



Etude moléculaire et isotopique en deutérium de la matière organique insoluble des chondrites carbonées

Laurent Remusat

► To cite this version:

Laurent Remusat. Etude moléculaire et isotopique en deutérium de la matière organique insoluble des chondrites carbonées. Sciences of the Universe [physics]. Chimie ParisTech, 2005. English. NNT : . pastel-00001773

HAL Id: pastel-00001773

<https://pastel.hal.science/pastel-00001773>

Submitted on 16 Jun 2006

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.

**THESE DE DOCTORAT DU MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
U.F.R. HISTOIRE DE LA TERRE**

Année : 2005

thèse n° :

Spécialité
Géochimie, Cosmochimie

Présentée par
M. Laurent REMUSAT

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR du MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

Sujet de la thèse :

**Etude moléculaire et isotopique en
deutérium de la matière organique
insoluble des chondrites carbonées**

Soutenance prévue le 18 novembre 2005

devant le jury composé de :

Mme Dominique Bockelée-Morvan
M. Pierre Albrecht
M. Louis d'Hendecourt
M. George Cooper
M. Christian France-Lanord
Mme Sylvie Derenne
M. François Robert

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse

Remerciements :

L'essentiel du travail reporté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Ces trois années m'ont permis de côtoyer plusieurs personnes à qui j'adresse mes remerciements.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes deux directeurs de thèse : Sylvie Derenne et François Robert pour la qualité et la rigueur scientifique de leur encadrement. Même s'il a parfois été difficile de trouver le temps nécessaire pour travailler ensemble, leur disponibilité et leur écoute m'ont beaucoup aidé

J'exprime ma reconnaissance à Claude Largeau, directeur du Laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique de m'avoir accueilli au sein de son équipe. Merci aussi pour toutes les corrections et conseils qu'il a pu me donner.

Je remercie aussi Fabien Palhol et Christian France-Lanord pour leur accueil au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques à Nancy et leur participation à ce travail. C'est avec un très grand plaisir que j'ai pu collaborer avec eux pour les analyses isotopiques.

Merci aussi à Béatrice Allard et Pierre Metzger pour leur aide et leurs petits conseils lors des expérimentations, la plupart des techniques que j'ai dû utiliser m'étaient inconnues ; je le répète, je ne suis pas chimiste ...

Merci à Odile et Joëlle pour leur soutien et les bons moments passés au laboratoire. Ca fait du bien de faire des petites pauses et d'en profiter pour rire un peu.

Je remercie tous les étudiants qui sont passés au laboratoire et qui ont participé à la bonne ambiance générale, merci à Katell, Elisabeth, Adeline, Elodie, Audrey, Mylène, Isabelle, Nicolas, Mohamed, Etienne, Alexis et tous les autres. J'ai une pensée plus particulière pour Nicolas, mon compagnon de jeux. Je remercie aussi Jörgen, le plus grand joueur que je connaisse en souvenir des bons moments passés à XS Arena à se fragger comme des bêtes. Merci aussi à Soraya et Nazaré. Tous ces gens m'ont aidé plus qu'ils ne l'imaginent

par leur bonne humeur, notamment pour passer les moments difficiles. Je souhaite bon vent à tous.

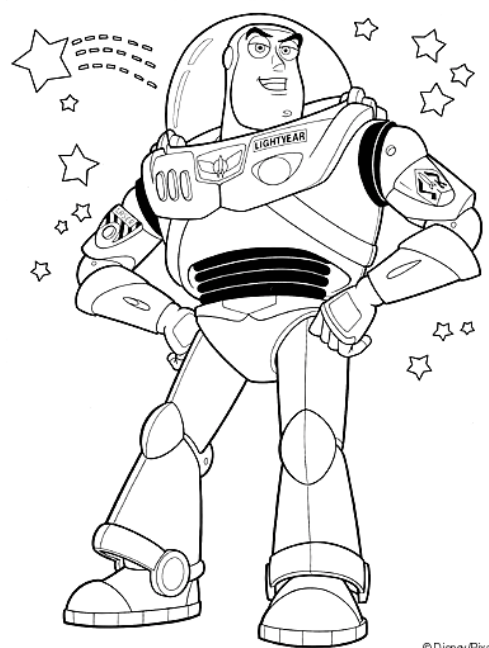
Je remercie aussi mes parents qui m'ont soutenu dans les coups durs. Leur présence m'a permis de me changer les idées et de garder en tête que les trois ans qui sont passés ne se résument pas à un manuscrit de 150 pages. J'embrasse particulièrement ma mère qui s'est toujours intéressée à mon travail. J'ai aussi une pensée pour ma mémé qui est partie trop tôt pour lire ces lignes.

Je remercie aussi Claire, qui m'a supporté pendant ces années. Sans elle, j'aurai connu la fameuse solitude du doctorant. Merci du soutien qu'elle m'a apporté, pour les sacrifices concédés pour venir à Paris. Merci aussi pour tout le reste.

Enfin je tiens à remercier les membres du jury pour avoir lu ce manuscrit et être venu assister à ma soutenance.

« *Vers l'infini et au-delà !* »

Buzz l'éclair, Toy Story (Disney/Pixar).



© Disney/Pixar

Table des matières :

Introduction générale.....	11
<i>1 Introduction bibliographique : les chondrites carbonées, leur contenu organique et le deutérium organique dans les météorites et l'espace.....</i>	<i>15</i>
1.1 Les météorites	16
1.1.1 Classification	16
1.1.2 Le métamorphisme des météorites	18
1.1.3 Les chondrites carbonées.....	19
1.2 La matière organique des chondrites carbonées	21
1.2.1 La fraction soluble	22
1.2.1.1 Les acides aminés.....	23
1.2.1.2 Les acides carboxyliques	27
1.2.1.3 Les hydrocarbures aliphatiques.....	30
1.2.1.4 Les hydrocarbures aromatiques	32
1.2.1.5 Les alcools, aldéhydes et cétones	34
1.2.1.6 Les composés azotés	35
1.2.1.7 Bilan sur les composés solubles.....	36
1.2.2 La fraction insoluble.....	37
1.2.2.1 Généralités.....	37
1.2.2.2 La microscopie	38
1.2.2.3 La résonance paramagnétique électronique (RPE).....	40
1.2.2.4 La spectrométrie par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	41
1.2.2.5 L'analyse infrarouge par transformée de Fourier (IRTF).....	43
1.2.2.6 Le XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure)	44
1.2.2.7 Les dégradations chimiques.....	45
1.2.2.8 Les études pyrolytiques.....	46
1.2.2.9 Bilan : la structure de la matière organique insoluble	47
1.2.2.10 L'analyse isotopique.....	47
1.3 La matière organique dans l'espace	49
1.3.1 De la formation des éléments aux composés organiques dans l'espace	50
1.3.2 L'enrichissement isotopique.....	52
1.3.3 Les corps contenant de la matière organique.....	53
1.4 La matière organique des météorites et la vie terrestre	54
1.5 Problématique.....	56
<i>2 Matériels et méthodes : traitement des météorites et de la matière organique insoluble.....</i>	<i>61</i>
2.1 Echantillons.....	62
2.1.1 Orgueil.....	62
2.1.2 Murchison.....	62

2.1.3	Kainsaz	63
2.2	L'isolement de la matière organique insoluble de ces chondrites carbonées.....	64
2.2.1	Le broyage	64
2.2.2	Les extractions aux solvants	64
2.2.3	Le traitement déminéralisateur	65
2.3	Analyses élémentaires	66
2.4	La pyrolyse point de Curie	67
2.5	La pyrolyse off-line.....	69
2.6	La pyrolyse avec TMAH (hydroxyde de tétraméthyl ammonium)	69
2.7	L'oxydation au tétr oxyde de ruthénium	70
2.8	La spectroscopie RMN.....	71
2.9	Le couplage chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse isotopique (GC-irMS)	72
3	<i>La spéciation de l'oxygène et de l'azote dans la MOI : relations entre les fractions soluble et insoluble</i>	<i>79</i>
3.1	La pyrolyse avec TMAH pour étudier les fonctions polaires dans les échantillons insolubles.....	80
3.2	Résultats et discussion.....	81
3.2.1	Curie Point Pyrolysis	81
3.2.1.1	Murchison IOM	81
3.2.1.2	Orgueil IOM	85
3.2.2	Pyrolysis in the presence of TMAH	87
3.2.3	Analysis of the gases generated upon pyrolysis of Orgueil and Murchison IOM	92
3.2.4	Solid state ¹⁵ N NMR	95
3.2.5	Cosmochemical implications for the origin of the soluble and insoluble organic matter in meteorites	96
3.3	Conclusions	99
3.4	Annexe : protocole des pyrolyses sous vide (Alain Gardinier).....	100
4	<i>Caractérisation des chaînes aliphatiques de la MOI des chondrites carbonées</i>	<i>103</i>

4.1	L'utilisation du tétr oxyde de ruthénium pour l'étude des échantillons insolubles	104
4.2	Résultats et discussion.....	105
4.2.1	Ruthenium tetroxide oxidation of Orgueil IOM	105
4.2.1.1	Aliphatic α,ω -dicarboxylic acids.....	106
4.2.1.2	Aliphatic monocarboxylic acids.....	109
4.2.1.3	Aliphatic tricarboxylic acids.....	110
4.2.1.4	Hydroxy acids	110
4.2.1.5	Aromatic carboxylic acids	112
4.2.1.6	Methylated products	112
4.2.1.7	Summary	114
4.2.2	Ruthenium tetroxide oxidation of Murchison IOM	114
4.2.3	Discussion.....	116
4.3	Conclusion.....	119
5	<i>L'étude isotopique moléculaire en deutérium de la MOI d'Orgueil.....</i>	125
5.1	L'enrichissement isotopique en deutérium dans le milieu interstellaire.....	126
5.1.1	Le deutérium et les échanges isotopiques.....	126
5.1.2	Le fractionnement isotopique à l'équilibre dans les milieux extraterrestres	127
5.1.3	Autres processus possibles pour l'enrichissement en deutérium.....	129
5.2	L'enrichissement isotopique dans les molécules organiques des météorites est-il hérité du milieu interstellaire ?	131
5.3	Résultats and discussion	132
5.3.1	δD values of building moieties of Orgueil IOM.....	132
5.3.2	Identification of hydrogen types	134
5.3.3	Calculation of isotopic compositions.....	136
5.3.4	Cosmochemical implications : a model for D-enrichment in the inner solar system	138
5.4	Conclusion : une nouvelle origine pour la MOI des chondrites carbonées.....	140
6	<i>Conclusions et perspectives</i>	145
6.1	La structure moléculaire de la MOI.....	146
6.2	La relation entre la fraction insoluble et les fractions solubles.....	148
6.3	L'origine de la Matière Organique Insoluble.....	149
6.4	Perspectives.....	151
	<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>153</i>

Introduction générale :

Les chondrites carbonées sont les météorites les plus primitives. Leur âge est estimé à 4,55 milliards d'années soit l'âge du système solaire. Elles se sont donc formées à partir des matériaux initiaux du système solaire. Leur étude peut donc permettre de retrouver les conditions du système solaire primitif.

Ces météorites contiennent une quantité non négligeable de carbone (jusqu'à 4% en masse) essentiellement sous forme de matière organique. Des ressemblances avec les échantillons organiques terrestres ont incité les premiers auteurs à annoncer la présence de formes de vie dans les météorites. Plus tard il s'est avéré que cette matière organique était d'origine abiotique, c'est-à-dire qu'elle s'est synthétisée par des réactions ne faisant pas intervenir d'êtres vivants. Cette matière organique se divise en deux fractions : une fraction soluble, qui contient un certain nombre de molécules d'intérêt biologique, comme des acides aminés ou des sucres, et une fraction insoluble dans les solvants usuels, majoritaire, équivalente au kérogène des roches terrestres. Mais la matière organique extraterrestre contenue dans les chondrites carbonées a des caractéristiques moléculaires (par exemple pas de spécificité isomérique) et isotopiques (enrichissement systématique en deutérium) qui la distingue de la matière organique terrestre essentiellement d'origine biologique.

Cette matière organique extraterrestre constitue un apport non négligeable sur Terre de nos jours à travers les micrométéorites, mais dans les premiers moments de la Terre, ces apports ont pu être beaucoup plus importants. Ainsi la matière organique extraterrestre contenue dans les météorites a pu être une source importante pour la vie primitive et a pu influencer le développement des premières formes de vie.

La fraction soluble a été intensément étudiée et de nombreuses données moléculaires et isotopiques sont disponibles. La partie insoluble, de par ses propriétés chimiques et physiques, est moins bien connue. Ce travail a pour objet d'améliorer notre connaissance de la structure chimique de la MOI ainsi que sa composition isotopique moléculaire. Ces deux approches permettent en effet de répondre à plusieurs questions comme l'origine de la MOI, l'origine de son enrichissement isotopique ou le lien avec la fraction soluble. La MOI peut aussi donner des informations sur les conditions initiales du système solaire ou des processus qui se sont déroulés sur les corps parents. Pour répondre à ces objectifs, la MOI de deux chondrites carbonées, Orgueil et Murchison, a été étudiée par diverses techniques dégradatives ou non.

Ce manuscrit de thèse comporte 6 parties :

- La première partie est une revue bibliographique qui débute par un rappel sur la classification des météorites. Ensuite plusieurs familles de composés solubles sont décrites, avec des données moléculaires et isotopiques. Les informations moléculaires et isotopiques déjà publiées sur la partie insoluble sont présentées pour permettre de dégager la problématique de cette thèse. Pour finir, un résumé sur le contenu organique du milieu interstellaire et des comètes est proposé, suivi d'un développement rapide sur l'influence possible de la matière organique extraterrestre sur l'apparition de la vie.
- La seconde partie présente les techniques expérimentales et protocoles utilisés au cours de cette thèse.
- La troisième partie traite de la spéciation de l'oxygène et de l'azote dans la MOI. L'utilisation de pyrolyses, avec ou sans TMAH (hydroxyde de tétraméthyl ammonium), et de la RMN (résonance magnétique nucléaire) ^{15}N à l'état solide nous a permis de caractériser les fonctions azotées et oxygénées dans la MOI. Ces informations, associées à des données isotopiques précédemment publiées, nous ont permis de préciser la relation entre certains produits solubles et la MOI dans les chondrites carbonées.
- La quatrième partie décrit les chaînes aliphatiques dans la MOI. Si les cycles aromatiques de la MOI sont assez bien connus, la partie aliphatique l'est beaucoup moins. L'utilisation du tétraoxyde de ruthénium pour oxyder la MOI a permis de décrire les chaînes aliphatiques qui relient les unités aromatiques entre elles.
- La cinquième partie est relative à l'analyse moléculaire en deutérium des fragments obtenus par pyrolyse et dégradation chimique de la MOI. Ces fragments constituent des briques élémentaires de la macromolécule. Les valeurs de D/H obtenues ont été interprétées en considérant la structure chimique de la macromolécule. Elles permettent de montrer que l'enrichissement isotopique en D, caractéristique de la MOI, est un processus secondaire par rapport à sa synthèse. Dans cette partie sont aussi décrits les phénomènes majeurs responsables de l'enrichissement isotopique des échantillons organiques extraterrestres.
- Dans la sixième partie, nous proposons une conclusion sur la structure moléculaire de la MOI à l'aide d'un schéma qualitatif. En plus d'une conclusion sur la relation entre la MOI et la fraction soluble et sur l'enrichissement isotopique en deutérium, nous proposons plusieurs perspectives qui se présentent à l'issue de cette étude.

1

*Introduction bibliographique :
les chondrites carbonées, leur
contenu organique et le
deutérium organique dans les
météorites et l'espace.*

1

1 Introduction bibliographique : les chondrites carbonées, leur contenu organique et le deutérium organique dans les météorites et l'espace

1.1 Les météorites

1.1.1 Classification

Les météorites sont des fragments rocheux ou métallifères, venant de l'espace et atteignant la Terre (Foucault et Raoult, 1995). Ces fragments ont été éjectés d'un corps du système solaire (le corps parent) suite à des impacts avec d'autres corps et sont arrivés sur Terre après un trajet plus ou moins long dans l'espace. On distingue les météorites collectées après l'observation de leur chute (les chutes) des météorites retrouvées après un temps plus ou moins long de résidence sur Terre (les trouvailles). Les météorites découvertes sur Terre sont très diversifiées et on les classe en plusieurs ensembles : les météorites de pierre, les météorites de fer et les météorites fer pierreuses (voir figure 1-1).

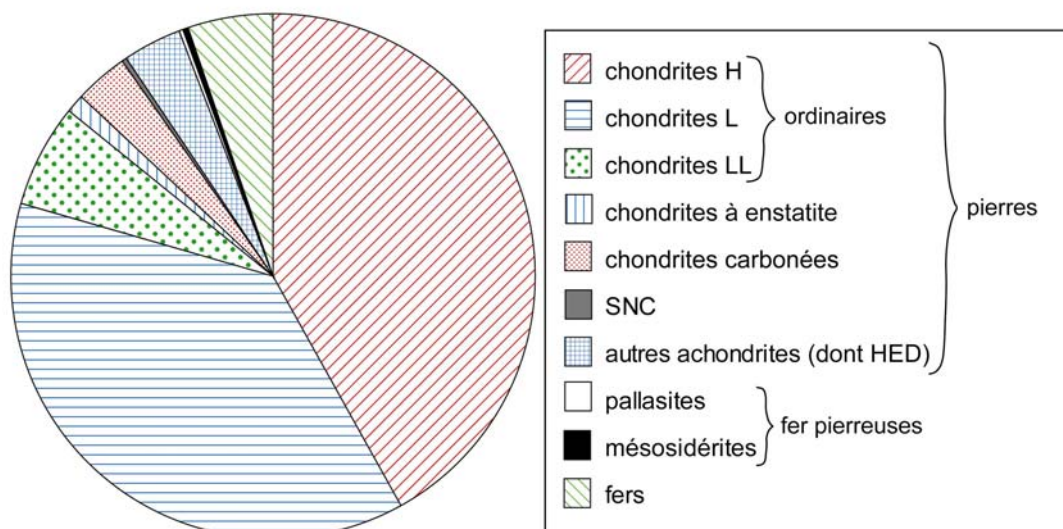


Figure 1-1 : Répartition des différentes classes de météorites (chutes et trouvées). D'après le catalogue de météorites du Museum d'Histoire Naturelle de Londres (<http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/grady/catalogue.html>).

Les météorites de fer sont constituées à plus de 90% de fer et de nickel, le reste étant constitué de nodules de silicates, de sulfures ou de graphite. Elles sont caractérisées par des structures géométriques visibles sur des sections préalablement traitées : les figures de Widmanstätten (figure 1-2). Ces figures, formées lors de la cristallisation de l'alliage fer-nickel, ne sont observables que dans ces objets et montrent que les conditions de

cristallisation ont été bien particulières. Elles représentent environ 5 % des météorites connues.

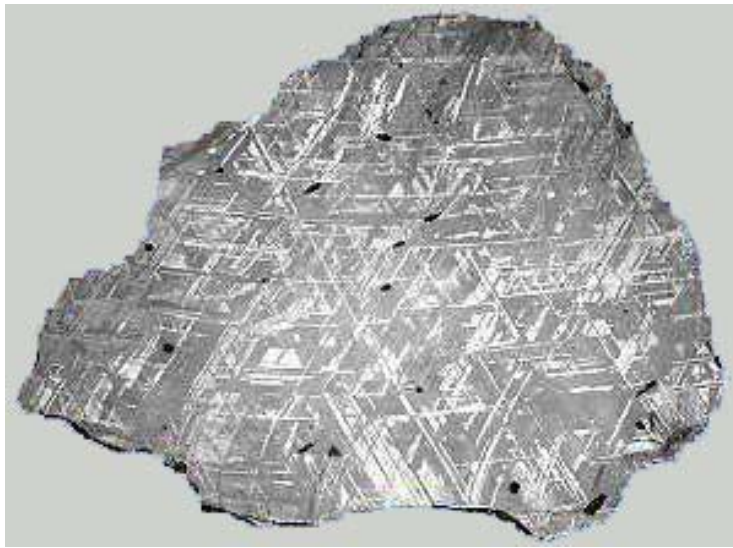


Figure 1-2 : section polie et traitée d'une météorite de fer qui montre les figures de Widmanstätten.

Les météorites de fer pierreuses sont intermédiaires entre les météorites de fer et les pierreuses : elles contiennent autant de silicates que de métaux. On distingue les pallasites, constituées d'olivines englobées dans une matrice métallique et les mésosidérites, avec des silicates métamorphisés englobant des fragments métalliques. Ces météorites ont été proposées comme analogues des interfaces noyau/manteau pour les planètes telluriques. Elles sont assez rares, ne constituant pas plus d'1 % des météorites connues.

Les météorites pierreuses sont des météorites constituées essentiellement de silicates (olivines, pyroxènes, feldspaths) ainsi que de sulfures et d'un peu de métal. On distingue dans ce groupe les chondrites et les achondrites. Les premières sont caractérisées par la présence de sphérules constitués d'olivine, de pyroxène, de plagioclases et de minéraux accessoires riches en fer et magnésium : les chondres. Les secondes sont équivalentes à certaines roches magmatiques terrestres, elles sont issues de la différenciation de leur corps parent, comme les météorites de fer et les fer pierreuses. Les chondrites, par opposition, sont issues de corps parents indifférenciés.

