbons in two carbonaceous chondrites predate parent-body formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 1429-36.
- Puget J. L. and Léger A. (1989) A new component of the interstellar matter: Small grains and large aromatic molecules. *Annual review of astronomy and astrophysics* **27**, 161-98.
- Pujro R., Falco M. and Sedran U. (2015) Catalytic Cracking of Heavy Aromatics and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons over Fluidized Catalytic Cracking Catalysts. *Energy & Fuels* **29**, 1543–49.
- Quénéa K., Mathieu J. and Derenne S. (2012) Soil lipids from accelerated solvent extraction: Influence of temperature and solvent on extract composition. *Organic Geochemistry* **44**, 45–52.
- Reeves H., Audouze J., Fowler W. A. and Schramm D. N. (1973) On the origin of light elements. *The Astrophysical Journal* **179**, 909-30.
- Remusat L., Derenne S. and Robert F. (2005) New Insight on Aliphatic Linkages in the Macromolecular Organic Fraction of Orgueil and Murchison Meteorites through Ruthenium Tetroxide Oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 4377–86.
- Remusat L., Derenne S. and Robert F. and 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**, 3919–32.

## Bibliographie

- Remusat L., Palhol F., Robert F., Derenne S. and France-Lanord C. (2006) Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites: A solar system origin? *Earth and Planetary Science Letters* **243**, 15–25.
- Remusat L., Robert F., Meibom A., Mostefaoui S., Delpoux O., Binet L., Gourier D. and Derenne S. (2009) Proto-planetary disk chemistry recorded by D-rich organic radicals in carbonaceous chondrites. *The Astrophysical Journal* **698**, 2087-92.
- Remusat L., Guan Y., Wang Y. and Eiler J. M. (2010) Accretion and preservation of D-rich organic particles in carbonaceous chondrites: Evidence for important transport in the early solar system nebula. *The Astrophysical Journal* **713**, 1048.
- Remusat L. (2015) Organics in primitive meteorites. In *Planetary Mineralogy* (eds. M. R. Lee and H. Leroux). The European Mineralogical Union, 33–65.
- Remusat L., Piani L. and Bernard S. (2016) Thermal recalcitrance of the organic D-rich component of ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* **435**, 36–44.
- Remusat L., Bonnet J. Y., Bernard S., Buch A. and Quirico E. (2019) Molecular and isotopic behaviour of insoluble organic matter of the Orgueil meteorite upon heating. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **263**, 235-47.
- Riboulleau A., Derenne S., Sarret G., Largeau C., Baudin F. and Connan J. (2000) Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the “Kashpir oil shales” (Upper Jurassic, Russian platform). *Organic Geochemistry* **31**, 1641-61.
- Richard C., Jørgensen J. K., Margulès L., Motiyenko R. A., Guillemin J. C. and Groner P. (2021) Torsional-rotational spectrum of doubly deuterated dimethyl ether (CH<sub>3</sub>OCHD<sub>2</sub>)-First ALMA detection in the interstellar medium. *Astronomy & Astrophysics* **651**, A120.
- Richard L. and Helgeson H. C. (1998) Calculation of the thermodynamic properties at elevated temperatures and pressures of saturated and aromatic high molecular weight solid and liquid hydrocarbons in kerogen, bitumen, petroleum, and other organic matter of biogeochemical interest. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 3591-636.
- Richter H. and Howard J. B. (2000) Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion science* **26**, 565-608.
- Robert F. and Epstein S. (1982) The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 81-95.
- Rojas J., Duprat J., Engrand C., Dartois E., Delauche L., Godard M., Gounelle M., Carrillo-Sánchez J. D., Pokorný P. and 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.
- Roueff E. and Gerin M. (2003) Deuterium in Molecules of the Interstellar Medium. *Space Science Reviews* **106**, 61–72.
- Rozanov A. Y., Hoover R. B., Ryumin A. K., Saprykin E. A., Kapralov M. I. and Afanasyeva A. N. (2021) New findings of microfossils in the Orgueil meteorite. *Paleontological Journal* **55**, 111-5.
- Rubin A. E., Trigo-Rodríguez J. M., Huber H. and Wasson J. T. (2007) Progressive Aqueous Alteration of CM Carbonaceous Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 2361–82.