Au sein des achondrites on distingue plusieurs classes, en fonction du corps parent : les SNC (pour Shergotty, Nakhla, Chassigny) sont des météorites provenant de Mars, les

HED (Howardites, Eucrites, Diogénites) proviennent d'un grand astéroïde de la ceinture située entre Mars et Jupiter ; enfin certaines achondrites proviennent de la lune.

Les chondrites constituent les chutes (météorites dont on a vu la chute avant de les ramasser) les plus importantes, elles sont aussi très diversifiées et on en distingue plusieurs sous-classes : les chondrites carbonées, les chondrites ordinaires et les chondrites à enstatite. Les chondrites à enstatite sont constituées de deux groupes, les EH et EL, qui se différencient par leur taux de fer et de soufre. Les chondrites ordinaires sont subdivisées en trois groupes (suivant leur teneur en métaux et en fer) : les H, L, et LL pour *High total iron*, *Low total iron* et *Low total iron Low metal*. Ce groupe constitue la majorité des chondrites retrouvées. Enfin les chondrites carbonées, riches en matière organique, sont subdivisées en CI (pour Ivuna, météorite type), CM (Mighei), CV (Vigarano), CR (Renazzo) et CO (Ornans). Les CI sont considérés comme étant les météorites les plus primitives. Les chondrites sont probablement issues de corps parents plus petits que ceux des achondrites et situés aussi dans la ceinture d'astéroïdes, comme l'ont montré des études cinématiques faites sur les trajectoires de certaines chutes observées et des études spectroscopiques depuis la Terre (figure 1-3).

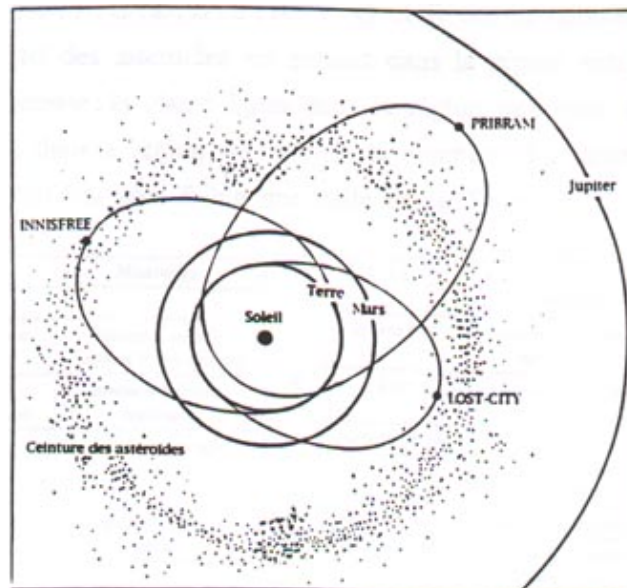


Figure 1-3 : Reconstitution de la trajectoire de trois météorites observées lors de leurs chutes.

1.1.2 Le métamorphisme des météorites

Lors de la formation du système solaire, les premiers solides formés se sont agglomérés pour former des planétésimaux. Ces petits corps se sont à leur tour agglomérés

pour former les corps parents des météorites ainsi que les planètes. Ces corps contenaient des éléments radioactifs à courte période dont la désintégration a libéré une quantité importante de chaleur. Les corps parents ont donc subi un réchauffement plus ou moins important en fonction de la quantité d'éléments radioactifs qu'ils contenaient, donc en fonction de leur taille. Les corps les plus gros ont subi des différenciations magmatiques et ont engendré les achondrites, les météorites de fer ou les fer pierreuses. Les corps les plus petits n'ont pratiquement pas subi de fusion partielle et ont seulement été métamorphisés à haute température. Enfin les corps qui contenaient de l'eau (surtout sous forme de glace) ont subi une circulation hydrothermale qui a altéré leurs silicates pour former des argiles.

Ce métamorphisme est indiqué par un paramètre supplémentaire pour les chondrites, qui reflète le type pétrographique, variant de 1 à 6, 1 représentant les corps ayant subi le moins de métamorphisme mais le plus d'altération, 6 représentant le type le plus métamorphisé (métamorphisme de haute température avec une perte des éléments les plus volatiles).

Le réchauffage des corps parents hydratés (car les silicates s'y sont agglomérés avec de la glace) va avoir pour effet d'entraîner des circulations d'eau chaude sur le corps parent, ce qui a pu altérer la matière organique initialement présente pour produire des espèces solubles. Par contre la matière organique va se graphitiser sous l'effet d'une chaleur importante, comme observé pour la chondrite carbonée d'Allende (CV3). Les corps les plus chauffés perdent toute la matière organique qui avait pu s'y agglomérer, ainsi les météorites qui ont des degrés élevés (supérieurs à 3) ne permettent pas d'étudier la matière organique extraterrestre.

1.1.3 Les chondrites carbonées

Les chondrites carbonées sont parmi les objets les plus anciens du système solaire avec un âge de 4,55 milliards d'années. Elles ont une composition chimique proche de celle du soleil (figure 1-4), sauf pour les éléments volatils, difficiles à piéger dans les silicates, comme l'hydrogène, l'hélium, les gaz rares ou le carbone. Cette ressemblance géochimique avec le soleil atteste que ces météorites sont issues de corps parents non différenciés, n'ayant jamais été fondus ou n'ayant jamais subi une cristallisation fractionnant leurs phases silicatées et métalliques. La petitesse de leurs corps parents (moins de 20 km de diamètre) n'a vraisemblablement jamais permis à la température de ces planétoïdes de s'élever au dessus de 400K.

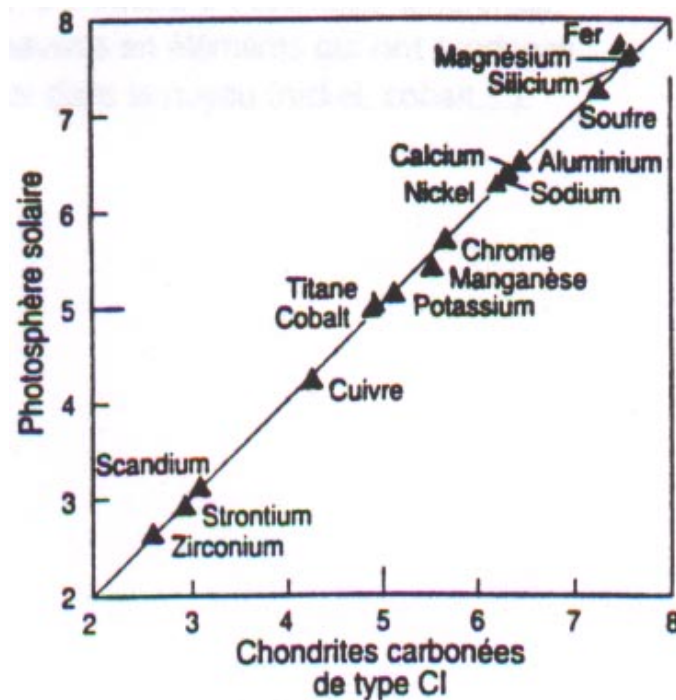


Figure 1-4 : composition des chondrites CI en fonction de la composition solaire.

Les composés volatils sont très abondants dans ces objets et sont de plusieurs sortes : eau, gaz rares, hydrocarbures, etc... Ces météorites carbonées proviennent des ceintures d'astéroïdes situées entre Mars et Jupiter. Les calculs d'évolution dynamique du système solaire montrent qu'elles se sont aussi formées dans ces ceintures. Ces objets viennent donc des régions froides du système solaire, là où les calculs thermodynamiques appliqués à la nébuleuse protosolaire prédisent une condensation des composés volatils.

La minéralogie des chondrites carbonées est très variable et dépend du type de chondrite. Ainsi les CI (du type d'Ivuna), classée aussi comme des CI1 car très hydratées (plus de 20% d'eau dans des minéraux hydroxylés) et peu chauffées, contiennent essentiellement des silicates hydratés phylliteux, de la magnétite et de la troïlite. Les chondres sont absents dans les CI1, très probablement suite à l'altération hydrothermale qui a produit les minéraux hydroxylés. On trouve aussi dans la matrice des sulfates de magnésium et de calcium hydratés ainsi que des carbonates de calcium, de fer et de magnésium. Les CM (du type de Mighei), surtout représentées par des CM2, sont moins riches en eau que les CI1 (environ 13%). Elles sont caractérisées par l'assemblage de chondres d'olivine et de pyroxène, formés à haute température, avec une matrice de minéraux hydratés semblables à ceux des CI1. Les CV (du type de Vigarano) sont à peine hydratées (environ 1% d'eau pour

Allende) et sont plus métamorphisées (généralement elles sont du type CV3). En plus des mêmes chondres que les CM, les CV contiennent des inclusions blanches, appelées inclusions réfractaires, assemblages de plagioclases, de spinelle, de pérovskite et de métaux. Ces inclusions de haute température sont considérées comme des reliques présolaires. Les autres catégories de chondrites carbonées sont différenciées par leur teneur en métaux, en oxygène et en carbone.

Comme leur nom l'indique, les chondrites carbonées sont relativement riches en carbone (1 à 4% en masse). Ce carbone est principalement sous la forme de deux types de matière organique: une fraction soluble dans l'eau et/ou les solvants organiques et une fraction insoluble. La fraction soluble a été très étudiée depuis les années 60. On y a notamment découvert des acides aminés, des hydrocarbures, des bases azotés, composés organiques fréquents sur Terre mais dont l'origine dans les météorites est clairement abiotique. Ces molécules simples sont considérées par certains auteurs comme les briques élémentaires du vivant. En d'autres termes, ce sont ces molécules simples que la Vie aurait, dans un premier temps, utilisé pour se développer sur la Terre primitive. Bien qu'il n'existe aucune évidence expérimentale qui étaye ce point de vue, force est de constater que ces molécules présentent un " intérêt biologique ".

Par contre la fraction insoluble a été peu étudiée, en raison du manque d'outils analytiques pour la caractériser. Ces outils sont aujourd'hui accessibles, rendant ainsi possible l'analyse de la fraction insoluble de la matière organique des chondrites carbonées. Cette fraction est majoritaire et représente plus de 75% de la matière organique de la météorite d'Orgueil (appartenant à la classe des CI), et jusqu'à 95% de la matière organique des autres météorites carbonées (de classes CM, CV et CO). Seules les CI1 et les CM2 contiennent de la matière organique amorphe, dans les autres classes elle est très graphitisée.

1.2 La matière organique des chondrites carbonées

La présence de matière organique dans les chondrites carbonée est connue depuis 1834 grâce aux travaux de Berzelius. La chute de la météorite d'Orgueil, dans les Pyrénées françaises, en 1864 va permettre la mise en évidence d'une substance macromoléculaire organique proche des charbons terrestres d'après Berthelot. L'intérêt pour la matière organique des météorites revient en 1950 avec l'amélioration des techniques analytiques.

C'est à ce moment là que les premiers acides aminés commencent à être mis en évidence. Malheureusement on s'aperçoit très vite qu'il s'agit d'un artefact de contamination terrestre. Cependant certaines découvertes majeures allaient montrer que tous les constituants organiques n'étaient pas des contaminants. D'abord les travaux de Miller et Urey en 1953 ont montré que la synthèse abiotique des acides aminés dans des conditions favorables était possible. Ensuite la chute de Murchison en Australie en 1969, au moment où la communauté scientifique avait réfléchi au problème de la manipulation des échantillons précieux pour le retour des échantillons lunaires, a permis de nouvelles découvertes. En effet cette météorite contient des acides aminés en mélange racémique et avec un rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ très différent de celui des molécules terrestres (Cronin et al., 1988). La découverte dans cette météorite de molécules d'intérêt biologique, comme les acides aminés, a eu de nombreuses applications dans les théories sur l'origine de la vie.

1.2.1 La fraction soluble

Cette fraction est assez bien connue surtout à travers l'étude de Murchison depuis les années 70 (Cronin et al., 1988 ; Cronin et Chang, 1993 ; Botta et Bada, 2002 ; Sephton, 2002). La répartition des différentes classes de composés solubles est représentée sur la figure 1-5.

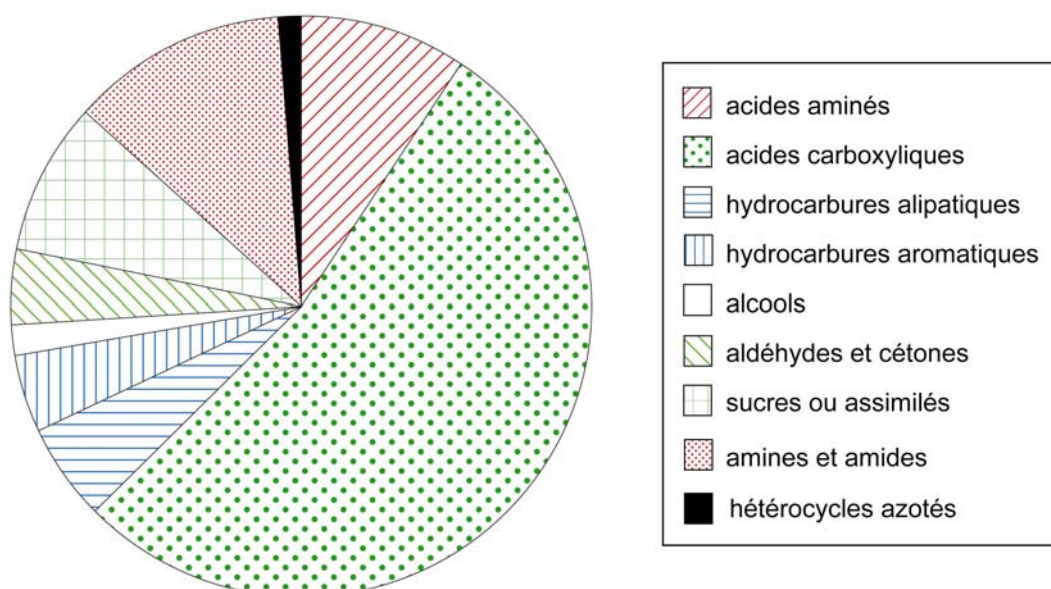


Figure 1-5 : répartition des espèces organiques solubles détectées dans Murchison (d'après Cronin et al. (1988), modifié).

1.2.1.1 Les acides aminés

Ils sont facilement extraits dans l'eau chaude. Dès les années 70, il a été établi que ces acides aminés n'étaient pas des contaminants (Kvenvolden et al., 1970 ; Lawless et al., 1972), sur la base de plusieurs arguments (mélanges racémiques, composition isotopique en ^{13}C , inconnus à l'état naturel sur Terre). Ces arguments ont permis de mettre en évidence que des acides aminés abiotiques étaient contenus dans les chondrites carbonées, associés à une part de contamination facilement mise en évidence par sa composition isotopique.

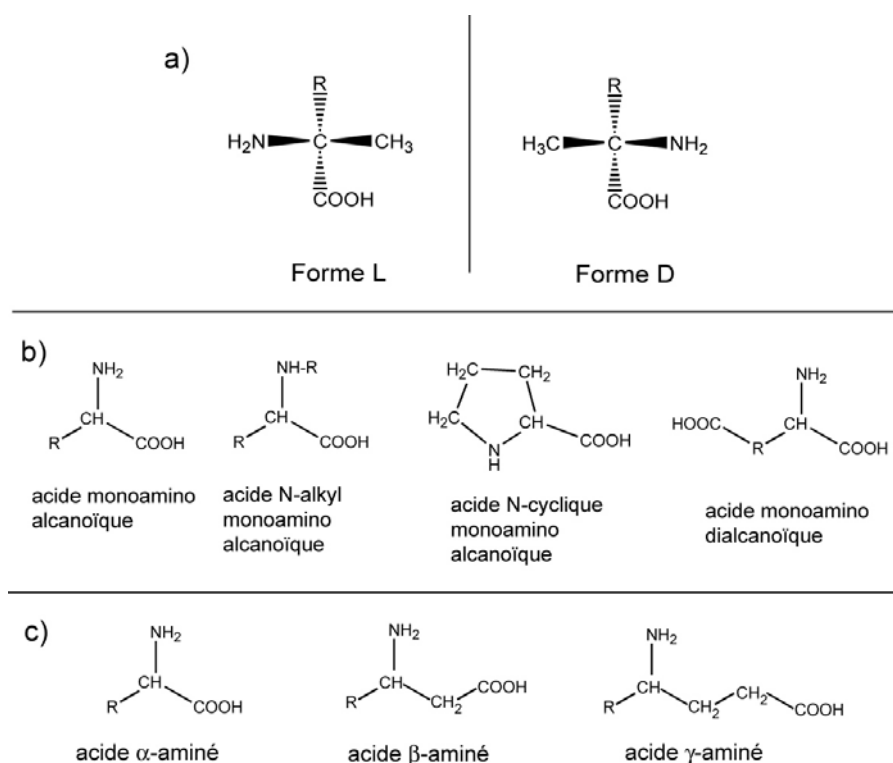


Figure 1-6 : les acides aminés. a) les formes L et D. b) les différents types d'acides aminés extraterrestres. Rem : ne sont représentés que des acides α -aminés. c) acides α -, β - et γ - aminés. R représente une chaîne alkyle.

Depuis, 74 acides aminés ont été mis en évidence dans Murchison (Cronin et al., 1988) pour une teneur estimée à 60 ppm. Sur ce nombre, 8 sont communs dans le monde vivant (alanine, glycine, valine, leucine, isoleucine, proline, acide aspartique et acide glutamique), 11 sont moins communs (par exemple la β -alanine ou l'acide γ -aminobutyrique) et les 55 autres n'existent pas dans le monde vivant sur Terre. Ces acides aminés sont présents sous deux types structuraux simples : une fonction azotée (amine avec des formes N-cycliques et N-alkyl) avec une (ou deux) fonction(s) acide carboxylique (figure 1-6). Le nombre de carbones va de 2 à 8, avec abondance décroissante quand le nombre de carbones augmente.

De plus les formes ramifiées sont prédominantes. Une grande diversité structurale est observée, avec pratiquement tous les isomères possibles détectés. Cependant une préférence structurale est observée, avec une abondance décroissante des formes α vers γ vers β (position du groupe NH_2 par rapport au groupe COOH , figure 1-6).

La distribution des acides aminés est différente selon les classes de chondrites. Ainsi les acides aminés les plus abondants dans Murchison (CM2) sont la glycine, la β -alanine, l'isovaline et l'acide α -aminoisobutyrique (Kvenvolden et al., 1970 ; Cronin et al., 1988). Dans Orgueil (CI1) c'est surtout la β -alanine et la glycine qui dominent, les deux autres étant présent en traces uniquement (Lawless et al., 1972 ; Ehrenfreund et al., 2001 ; Botta et Bada, 2002). Ces différences sont interprétées comme la conséquence de corps parents différents entre les CI1 et les CM2 (Ehrenfreund et al., 2001). Il est important de noter que les acides aminés ne sont détectés que dans les chondrites carbonées à matrice argileuse.

Un point intéressant est que la quantité d'acides aminés récupérables augmente avec une hydrolyse acide des extraits. Cette observation a conduit à l'hypothèse que des dipeptides pouvaient être extraits et donner des acides aminés par hydrolyse. Mais la quantité de dipeptides détectés depuis ne suffit pas à expliquer le doublement de la quantité de certains acides aminés après l'hydrolyse (Sephton, 2002). De plus l'hydrolyse en présence de D_2O montre qu'il y a peu de liaisons C-H formées lors de l'hydrolyse acide.

Contrairement aux acides aminés terrestres, où seulement la forme L des acides α -aminés existe, les acides aminés extraterrestres ont été au début détectés en mélanges racémiques, c'est-à-dire que les formes L et D sont détectées en quantités équivalentes (Kvenvolden et al., 1970 ; Orò et al., 1971), ce qui a ainsi donné un critère pour les attribuer à une synthèse abiotique et les séparer des contaminants. Cependant Engel et Nagy (1982) ont détecté une légère prédominance de la forme L pour l'alanine, l'acide glutamique, la proline, la leucine et l'acide aspartique. Ces travaux ont été mis en doute car il s'agit d'acides aminés protéiques, pour lesquels la contamination ne peut être exclue (Bada et al., 1983). Ils ont cependant ensuite appuyé leur hypothèse par des mesures de $\delta^{13}\text{C}$ (Engel et al., 1990) et $\delta^{15}\text{N}$ (Engel et Macko, 1997) qui montrent que ces acides aminés sont extraterrestres. Une autre étude (Cronin et Pizzarello, 1997) a mis en évidence que certains acides α -méthyl α -aminés (par exemple l'isovaline) montraient un excès de la forme L. Cette prédominance de la forme

L pour certains acides aminés a pu avoir une conséquence pour l'apparition de la vie en la forçant à adapter des formes L (Brack, 1992 ; Chyba, 1997 ; Pizzarello et Cronin, 2000).

L'excès de forme L a été interprété comme la conséquence de l'irradiation des acides aminés par des rayons ultra violets polarisés circulairement (Cronin et Pizzarello, 1997 ; Engel et Macko, 1997 ; Pizzarello et Cronin, 2000) produits par une supernovae proche (Rubenstein et al., 1983) ou dans une région de formation d'étoile (Bailey et al., 1998). Cette irradiation aurait eu lieu juste après la synthèse des acides aminés ou de leurs précurseurs, synthèse qui s'effectue par un processus abiotique et qui conduit très probablement à des produits racémiques. De plus ceci impose que les acides aminés soient irradiés avant leur incorporation dans les corps parents, qui les protègent par la suite des irradiations.

Les acides aminés montrent une composition isotopique très enrichie en isotopes lourds. Des valeurs très élevées de δD , de $\delta^{13}C$ et de $\delta^{15}N$ ont été mesurées (tableau 1-1) pour les acides aminés de Murchison (Epstein et al., 1987 ; Pizzarello et al., 1991). Ces valeurs sont interprétées comme la signature d'une origine interstellaire pour les acides aminés ou leurs précurseurs. Les données isotopiques ont été précisées plus récemment par des mesures moléculaires, par l'utilisation de la GC-irMS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse isotopique). Ainsi on connaît maintenant la composition isotopique de certains acides aminés. Les données sur l'azote (Engel et Macko, 1997) montrent que les acides aminés ont un $\delta^{15}N$ de 60‰ en moyenne, aussi bien pour les formes L que les formes D. Cependant la glycine est appauvrie (37‰) alors que la sarcosine et l'acide α -aminoisobutyrique sont enrichis en ^{15}N , ces écarts sont attribués à des processus de synthèses ou des précurseurs différents des autres acides aminés ou à des fractionnements isotopiques différents (Engel et Macko, 1997). Les valeurs moléculaires en ^{13}C ont été reportées par deux équipes différentes (Engel et al., 1990 ; Pizzarello et al., 2004) et montrent que le $\delta^{13}C$ diminue quand le nombre de carbones augmente, pour les acides α -aminés. Ces données suggèrent une synthèse des acides aminés ou de leur précurseur par addition de carbones contrôlée cinétiquement, les composés contenant du ^{12}C réagissant plus rapidement que ceux contenant du ^{13}C . Pizzarello et al. (2004) ont de plus mis en évidence que les acides β -, γ - et δ -aminés ne montrent pas la même tendance, ce qui peut être interprété comme la signature d'un processus de synthèse différent. Enfin les mesures moléculaires de δD (Pizzarello et Huang, 2005) ne montrent pas de tendance flagrante et ne sont pas encore interprétées en

terme de processus de synthèse. Elles montrent cependant une très forte variabilité d'un acide aminé à l'autre, les acides aminés substitués étant plus riches en D que les chaînes linéaires.

	δD (‰)	$\delta^{13}C$ (‰)	$\delta^{15}N$ (‰)	References
Acides aminés (total)	+ 1751 ^a	+ 26	+ 94	[2], [3]
Fraction Glycine-Alanine	+ 2448 ^a	+ 41	+ 104	[2], [3]
Glycine	-	+ 22	+ 37	[4], [5], [6]
D-Alanine	+429	+ 30	+ 60	
L-Alanine	+360	+ 27	+ 58	
Isovaline	+3420	+ 16	+ 66	
Acide α -Aminoisobutyrique	+3060	+ 5	+ 184	
Ammoniac	-	-	+ 68,5	[2]
Eau (phyllosilicates)	- 90	-	-	[1]

[1] (Robert et Epstein, 1982) ; [2] (Pizzarello et al., 1991) ; [3] (Pizzarello et al., 1994) ; [4] (Engel et al., 1990) ; [5] (Engel et Macko, 1997) ; [6] (Pizzarello et Huang, 2005).

Tableau 1-1: Rapports isotopiques stables pour les acides aminés, l'eau et l'ammoniac dans Murchison.
^a : valeurs corrigées de l'hydrogène échangeable.

Les acides α -aminés sont très probablement dérivés de précurseurs organiques par une synthèse de type Strecker (réaction entre des cétones ou des aldéhydes et de l'acide cyanhydrique HCN, figure 1-7) comme proposé par Cronin et al. (1995). Si ce type de réaction a bien eu lieu, alors les enrichissements isotopiques sont issus des précurseurs (Lerner, 1997). Cronin et al. (1995) ont proposé que ces précurseurs auraient été incorporés dans des manteaux glacés autour de grains de silicates où ils auraient subi des radiations entraînant des réactions d'enrichissements isotopiques. Ces glaces auraient ensuite fondu pour donner des milieux réactionnels liquides dans lesquels les réactions de Strecker se seraient déroulées. Cependant ces réactions ne peuvent pas produire les acides β -, γ - et δ - aminés également détectés dans les météorites, d'autres processus de synthèse doivent alors être mis en jeu (Cronin et Chang, 1993), faisant aussi intervenir des précurseurs enrichis. Sur la base des rapports isotopiques, ces précurseurs se seraient probablement enrichis de manière différente de ceux des acides α -aminés.

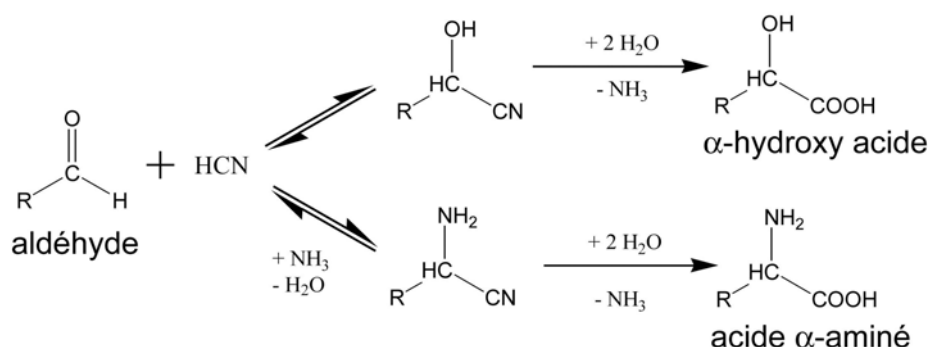


Figure 1-7 : la synthèse de Strecker-Cyanohydrin. A partir d'un aldéhyde et de HCN, se forment un acide α -aminé et un α -hydroxy acide.

1.2.1.2 Les acides carboxyliques

Ils constituent la fraction la plus importante en masse de la matière organique soluble dans les météorites avec une teneur supérieure à 340 ppm. Les monoacides sont de loin les plus abondants (plus de 300 ppm), suivis des diacides (environ 30 ppm) et des hydroxyacides. Les formules générales des acides carboxyliques rencontrés dans les météorites sont reportées sur la figure 1-8. Il est important de noter que les acides monocarboxyliques sont 10 à 20 fois plus abondants que les acides aminés correspondants et 10 à 100 fois plus abondants que les alcanes correspondants (Yuen et al., 1984).

Yuen et Kvenvolden (1973) ont détecté une série d'acides monocarboxyliques de 2 à 8 carbones. Ces acides présentent une diversité structurale complète, avec notamment tous les isomères des composés de 2 à 5 carbones. L'abondance des acides décroît quand le nombre de carbone augmente, l'abondance des isomères substitués et non substitués est similaire. Une série d'acides dicarboxyliques, avec des composés jusqu'à 9 carbones, a aussi été mise en évidence (Cronin et al., 1993), avec la même diversité structurale. En plus des isomères substitués, un certain nombre d'isomères insaturés ont aussi été détectés.

Une série d'acides hydroxymonocarboxyliques a été mise en évidence (Peltzer et Bada, 1978 ; Cronin et al., 1993) dans Murchison, avec des composés jusqu'à 8 carbones. Cette série présente une grande diversité d'isomères. L'abondance des α -hydroxy acides est plus élevée que celle des β -, γ - ... hydroxy acides (Cronin et al., 1993). Cronin et al. ont aussi reporté une série d'acides hydroxydicarboxyliques qui présentent des propriétés structurales proches de celles des hydroxy monoacides.

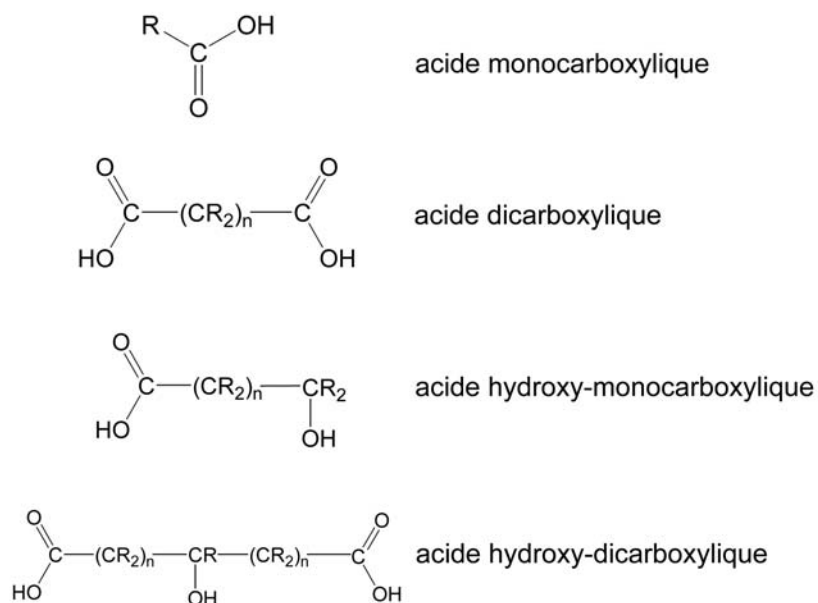


Figure 1-8 : formules générales des acides carboxyliques détectés dans Murchison. R signifie une chaîne alkyle ou un atome d'hydrogène.

La détection d' α -hydroxy acides favorise l'hypothèse de la réaction de Strecker pour la synthèse des acides α -aminés (Peltzer et Bada, 1978 ; Cooper et Cronin, 1995), la distribution des isomères des premiers étant globalement proche de celle des isomères des acides α -aminés. En effet la synthèse de Strecker produit, à partir d'aldéhydes ou de cétones et de HCN des acides α -aminés mais aussi des α -hydroxy acides (figure 1-7). Il est intéressant de noter que les hydroxy acides avec des carbones asymétriques sont présents en mélanges pratiquement racémiques (Peltzer et Bada, 1978), ce qui est un argument de plus pour montrer leur origine abiotique et extraterrestre.

Les compositions isotopiques en D et ^{13}C pour les acides carboxyliques sont reportées dans le tableau 1-2. Elles montrent un enrichissement en isotopes lourds par rapport aux composés terrestres (Krishnamurthy et al., 1992 ; Cronin et al., 1993). Cependant l'enrichissement est beaucoup plus faible que celui mesuré pour les acides aminés. Ceci est assez étonnant si on compare le δD des α -hydroxy acides et des acides α -aminés : si la réaction de Strecker est responsable de la formation des deux classes de composés, alors ils devraient avoir le même δD car la réaction ne fractionne pas l'hydrogène et de plus ils devraient dériver du même précurseur (Lerner, 1997). Cependant il faut signaler que la comparaison doit être faite entre composés équivalents, donc à partir de mesures en GC-irMS.

Ces mesures n'ont pour l'instant pas été réalisées sur les α -hydroxy acides. Compte tenu du fait que les acides aminés présentent une forte variabilité du δD d'un composé à l'autre (Pizzarello et Huang, 2005), il est très probable que l'écart observé pour les fractions brutes ne reflète pas celui qui existe entre les composés équivalents.

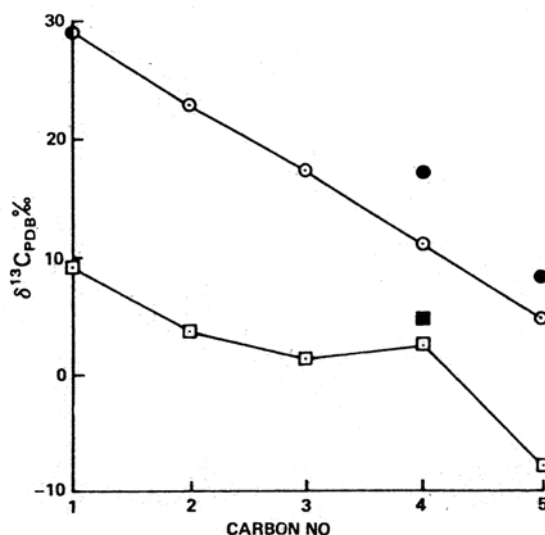


Figure 1-9 : composition isotopique en ^{13}C des acides carboxyliques (ronds blancs) et des hydrocarbures saturés (carrés blancs). Les valeurs pour les isomères ramifiés sont reportées par les symboles pleins. (Yuen et al., 1984)

Des mesures moléculaires de $\delta^{13}C$ ont été reportées (Yuen et al., 1984) pour des acides monocarboxyliques et indiquent une variation en fonction du nombre de carbone (figure 1-9). Ainsi plus le nombre de carbone augmente, plus le $\delta^{13}C$ diminue. De plus les isomères ramifiés sont un peu plus riches en ^{13}C que les isomères à chaîne normale. Ceci peut être expliqué par un contrôle cinétique du rapport isotopique au cours d'une réaction d'addition de carbone pour produire des molécules complexes à partir des molécules simples. En effet le ^{12}C est plus réactif et va donc être plus facilement incorporé dans les molécules. La figure 1-9 montre aussi un écart constant entre les hydrocarbures aliphatiques et les acides monocarboxyliques de même taille. Cet écart est interprété comme la valeur du $\delta^{13}C$ du groupe carboxyle ($COOH$), qui serait plus élevé que celui des carbones du reste de la chaîne (Cronin et Chang, 1993). Ce groupement proviendrait d'une source différente de carbone que celle du squelette carboné, comme par exemple du CO_2 ($\delta^{13}C=29,1\text{‰}$). Cette idée se heurte cependant à la mesure du $\delta^{13}C$ des acides dicarboxyliques, plus faible que celui des acides monocarboxyliques (Cronin et al., 1993), alors qu'il devrait être supérieur (un groupement plus riche en plus). Cronin et al. (1993) ont proposé qu'il y ait des sources différentes pour le

carbone du groupe COOH des acides mono- et di-carboxyliques pour expliquer cette observation.

1.2.1.3 Les hydrocarbures aliphatiques

Il s'agit d'un mélange d'alcanes, linéaires ou cycliques (de 1 à 3 cycles), et d'alcènes qui comprend des molécules jusqu'à 30 carbones (voir exemples figure 1-10). Deux catégories d'hydrocarbures ont été reportées dans les chondrites carbonées et notamment dans Murchison, des hydrocarbures volatils de 1 à 7 carbones, et des hydrocarbures plus longs. Les premiers nécessitent des techniques d'extractions particulières pour pouvoir être récupérés (Studier et al., 1972 ; Yuen et al., 1984). Les seconds sont extraits grâce à des mélanges de solvants organiques puis séparés des hydrocarbures aromatiques par chromatographie sur gel de silice (Kvenvolden et al., 1970 ; Orò et al., 1971). Comme pour les acides aminés, les quantités et les distributions reportées par différentes équipes n'ont pas toujours été concordantes (Kvenvolden et al., 1970 ; Orò et al., 1971 ; Studier et al., 1972), ce qui a été attribué à différents niveaux de contamination (Krishnamurthy et al., 1992). Par exemple Krishnamurthy et al. (1992) ont observé des différences dans les hydrocarbures de deux échantillons différents de Murchison. Avec le développement de l'analyse isotopique moléculaire, il a été mis en évidence que les alcanes linéaires non ramifiés, hydrocarbures majoritaires dans certaines études, sont des contaminants terrestres car leur $\delta^{13}\text{C}$ est analogue à celui d'échantillons terrestres (Sephton et al., 2001b). Cette observation est en accord avec les premières études sur Murchison qui ne montraient pas ces composés (Kvenvolden et al., 1970). Il faut noter que ces alcanes linéaires sont des contaminants très courants qui affectent très rapidement les échantillons, comme l'ont montré Han et al. (1969). En analysant Allende (CV3), qui contient peu de composés organiques solubles, peu après sa chute, ils ont détecté des alcanes linéaires similaires à ceux de Murchison et ont montré que leur concentration diminue rapidement en allant vers l'intérieur de l'échantillon.

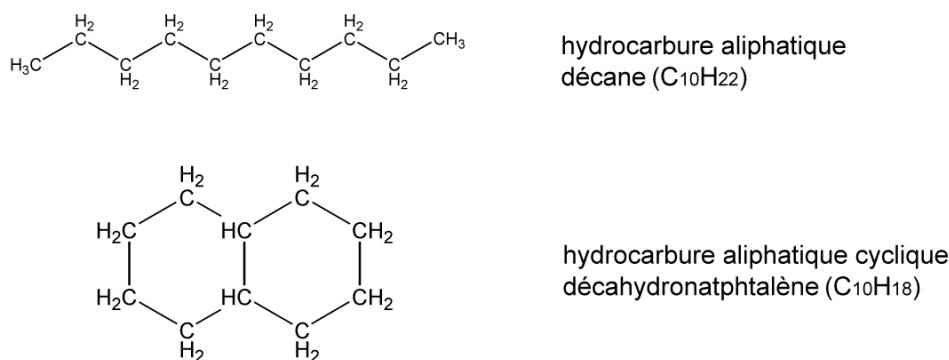


Figure 1-10 : exemples d'hydrocarbures aliphatiques.

Les autres hydrocarbures aliphatiques, notamment les volatils, sont très probablement extraterrestres, car ils ont des $\delta^{13}\text{C}$ supérieurs aux échantillons terrestres (Yuen et al., 1984). L'analyse moléculaire de ces hydrocarbures montre une grande diversité d'isomères, avec des formes alkyl-substituées (Kvenvolden et al., 1970 ; Studier et al., 1972 ; Yuen et al., 1984). La concentration totale en hydrocarbures est d'environ 35 ppm (Kvenvolden et al., 1970). Cependant cette valeur ne reflète pas forcément la valeur réelle car une partie difficilement quantifiable des hydrocarbures les plus volatils est perdu lors de la chute de la météorite.

Avant la mise en évidence de l'origine terrestre des alcanes linéaires, une synthèse de type Fischer-Tropsch dans la nébuleuse solaire avait été envisagée : les alcanes se seraient formés à partir du CO et de H₂ de manière abiotique sur des surfaces minérales aux propriétés catalytiques (Studier et al., 1972). Cependant les compositions isotopiques et les propriétés moléculaires des hydrocarbures aliphatiques des composés extraterrestres ne sont pas compatibles avec une synthèse Fischer-Tropsch. Il est cependant intéressant de remarquer que si on considère le $\delta^{13}\text{C}$ en fonction du nombre de carbone pour les acides carboxyliques et les hydrocarbures volatils (figure 1-9), la même tendance est observée (diminution de $\delta^{13}\text{C}$ quand le nombre de carbone augmente). De plus, pour un même nombre de carbone, les acides ont un $\delta^{13}\text{C}$ supérieur de 20‰ (Yuen et al., 1984) à celui des hydrocarbures. Ceci montre un lien dans la synthèse des deux familles, probablement par une addition de carbone qui contrôle cinétiquement le $\delta^{13}\text{C}$; la chaîne carbonée des deux familles étant sûrement formée à partir du même réservoir de carbone (Cronin et al., 1988). Ce type de réaction se fait très probablement dans un environnement chaud. Or le δD des hydrocarbures est caractéristique des environnements froids où se font les forts enrichissements en deutérium.

(Sandford et al., 2001). Ainsi il est fort probable que la chaîne carbonée se soit formée dans un environnement chaud et que la molécule ait été transférée dans un environnement plus froid où elle aurait subi une hydrogénation.

1.2.1.4 Les hydrocarbures aromatiques

Les extraits benzéniques montrent de nombreux composés aromatiques comportant de 1 à 4 cycles benzéniques avec ou sans substitutions alkyles (Orò et al., 1971 ; Studier et al., 1972) pour une teneur de 15 à 28 ppm, même si, comme pour les aliphatiques, le problème de l'évaporation peut entraîner des erreurs sur les quantifications. Tous les isomères possibles sont détectés. Les produits les plus abondants sont le pyrène (4 cycles), le fluoranthène (4 cycles) et le phénanthrène (3 cycles), voir figure 1-11. Globalement ce sont les formes non substituées qui dominent (Krishnamurthy et al., 1992 ; Gilmour et Pillinger, 1994). Les études par désorption laser ont confirmé ces observations (Hahn et al., 1988), montrant que les composés aromatiques les plus abondants dans Murchison sont les espèces à 3 et 4 cycles avec leurs dérivés alkylés. Des composés polyaromatiques plus gros (jusqu'à 340 amu) ont été détectés par sublimation dans le vide et désorption laser couplée à de la spectrométrie de masse moléculaire, ce qui a permis de détecter le coronène, ($C_{24}H_{12}$, figure 1-11) et ses dérivés méthylés (de Vries et al., 1993).