## Bibliographie

- Rudraswami N. G., Naik A. K., Tripathi R. P., Bhandari N., Karapurkar S. G., Prasad M. S., Babu E. V. S. S. K. and 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**, 495–504.
- Russell S. S., Folco L., Grady M. M., Zolensky M. E., Jones R., Righter K., Zipfel J. and Grossman J. N. (2004) The Meteoritical Bulletin, No. 88, 2004 July. *Meteoritics & Planetary Science* **39**, A215-A272.
- Sabbah H., Bonnamy A., Papanastasiou D., Cernicharo J., Martín-Gago J. A. and Joblin C. (2017) Identification of PAH isomeric structure in cosmic dust analogs: the AROMA setup. *The Astrophysical Journal* **843**, 34.
- Sabbah H., Carlos M., Jenniskens P., Shaddad M. H., Duprat J., Goodrich C. A. and Joblin C. (2022) Detection of Cosmic Fullerenes in the Almahata Sitta Meteorite: Are They an Interstellar Heritage? *The Astrophysical Journal* **931**, 91.
- Sagan C. and Khare B. N. (1979) Tholins: Organic chemistry of interstellar grains and gas. *Nature* **277**, 102–7.
- Saito M. and Kimura Y. (2009) Origin of organic globules in meteorites: Laboratory simulation using aromatic hydrocarbons. *The Astrophysical Journal* **703**, L147.
- Salama F., Bakes E. L. O., Allamandola L. J. and Tielens A. G. G. M. (1996) Assessment of the polycyclic aromatic hydrocarbon--diffuse interstellar band proposal. *The Astrophysical Journal* **458**, 621.
- Salama F. (2008) PAHs in astronomy-a review. *Proceedings of the International Astronomical Union* **4**, 357-66.
- Sanders I. S. (2015) Chondritic meteorites and early solar system solids. *Planetary Mineralogy* **15**, 1.
- Sandford S. A., Bernstein M. P., Allamandola L. J., Gillette J. S. and Zare R. N. (2000) Deuterium enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons by photochemically induced exchange with deuterium-rich cosmic ices. *The Astrophysical Journal* **538**, 691.
- Sandford S. A., Bernstein M. P. and Dworkin J. P. (2001) Assessment of the interstellar processes leading to deuterium enrichment in meteoritic organics. *Meteoritics & Planetary Science* **36**, 1117-33.
- Sandford S. A. (2002) Interstellar processes leading to molecular deuterium enrichment and their detection. *Planetary and Space Science* **50**, 1145-54.
- Schmitt-Kopplin P., Gabelica Z., Gougeon R. D., Fekete A., Kanawati B., Harir M., Gebefuegi I., Eckel G. and Hertkorn N. (2010) High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**, 2763-8.
- Schrader D. L., Davidson J., McCoy T. J., Zega T. J., Russell S. S., Domanik K. J. and King A. J. (2021) The Fe/S ratio of pyrrhotite group sulfides in chondrites: An indicator of oxidation and implications for return samples from asteroids Ryugu and Bennu. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **303**, 66–91.
- Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M. and Imboden D. M. (2003) *Environmental Organic Chemistry*, 2nd edn. Wiley, New York.
- Scott E. R. D. and Krot A. N. (2003) 1.07 – Chondrites and their components. In *Treatise on Geochemistry* (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian). Elsevier, Oxford. 1–72.
- Seok J. Y. and Li A. (2017) Polycyclic aromatic hydrocarbons in protoplanetary disks around Herbig Ae/Be and T Tauri stars. *The Astrophysical Journal* **835**, 291.

## Bibliographie

- Sephton M. A., Pillinger C. T. and Gilmour I. (1998)  $\delta^{13}\text{C}$  of free and macromolecular aromatic structures in the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 1821–8.
- Sephton M. A., Pillinger C. T. and Gilmour I. (1999) Small-Scale Hydrous Pyrolysis of Macromolecular Material in Meteorites. *Planetary and Space Science* **47**, 181–7.
- Sephton M. A., Pillinger C. T. and Gilmour I. (2000) Aromatic Moieties in Meteoritic Macromolecular Materials: Analyses by Hydrous Pyrolysis and  $\Delta^{13}\text{C}$  of Individual Compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 321–8.
- Sephton M. A. and Gilmour I. (2000) Aromatic Moieties in Meteorites: Relics of Interstellar Grain Processes? *The Astrophysical Journal* **540**, 588–91.
- Sephton M. A. and Gilmour I. (2001) Compound-Specific Isotope Analysis of the Organic Constituents in Carbonaceous Chondrites. *Mass Spectrometry Reviews* **20**, 111–20.
- Sephton M. A., Pillinger C. T. and Gilmour I. (2001) Normal alkanes in meteorites: molecular  $\delta^{13}\text{C}$  values indicate an origin by terrestrial contamination. *Precambrian Research* **106**, 47–58.
- Sephton M. A. (2002) Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Natural Product Reports* **19**, 292–311.
- Sephton M. A., Wright I. P., Gilmour I., De Leeuw J. W., Grady M. M. and Pillinger C. T. (2002) High molecular weight organic matter in martian meteorites. *Planetary and Space Science* **50**, 711–6.
- Sephton M. A., Perry R. S. and Hoover R. B. (2006) Thiophenes as Indicators of Aqueous Alteration in Carbonaceous Meteorites. In *Instruments, Methods, and Missions for Astrobiology IX* (Vol. 6309, pp. 232–236), edited by Richard B. Hoover, Gilbert V. Levin, and Alexei Y. Rozanov, 63090Q. San Diego, California, USA, 2006.
- Sephton M. A. (2014) 12.1 - Organic geochemistry of meteorites. In *Treatise on Geochemistry* (Second Edition) (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian). Elsevier, Oxford. 1–31.
- Sephton M. A., Watson J. S., Meredith W., Love G. D., Gilmour I. and Snape C. E. (2015) Multiple Cosmic Sources for Meteorite Macromolecules? *Astrobiology* **15**, 779–86.
- Serra C., Lange J., Blancart Remaury Q., Timoumi R., Danger G., Laurent B., Remusat L., Geffroy Rodier C. and Poinot Pauline (2022) Integrative Analytical Workflow to Enhance Comprehensive Analysis of Organic Molecules in Extraterrestrial Objects. *Talanta* **243**, 123324.
- Sessions A. L., Sylva S. P., Summons R. E. and Hayes J. M. (2004) Isotopic exchange of carbon-bound hydrogen over geologic timescales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 1545–59.
- Shimada I., Takizawa K., Fukunaga H., Takahashi N. and Takatsuka T. (2015) Catalytic Cracking of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Hydrogen Transfer Reaction. *Fuel* **161**, 207–14.
- Shimoyama A. (1997) Complex Organics in Meteorites. *Advances in Space Research, Proceedings of the F3.2 Symposium of COSPAR Scientific Commission F*, 19, 1045–52.
- Shimoyama A. and Katsumata H. (2001) Polynuclear aromatic thiophenes in the Murchison carbonaceous chondrite. *Chemistry Letters* **30**, 202–3.
- Shiu W.-Y. and Ma K.-C. (2000) Temperature dependence of physical-chemical properties of selected chemicals of environmental interest. I. Mononuclear and polynuclear aromatic hydrocarbons. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **29**, 41–130.



## Bibliographie

- Shock E. L. and Schulte M. D. (1990) Amino-acid synthesis in carbonaceous meteorites by aqueous alteration of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Nature* **343**, 728-31.
- Siebenmorgen R. and Krügel E. (2010) The destruction and survival of polycyclic aromatic hydrocarbons in the disks of T Tauri stars. *Astronomy & Astrophysics* **511**, A6.
- Simkus D. N., Aponte J. C., Elsilá J. E., Hiltz R. W., McLain H. L. and Herd C. D. K. (2019) New insights into the heterogeneity of the Tagish Lake meteorite: Soluble organic compositions of variously altered specimens. *Meteoritics & Planetary Science* **54**, 1283–302.
- Siskin M. and Katritzky A. R. (1991) Reactivity of organic compounds in hot water: geochemical and technological implications. *Science* **254**, 231-27.
- Slavicinska K., Duca D., Egorov D., Mitra T., Carpentier Y., Focsa C., Bennett C. J. and Pirim C. (2022) Link between Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Size and Aqueous Alteration in Carbonaceous Chondrites Revealed by Laser Mass Spectrometry. *ACS Earth and Space Chemistry* **6**, 1413–28.
- Smith K. E., Schwab A. P. and Banks M. K. (2008) Dissipation of PAHs in Saturated, Dredged Sediments: A Field Trial. *Chemosphere* **72**, 1614-9.
- Smith R. L., Pontoppidan K. M., Young E. D. and Morris M. R. (2015) Heterogeneity in  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  abundance ratios toward solar-type young stellar objects. *The Astrophysical Journal* **813**, 120.
- Solomon D. H., Swift J. D. and Murphy A. J. (1971) The Acidity of Clay Minerals in Polymerizations and Related Reactions. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **5**, 587–601.
- Soria A. C., Rodríguez-Sánchez S., Sanz J. and Martínez-Castro I. (2014) Gas Chromatographic Analysis of Food Bioactive Oligosaccharides. In *Food Oligosaccharides*, 370–98. John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
- Staplin F. L. (1962) Microfossils from the Orgueil meteorite. *Micropaleontology* **8**, 343-6.
- Stark A., Abrajano T., Hellou J. and Metcalf-Smith J. L. (2003) Molecular and Isotopic Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Distribution and Sources at the International Segment of the St. Lawrence River. *Organic Geochemistry* **34**, 225-37.
- Steele A., Benning L. G., Wirth R., Schreiber A., Araki T., McCubbin F. M., Fries M. D., Nittler L. R., Wang J., Hallis L. J. and Conrad P. G. (2022) Organic synthesis associated with serpentinization and carbonation on early Mars. *Science* **375**, 172-7.
- Stephan T., Heiss C. H., Rost D. and Jessberger E. K. (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbons in meteorites: Allan Hills 84001, Murchison, and Orgueil (Abstract). *Lunar Planet. Sci.* **30**, #1569.
- Stöffler D. and Keil K. (1991) Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 3845-67.
- Stoks P. G. and Schwartz A. W. (1979) Uracil in carbonaceous meteorites. *Nature* **282**, 709-10.
- Suttle M. D., King A. J., Schofield P. F., Bates H. and Russell S. S. (2021) The aqueous alteration of CM chondrites, a review. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **299**, 219-56.
- Suttle M. D., King A. J., Ramkissoo N. K., Bonato E., Franchi I. A., Malley J., Schofield P. F., Najorka J., Salge T. and Russell S. S. (2022) Alteration conditions on the CM and CV parent bodies—Insights from hydrothermal experiments with the CO chondrite Kainsaz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **318**, 83-111.