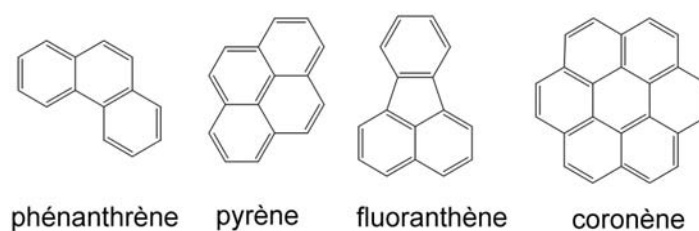


Figure 1-11 : quelques hydrocarbures aromatiques détectés dans Murchison.

Les compositions isotopiques en D et ^{13}C (tableau 1-2) montrent que la fraction aromatique est extraterrestre, avec un enrichissement en isotopes lourds (Krishnamurthy et al., 1992). Des études moléculaires du $\delta^{13}C$ ont été réalisées (Gilmour et Pillinger, 1994 ; Sephton et al., 1998) et montrent que le $\delta^{13}C$ varie en fonction du nombre de carbones. Pour les molécules les plus lourdes (de 14 à 20 carbones), il diminue avec l'augmentation de la taille de l'hydrocarbure aromatique (Gilmour et Pillinger, 1994). Cette tendance est à mettre en

relation avec une synthèse à partir des molécules les plus petites. Ce mécanisme exerce un contrôle cinétique de la composition isotopique car les ^{12}C , plus réactifs, sont incorporés plus rapidement. Par contre pour les composés les plus légers, la tendance inverse est observée (Sephton et al., 1998), ce qui laisse penser à une synthèse basée sur le cracking des molécules les plus grosses pour donner les plus petites : les liaisons ^{12}C - ^{12}C étant coupées préférentiellement pour former des composés plus légers. Ceci implique que la synthèse des composés aromatiques fait intervenir des mécanismes de formation et de destruction (Sephton et Gilmour, 2000) comme représenté sur la figure 1-12. Ces auteurs ont de plus proposé que ces réactions se faisaient en milieu froid (conditions interstellaires) pour expliquer les écarts isotopiques observés. Cependant la formation des liaisons carbone-carbone nécessite une certaine énergie d'activation, que la basse température ne permet pas de franchir dans ces milieux.

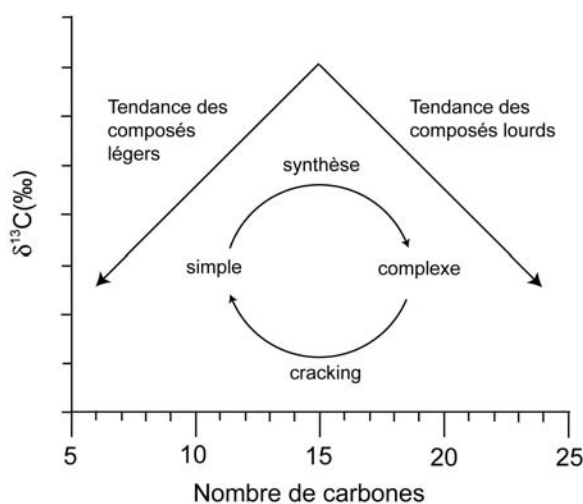


Figure 1-12 : représentation schématique du modèle de synthèse des hydrocarbures aromatiques proposé par Sephton et Gilmour (2000). Ce modèle explique les deux tendances opposées pour les $\delta^{13}\text{C}$ des composés aromatiques légers et lourds.

La comparaison du $\delta^{13}\text{C}$ de deux isomères, le pyrène et le fluoranthène, montre un écart de 7‰, qui a été interprété comme la signature de deux voies de synthèse pour les hydrocarbures aromatiques (Gilmour et Pillinger, 1994). La même observation a été réalisée pour les hydrocarbures aromatiques de chondrites carbonées de l'Antarctique (Naraoka et al., 2000). De plus dans les deux cas deux tendances parallèles (avec un écart d'environ 7‰) sont observées si on replace les composés dérivant du pyrène et ceux dérivant du fluoranthène dans un diagramme $\delta^{13}\text{C}$ en fonction du rapport H/C (Naraoka et al., 2000). Ces deux études

sont donc concordantes pour proposer deux voies de synthèse pour les hydrocarbures aromatiques des chondrites carbonées : une à partir du pyrène et l'autre à partir du phénanthrène, qui donnent des produits avec des compositions isotopiques différentes.

Sephton et al. (1998) ont de plus proposé que les hydrocarbures aromatiques de la fraction soluble pourraient dériver du cracking de la macromolécule insoluble. La comparaison des données $\delta^{13}\text{C}$ moléculaires sur les composés aromatiques solubles et ceux obtenus par pyrolyse montre que ces derniers sont toujours plus riches en ^{13}C , ce qui est cohérent avec un lien génétique entre la macromolécule insoluble et les hydrocarbures aromatiques solubles.

Dans tous les cas l'enrichissement en D montre que les hydrocarbures aromatiques ou leurs précurseurs se sont formés (ou ont échangé leur hydrogène) dans des environnements froids avec des conditions semblables à celles du milieu interstellaire (Sandford et al., 2001).

Un certain nombre de composés aromatiques avec des hétérocycles ont aussi été reportés, comme des thiophènes (hétérocycles soufrés), des cétones aromatiques ou des hétérocycles azotés (Studier et al., 1972). Mais le problème de la contamination n'est pas résolu pour ces composés, même si dans le cas des thiophènes la répartition des isomères est différente de celle des sédiments terrestres, ce qui laisse penser à une origine abiotique et extraterrestre (Studier et al., 1972 ; Shimoyama et Katsumata, 2001).

1.2.1.5 Les alcools, aldéhydes et cétones

Une série aliphatique de chaque famille a été identifiée, jusqu'à 4 carbones pour les alcools et aldéhydes et 5 pour les cétones. Comme pour les autres familles l'abondance diminue avec l'augmentation du nombre de carbones et tous les isomères sont présents au moins jusqu'à C_4 . Les cétones, alcools et éthers aromatiques sont interprétés comme étant le produit de l'oxydation d'hydrocarbures polyaromatiques piégés dans de la glace d'eau dans le milieu interstellaire (Bernstein et al., 1999a) ou durant la phase hydrothermale sur le corps parent (Sephton, 2002).

Une série de sucres et de molécules dérivés (c'est-à-dire où la fonction cétone est transformée en fonction acide ou alcool) ont été récemment détectés dans Murchison (Cooper et al., 2001). Ces « polyols » sont détectés en quantités proches des acides aminés et présentent une diversité d'isomères. Leur abondance décroît avec l'augmentation du nombre

d'atomes de carbone. Ils montrent un léger enrichissement en D et en ^{13}C par rapport aux composés terrestres, de plus ils présentent peu de composés communs avec les sucres naturels terrestres. Comme les acides aminés, ces composés sont importants si on considère l'origine de la vie.

1.2.1.6 Les composés azotés

Il existe une très grande variété de composés azotés, en plus des acides aminés, telles que des amines, des amides, des purines, des pyrimidines, des quinolines et des pyridines (figure 1-13). Certains sont considérés comme étant d'intérêt biologique car ils peuvent entrer dans la constitution des bases azotées. Par exemple certaines amides détectées peuvent être des précurseurs d'acides aminés par hydrolyse (Cooper et Cronin, 1995). La détection de ces amides nécessite que ces composés soient synthétisés ou aient été incorporés à la fin ou après la phase hydrothermale, car ils s'hydrolysent très rapidement en acides carboxyliques ou aminés (Cooper et Cronin, 1995). Une autre possibilité est leur préservation dans des régions pauvres en eau sur le corps parent.

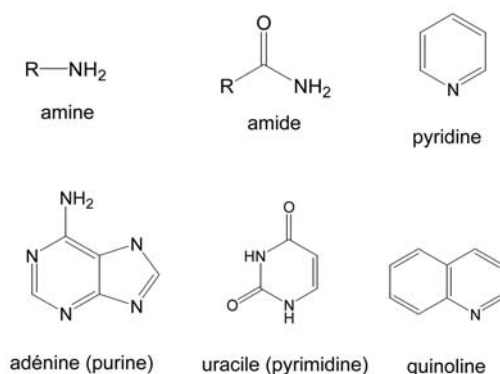


Figure 1-13 : exemple de fonctions azotées et de molécules azotées détectées dans les produits solubles de Murchison.

Les données isotopiques sont seulement reportées pour les amines (Pizzarello et al., 1994). Elles indiquent une origine extraterrestre, avec des enrichissements en D et ^{13}C . Pour les hétérocycles azotés, aucune mesure isotopique ne confirme que ces produits ne sont pas issus de contamination. Les arguments moléculaires ne sont pas non plus nombreux : la plupart des molécules n'ont pas de carbone asymétrique (pas de mélange racémique d'énantiomères), pas beaucoup d'isomères détectés.

1.2.1.7 Bilan sur les composés solubles

Les composés solubles ont des caractéristiques moléculaires générales (Cronin et al., 1988 ; Cronin et Chang, 1993):

- il existe une très grande diversité structurale. Tous les isomères possibles existent.
- presque tous les composés chiraux sont présents sous forme racémique.
- les concentrations diminuent quand le nombre d'atomes de carbone augmente.
- les isomères substitués ou ramifiés sont souvent prédominants.

D'un point de vue isotopique, la fraction soluble semble être hétérogène (tableau 1-2), mais présente un enrichissement en isotopes lourds qui indique une origine interstellaire ou dans des conditions proches du milieu interstellaire (environnement froid et sous des forts rayonnements UV), des composés solubles ou de leurs précurseurs. La différence entre les compositions isotopiques peut être interprétée comme la conséquence de processus de synthèse différents pour chaque classe de composés, qui ont pu avoir des fractionnements isotopiques différents.

	δD (‰)	$\delta^{13}C$ (‰)	References
Acides aminés (total)	+1751	+26	[1], [2]
Acides monocarboxyliques	+377 (+652)	+7 (-1)	[3], ([4])
Acides dicarboxyliques	+357	+6	[5]
Acides hydroxymonocarboxyliques	+ 573	+4	[5]
Hydrocarbures aliphatiques volatiles non volatiles	de +217 à +410 de +103 à +280	de +2,4 à +9,2 de -11,5 à -5	[4], [6]
Hydrocarbures aromatiques	de +244 à +468	-5	[4]
Sucres	+119	-6	[7]
Amines	+1221	+22	[8]

[1] (Pizzarello et al., 1991) ; [2] (Pizzarello et al., 1994) ; [3] (Epstein et al., 1987) ; [4] (Krishnamurthy et al., 1992) ; [5] (Cronin et al., 1993) ; [6] (Yuen et al., 1984) ; [7] (Cooper et al., 2001) ; [8] (Pizzarello et al., 1994).

Tableau 1-2 : compilation des valeurs isotopiques pour plusieurs classes de composés solubles détectés dans Murchison. Toutes les valeurs correspondent aux fractions totales sauf le $\delta^{13}C$ des hydrocarbures aliphatiques volatiles.

Ces compositions isotopiques, en plus de certains arguments moléculaires, montrent de manière univoque que ces composés sont extraterrestres. Les différentes familles de composés solubles ont probablement des origines différentes : synthèse dans la nébuleuse

protosolaire ou dans l'atmosphère des corps parents par réactions catalytiques, hydrothermalisme sur le corps parent ou organosynthèse dans le milieu interstellaire.

1.2.2 La fraction insoluble

1.2.2.1 Généralités

A cause de ses propriétés physiques et chimiques, cette fraction a été moins étudiée et est moins connue que la précédente. Elle n'est généralement étudiable qu'après une attaque HF-HCl qui enlève les silicates et permet donc de concentrer la matière organique. Le résidu de l'attaque acide contient tout de même quelques éléments inorganiques réfractaires (Lewis et al., 1975) : SiC, oxydes, nanodiamants. Cette fraction est la fraction organique majeure dans les chondrites CM et CI (de 70% à 95% de la matière organique totale (Hayes, 1967)). Dans les chondrites CV et CO, elle est associée à du graphite ou d'autres formes de carbone élémentaire. C'est aussi le réservoir majeur des gaz rares (Lewis et al., 1975 ; Marrocchi et al., 2005) dans les chondrites carbonées. Sur la base de sa composition chimique, elle a souvent, à tort, été assimilée à un kérogène extraterrestre. S'il est vrai que les rapports H/C et O/C par exemple place la macromolécule insoluble des météorites au niveau des kérogènes de type III dans le diagramme de Van Krevelen (diagramme qui reporte le rapport H/C en fonction du rapport O/C et qui montre l'évolution des kérogènes terrestres au cours de leur maturation, figure 1-14), sa structure chimique est probablement très éloignée de celle des échantillons terrestres. C'est pour cela que le terme kérogène est à bannir et qu'il faut plutôt utiliser les expressions « macromolécule insoluble » ou « matière organique insoluble (MOI) ».

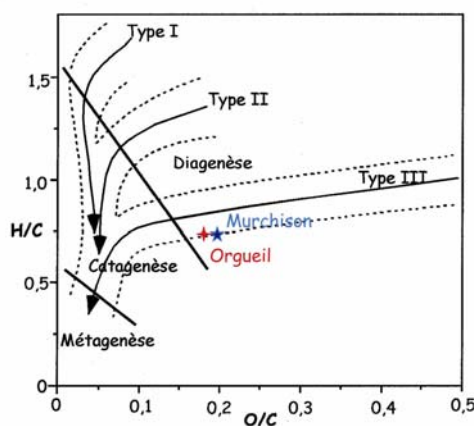


Figure 1-14 : Diagramme de Van Krevelen montrant la position des MOI de Murchison et d'Orgueil.

Sur la base d'analyses élémentaires, la macromolécule insoluble est constituée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène avec un peu d'azote et de soufre. La compilation de plusieurs études (Hayatsu et Anders, 1981 ; Robert et Epstein, 1982 ; Kerridge, 1983 ; Yang et Epstein, 1983) donne $C_{100}H_{48}O_{12}N_{1,2}S_2$ comme formule brute pour la macromolécule de Murchison. Cette fraction peut être étudiée suivant deux approches : une approche spectroscopique globale, non destructrice, et une approche dégradative plus ponctuelle. La première approche offre une vision d'ensemble de l'échantillon, mais pas très précise. L'approche dégradative au contraire apporte des informations au niveau moléculaire : elle permet d'obtenir des fragments de la macromolécule analysables avec les techniques des produits solubles, permettant ainsi une identification précise des fragments. Il faut cependant rester prudent car les dégradations sont rarement totales et il n'est donc jamais certain que les fragments obtenus soient représentatifs de la structure globale. Les deux approches sont donc très complémentaires et c'est le recoupement des informations globales et ponctuelles qui permet de dégager des conclusions sur la structure moléculaire de l'échantillon.

De nombreuses techniques ont été mises en œuvre au cours des trente dernières années : la microscopie à fluorescence et électronique, la RPE (Résonance Paramagnétique Electronique), la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) à l'état solide, l'étude infrarouge (surtout par IRTF : Infra Rouge à Transformée de Fourier), le XANES (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy), les dégradations chimiques et les pyrolyses (dégradations thermiques).

Les études moléculaires ont aussi été complétées par des études isotopiques, essentiellement globales.

1.2.2.2 La microscopie

La macromolécule insoluble peut être étudiée par microscopie photonique ou électronique. En 1973, une étude par microscopie à fluorescence de lames minces d'Orgueil a permis de mettre en évidence l'association entre la matière organique et la matrice argileuse des chondrites carbonées (Alpern et Benkheiri, 1973). La microscopie électronique à balayage couplée au marquage à l'osmium appliquée aux CI et CM a confirmé cette association intime entre matériel organique et inorganique (Pearson et al., 2002). Cette technique a permis de montrer que l'association se limitait aux seules argiles, les autres minéraux provenant de

l'altération hydrothermale, comme la magnétite ou les carbonates, n'étant pas associés à la matière organique. Pearson et al. ont proposé que les argiles agissent comme une sorte d'enveloppe protectrice pour la matière organique. De plus ils ont proposé que les minéraux argileux aient pu aussi jouer un rôle catalytique dans la synthèse de certains composés organiques. D'autres études, utilisant la microscopie électronique à transmission, montrent une association entre la matière organique et des sulfures (Brearley et Abreu, 2001 ; Brearley, 2002), association probablement héritée de la nébuleuse protosolaire et qui montre que la synthèse de la matière organique se serait faite avec la formation du corps parent.

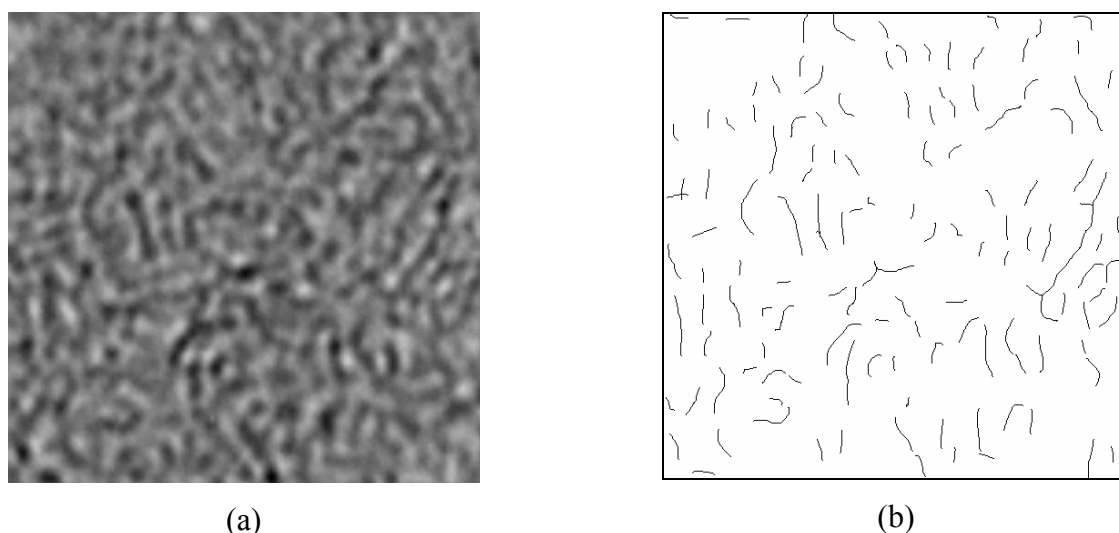


Figure 1-15 : image en microscopie à transmission haute résolution de la MOI d'Orgueil (a). (b) représente une interprétation de l'image en montrant la localisation des unités.

En plus des nombreuses études sur la roche totale, la microscopie électronique a aussi été utilisée sur des résidus d'attaque acide, c'est-à-dire sur la matière organique insoluble (qui constitue entre 80 et 95% des résidus acides). Derenne et al. (2005) ont observé la MOI par microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR). La figure 1-15 représente une image obtenue à partir de la MOI d'Orgueil. Cette image laisse apparaître des franges d'interférences qui représentent les unités polyaromatiques. Celles-ci montrent une faible organisation et une taille réduite (en moyenne 2 à 3 unités aromatiques en diamètres), sensiblement inférieure à celle des structures aromatiques du milieu interstellaire. Cette observation a conduit les auteurs à proposer un modèle pour expliquer la différence entre les unités polyaromatiques dans le milieu interstellaire et celles de la MOI (voir figure 1-16). La

synthèse des unités polyaromatiques dans le milieu interstellaire est en compétition avec la photodissociation sous l'effet de rayonnements UV. Si les molécules sont assez grosses, elles ne sont pas détruites, par contre en dessous d'une taille limite elles sont photodissociées. Par contre si ces molécules sont intégrées dans des grains, elles vont être protégées et ne seront pas détruites. C'est ainsi que les unités polyaromatiques de la MOI auraient la même origine que celles du milieu interstellaire mais que les unités les plus petites, qui sont détruites dans le milieu interstellaire, s'accumulent et sont protégées sur les grains qui constitueront les corps parents.

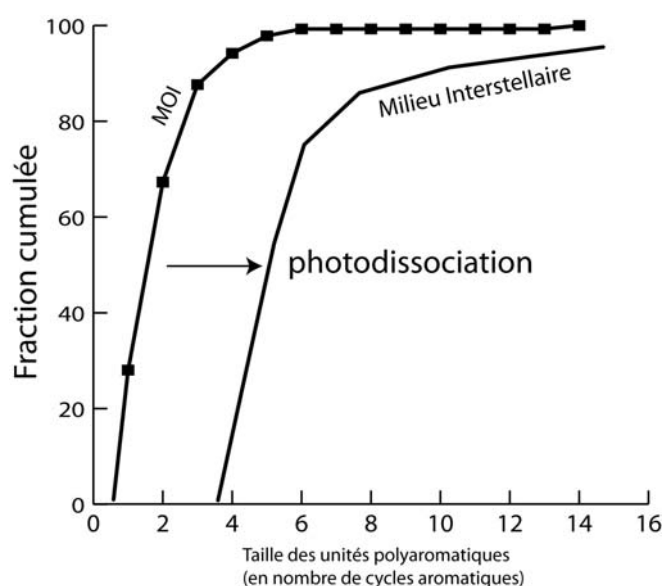


Figure 1-16 : Courbe cumulative de la taille des unités polyaromatiques (avec les points) dans la MOI d'Orgueil et dans le milieu interstellaire. L'écart de répartition entre les deux est dû à la photodissociation des molécules par le rayonnement UV dans le milieu interstellaire.