## Bibliographie

- Takir D., Emery J. P., McSween Jr H. Y., Hibbitts C. A., Clark R. N., Pearson N. and Wang A. (2013) Nature and degree of aqueous alteration in CM and CI carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* **48**, 1618-37.
- Teysier D., Fossé D., Gerin M., Pety J., Abergel A. and Roueff E. (2004) Carbon budget and carbon chemistry in Photon Dominated Regions. *Astronomy & Astrophysics* **417**, 135-49.
- Theulé P., Duvernay F., Danger G., Borget F., Bossa J. B., Vinogradoff V., Mispelaer F. and Chiavassa T. (2013) Thermal reactions in interstellar ice: A step towards molecular complexity in the interstellar medium. *Advances in Space Research* **52**, 1567-79.
- Tian M., Liu B. S., Hammonds M., Wang N., Sarre P. J. and Cheung A. S.-C. (2013) Catalytic Conversion of Acetylene to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons over Particles of Pyroxene and Alumina. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **371**, 20110590.
- Tielens A. G. G. M. (1983) Surface chemistry of deuterated molecules. *Astronomy and Astrophysics* **119**, 177-84.
- Tielens, A. G. G. M., Seab C. G., Hollenbach D. J. and McKee C. F. (1987) Shock processing of interstellar dust-diamonds in the sky. *The Astrophysical Journal* **319**, L109-L113.
- Tielens A. G. G. M. (1997) Deuterium and interstellar chemical processes. In AIP Conference Proceedings 402. American Institute of Physics. 523-544.
- Tielens A. G. G. M. and Charnley S. B. (1997) Circumstellar and interstellar synthesis of organic molecules. In Planetary and Interstellar Processes Relevant to the Origins of Life (eds. D. C. B. Whittet). Springer, Dordrecht, 23-51.
- Tielens A. G. G. M. (2005) The physics and chemistry of the interstellar medium. Cambridge University Press.
- Tielens A. G. G. M. (2008) Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **46**, 289-337.
- Tielens A. G. G. M. (2011) 25 years of PAH hypothesis. In PAHs and the Universe (eds. C. Joblin and A. G. G. M. Tielens). *EAS Publication Series* **46**, 3-10.
- Timmes F. X., Woosley S. E. and Weaver T. A. (1995) The neutron star and black hole initial mass function. arXiv preprint astro-ph/9510136.
- Tomeoka K. and Buseck P. R. (1982) Intergrown mica and montmorillonite in the Allende carbonaceous chondrite. *Nature* **299**, 326-7.
- Tomeoka K. and Buseck P. R. (1990) Phyllosilicates in the Mokoia CV carbonaceous chondrite: Evidence for aqueous alteration in an oxidizing environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 1745-54.
- Tripathi R. P., Dixit A. and Bhandari N. (2018) Characterization of Mukundpura carbonaceous chondrite. *Current Science* **114**, 214-17.
- Tuairisg S. Ó., Cami J., Foing B. H., Sonnentrucker P. and Ehrenfreund P. (2000) A deep echelle survey and new analysis of diffuse interstellar bands. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series* **142**, 225-38.
- Tunney L. D., Hill P. J. A., Herd C. D. K., Hiltz R. W. and Holt M. C. (2022) Distinguishing between terrestrial and extraterrestrial organic compounds in the CM2 Aguas Zarcas carbonaceous chondrite: Implications for intrinsic organic matter. *Meteoritics & Planetary Science* **57**, 883-911.

## Bibliographie

- Turner B. E. (1990) Detection of doubly deuterated interstellar formaldehyde (D<sub>2</sub>CO)-an indicator of active grain surface chemistry. *Astrophysical Journal* **362**, L29-L33.
- Turner S., McGee L., Humayun M., Creech J. and Zanda B. (2021) Carbonaceous chondrite meteorites experienced fluid flow within the past million years. *Science* **371**, 164-7.
- Vacher L. G., Piralla M., Gounelle M., Bizzarro M. and Marrocchi Y. (2019) Thermal Evolution of Hydrated Asteroids Inferred from Oxygen Isotopes. *The Astrophysical Journal* **882**, L20.
- Vacher L. G., Piani L., Rigaudier T., Thomassin D., Florin G., Piralla M. and Marrocchi Y. (2020) Hydrogen in chondrites: Influence of parent body alteration and atmospheric contamination on primordial components. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **281**, 53-66.
- van der Zwet G. P. and Allamandola L. J. (1985) Polycyclic aromatic hydrocarbons and the diffuse interstellar bands. *Astronomy and Astrophysics* **146**, 76-80.
- van Dishoeck E. F., Blake G. A., Jansen D. J. and Groesbeck T. D. (1995) Molecular abundances and low-mass star formation. II. Organic and deuterated species toward IRAS 16293-2422. *Astrophysical Journal* **447**, 760-82.
- van Schmus W. R. and Wood J. A. (1967) A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **31**, 747-65.
- Varma R. S. (2002) Clay and Clay-Supported Reagents in Organic Synthesis. *Tetrahedron* **58**, 1235-55.
- Velbel M. A., Long D. T. and Gooding J. L. (1991) Terrestrial weathering of Antarctic stone meteorites: Formation of Mg-carbonates on ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 67-76.
- Verdier-Paoletti M. J., Marrocchi Y., Avicé G., Roskosz M., Gurenko A. and Gounelle M. (2017) Oxygen isotope constraints on the alteration temperatures of CM chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* **458**, 273-81.
- Verdier-Paoletti M. J., Marrocchi Y., Vacher L. G., Gattacceca J., Gurenko A., Sonzogni C. and Gounelle M. (2019) Testing the genetic relationship between fluid alteration and brecciation in CM chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* **54**, 1692-709.
- Verstraete L., Leger A., d'Hendecourt L., Defourneau D. and Dutuit O. (1990) Ionization cross-section measurements for two PAH molecules-Implications for the heating of diffuse interstellar gas. *Astronomy and Astrophysics* **237**, 436-44.
- Viennet J. C., Bernard S., Le Guillou C., Jacquemot P., Balan E., Delbes L., Rigaud B., Georgelin T. and Jaber M. (2019) Experimental clues for detecting biosignatures on Mars. *Geochemical Perspectives Letters* **12**, 28-33.
- Viennet J. C., Le Guillou C., Remusat L., Baron F., Delbes L., Blanchenet A. M., Laurent B., Criouet I. and Bernard S. (2022) Experimental investigation of Fe-clay/organic interactions under asteroidal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **318**, 352-65.
- Vilas F. and Gaffey M. J. (1989) Phyllosilicate absorption features in main-belt and outer-belt asteroid reflectance spectra. *Science* **246**, 790-2.
- Vinogradoff V., Duvernay F., Danger G., Theulé P., Borget F. and Chiavassa T. (2013) Formaldehyde and methylamine reactivity in interstellar ice analogues as a source of molecular complexity at low temperature. *Astronomy & Astrophysics* **549**, A40.

## Bibliographie

- Vinogradoff V., Le Guillou C., Bernard S., Binet L., Cartigny P., Brearley A. J. and Remusat L. (2017) Paris vs. Murchison: Impact of hydrothermal alteration on organic matter in CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **212**, 234–52.
- Vinogradoff V., Bernard S., Le Guillou C. and Remusat L. (2018) Evolution of interstellar organic compounds under asteroidal hydrothermal conditions. *Icarus* **305**, 358–70.
- Vinogradoff V., Le Guillou C., Bernard S., Viennet J.-C., Jaber M., Remusat L. (2020a) Influence of phyllosilicates on the hydrothermal alteration of organic matter in asteroids: Experimental perspectives. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **269**, 150-66.
- Vinogradoff V., Remusat L., McLain H. L., Aponte J.-C., Bernard S., Danger G., Dworkin J. P., Elsila J. E., Jaber M. (2020b) Impact of phyllosilicates on amino acid formation under asteroidal conditions. *ACS Earth and Space Chemistry* **4**, 1398-407.
- Visser R., Geers V. C., Dullemond C. P., Augereau J. C., Pontoppidan K. M. and Van Dishoeck E. F. (2007) PAH chemistry and IR emission from circumstellar disks. *Astronomy & Astrophysics* **466**, 229-41.
- Visser R., John T., Menneken M., Patzek M. and Bischoff A. (2018) Temperature constraints by Raman spectroscopy of organic matter in volatile-rich clasts and carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **241**, 38-55.
- Visser R., John T., Whitehouse M. J., Patzek M. and Bischoff A., (2020) A short-lived <sup>26</sup>Al induced hydrothermal alteration event in the outer solar system: Constraints from Mn/Cr ages of carbonates. *Earth and Planetary Science Letters* **547**, 116440.
- Vollmer C., Pelka M., Leitner J., and Janssen A. (2020) Amorphous silicates as a record of solar nebular and parent body processes—A transmission electron microscope study of fine-grained rims and matrix in three Antarctic CR chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* **55**, 1491-508.
- Wakeham S. G., Schaffner C. and Giger W. (1980) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Lake Sediments—II. Compounds Derived from Biogenic Precursors during Early Diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 415-29.
- Wallis J., Wickramasinghe N. C., Wallis D. H., Miyake N., Wallis M. K., Di Gregorio B. and Hoover R. (2012) Possible biological structures in the Tissint Mars Meteorite. In *Instruments, methods, and missions for astrobiology XV* (Vol. 8521, pp. 167-174). SPIE.
- Walsh K. J. (2018) Rubble pile asteroids. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **56**, 593-624.
- Wang W., Meng B., Lu X., Liu Y. and Tao S. (2007) Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques. *Analytica Chimica Acta* **602**, 211–22.
- Watson J. S., Sephton M. A. and Gilmour I. (2010) Thermochemolysis of the Murchison meteorite: identification of oxygen bound and occluded units in the organic macromolecule. *International Journal of Astrobiology* **9**, 201-8.
- Watson J. S. and Sephton M. A. (2015) Heat, aromatic units, and iron-rich phyllosilicates: a mechanism for making macromolecules in the early solar system. *Astrobiology* **15**, 787-92.
- Weisberg M. K., McCoy T. J. and Krot A. N. (2006) Systematics and evaluation of meteorite classification. In *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. D. S. Lauretta and H. Y. McSween Jr.). University of Arizona Press, Tucson, 19-52.

## Bibliographie

- Weiss B. P. and Elkins-Tanton L. T. (2013) Differentiated planetesimals and the parent bodies of chondrites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **41**, 529-60.
- Wicker A. P., Carlton D. D., Tanaka K., Nishimura M., Chen V., Ogura T., Hedgepeth W. and Schug K. A. (2018) On-line supercritical fluid extraction—supercritical fluid chromatography-mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Journal of Chromatography B* **1086**, 82–88.
- Wickramasinghe D. T. and Allen D. A. (1980) The 3.4- $\mu\text{m}$  interstellar absorption feature. *Nature* **287**, 518-9.
- Willner S. P., Soifer B. T., Russell R. W., Joyce R. R. and Gillett F. C. (1977) 2 to 8 micron spectrophotometry of M82. *The Astrophysical Journal* **217**, L121-L124.
- Wing M. R. and Bada J. L. (1991a) The origin of the polycyclic aromatic hydrocarbons in meteorites. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **21**, 375-83.
- Wing M. R. and Bada J. L. (1991b) Geochromatography on the parent body of the carbonaceous chondrite Ivuna. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 2937–42.
- Wöhler F. (1858) Über die Bestandtheile des Meteorites von Kaba in Ungarn, Sitzungsberichte Akademie der Wissenschaften, *Mathematische-Naturwissenschaftliche Klasse* **33**, 205-9.
- Wöhler F. (1859) Die organische Substanz im Meteorite von Kaba, Sitzungsberichte Akademie der Wissenschaften, *Mathematische-Naturwissenschaftliche Klasse* **34**, 7-8.
- Woitke P., Min M., Pinte C., Thi W. F., Kamp I., Rab C., Anthonioz F., Antonellini S., Baldovin-Saavedra C., Carmona A. and Dominik C. (2016) Consistent dust and gas models for protoplanetary disks-I. Disk shape, dust settling, opacities, and PAHs. *Astronomy & Astrophysics* **586**, A103.
- Woods P. M. and Willacy K. (2007) Benzene formation in the inner regions of protostellar disks. *The Astrophysical Journal* **655**, L49.
- Yabuta H., Williams L. B., Cody G. D., Alexander, C. M. O'D. and Pizzarello S. (2007) The insoluble carbonaceous material of CM chondrites: A possible source of discrete organic compounds under hydrothermal conditions. *Meteoritics & Planetary Science* **42**, 37-48.
- Yabuta H., Alexander C. M. O'D., Fogel M. L., Kilcoyne A. L. D. and Cody G. D. (2010) A Molecular and Isotopic Study of the Macromolecular Organic Matter of the Ungrouped C2 WIS 91600 and Its Relationship to Tagish Lake and PCA 91008. *Meteoritics & Planetary Science* **45**, 1446–60.
- Yang J. and Epstein S. (1983) Interstellar organic matter in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 2199-216.
- Yang J. and Epstein S. (1984) Relic interstellar grains in Murchison meteorite. *Nature* **311**, 544-7.
- Yang S. and Horsfield B. (2016) Some predicted effects of minerals on the generation of petroleum in nature. *Energy & Fuels* **30**, 6677-87.
- Yariv S. and Michaelian K. H. (2002) Structure and surface acidity of clay minerals. Organo-clay complexes and interactions, pp.1-38.
- Yesiltas M. and Kebukawa Y. (2016) Associations of organic matter with minerals in Tagish Lake meteorite via high spatial resolution synchrotron-based FTIR microspectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science* **51**, 584-95.
- Youngblood W. W. and Blumer M. (1975) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment: Homologous Series in Soils and Recent Marine Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39**, 1303-14.