1.2.2.3 La résonance paramagnétique électronique (RPE)

Récemment des études de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ont montré que cette macromolécule avait une signature typique bien différente des échantillons de matière organique terrestre comme les charbons (Binet et al., 2002 ; Binet et al., 2004a ; Binet et al., 2004b). Ces études ont montré la présence de radicaux organiques dans la macromolécule concentrés dans des zones enrichies, alors qu'ils sont répartis de manière homogène dans les charbons terrestres. De plus ces zones montrent des concentrations beaucoup plus importantes de radicaux que les échantillons terrestres. Cette hétérogénéité dans la répartition des radicaux serait due à la préservation des radicaux, formés lors de la

synthèse de la macromolécule, dans certaines zones vis-à-vis de l'altération hydrothermale, qui détruit les radicaux. De plus l'étude du signal RPE en fonction de la température a révélé un comportement différent de celui des échantillons terrestres interprété par la présence de diradicaloïdes, espèces possédant deux électrons célibataires et stabilisés par les unités aromatiques. Ces espèces représenteraient 25 à 40% des radicaux dans la macromolécule. Ces espèces seraient elles aussi formées lors de la synthèse de la macromolécule, ce qui implique des conditions physico-chimiques particulières.

1.2.2.4 La spectrométrie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN à l'état solide est une technique intéressante pour déterminer l'environnement des atomes. Dans les années 80, Cronin et al. (1987) ont appliqué cette technique au ^{13}C sur la MOI d'Orgueil, de Murchison ou d'Allende. Cette première étude a révélé un caractère aromatique marqué de la MOI des CM et CI, la MOI des CV étant plus ou moins graphitisée. Plus récemment, ces études ont été reconduites, sur le ^{13}C et le ^1H , avec l'amélioration des techniques analytiques (Gardinier et al., 2000 ; Cody et al., 2002). La figure 1-17 montre le spectre RMN ^{13}C obtenu pour la MOI d'Orgueil, similaire à celui de la MOI de Murchison.

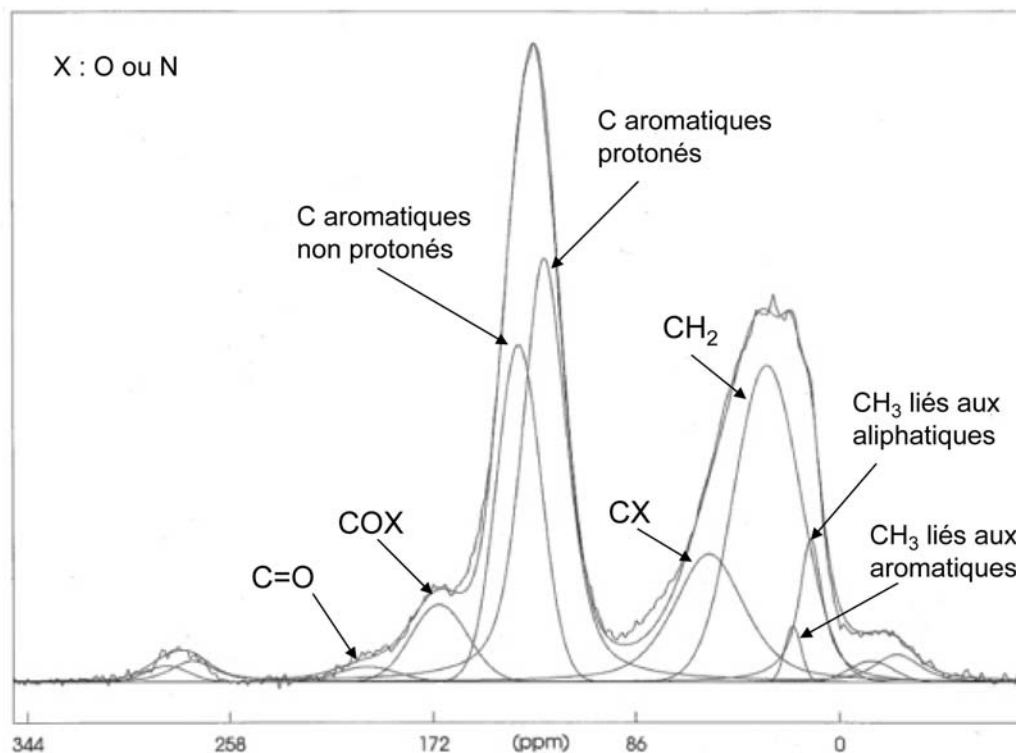


Figure 1-17 : spectre de RMN ^{13}C de la MOI d'Orgueil. Huit types de carbones sont identifiés et quantifiés en utilisant des temps de contacts différents (Gardinier et al., 2000).

La RMN ^{13}C du solide a permis de mettre en évidence huit types de carbones : des $-\text{CH}_3$ liés à des cycles aromatiques ou des chaînes aliphatiques, des $-\text{CH}_2$, des carbones aliphatiques reliés à des hétéroéléments, des carbones aromatiques protonés ou non, des carboxyles et des carbonyles. L'utilisation de plusieurs paramètres d'acquisition permet de quantifier ces différents types de carbones. L'utilisation de l'analyse élémentaire couplée à cette quantification a montré qu'une partie des carbones n'était pas détectée car trop loin des hydrogènes pour pouvoir être excités. Ces carbones représentent 39% de l'ensemble des carbones pour la MOI d'Orgueil et de 20 à 33% pour celle de Murchison. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 1-3. Ces résultats indiquent qu'environ 73% et 64% des carbones sont aromatiques pour Orgueil et Murchison respectivement, ce qui montre le caractère très aromatique de la MOI des chondrites carbonées (Gardiner et al., 2000). Ces résultats montrent aussi que globalement la structure est aromatique, avec des unités relativement petites et très substituées.

Type de carbone (% carbone total)	Orgueil	Murchison
$-\text{CH}_3$ liés à une chaîne	2,5 à 3,5	5,6 à 6,6
$-\text{CH}_3$ liés à un cycle	0,3 à 0,7	0,9 à 1,1
CH_2	10,7 à 15,1	10,7 à 12,8
C liés à des hétéroéléments	5,5 à 7,8	6,2 à 7,4
C aromatiques protonés	12,8 à 18,1	15,5 à 18,6
C aromatiques non-protonés	50,9 à 65,4	42,8 à 52,1
Carboxyles	2,3 à 3,2	6,2 à 7,4
Carbonyles	0,5 à 0,7	2,7 à 3,2

Tableau 1-3 : répartition des différents types de carbones obtenue par RMN ^{13}C du solide sur la MOI d'Orgueil et de Murchison (Gardiner et al., 2000).

Cody et al. (2002) ont réalisé la même étude sur la MOI de Murchison ainsi qu'une étude RMN ^1H , qui indique que 70% de l'hydrogène est contenu dans les chaînes aliphatiques (le reste étant porté par les unités aromatiques). Cette étude rejoint la précédente sur ces conclusions : la MOI est très probablement hautement aromatique, avec de nombreuses substitutions et beaucoup de ramifications dans des chaînes aliphatiques courtes. Cody et Alexander (2005) ont étendu ce genre d'étude à d'autres chondrites carbonées : EET92042 (CR2), Orgueil (CI1) et Tagish Lake, voir figure 1-18. La MOI de ces chondrites est

différente, celle des CR2 étant interprétée comme la plus primitive, les autres montrant plus de carbones aromatiques et plus de fonctions oxygénées. Cette évolution a été interprétée comme une augmentation de l'oxydation subie par la MOI à cause de l'altération hydrothermale.

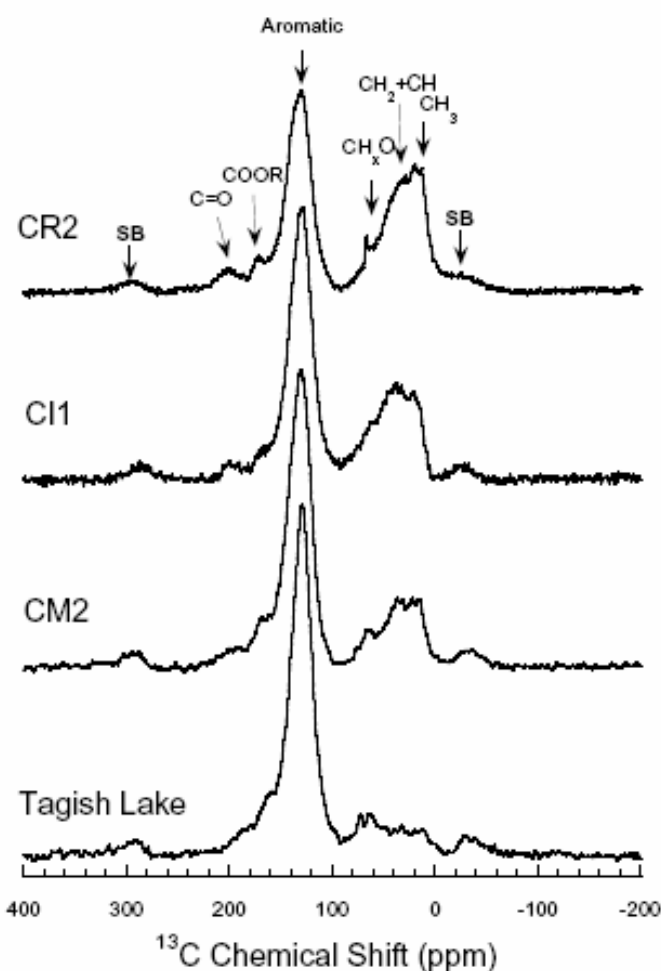


Figure 1-18 : Spectre RMN ^{13}C obtenue pour la MOI de 4 chondrites carbonées différentes, qui montre des différence au niveau des fonctions oxygénées et des groupes aromatiques (Cody et Alexander, 2005).

1.2.2.5 L'analyse infrarouge par transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse infrarouge de la MOI a surtout montré qu'elle était très différente de la matière organique terrestre, mais aussi qu'elle avait une signature très proche de celle observée vers le milieu interstellaire, notamment vers la source IRS 7 au centre de la galaxie (Ehrenfreund et al., 1992 ; Murae, 1997). Cette similitude, autour de $3,4\ \mu\text{m}$, correspond aux modes de vibration des $-\text{CH}_3$ et des $-\text{CH}_2$, ce qui indique qu'une partie de la matière organique dans le milieu interstellaire a des similitudes au niveau de sa partie aliphatique avec la MOI

des chondrites carbonées. Ces similitudes ont induit l'hypothèse d'un lien génétique entre les deux matières organiques (Ehrenfreund et Charnley, 2000).

La IRTF permet aussi de montrer que la fraction aromatique est très importante dans la MOI d'Orgueil et de Murchison (Gardinier et al., 2000). L'analyse infrarouge offre donc relativement peu d'informations structurales mais elle est facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas de grosses quantités d'échantillons.

1.2.2.6 Le XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure)

Cette technique est assez lourde à mettre en œuvre car elle nécessite un accélérateur de particules pour produire des rayons X. Ceux-ci vont exciter les noyaux, qui vont réagir différemment suivant leur environnement chimique. Le XANES peut être réalisé sur le carbone, l'oxygène, l'azote, le soufre ...

Les spectres pour le carbone, l'azote et l'oxygène sont très difficiles à interpréter. Le signal XANES n'est pas seulement modifié par l'environnement immédiat de l'élément considéré, mais parfois par l'environnement à 2 ou 3 carbones. Cependant la similitude entre les spectres XANES du carbone, l'azote et de l'oxygène (non montré) de la MOI d'Orgueil et de Murchison (figure 1-19) indiquent que les fonctions azotées et oxygénées, ainsi que la structure carbonée des deux MOI sont proches. Cette similitude est aussi observée pour les IDPs (Interplanetary Dust Particules) avec cette technique (Flynn et al., 2003).

Le XANES du soufre permet plus aisément d'avoir des informations sur la spéciation du soufre. Ainsi par exemple 24% (43%) du soufre organique dans le résidu d'attaque acide de Murchison (d'Orgueil) est sous la forme de thiophènes (hétérocycles soufrés), le reste étant présent sous la forme de sulfures liés aux unités aromatiques (Derenne et al., 2002). La différence entre Orgueil et Murchison peut être interprétée comme l'effet de l'altération hydrothermale, plus intense sur le corps parent d'Orgueil, et qui a modifié les sulfures en thiophènes.

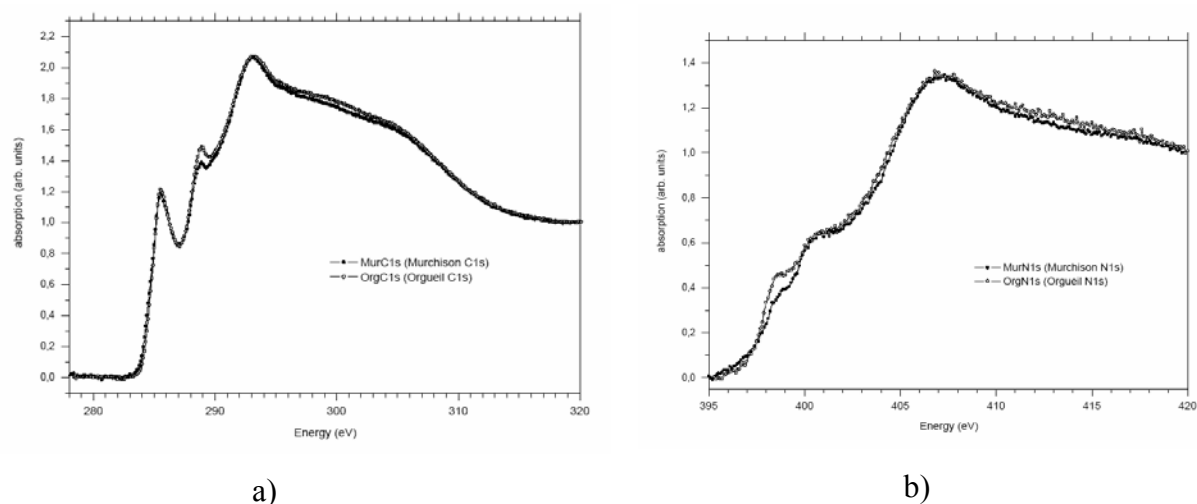


Figure 1-19 : spectres XANES pour le carbone (a) et l'azote (b) de la MOI d'Orgueil et de Murchison.

1.2.2.7 Les dégradations chimiques

Les dégradations chimiques sur la MOI sont décrites depuis les années 60 avec l'ozonolyse de la MOI d'Orgueil (Bitz et Nagy, 1966). Les produits de cette dégradation sont majoritairement des acides benzenepolycarboxyliques montrant une structure très aromatique pour la MOI. D'autres dégradations chimiques ont ensuite été réalisées sur la MOI de Murchison (Hayatsu et al., 1977 ; Hayatsu et al., 1980) : dépolymérisations par l'acide trifluoroacétique (CF_3COOH) ou oxydations par le dichromate de sodium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), l'acide nitrique (HNO_3), la lumière UV ou l'oxyde de cuivre (CuO). Ces dégradations révèlent la présence (Hayatsu et al., 1977), dans la structure chimique, d'hydrocarbures aromatiques (de 1 à 4 cycles), de composés aromatiques oxygénés, soufrés et azotés (comme le fluorénone, le benzothiophène, le carbazole). Ces oxydations montrent aussi la présence de chaînes aliphatiques jusqu'à 7 carbones, mais celles-ci montrent peu de ramifications et donc peuvent être attribuées à de la contamination terrestre. Enfin ces oxydations ont aussi montré la présence de fonctions éther et de phénols dans la structure, qui constitueraient des liaisons entre les unités polyaromatiques (Hayatsu et al., 1980). Ces études par dégradations chimiques ont conduit Hayatsu et al. à proposer que la structure chimique de la MOI est constituée d'unités aromatiques, avec des hétéroéléments (N, O ou S) reliées entre elles par des chaînes courtes, comportant des éthers, des sulfures ou des groupements biphényles.

1.2.2.8 Les études pyrolytiques

Les pyrolyses sont des dégradations thermiques sous flux de gaz rare, le plus souvent de l'hélium, au contraire des combustions qui se font sous oxygène. Dès les années 70, des pyrolyses sur la roche totale d'Orgueil extraite aux solvants organiques (Bandurski et Nagy, 1976) ont libéré des séries d'alcane et d'alcènes, d'alkylbenzènes, de thiophènes et alkylthiophènes, de phénols ainsi que des composés azotés. Le même type d'étude a été réalisé sur Murchison, par pyrolyse directe dans la source d'un spectromètre de masse (Studier et al., 1972), permettant la détection d'alkylbenzènes, d'alkylnaphtalènes et de phénanthrène/anthracène.

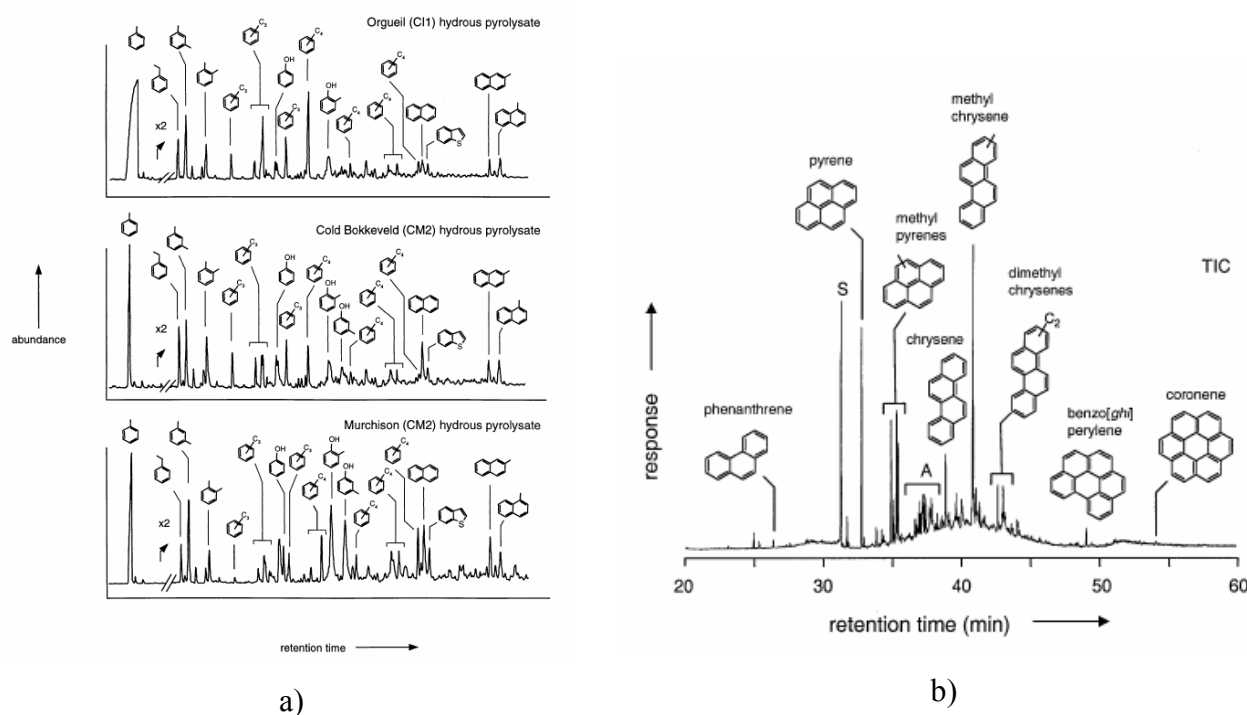


Figure 1-20 : pyrochromatogrammes obtenus par pyrolyse dans l'eau (a) et sous hydrogène (b) d'échantillons de MOI de chondrites carbonées (Sephton et al., 2000 ; Sephton et al., 2004).

Plus tard, les pyrolyses ont été réalisées sur les résidus d'attaque acide d'Orgueil et de Murchison notamment (Murae, 1995 ; Komiya et Shimoyama, 1996 ; Shimoyama, 1997). Ces études ont confirmé les précédentes, montrant la prédominance d'hydrocarbures aromatiques (de 1 à 4 cycles) avec leurs dérivés alkylés (jusqu'à 4 carbones sur les chaînes latérales), avec aussi la présence de phénols et de thiophènes (et alkylthiophènes). Comme pour les produits solubles, une grande diversité d'isomères est détectée dans les pyrolysats de la MOI, avec

l'absence de prédominance d'un isomère. De plus il y a une décroissance de l'abondance des composés quand leur taille augmente.

Sephton et al. ont réalisé des pyrolyses (fig 1-20) en présence d'eau (hydrous pyrolysis) et sous hydrogène (hydropyrolysis) sur les mêmes échantillons (Sephton et al., 1999a ; Sephton et al., 1999b ; Sephton et al., 2004). Les premières ont confirmé les résultats précédents, les secondes ont permis la mise en évidence de composés aromatiques plus gros : jusqu'à 7 cycles (coronène). Les dérivés méthylés et diméthylés des unités polyaromatiques jusqu'à 4 cycles sont aussi détectés.