## Bibliographie

- Yuen G., Blair N., Des Marais D. J. and Chang S. (1984) Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite. *Nature* **307**, 252–54.
- Zenobi R., Philippoz J. M., Zare R. N. and Buseck P. R. (1989) Spatially resolved organic analysis of the Allende meteorite. *Science* **246**, 1026-9.
- Zhang Y. and Jin L. (2015) The evolution of the snow line in a protoplanetary disk. *The Astrophysical Journal* **802**, 58.
- Zinner E. (2014) 1.4 - Presolar Grains. In *Treatise on Geochemistry*. Elsevier. (Second Edition) (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian). Elsevier, Oxford. 181-213.
- Zolensky M. E., Bourcier W. L. and Gooding J. L. (1989) Aqueous alteration on the hydrous asteroids: Results of EQ3/6 computer simulations. *Icarus* **78**, 411-25.
- Zolensky M., Barrett R., and Browning L. (1993) Mineralogy and Composition of Matrix and Chondrule Rims in Carbonaceous Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3123–48.
- Zolensky M. E., Bodnar R. J., Gibson Jr E. K., Nyquist L. E., Reese Y., Shih C. Y. and Wiesmann H. (1999) Asteroidal water within fluid inclusion-bearing halite in an H5 chondrite, Monahans (1998). *Science* **285**, 1377-9.
- Zolotov M. Y. (2012) Aqueous fluid composition in CI chondritic materials: Chemical equilibrium assessments in closed systems. *Icarus* **220**, 713-29.

# Table des figures

## Chapitre 1

Figure 1.1. Nébuleuse de la bulle (NASA, ESA, Hubble Heritage Team). .....	8
Figure 1.2. Vue d'artiste d'un disque protoplanétaire jeune (ESO). .....	9
Figure 1.3. Schéma représentant la formation d'un système stellaire (Öberg and Bergin, 2021). .....	9
Figure 1.4. Schéma d'un disque protoplanétaire (Öberg and Bergin, 2021). .....	10
Figure 1.5. Images MEB de Jbilet Winselwan (CM – Florentin, 2017).....	12
Figure 1.6. Image MEB de Boriskino (CM2 – Verdier-Paoletti et al., 2019). .....	13
Figure 1.7. Phases minérales des CM selon leur degré d'altération (Suttle et al., 2021). .....	14
Figure 1.8. Image MEB de Paris (Ohtaki et al., 2021).....	16
Figure 1.9. Modèle thermique de l'altération astéroïdale (Palguta et al., 2010). .....	16
Figure 1.10. Images MET et cartographies STXM de Renazzo et GRO 95577 (Changela et al., 2018)..	18
Figure 1.11. Représentation de la matière organique insoluble (Derenne and Robert, 2010). .....	19
Figure 1.12. Comparaison des différentes matières organiques insolubles (Alexander et al., 2017). .	19
Figure 1.13. Evolution de la matrice des chondrites carbonées (Le Guillou and Brearley, 2014). .....	20
Figure 1.14. HAP majoritaires des chondrites carbonées (d'après Henner et al., 1997).....	20
Figure 1.15. Composition isotopique de la matière organique de Murchison (Sephton, 2014).....	21
Figure 1.16. Bandes d'absorption issues de l'étude de l'étoile BD+63° 1964 (Tuairisg et al., 2000). ...	22
Figure 1.17. Bandes d'émission UIB de la nébuleuse d'Orion (Tielens, 2008).....	23
Figure 1.18. Le carbone dans le milieu interstellaire (Ehrenfreund and Charnley, 2000). .....	25
Figure 1.19. Enrichissement des HAP interstellaires en deutérium (Sandford, 2002).....	27
Figure 1.20. Composition isotopique en carbone des HAP de A881458 (Naraoka et al., 2000).....	28
Figure 1.21. Schéma de croissance progressive des HAP (Naraoka et al., 2000).....	28

## Chapitre 2

Figure 2.1. Images des chondrites carbonées utilisées dans cette thèse. ....	34
Figure 2.2. Schéma de la boîte à gants Samplatec® à vide compact type VG-C. ....	36
Figure 2.3. Photo du réacteur Parr® (modèle 4700, contenance 22 mL).....	36
Figure 2.4. Poste à souder Lampert® PUK04.....	37
Figure 2.5. Photo et schéma du réacteur Parr® HT (modèle 4740, contenance 75 mL).....	37
Figure 2.6. Capsules en or intactes et ayant subi un différentiel de pression trop important. ....	38
Figure 2.7. Vue et schéma du système d'extraction accélérée par solvants Dionex™ ASE™ 150.....	39

Figure 2.8. Vue externe de la cellule d'extraction de l'ASE.....	39
Figure 2.9. Schéma du GC-TCD avant l'analyse.....	42
Figure 2.10. Schéma du GC-TCD durant l'analyse.....	43
Figure 2.11. Superposition des chromatogrammes des mélanges de gaz de référence.....	43
Figure 2.12. Calibration des différents gaz mesurés par le GC-TCD.....	45
Figure 2.13. Schéma représentant le fonctionnement d'un GC-FID (Soria et al., 2014).....	46

## Chapitre 3

Figure 3.1. Chromatogrammes GC-MS (SIC mode) de quelques HAP de Kolang.....	54
Figure 3.2. Série d'alkylation du naphthalène dans les CM Kolang, Mukundpura et Aguas Zarcas.....	55
<b>Figure 1.</b> GC-MS chromatograms of Kolang, Mukundpura and Aguas Zarcas meteorites.....	58
<b>Figure 2.</b> PAH contents with alkylated PAHs, hetero-PAHs and non-substituted PAHs.....	60
<b>Figure 3.</b> Selective ion chromatograms of the CM1/2 Kolang meteorite.....	61
<b>Figure 4.</b> Naphthalene alkylation series in CMs Kolang, Mukundpura and Aguas Zarcas.....	62
<b>Figure 5.</b> $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values (in ‰ vs PDB) of the four most abundant PAHs.....	63
<b>Figure 6.</b> $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ values (in ‰ vs VSMOW) of pyrene and fluoranthene.....	63
Figure 3.3. Signature isotopique en hydrogène du pyrène et du fluoranthène des CM.....	70
Figure 3.4. Pyrochromatogrammes des MOI de Kolang, Mukundpura, Aguas Zarcas et Tarda.....	75
Figure 3.5. Comparaison du chromatogramme GC-MS de Tarda avec celui de Kolang.....	80

## Chapitre 4

<b>Figure 1.</b> GC-TCD chromatograms of the gas phase of the experiments conducted in reactors.....	91
<b>Figure 2.</b> GC-FID chromatograms of solvent extracts after experiments.....	92
<b>Figure 3.</b> $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values (in ‰ vs PDB) of phenanthrene and pyrene after alteration.....	93
<b>Figure 4.</b> Yields of the experiment with and without saponite.....	93
Figure 4.1. Taux de récupération du naphthalène après évaporation de méthanol.....	97
Figure 4.2. Signature isotopique en carbone des HAP après expériences d'altération.....	98
Figure 4.3. Chromatogrammes GC-TCD mesurant les gaz durant les analyses des réacteurs.....	99
Figure 4.4. Chromatogrammes FID des HAP après expériences avec magnétite et fer.....	99

## Chapitre 5

Figure 5.1. Valeurs des deux HAP après altération avec $\text{D}_2\text{O}$ .....	105
<b>Figure 1.</b> Hydrogen isotope values of PAHs after experiments at 50-220 °C.....	110



<b>Figure 2.</b> Hydrogen isotope values of phenanthrene after experiments at 330-370 °C.....	111
<b>Figure 3.</b> Hydrogen isotope values of pyrene after experiments at 330-370 °C.....	112
<b>Figure 4.</b> Hydrogen isotope values of pyrene after experiments alone at 350 °C. ....	113
<b>Figure 5.</b> Hydrogen isotope values of PAHs and saponite after experiments at 350 °C. ....	115
<b>Figure 6.</b> Fraction of hydrogen isotope exchange between PAHs and water.....	117
<b>Figure 7.</b> Fraction of hydrogen isotope exchange between PAHs and water, with saponite.....	117
<b>Figure 8.</b> Half-lives of the reactions between PAHs and water at 350-370 °C.....	119
<b>Figure 9.</b> Arrhenius plot of hydrogen isotope exchange reaction between PAHs and water.....	119
<b>Figure 10.</b> Equilibrium fractionation factor between PAHs and water at 350-370 °C. ....	120

## Chapitre 6

Figure 6.1. HAP majoritaires détectés dans la chondrite carbonée Kolang.....	128
Figure 6.2. Processus affectant ou non les HAP en conditions astéroïdales.....	128
Figure 6.3. Environnements où les HAP sont présents et processus les ayant affectés. ....	129



# Liste des tableaux

## Chapitre 2

Tableau 2.1. Paramètres utilisés par les différents programmes de GC.....	41
Tableau 2.2. Composition des mélanges de gaz de référence Air products.....	44