Les études pyrolytiques confirment donc le caractère aromatique de la MOI des chondrites carbonées, les chaînes aliphatiques étant très probablement courtes (moins de 4 carbones). Des hétérocycles soufrés, azotés et oxygénés sont aussi détectés. Enfin la détection des phénols indique que l'oxygène participe aux liaisons entre les unités aromatiques.

1.2.2.9 Bilan : la structure de la matière organique insoluble

Les différents résultats reportés précédemment permettent de proposer une structure pour la MOI des chondrites carbonées. Elle est constituée d'unités aromatiques avec moins de 10 cycles aromatiques, pouvant contenir des hétérocycles azotés, oxygénés ou soufrés. Ces unités sont très substituées et reliées entre elles par des chaînes aliphatiques courtes et très ramifiées, qui peuvent contenir des fonctions éthers, des sulfures et des groupes biphényles. Cette structure suggère que la macromolécule n'a pas subi de polymérisation thermique secondaire après sa formation (Ehrenfreund et al., 2002).

Cependant un certain nombre de points restent à éclaircir : les chaînes aliphatiques sont assez mal connues, car non détectées en pyrolyses (trop courtes), la nature des fonctions azotés est mal connue, de même l'oxygène n'est-il impliqué que dans les liaisons inter-aromatiques et présent seulement sous forme de ponts éther ? Cette thèse va apporter de nouvelles informations sur ces questions.

1.2.2.10 L'analyse isotopique

L'analyse isotopique de la MOI a commencé dans les années 80 (Kolodny et al., 1980 ; Robert et Epstein, 1982 ; Kerridge, 1983) avec des pyrolyses sur la MOI globale. Ces pyrolyses comportaient plusieurs paliers pour éliminer les contaminants (eau adsorbée par

exemple) et être certain de mesurer la vraie composition isotopique des échantillons. Cependant Halbout et al. (1990) ont montré que le traitement déminéralisateur entraînait une contamination sur le D/H. Les valeurs obtenues pour les compositions isotopiques pour l'hydrogène, le carbone et l'azote sont reportées sur le tableau 1-4.

météorite	δD résidu acide	$\delta^{13}C$ résidu acide	$\delta^{15}N$ résidu acide	références
Orgueil	950 à 1360	-16,3 à -19,4	10 à 27	[1] à [4]
Murchison	830 à 1066	-13 à -15,5	18	[1] et [3]
Murray	650 à 955	-13 à -17	29	[1] et [4]
Cold Bokkeveld	764 à 780	-14,6 à -16,8	25	[1] et [3]
Renazzo	2100 à 2500	-21	150	[1] et [3]

[1] : (Robert et Epstein, 1982) ; [2] : (Halbout et al., 1990) ; [3] : (Yang et Epstein, 1983) ; [4] : (Kerridge, 1983).

Tableau 1-4 : données isotopiques sur la macromolécule insoluble de quelques chondrites carbonées.

Les analyses isotopiques montrent un enrichissement par rapport aux échantillons terrestres en isotopes lourds de l'hydrogène, du carbone et de l'azote qui a été interprété comme une signature interstellaire (Robert et Epstein, 1982 ; Yang et Epstein, 1983 ; Alexander et al., 1998). Pour l'hydrogène par exemple, les enrichissements observés par rapport à la nébuleuse solaire (qui a donné tout le système solaire) ne peut être expliqué qu'en considérant des échanges isotopiques à base température sous des rayonnements intenses (Sandford et al., 2001). En effet plus la température est basse, plus le fractionnement isotopique est important. Ces échanges ont pu se faire par réaction ion/molécule entre les molécules organiques et un gaz ionisé (H_3^+) riche en deutérium. Ces conditions sont typiques de celles du milieu interstellaire, mais peuvent s'être aussi déroulées en périphérie de la nébuleuse solaire. En effet les valeurs isotopiques en oxygène (Halbout et al., 1990) de la MOI d'Orgueil montrent une origine solaire de la MOI (au moins de son oxygène), ce qui serait incompatible avec une origine interstellaire de la MOI. Par contre il est possible que la MOI dérive de précurseurs interstellaires. De plus un autre argument contre l'origine interstellaire est l'écart observé entre le D/H du milieu interstellaire et celui de la MOI, qui peut difficilement être expliqué par des rééquilibrages tardifs avec des réservoirs pauvres en D (un ordre de grandeur d'écart).

Les pyrolyses globales ont aussi montré que la MOI était hétérogène isotopiquement (Yang et Epstein, 1984 ; Kerridge et al., 1987). Ainsi la MOI peut être divisée en plusieurs

réservoirs, interprétés comme des parties aliphatiques ou aromatiques (qui ont des labilités thermiques différentes) d'origine solaire ou interstellaire. Cependant ce genre d'interprétation ne peut être donnée que par l'analyse isotopique moléculaire (c'est-à-dire sur des fragments de la MOI). Ce genre d'étude n'a été réalisé que pour le carbone sur des fragments obtenus par pyrolyse (Sephton et al., 1998 ; Sephton et al., 2000). La composition isotopique de quelques hydrocarbures aromatiques montre la même tendance que celle observée pour les hydrocarbures aromatiques solubles.

La composition isotopique de la MOI a sûrement été affectée par l'altération hydrothermale sur le corps parent. En effet la comparaison entre différentes météorites montre un lien entre l'altération et les compositions isotopiques (Alexander et al., 1998 ; Sephton et al., 2003). Ainsi les compositions les plus enrichies, observées pour les CR, correspondraient aux météorites les moins altérées. L'hydrothermalisme aurait pour effet de diminuer les enrichissements par suppression de la partie la plus labile de la MOI (qui serait la plus enrichie).

Les compositions isotopiques, souvent invoquées pour permettre de remonter l'histoire de la MOI et pour reconstituer sa synthèse, n'ont pas apportées les réponses attendues. En effet d'une part l'hydrothermalisme a pu altérer l'enregistrement isotopique initial, ensuite parce que c'est surtout le rapport D/H qui peut apporter le plus de renseignement sur la synthèse de la MOI (surtout parce que les modèles d'enrichissement en deutérium sont les plus développés). Cependant aucune étude isotopique moléculaire sur le deutérium de la MOI n'a été réalisée. C'est un des aspects qui ont été traités dans cette thèse.

1.3 La matière organique dans l'espace

La matière organique des météorites présente des similitudes avec les espèces organiques détectées dans l'espace interstellaire, dans les comètes ou dans les poussières interstellaires (IDPs). Cette partie décrit brièvement ces produits organiques, pour une revue voir (Ehrenfreund et Charnley, 2000).

1.3.1 De la formation des éléments aux composés organiques dans l'espace

Les éléments qui constituent la matière organique sont synthétisés dans les étoiles par réactions de nucléosynthèse. L'hydrogène est un cas particuliers : il a été synthétisé lors de la nucléosynthèse primordiale qui a eu lieu lors du Big Bang. Ces éléments sont ensuite expulsés dans le milieu interstellaire par les vents solaires où ils vont s'associer et former des molécules. Dans le milieu interstellaire diffus, les molécules subissent des rayonnements UV intenses. Par contre si elles atteignent des nuages moléculaires denses, elles sont protégées des rayonnements, peuvent s'associer à des glaces (d'eau ou organiques) et peuvent même subir des nouvelles réactions chimiques. Ces molécules vont aussi pouvoir s'associer en grains de poussière ce qui leur permet de résister aux rayonnements dans l'espace. Ces grains sont surtout constitués d'hydrocarbures polyaromatiques (HAPs). Les espèces majoritaires dans ces conditions sont H_2 et CO.

Si on considère un diagramme de phase, à l'équilibre, des espèces organiques, comme celui reportés dans la figure 1-21 pour des conditions qui se seraient déroulées dans la nébuleuse solaire, on constate que la réduction du CO en molécules organiques n'est pas favorisée. Ainsi les réactions organiques doivent nécessairement se dérouler hors équilibre pour donner la variété de composés observés (tableau 1-5).

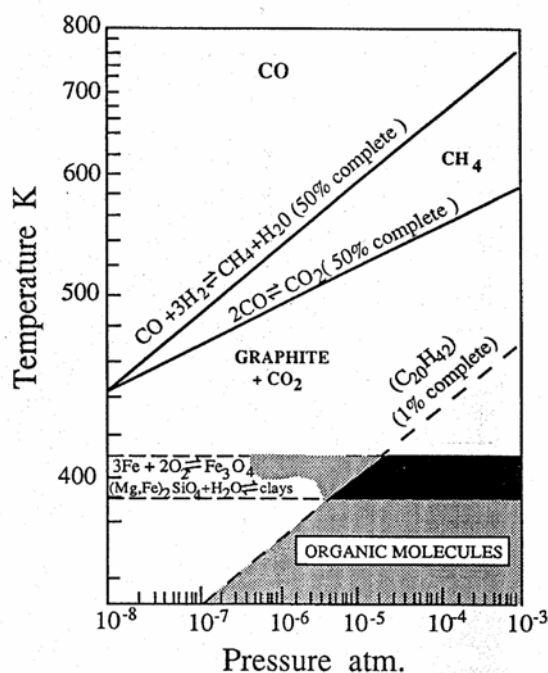


Figure 1-21 : diagramme de phase à l'équilibre pour le carbone et les espèces organiques dans la nébuleuse solaire. La réduction du CO en CH_4 est très peu favorisée et celui-ci est métastable dans les conditions P,T de stabilité des molécules organiques (d'après Cronin et al., 1988).

Nombre d'atomes										
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12+
H ₂ C ₂ CH CH ⁺ CN CO CO ⁺ CP CSI HCl KCl NH NO NS OH PN SO SO ⁺ SiN SiO SiS CS	C ₃ C ₃ H C ₃ O C ₂ S CH ₂ HCN HCO HCO ⁺ HCS ⁺ HOC ⁺ H ₂ O H ₂ S HNC HNO MgCN MgNC N ₃ H ⁺ N ₂ O NaCN OCS SO ₂ CO ₂ NH ₂ ⁺ H ₃ ⁺ H ₂ D	C ₃ N C ₃ O C ₃ S C ₂ H ₂ [?] CH ₂ D [?] HCCN HCNH ⁺ HNCO HNCS HOCO ⁺ H ₂ CO H ₂ CN H ₂ CS H ₃ O ⁺ NH ₃ SiC ₃ CH ₃	C ₅ C ₄ H C ₄ Si CH ₂ CN CH ₄ HC ₃ N HC ₂ NC HCOOH H ₂ CHN HCO H ₂ NCN HNC ₃ SiH ₄ H ₂ COH ⁺	C ₅ H C ₂ H ₄ CH ₃ CN CH ₃ NC CH ₃ OH CH ₃ SH HC ₃ NH ⁺ HC ₃ CHO NH ₂ CHO C ₅ N	C ₆ H CH ₂ CHCN CH ₃ C ₂ H HC ₅ N HCOCH ₃ NH ₂ CH ₃ C ₂ H ₄ O	CH ₃ C ₃ N HCOOCH ₃ CH ₃ COOH [?] C ₇ H H ₂ C ₇ HOCH ₂ CHO [?]	CH ₃ C ₄ H CH ₃ CH ₂ CN (CH ₃) ₂ O CH ₃ CH ₂ OH HC ₇ N C ₈ H	CH ₃ C ₅ N [?] (CH ₃) ₂ CO NH ₂ CH ₂ COOH [?]	HC ₉ N	C ₆ H ₆ HC ₁₁ N PAHs C ₆₀ ⁺ [?]

Tableau 1-5 : Les principales espèces organiques interstellaires et circumstellaire, compilation d'après A. Wootten (<http://www.cv.nrao.edu/~awootten/allmols.html>).

Au sein des nuages moléculaires denses, qui en se condensant vont former des étoiles et des systèmes planétaires, se produisent, sous l'effet des rayonnements cosmiques, des réactions en phase gazeuse de type ion-molécule et des réactions sur la surface des grains qui aboutissent à la formation de molécules complexes à partir de H_2 et CO (tableau 1-5). Ces espèces sont détectées par les ondes radio générées par les transitions de rotation des molécules. Les basses températures (autour de 10K) autorisent la persistance de molécules très réactives, comme des radicaux, des espèces très insaturées et déshydrogénées ou des ions.

Les basses températures provoquent la condensation d'espèces organique sur les grains, dans des glaces majoritairement d'eau. Les espèces généralement contenues dans ces glaces sont CO, CO_2 , CH_4 , NH_3 , le méthanol (CH_3OH) et parfois l'acide formique ($HCOOH$). En plus des processus de condensation/sublimation, ces glaces peuvent être irradiées et une chimie complexe se met en place (Bernstein et al., 1999b ; Bernstein et al., 2002a ; Bernstein et al., 2002b).

Lors de l'effondrement des nuages moléculaires denses, la température augmente et cause la sublimation des glaces qui libèrent les composés organiques. Les étoiles qui se forment alors réchauffent le milieu interstellaire dense qui les entoure. Dans ces « hot cores » se déroule la synthèse de produits comme le diméthyléther ($(CH_3)_2O$) ou la glycine (Ehrenfreund et al., 2002). Ces hot cores sont plus riches en matière organique que les nuages moléculaires denses.

1.3.2 L'enrichissement isotopique

Les nuages moléculaires denses sont des lieux où se déroulent des fractionnements isotopiques très intenses, particulièrement pour le rapport D/H. Dans ces nuages, les UV ionisent les molécules et les réactions ion-molécule sont rapides malgré la basse température. Dans ces conditions, l'hydrogène est ionisé et va échanger rapidement son deutérium avec les molécules organiques (figure 1-22) qui vont en quelque sorte le « pomper » (Robert et al., 2000 ; Sandford et al., 2001). Ce fractionnement est d'autant plus intense que la température est basse.

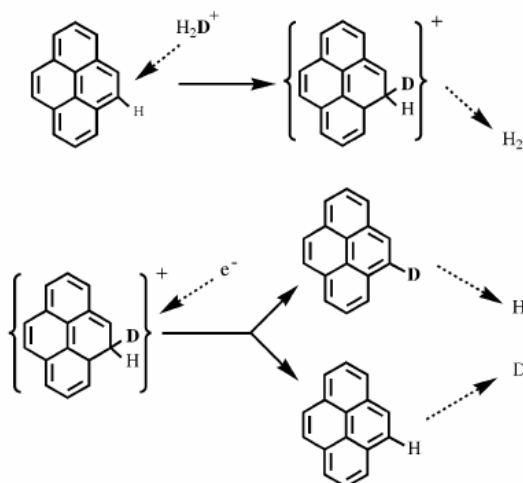


Figure 1-22 : réactions de type ion-molécule dans la phase gazeuse montrant l'enrichissement isotopique pour une molécule de pyrène (d'après Sandford et al., 2001).

Dans le détail, il existe plusieurs types de réactions d'échange isotopique dans le milieu interstellaire qui peuvent conduire aux enrichissements isotopiques observés (Sandford et al., 2001). Cependant la basse température est souvent nécessaire pour permettre les fractionnements observés entre le gaz (H_2) et les molécules organiques. Cet enrichissement est conservé par incorporation des molécules dans des grains ce qui fixe leur composition isotopique, sauf si une circulation fluide ultérieure affecte les molécules organiques.

1.3.3 Les corps contenant de la matière organique

La matière organique formée dans l'espace va s'accumuler sur différents objets soit lors de la formation des systèmes planétaires soit par accumulation. On retrouve ainsi de la matière organique sur les planétésimaux qui vont constituer les corps parents des météorites et les planètes telluriques. On retrouve aussi de la matière organique dans les comètes (Ehrenfreund et Charnley, 2000).

Les comètes peuvent être considérées comme des boules de glace sales ou des boules de poussières glacées. Elles sont originaires de régions éloignées du soleil : le nuage de Oort (loin après Pluton) et la ceinture de Kuiper (après Neptune). Quand les comètes arrivent près du soleil, leur noyau se volatilise ce qui permet de déterminer leur composition. Elles contiennent plus de 50% d'eau, jusqu'à 20% de molécules organiques et le restant de silicates. Au sein des molécules organiques, CO est très majoritaire, mais on trouve aussi de l'acétonitrile (CH_3CN), du méthanol... On trouve aussi des molécules plus complexes,

organisées en grains, comme des HAPs, des hydrocarbures aliphatiques ramifiés et des composés hétéroatomiques avec de l'oxygène et de l'azote.

1.4 La matière organique des météorites et la vie terrestre

La vie, telle qu'elle est présente sur Terre, est constituée des éléments chimiquement actifs les plus abondants dans l'espace : l'hydrogène, l'oxygène, le carbone et l'azote (Ehrenfreund et al., 2002). Pourtant sur Terre, ces éléments sont peu abondants comparés aux éléments qui constituent les roches silicatés et les métaux qui composent la planète (silicium, fer, magnésium ...). Les éléments nécessaires à la vie pourraient provenir de l'eau et du dioxyde de carbone produits lors du dégazage du manteau terrestre de la Terre primitive, mais l'origine de l'azote reste mal comprise. Cependant il est certain que ces éléments ont été apportés par les comètes et les météorites qui ont participé à la formation de la Terre, mais sous quelle forme ? Organique ou minérale ? Cette question est très importante pour comprendre l'apparition de la vie et son développement.

Notre propos n'est pas de présenter les différentes théories sur l'apparition de la vie ou sur la recherche d'autres formes de vie dans l'espace. Ces thèmes s'éloignent de notre étude et constituent aussi bien des problèmes biologiques, chimiques et physiques que philosophiques : en effet une forme de vie extraterrestre est supposée comme telle si elle est suffisamment différente de la vie sur Terre, mais alors quels vont être les critères pour définir une forme de vie, que devons-nous chercher pour rechercher des traces de vie extraterrestre ? Comment être sûr de ne pas manquer ces traces ? Ainsi la recherche de vie extraterrestre dans les météorites reste encore un problème idéologique car, entre les problèmes de contamination et notre manque de connaissance sur le concept de la vie, les doutes subsisteront toujours (Van Loon, 2005).

Aucune forme de vie extraterrestre n'a, à ce jour, été décrite. Des observations de traces de vie fossiles ou de conséquence d'activité biologique ont souvent été décrites, comme récemment pour la météorite martienne ALH 84001 (McKay et al., 1996). Cependant à chaque fois une contamination terrestre a été avancée pour expliquer les observations décrites. Malgré tout certaines observations peuvent être intéressantes, comme l'observation de structures organisées dans des extraits chloroforme/méthanol de Murchison qui ressemblent à ce que donnent des membranes cellulaires (Deamer, 1985). Les météorites ont très

probablement joué un rôle dans la constitution d'un réservoir d'H, C, O et N pour la vie sur la Terre primitive.

Les météorites contiennent un certain nombre de composés organiques qui sont d'intérêt biologique, c'est-à-dire qui entrent dans le fonctionnement des êtres vivants. La détection de composés azotés pouvant dériver de la dégradation d'acides aminés ou de composés d'intérêt biologique (Bandurski et Nagy, 1976) a lancé l'idée que la MOI pouvait être le précurseur de ces molécules qui ont pu être utiles à l'apparition de la vie sur la Terre primitive. Ces composés ont-ils pu influencer l'apparition de la vie sur Terre ?

L'apport de matière organique extraterrestre est d'autant plus important que l'on sait maintenant que les conditions oxydantes de l'atmosphère de la Terre primitive (CO_2 , H_2O , N_2) ne sont pas favorables à la formation de grandes quantités de molécules organiques réduites. Les théories de Miller et Urey sur la formation de composés organiques, comme les acides aminés, sur la Terre primitive (Miller et al., 1976) ont été mises en défaut car leurs compositions initiales ne correspondent pas à l'idée actuelle que l'on a de l'atmosphère primitive. Cependant les réactions qu'ils ont développées ont pu très bien se réaliser sur d'autres corps (comme les corps parents de certaines météorites).

Le stock de matière organique prébiotique serait essentiellement d'origine cométaire et de particules interstellaires (IDPs), les sources organiques terrestres (réactions de type Miller-Urey, réactions hydrothermales, etc ...) étant 10 à 1000 fois plus faibles (Ehrenfreund et al., 2002). Cet apport ne tient pas compte des météorites, qui se sont écrasées sur Terre à un moment où celle-ci était trop chaude pour conserver des molécules organiques. Par contre les comètes se sont abattues sur Terre plus tard, quand la Terre s'était refroidie. De plus les IDPs et micrométéorites continuent à tomber sur Terre et constituent la source majeure d'apport organique extraterrestre actuel (Maurette et al., 2000), estimé à 200 tonnes par an. Comme l'hydrolyse des hydrocarbures polyaromatiques (HAPs), composés majoritairement produits par altération de la MOI, en présence d'argiles peut produire des acides aminés (Shock et Schulte, 1990), toute la matière organique extraterrestre cométaire et météoritique peut avoir influencé l'apparition et le développement de la vie primitive. Ce lien entre matière organique extraterrestre et vie ouvre des perspectives en exobiologie si l'on considère que de la matière organique abiotique extraterrestre semblable à celle des météorites que nous connaissons a pu être distribuée sur d'autres planètes solaires ou extrasolaires par des mécanismes semblables à ceux qui se sont déroulés pour la Terre primitive (Maurette et al., 2000).