## Chapitre 3

<b>Table 1.</b> PAH concentrations in Kolang, Mukundpura and Aguas Zarcas.....	59
<b>Table 2.</b> Relative proportions of parent PAHs and their alkylated products.....	62
<b>Table 3.</b> Carbon and hydrogen isotope values for PAHs in Kolang, Mukundpura and Aguas Zarcas. ..	62
<b>A1.</b> Non-PAH compounds detected in Kolang, Mukundpura, Aguas Zarcas and in the blank.....	65
Tableau 3.1. HAP libérés par la pyrolyse des MOI de Kolang, Mukundpura, Aguas Zarcas et Tarda. ..	76
Tableau 3.2. Hetero-HAP libérés par la pyrolyse des MOI des CC.....	77
Tableau 3.3. Contaminants libérés par la pyrolyse des MOI des CC.....	78
Tableau 3.4. Concentrations des HAP dans Tarda.....	82

## Chapitre 4

<b>Table 1.</b> List of the experiments conducted in the present study.....	90
<b>Table 2.</b> Carbon isotope composition for phenanthrene and pyrene after experiments.....	93
<b>Table 3.</b> Hydrogen isotope composition for phenanthrene and pyrene after experiments.....	93
Tableau 4.1. Taux de récupération du naphtalène après évaporation de méthanol.....	97
Tableau 4.2. Valeurs des HAP après expériences d'échange isotopique du carbone.....	98
Tableau 4.3. Bilan des expériences en réacteurs avec phénanthrène et pyrène.....	99

## Chapitre 5

Tableau 5.1. Valeurs isotopiques en hydrogène des HAP après altération avec D <sub>2</sub> O.....	105
<b>Table 1.</b> Hydrogen isotope values of PAHs after experiments at 50-220 °C.....	111
<b>Table 2.</b> Hydrogen isotope values of phenanthrene after experiments at 330-370 °C.....	112
<b>Table 3.</b> Hydrogen isotope values of pyrene after experiments at 330-370 °C.....	114
<b>Table 4.</b> Hydrogen isotope values of pyrene alone after experiments at 350 °C.....	114
<b>Table 5.</b> Hydrogen isotope values of PAHs with saponite at 350 °C.....	115
<b>Table 6.</b> Rates of exchange between PAHs and water.....	118
<b>Table 7.</b> Rates of exchange between PAHs and water in presence of saponite.....	118
<b>Table 8.</b> Equilibrium fractionation factor between PAHs and water.....	120





**Résumé :** Les **hydrocarbures aromatiques polycycliques** (HAP) sont des molécules organiques constituées de cycles benzéniques conjugués. Ils sont ubiquistes et abondants dans le milieu interstellaire (MIS) et on les trouve également dans les **chondrites carbonées**, des objets issus d'astéroïdes de type C, dont l'origine remonte aux premiers instants du Système Solaire. Ces chondrites sont dites primitives mais ont tout de même été impactées peu après leur accréation par une **altération hydrothermale** qui en a modifié les constituants ainsi que les informations qu'ils portaient. Cette thèse a pour objectif d'évaluer si les HAP peuvent être de bons traceurs de l'histoire précoce du disque protoplanétaire et de l'accréation des premiers corps du Système Solaire. En particulier, il convient de comprendre l'influence de l'altération hydrothermale sur leurs compositions moléculaires et isotopiques. Dans un premier temps, je me suis intéressé au contenu en HAP de chondrites issues d'un même corps parent mais ayant subi différents degrés d'altération. Ce travail **analytique** a montré que les compositions isotopiques en carbone des HAP sont primaires, elles témoignent d'une synthèse à basse température, probablement dans le MIS. A l'inverse, leurs compositions isotopiques en hydrogène, corrélées au degré d'altération, ont été modifiées sur le corps parent. Dans un deuxième temps, une approche **expérimentale** m'a permis de montrer que la diversité moléculaire des HAP chondritiques n'est pas modifiée par les conditions d'altération astéroïdale. Par contre, la présence d'un phyllosilicate comme la saponite, abondant dans les chondrites, peut piéger une certaine quantité de HAP, biaisant les abondances mesurées. Enfin, des expériences à haute température m'ont permis de discuter de la cinétique du fractionnement isotopique en hydrogène entre HAP et eau liquide. Cette cinétique, qui permet un échange sur des durées courtes à l'échelle géologique, dépend non seulement de la taille des HAP, mais également de la présence de saponite.

**Abstract:** **Polycyclic aromatic hydrocarbons** (PAHs) are organic molecules consisting of fused benzene rings. They are ubiquitous and abundant in the interstellar medium (ISM) and are also found in **carbonaceous chondrites**, C-type asteroids fragments, whose origin dates back to the first instants of the Solar System. These chondrites are said to be primitive but were nevertheless impacted shortly after their accretion by an **aqueous alteration** which modified their constituents as well as the information they carried. This thesis aims to evaluate whether PAHs can be good tracers of the early history of the protoplanetary disk and of the accretion of the first Solar System bodies. In particular, it is necessary to understand the influence of aqueous alteration on the molecular and isotopic compositions of PAHs. In a first step, I was interested in the PAH content of chondrites coming from the same parent body but having undergone different alteration degrees. This **analytical** work has shown that the carbon isotopic compositions of PAHs are primary, they testify to a synthesis at low temperature, probably in the MIS. Conversely, their hydrogen isotopic compositions, correlated to the alteration degree, were modified on the parent body. In a second step, an **experimental** approach allowed me to show that the molecular diversity of chondritic PAHs is not modified by simulated asteroidal conditions. However, the presence of a phyllosilicate like saponite, abundant in chondrites, can trap a certain amount of PAHs, biasing the measured abundances. Finally, high temperature experiments allowed me to discuss the kinetics of hydrogen isotope fractionation between PAH and liquid water. This kinetics, which allows an exchange over short geological timescales, depends not only on the size of the PAHs, but also on the presence of saponite.