L'apport organique extraterrestre doit aussi prendre en compte la conservation de la matière organique lors des impacts, car l'énergie dégagée par l'impact peut élever énormément la température, pendant un instant très bref ; l'élévation brutale de pression peut aussi dégrader les composés organiques. De nombreux indices laissent penser que les impacts cométaires et météoritiques importants libèrent de la matière organique peu altérée sur Terre, par exemple des acides aminés extraterrestres ont été retrouvés au niveau des sédiments marquant la crise Crétacé/Tertiaire (Zhao et Bada, 1989). Des calculs de conservation de composés lors de l'impact de comètes (Pierazzo et Chyba, 1999) montrent que pour certains paramètres de l'impacteur (vitesse, angle de chute, taille...) une quantité non négligeable d'acides aminés peut être préservée et être apportée à la Terre primitive. Des modélisations analogiques d'impacts (Mimura et Toyama, 2005) sur des analogues de chondrites carbonées vont dans le même sens et montrent que, même si les hautes pressions générées lors des impacts entraînent la destruction des HAPs ainsi que la formation d'autres HAPs secondaires, une partie de la matière organique des chondrites carbonée peut avoir été libérée sur Terre lors d'impacts importants.

La matière organique extraterrestre a aussi pu influencer la vie primitive dans sa chiralité. Comme énoncé dans la partie 1.2.1.1, le léger excès de forme L des acides aminés extraterrestres a pu influencer l'adoption des formes L dans le monde vivant (Brack, 1992 ; Chyba, 1997), qui se traduit par une quasi absence d'acides aminés D dans les êtres vivants actuels. Cette spécificité racémique est due à la spécificité isomérique des protéines et des mécanismes biochimiques dans les cellules vivantes, qui ne savent métaboliser et produire que certains énantiomères (acides aminés L, sucres D ...). Ainsi cette caractéristique moléculaire fondamentale des êtres vivants terrestres pourrait être héritée d'un très léger excès d'une forme énantiomérique dans certains acides aminés extraterrestres qui auraient servi de matière première à la vie primitive.

1.5 Problématique

En conclusion de cette partie qui résume l'état des connaissances sur la matière organique dans les météorites, ainsi que la matière organique dans l'espace et les liens probables entre la matière organique extraterrestre et la vie sur la Terre, plusieurs questions se posent. Ces questions constituent la problématique de cette thèse. Comment la matière

organique insoluble a-t-elle été synthétisée ? La fraction soluble dérive-t-elle de l'insoluble ? Quelle est l'histoire de la matière organique insoluble entre sa synthèse et son analyse ? Quels indices l'étude de la matière organique insoluble apporte-t-elle sur l'étude du système solaire et sur son évolution ? La matière organique insoluble a-t-elle pu servir de matière première pour la vie primitive ?

En particulier pour la synthèse de la MOI, plusieurs théories sont proposées : soit la MOI provient de l'assemblage de précurseurs formés par catalyse sur des surfaces minérales (réactions du type Fisher-Tropsch) ou sous l'effet d'arcs électriques, dans des environnements solaires ; soit par des réactions de type ion/molécule dans des environnements interstellaires ou protosolaires ; soit par altération hydrothermale d'un précurseur organique lors de la phase hydrothermale sur le corps parent. L'étude combinée de la structure et de la composition isotopique moléculaire peut apporter une réponse à cette question.

C'est à ces questions que le travail qui suit a essayé d'apporter des réponses.

2

*Matériels et méthodes :
traitement des météorites et de
la matière organique insoluble.*

2

2 Matériels et méthodes : traitement des météorites et de la matière organique insoluble.

Cette partie présente les échantillons étudiés ainsi que les techniques utilisées pour isoler la MOI et pour l'étudier.

2.1 Echantillons

Nous avons étudié 3 chondrites carbonées de trois types différents : Orgueil, Murchison et Kainsaz. Ces 3 météorites sont des « chutes », c'est-à-dire qu'elles ont été observées lors de leur chute et collectées peu de temps après.

2.1.1 Orgueil

Cette chondrite carbonée est tombée en France le 14 mai 1864 vers 8h dans la matinée. Les fragments avaient la taille d'un poing (environ 10 cm de diamètre) en moyenne. La quantité totale récupérée s'élève à 13 kg.

Cette chondrite est du type CI1, le type le plus primitif. Sa composition élémentaire est très proche de la composition solaire si on excepte les éléments légers comme l'hydrogène et l'hélium. Elle est caractérisée par une teneur en carbone assez élevée de l'ordre de 4%. Les minéraux de la matrice sont essentiellement argileux (les chondres sont absents). Ces indications minéralogiques montrent une altération hydrothermale intense sur le corps parent de la météorite. Tout ceci suggère que le corps parent d'Orgueil pourrait être le noyau d'une comète.

Deux échantillons de 10 g, provenant de la collection du Museum National d'Histoire Naturelle (MNHN) de Paris, ont été utilisés dans cette étude.

2.1.2 Murchison

Murchison est tombée le 28 septembre 1969, vers 11h, dans la province de Victoria, en Australie. La date de cette chute est très importante puisqu'elle coïncide avec le programme Apollo de la NASA pour lequel de nombreuses techniques analytiques avaient été développées dans le but d'étudier les échantillons lunaires qui allaient être rapportés. C'est ainsi que les premières études sur Murchison ont été menées à la NASA juste après sa chute. Environ 100 kg ont été collectés.

Murchison est du type CM2 qui est considéré comme moins primitif que les CI1. Néanmoins Murchison est presque aussi riche en carbone qu'Orgueil et contient environ 12% d'eau. La matrice contient des inclusions réfractaires. Le contenu en composés organiques solubles de Murchison en a fait une référence en terme de composés organiques

extraterrestres, ainsi son contenu en acides aminés est considéré comme caractéristique des météorites.

Environ 11 g de Murchison, fournis par le Smithsonian Museum de Washington, ont été nécessaires pour cette étude.

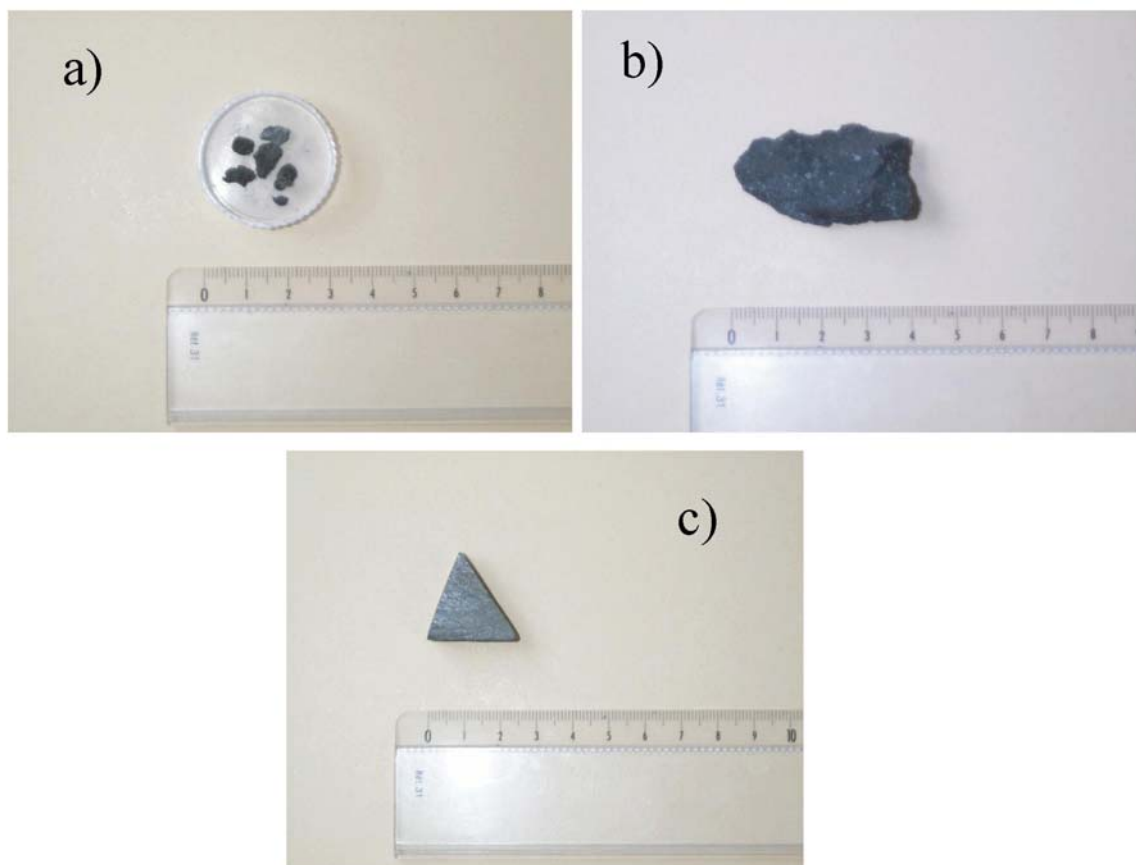


Figure 2-1 : Photos des échantillons des trois chondrites carbonées étudiées avant broyage. a) Orgueil (seulement quelques fragments), b) Murchison et c) Kainsaz.

2.1.3 Kainsaz

La chute de Kainsaz a été observée le 13 septembre 1937 vers 14h15, dans la république du Tatarstan en Russie. Près de 210 kg ont été récupérés.

Kainsaz est une CO3 qui est moins primitive que les deux précédentes et aussi moins riche en eau. Le contenu organique de cette chondrite a été beaucoup moins étudié que les deux précédentes, c'est donc l'occasion d'analyser la matière organique d'une chondrite moins altérée qu'Orgueil et Murchison mais aussi d'apporter de nouvelles informations sur

une chondrite moins connue. Nous disposions de 9,5 g, de la collection du MNHN de Paris, pour notre étude.

2.2 L'isolement de la matière organique insoluble de ces chondrites carbonées

Les différentes chondrites carbonées étudiées ont subi le même traitement en vue d'isoler la matière organique insoluble. Elles ont subi d'abord un broyage, suivi d'une succession d'extractions des composés solubles avec différents solvants, puis enfin un traitement d'attaque acide pour éliminer les phases minérales.

2.2.1 Le broyage

Le broyage a été réalisé à l'Institut Français du Pétrole de Rueil Malmaison. Deux broyeurs ont été utilisés, en fonction de la résistance de nos échantillons : un broyeur en agate à boules et un broyeur à anneaux. Dans les deux cas, les broyeurs ont été soigneusement nettoyés au dichlorométhane avant chaque broyage. Les échantillons ont été broyés pendant des temps courts et les poudres obtenues ont été recueillies à l'aide de matériel en inox ou en verre tout juste nettoyés avec du dichlorométhane. Les échantillons ont ensuite été conservés dans des flacons étanches à l'abri de la lumière avant les étapes du traitement qui ont suivi.

2.2.2 Les extractions aux solvants

Les poudres obtenues après broyage ont subi successivement une extraction à l'eau au reflux, une série d'extractions à l'acétone, une série d'extractions au mélange dichlorométhane/méthanol. Les solvants utilisés sont fournis par la société Rathburn et sont caractérisés par un très grand niveau de pureté. La verrerie et les instruments utilisés sont au préalable nettoyés et rincés avec les mêmes solvants. Chaque phase d'extraction consiste en une agitation de l'échantillon dans une solution du solvant correspondant.

L'extraction à l'eau a duré 50 heures et s'est déroulée au reflux (température d'ébullition de l'eau). L'eau utilisée est filtrée et distillée. L'extrait est séparé du reste de

l'échantillon par centrifugation, le surnageant constituant l'extrait et le culot étant le résidu qui sera utilisé à l'étape suivante. L'extrait est concentré par évaporation de l'eau à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les extraits à l'eau de chaque chondrite sont placés dans des récipients hermétiques et conservés au réfrigérateur.

Le résidu insoluble subit ensuite deux extractions à l'acétone par agitation, à température ambiante pendant 30 minutes. Entre chaque extraction, l'échantillon est centrifugé, le surnageant étant recueilli pour être concentré à l'évaporateur rotatif. Les deux surnageants ont été mélangés pour obtenir un extrait à l'acétone. Cette étape a deux objectifs : extraire les composés solubles dans l'acétone et aussi permettre de repasser en phase organique en vue de l'extraction suivante, c'est-à-dire d'éliminer complètement l'eau de l'échantillon qui aurait pu rester après l'extraction à l'eau.

La dernière étape d'extraction se fait avec un mélange dichlorométhane/méthanol, 2/1 en volume. Une première étape a lieu pendant 1h30 à température ambiante. Le culot, séparé par centrifugation est soumis à une autre extraction pendant une nuit. Après une seconde centrifugation, les surnageants de chaque centrifugation sont combinés et concentrés à l'évaporateur rotatif. Cet extrait méthanol/dichlorométhane est conservé.

Après ces trois étapes, les échantillons subissent une attaque acide pour détruire les minéraux. Cette attaque se fait dans un kérogénatron sous azote pour limiter les phénomènes d'oxydation de la matière organique durant l'attaque acide.

2.2.3 Le traitement déminéralisateur

Le protocole utilisé (Gardinier et al., 2000) consiste à faire successivement une attaque à l'acide chlorhydrique (HCl) pour éliminer les carbonates puis de faire une autre attaque en utilisant l'acide fluorhydrique (HF) qui détruit les silicates et enfin de faire une seconde attaque à HCl pour éliminer les éventuels fluorures qui se seraient formés au cours de l'attaque à HF.

La première partie se fait à température ambiante, l'échantillon est agité dans une solution d'acide chlorhydrique 6N pendant 24 heures. La solution est ensuite neutralisée par ajout d'eau distillée et filtrée. Une fois que la neutralisation est terminée, le résidu insoluble

est mis dans une solution d'HF/HCl (2/1 en volume), avec de l'HF 28N et de l'HCl 6N. Cette étape se fait pendant 24h à température ambiante et sous flux d'azote. La solution est une nouvelle fois neutralisée et filtrée pour pouvoir faire la seconde attaque à HCl 6N pendant 4h à 70°C.

A la fin du traitement de déminéralisation, l'échantillon subit une nouvelle phase d'extraction aux solvants organiques : 30 minutes dans l'acétone (puis centrifugation) et 2h dans un mélange de dichlorométhane/méthanol, 2/1. Après une dernière phase de centrifugation l'échantillon est séché à l'air.

Le tableau 2-1 donne les masses recueillies à chaque étape de traitement des échantillons. Il est important de noter que l'échantillon final comporte une quantité variable de minéraux réfractaires associés à la matière organique insoluble.

Météorite	Orgueil	Murchison	Kainsaz
masse initiale	10,4 g	11,5 g	9,5 g
masse après extractions	8,97 g	8,75 g	9,2
masse après attaque acide	0,365 g	0,220 g	0,125 g
pourcentage en masse du résidu final par rapport à l'échantillon initial	3,5 %	1,9 %	1,3 %

Tableau 2-1 : masses recueillies à chaque étape de l'isolement de la matière organique insoluble des chondrites carbonées étudiées.

2.3 Analyses élémentaires

Ces analyses ont été réalisées par le laboratoire de microanalyses ATX. C, H et N sont mesurés par chromatographie et conductivité thermique, O et S par coulométrie et les cendres par combustion à 1000°C.

Nous avons étudié deux échantillons de Murchison et Orgueil ; pour chaque météorite, un avait déjà été traité par A. Gardinier et qui a servi pour les études pyrolytiques (1), l'autre (2) traité pendant la thèse et utilisé pour les dégradations chimiques, les études spectroscopiques et l'étude isotopique.

Elément	C	H	O	N	S	cendres	(H/C)
Orgueil (1)	67,5	4,07	16,37	2,77	4,04	8,9	0,72
Orgueil (2)	65,79	4,14	13,28	2,70	6,12	4,7	0,75
Murchison (1)	50	2,92	14,57	1,94	12,48	21,8	0,7
Murchison (2)	42,96	2,9	16,3	1,05	11,9	21,6	0,8

Tableau 2-2 : analyses élémentaires de la matière organique insoluble d'Orgueil et Murchison (% en masse).

2.4 La pyrolyse point de Curie

Cette technique permet l'analyse directe des produits de pyrolyse sans les isoler : le pyrolyseur est couplé au chromatographe en phase gazeuse et les produits de pyrolyse sont directement injectés dans l'appareil.

L'échantillon est placé dans une nacelle ferromagnétique dont la température de Curie est de 650°C. L'élévation de température se fait par induction grâce à un générateur haute fréquence et les 650°C sont atteints en seulement 15 ms. L'utilisation de ce genre de dispositif permet d'obtenir des températures élevées avec une grande précision, une bonne répétabilité et très rapidement. Au cours des pyrolyses la température est maintenue pendant 10 s. Environ 5 mg d'échantillon sont utilisés à chaque pyrolyse. La nacelle contenant l'échantillon est ensuite placée dans un tube en verre lui-même placé dans une chambre de pyrolyse (voir figure 2-2).

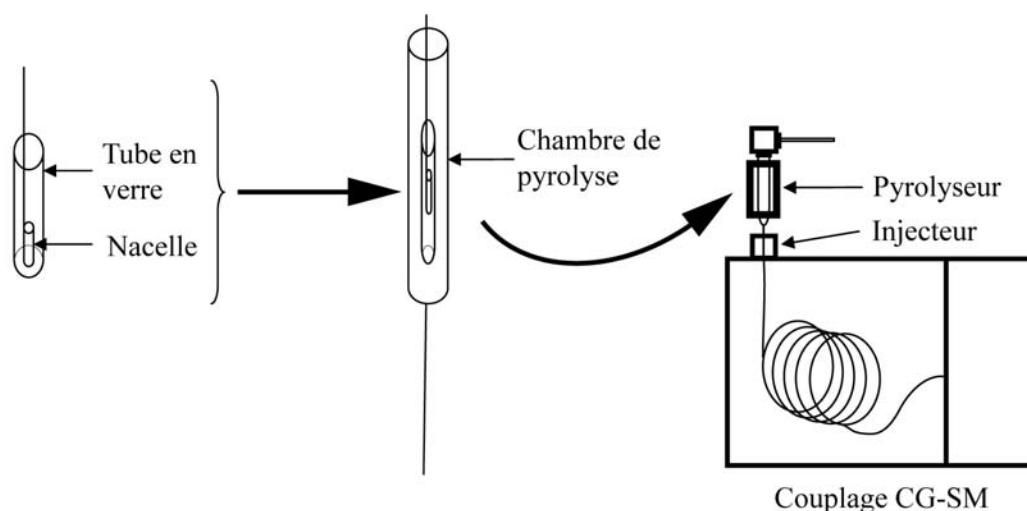


Figure 2-2 : Schéma du montage utilisé pour la pyrolyse point de Curie.

Le CG-SM est composé d'un chromatographe Hewlett-Packard HP 5890 série II. Celui-ci est couplé à un spectromètre de masse moléculaire, de type Hewlett-Packard HP 5989. Le spectromètre de masse permet l'identification des fragments séparés par la colonne. L'ensemble de l'appareillage se compose de plusieurs éléments :

- un injecteur, à la température de 280°C. Il amène l'échantillon dans le flux gazeux en tête de colonne.
- une colonne : elle assure la séparation du mélange issu de la pyrolyse. La colonne utilisée est en silice fondue et du type RTX-5MS (Restek). Ses caractéristiques sont :
 - o longueur : 30 m
 - o diamètre intérieur : 0,25 μm
 - o diamètre extérieur : 0,5 μm
 - o composition : 95% diméthyl – 5% diphenylpolysiloxane
(95% apolaire-5% polaire)

Le programme de température du four de la CG consiste en une rampe de 4°C/min, après 10 minutes à 50°C, jusqu'à 300°C.

- la source du spectromètre : un filament de tungstène chauffé émet des électrons à haute vitesse qui ionisent les molécules en sortie de colonne capillaire. Les ions ainsi formés sont envoyés dans le quadripôle, au travers d'un système de lentilles focalisatrices.
- un quadripôle : il assure la séparation des ions formés dans la source en fonction de leur rapport m/z (masse/charge). La température y est de 110°C et l'appareil peut mesurer des rapports allant de 40 à 650.
- un multiplicateur d'électrons qui assure la détection des électrons produits par l'impact des cations sur une cathode d'inversion.

Lors du couplage avec un pyrolyseur, les produits de la pyrolyse sont injectés directement dans le chromatographe. Celui-ci sépare les différents fragments produits lors de la pyrolyse. Ces derniers sont ensuite envoyés dans la source du spectromètre qui les ionise et, pour la plupart des composés, les fragmente. Les ions ainsi formés traversent le quadripôle qui les sépare en fonction du rapport m/z . Pour chaque composé entré dans la source on obtient alors un spectre de masse qui représente les ions qu'il a formé et leur abondance.

Ces ions sont issus de mécanismes de fragmentation connus, et il est donc possible de retrouver le composé à partir de son spectre de masse. Cette identification est facilitée par la

comparaison du spectre obtenu avec une banque de spectres mondiale. Cette démarche est réalisée par un logiciel de traitement qui réalise également un calcul statistique pour donner un intervalle de confiance.

L'identification est parfois compliquée par la coélution de plusieurs composés : certains composés ont les mêmes temps de rétention (temps passé dans la colonne) et ils arrivent en même temps dans la source du spectromètre. Le spectre de masse est alors la superposition des spectres de masse de chaque composé. La difficulté est alors de déterminer la part de chacun dans ce spectre composite.

2.5 La pyrolyse off-line

Pour les études isotopiques, nous avons réalisé des pyrolyses off-line, à l'Institut Français du Pétrole, dans un minifour. Environ 50 mg d'échantillon ont été chargés sur une canne en or, introduite dans un four programmé sous flux d'argon avec une rampe de température : de 300°C à 600°C à 15°C/min., avec deux plateaux de 3 minutes à 300°C et 600°C. Les produits sont piégés dans l'azote liquide puis dissous dans du pentane. La solution obtenue est alors injectée en CG-SM et dans le couplage GC-irMS (décrit dans la partie 2.8) pour permettre à la fois l'identification des produits et la détermination de leur composition isotopique.

2.6 La pyrolyse avec TMAH (hydroxyde de tétraméthyl ammonium)

La procédure analytique utilisée pour les pyrolyses en présence de TMAH est très proche de celle utilisée pour les pyrolyses conventionnelles. Environ 10 mg d'échantillon est mélangé à quelques gouttes d'une solution de TMAH. Ce mélange est ensuite séché sous courant d'azote à température ambiante puis est introduit dans une nacelle de pyrolyse. Deux solutions ont été utilisées : une à 25% en masse dans du méthanol et l'autre avec la même concentration mais dans l'eau.

La suite de la procédure est identique à celle de la pyrolyse point de Curie.

2.7 L'oxydation au tétroxyde de ruthénium

Le tétroxyde de ruthénium n'est nécessaire qu'en quantités catalytiques car une fois réduit par la matière organique, il est réoxydé par un cooxydant, le périodate de sodium. Des études sur des composés modèles ont montré que le rapport cooxydant/substrat contrôle l'efficacité de la réaction (Ilsley et al., 1986 ; Standen et al., 1991).

Le protocole utilisé pour les oxydations est le suivant. Un mélange de 1 mL de CCl_4 , 2 mL d'eau distillée, 1 mL de CH_3CN et de 500 mg de périodate de sodium est ajouté à 50 mg d'échantillon, le tout est agité 30 minutes à température ambiante. On ajoute alors 5 mg de dioxyde de ruthénium (IV). Après une agitation de 4 heures, quelques mL d'isopropanol sont ajoutés pour stopper la réaction. Le résidu est ensuite séparé par filtration et rincé au méthanol, dichlorométhane et eau distillée. Les filtrats organiques sont séchés sur du sulfate de sodium, le filtrat aqueux est extrait à l'éther. Seule la solution méthanol est étudiée, la solution dichlorométhane ne montrant que les mêmes composés en quantités plus faibles et la solution aqueuse ne contenant aucun produit.

Les acides formés sont trop polaires pour être séparés par CG-SM. Nous les avons donc estérifiés ou silylés (estérifiés avec un groupement triméthylsilyl : TMS) avant analyse. Dans le premier cas nous avons utilisé du diazométhane : un aliquote de la solution méthanol est séché sous azote, puis dissout dans l'éther avec un peu de méthanol, quelques mL de solution de diazométhane sont alors ajoutés à la solution d'éther. Pour la silylation, une partie de la solution méthanol a été séchée sous courant d'azote puis solubilisée dans 100 μL de pyridine, auxquels ont été rajoutés 20 μL d'hexaméthylidisilazane (HMDS) et 10 μL de triméthylchlorosilane (TMCS) (Sweeley et al., 1963).

Les deux solutions ont alors été injectées en chromatographie avec un détecteur à ionisation de flamme et en CG-SM. Le premier appareil est un Hewlett Packard HP 6890, le couplage CG-SM est constitué d'un Agilent 6890 N ainsi que d'un spectromètre de masse Agilent 5973 (énergie des électrons de 70 eV, température de la source des ions 220°C, balayage des masses de 40 à 650 a.m.u. avec 0,7 scans par s). Les colonnes capillaires utilisées sont les même que celle utilisée pour les pyrolyses. Dans les deux cas le programme de température utilisé est le suivant : après 5 minutes à 80°C, la température monte à 300°C avec une rampe à 4°C/min.

Plusieurs blancs ont été réalisés lors de cette attaque. Tout d'abord l'ensemble de la procédure a été testée en utilisant des diacides aliphatiques standards : l'acide butanedioïque,

l'acide pentanedioïque et l'acide hexanedioïque. Ces composés ont permis de vérifier que le protocole utilisé permettait de conserver les produits les plus courts susceptibles d'être produits par l'oxydation, ainsi que de vérifier qu'aucune contamination ne pouvait intervenir. De plus un blanc de la procédure de silylation a aussi été réalisé : un mélange ne contenant que de la pyridine et les produits silylants a été injecté.

2.8 La spectroscopie RMN

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide est une technique non destructrice de spectroscopie très largement utilisée pour étudier les échantillons organiques terrestres insolubles. Elle permet de caractériser l'environnement chimique des atomes comme le carbone ou l'azote.

La RMN repose sur le magnétisme nucléaire. Les noyaux de certains atomes possèdent un moment magnétique nucléaire ; ils se comportent comme des dipôles magnétiques caractérisés par une grandeur quantique, le spin. Pour avoir une réponse en RMN, il faut que les noyaux aient un spin non nul, ce qui arrive quand ils ont un nombre de nucléons (protons et neutrons) impairs. Ainsi le ^{13}C donnera un signal en RMN alors que ^{12}C n'en donnera pas. De même dans le cas de l'azote c'est l'isotope ^{15}N qui est utilisé. La sensibilité de la RMN dépend de l'élément étudié : les protons (H) sont plus faciles à détecter (abondance de l'espèce isotopique qui donne un signal 99,98%) que les carbones (abondance isotopique du ^{13}C de seulement 1,1%), d'autant plus que le rapport gyromagnétique (il influence le spin du noyau, plus il est élevé et plus le signal RMN est grand) du proton est 4 fois plus élevé que celui du ^{13}C .

Si les spins sont soumis à un champ magnétique, ils vont s'orienter suivant ce champ (dans le même sens ou dans le sens opposé). Le signal RMN est observé lorsque ce champ est perturbé par un second champ perpendiculaire à une fréquence caractéristique (fréquence de Larmor). Les spins entrent alors en résonance et leur réponse constitue le signal RMN. Dans un liquide, le mouvement brownien des molécules fait que seule la moyenne des interactions physiques dans les molécules est prise en compte. Dans les solides, les molécules sont figées et les bandes sont plus larges et se chevauchent. Pour limiter ce problème, la RMN du solide utilise la rotation à l'angle magique qui consiste à faire tourner l'échantillon à grande vitesse suivant un angle particulier par rapport au champ magnétique pour affiner les raies. De plus pour améliorer la sensibilité en RMN ^{13}C ou ^{15}N , on utilise une séquence dite de

« polarisation croisée » qui consiste à utiliser les protons pour transmettre la polarisation aux autres éléments.

2.9 Le couplage chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse isotopique (GC-irMS)

Cette technique permet de mesurer des compositions isotopiques sur des composés individuels dans une solution. Ces composés sont préalablement séparés par chromatographie en phase gazeuse puis leur composition isotopique est mesurée par un spectromètre de masse isotopique. Les mesures ont été réalisées au Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) à Nancy. L'appareil utilisé est un GV instruments IsoPrime couplé à une chromatographie en phase gazeuse HP 6890. Les programmes de températures sont les mêmes que précédemment. L'injection se fait en mode split, l'injecteur étant à 310°C.

Les composés séparés par la colonne chromatographique sont réduits et convertis en H₂ sur du chrome dans un four à 1050°C. L'identification des composés se fait en utilisant les enregistrements acquis sur les appareils d'analyse moléculaire (CG-SM ou détection par ionisation de flamme) car il s'agit de la même colonne.

Les compositions isotopiques sont mesurées par rapport à un gaz de référence connu et supposé constant pendant toute la série de mesures. Le calcul permet de retrouver les rapports isotopiques vrais. Avant chaque journée d'analyse, l'injection d'un standard connu de dodécane permet de tester l'appareil et aussi de corriger les mesures par rapport à la dérive instrumentale.

Dans les cas de nos mesures isotopiques, il est souvent plus simple d'exprimer nos résultats en utilisant la notation δ , définie ainsi :

$$\delta = \left(\frac{R_{ech}}{R_{std}} - 1 \right) \times 1000 \text{ avec } R \text{ rapport isotopique de l'échantillon ou du standard.}$$

Les standards utilisés dépendent de l'élément : PeeDeeBee (PDB) pour le carbone, Standard Mean Ocean Water (SMOW) pour l'hydrogène ou l'oxygène par exemple.

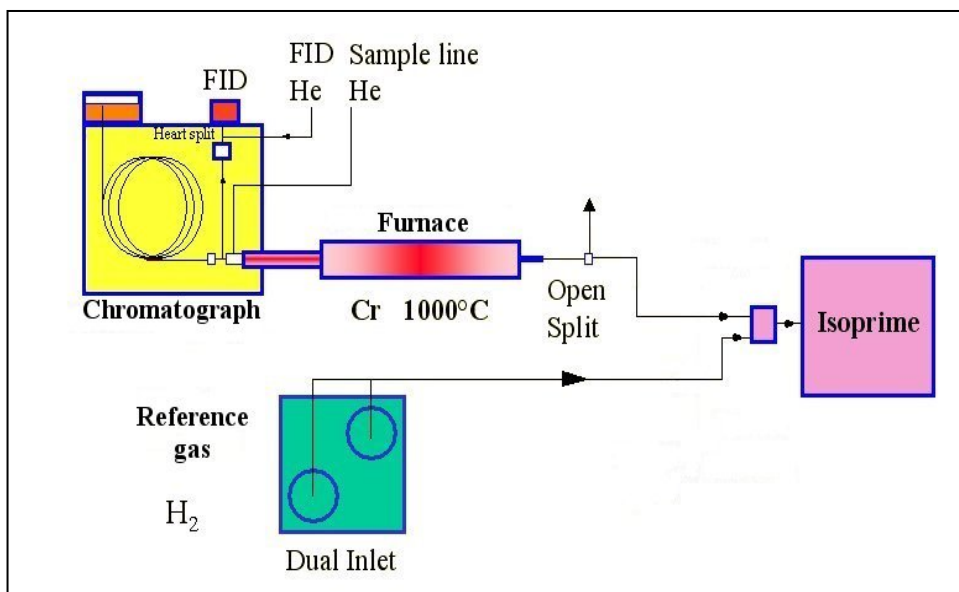


Figure2-3 : Schéma du couplage GC-irMS (source F. PALHOL). Le dual inlet est utilisé pour injecter les pulses de gaz de référence.

Les données obtenues sont soumises à différentes corrections. Nous sommes partis des signaux bruts correspondant aux masses 2 (i.e. H_2^+ mesuré) et 3 (i.e. $(H_3^+ + HD^+)_{\text{mesuré}}$) enregistrées au cours du temps. Chaque analyse sur les composés aromatiques et aliphatiques a été réalisée en triple, les données obtenues sont ensuite corrigées comme décrit dans ce qui suit. Dans la partie suivante, (H_2^+) représente le signal au cours du temps et $[H_2^+]$ son intégrale sur le temps. Ainsi $[H_2^+]$ représente le nombre total de H_2^+ détectés dans un intervalle de temps.

Tout d'abord nous avons défini deux bruits de fond : (1) un bruit de fond instrumental, correspondant au bruit observé avant la réduction des produits organiques, et (2) un bruit de fond organique, correspondant aux composés organiques non séparés. Le bruit de fond instrumental (noté iBG), est défini au début de chaque enregistrement quand aucun composé organique (sous forme de gaz H_2) n'est introduit dans le spectromètre de masse isotopique. Par exemple, pour la masse 2, la correction du bruit de fond instrumental donne la valeur corrigée (indiquée c) suivante :

$$(H_2^+)_{\text{mesuré}} - (H_2^+)_{\text{iBG}} = (H_2^+)_{\text{c}} \quad (2.1)$$

Le signal de la masse 3 comprend une contribution de H_3^+ (formé par impacts de H_2^+) et une de HD^+ . La contribution de H_3^+ est calculée après la correction du bruit de fond instrumental sur les masses 2 et 3, en utilisant le facteur de correction κ défini par la relation :

$$(H_3^+)_{\text{c}} = \kappa ((H_2^+)_{\text{c}})^2 \quad (2.2)$$

Cependant cette relation n'est plus linéaire pour les faibles teneurs en H_2^+ . Le facteur κ est déterminé pour chaque enregistrement grâce à deux pulses de gaz de référence (ces pulses sont de quantités de gaz différentes) au début de chaque enregistrement. Pour être sûr de rester dans la partie linéaire du signal, nous avons calculé la contribution de H_3^+ pour le signal global (noté ws) et sur le bruit de fond organique (oBG). Ainsi HD^+ sera obtenu par la relation :

$$(HD^+)_c = (masse3)_c - (H_3^+)_c \quad (2.3)$$

Le bruit de fond organique (oBG) est défini pic par pic, en considérant seulement deux points, le départ et la fin de chaque pic. Ces deux points définissent une ligne droite correspondant au bruit de fond organique, ce bruit de fond est corrigé après la correction de H_3^+ . Les surfaces de H_2^+ et de HD^+ , sur l'intervalle de temps $(t_n - t_0)$ défini pour chaque pic, ont été calculées pour le signal global et pour le bruit de fond organique, donnant $[H_2^+]$ et $[HD^+]$ par la relation (par exemple pour H_2^+) :

$$[H_2^+] = \frac{1}{n} \times \sum_i \frac{(H_2^+)_i + (H_2^+)_{i-1}}{2} \times (t_i - t_{i-1}) \quad (2.4)$$

avec $(H_2^+)_i$ correspondent à $(H_2^+)_c$ à $t = t_i$, i variant entre 0 et n . Ensuite, nous obtenons $[H_2^+]_{peak}$ et $[HD^+]_{peak}$ du composé organique en utilisant les relations suivantes:

$$\begin{aligned} [H_2^+]_{peak} &= [H_2^+]_{ws} - [H_2^+]_{oBG} \text{ and} \\ [HD^+]_{peak} &= [HD^+]_{ws} - [HD^+]_{oBG} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Ces deux valeurs nous permettent alors de calculer le rapport isotopique du composé par la relation:

$$(D/H)_{peak} = [HD^+]_{peak} / [H_2^+]_{peak}. \quad (2.6)$$

A cause du fractionnement instrumental, le rapport D/H obtenu $((D/H)_{peak})$ n'est pas le vrai rapport isotopique et doit être corrigé. Pour cela on utilise un standard de dodécane, injecté au début de chaque session d'analyses. Le fractionnement instrumental sur le dodécane est calibré en utilisant un gaz de référence d'hydrogène moléculaire, injecté en deux pics au début de l'enregistrement. Pour obtenir $(D/H)_{peak}^v$, c'est-à-dire la vraie valeur du rapport isotopique D/H du pic, nous avons utilisé le fractionnement (constant) entre un composé i (soit le pic d'intérêt, soit le dodécane) et le gaz de référence (ref) défini par:

$$\alpha = (D/H)_i / (D/H)_{ref} = (D/H)_i^v / (D/H)_{ref}^v \quad (2.7)$$

Les deux pulses de H_2 donnent $(D/H)_{ref}$, $(D/H)_{dod}$ est déterminé grâce à l'injection du dodécane (avec un $(D/H)_{dod}^v$ connu). A partir de l'équation 2.7 il est alors facile d'obtenir $(D/H)_{ref}^v$ et aussi $(D/H)_{peak}^v$ à partir de $(D/H)_{peak}$.

Pour les composés aromatiques, aucune autre correction n'est nécessaire, les valeurs reportées dans la partie 5 correspondent aux moyennes des valeurs corrigées (c'est-à-dire $(D/H)_{peak}^v$ et δD relative to SMOW) de chaque enregistrement et les écarts types sont calculés à partir de ces enregistrements.

Dans certains cas, comme pour les diacides silylés, la séparation était insuffisante. Dans ces cas nous avons déconvolué les signaux $(H_2^+)_c$ et $(mass\ 3)_c$, en utilisant le logiciel PeakFit (SPSS Science software). Nous avons utilisé la fonction mathématique (Pearson IV) car c'est celle qui donnait le meilleur résultat avec un standard d'acide butanedioïque silylé. Sur les paramètres pouvant varier, seulement l'amplitude et la largeur des pics étaient libres de varier entre le signal de la masse 2 et celui de la masse 3. Typiquement, chaque déconvolution s'est faite en 5 itérations sur la masse 2 et la masse 3. Les 5 ensembles de données obtenus ont ensuite subi les corrections précédemment décrites.

Enfin les compositions isotopiques des diacides silylés ont dû être corrigées de la contribution du groupement -TMS. Le D/H des réactifs de silylation a ainsi été déterminé ($\approx 134 \times 10^{-6}$ i.e. $\delta D \approx -140\text{‰}$). Par un bilan de masse sur les D/H (et non les δD , la notation δ n'étant pas linéaire), nous avons pu déterminer les D/H indigènes de chaque diacide :

$$\left(\frac{D}{H}\right)_{tot} \times N_{tot} = \left(\frac{D}{H}\right)_{TMS} \times N_{TMS} + \left(\frac{D}{H}\right)_{ind} \times N_{ind} \quad (2.8)$$

avec N_i correspondant au nombre d'hydrogènes total (tot), indigènes (ind) et du groupement -TMS (TMS). Ainsi, on s'affranchit de l'hydrogène échangeable du groupement -COOH.

Les valeurs obtenues sont moyennées et reportées dans la partie 5.

3

*La spéciation de l'oxygène et
de l'azote dans la MOI :
relations entre les fractions
soluble et insoluble*

3

3 La spéciation de l'oxygène et de l'azote dans la MOI : relations entre les fractions soluble et insoluble

Cette partie traite de la localisation de l'oxygène et de l'azote dans la MOI. Cette étude* a été menée grâce à des pyrolyses avec ou sans TMAH et la RMN ^{15}N du solide. Cette étude nous a aussi permis de montrer que les acides aminés ne dérivait pas de la MOI. Par contre il n'est pas exclu que la MOI soit le précurseur d'autres classes de composés solubles.

* Cette étude fait l'objet d'un article sous presse dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Remusat et al., 2005a).

La fraction soluble est assez bien contrainte moléculairement, l'insoluble est beaucoup moins connu, notamment en ce qui concerne la spéciation de l'oxygène et de l'azote. Ces informations permettent d'aborder la question de la relation entre les composés solubles et la MOI : ont-ils des origines différentes ou bien les composés solubles dérivent-ils de la MOI ? En effet l'hydrothermalisme qui a touché les météorites a pu provoquer l'hydrolyse de certaines unités structurales de la MOI et ainsi libérer des produits solubles. Dans ce cas, si le processus n'a pas consommé toutes les fonctions hydrolysables, on devrait retrouver des précurseurs de certaines fonctions détectées dans les composés solubles. Par exemple des fonctions amines ou amides pourraient être des précurseurs d'acides aminés. C'est pour répondre à cette problématique que nous avons réalisé une étude de la spéciation de l'oxygène et de l'azote dans la MOI d'Orgueil et de Murchison, en utilisant des pyrolyses et de la RMN ^{15}N à l'état solide.

Dans cette étude nous avons utilisé des pyrolyses en présence de TMAH (hydroxyde de tétraméthyl ammonium) en complément de pyrolyses conventionnelles (sans TMAH). En effet ces dernières présentent l'inconvénient de ne pas permettre la détection des composés polaires, donc riches en fonctions oxygénées et azotées.

3.1 La pyrolyse avec TMAH pour étudier les fonctions polaires dans les échantillons insolubles

Le TMAH est un agent méthylant qui offre l'avantage de faciliter la coupure des liaisons polaires et la méthylation rapide des groupes $-\text{OH}$ et $-\text{NH}_2$ formés. Cette technique a été appliquée à de nombreux échantillons terrestres comme les substances humiques ou les kérogènes (Challinor, 2001). Par exemple, cette technique a permis de mettre en évidence la préservation de composés dérivés de protéines dans un kérogène de 140 millions d'années (Mongenot et al., 2001).

Par rapport à certaines autres études utilisant le TMAH, et dans lesquelles les auteurs ont qualifié ces pyrolyses de thermochemolyses TMAH, nous avons utilisé des températures élevées. Ces conditions ont probablement pour conséquence une méthylation des produits formés par pyrolyse plutôt qu'une réaction chimique sur les fonctions faisant intervenir des groupements $-\text{OH}$ et $-\text{NH}_2$.

3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Curie Point Pyrolysis

3.2.1.1 Murchison IOM

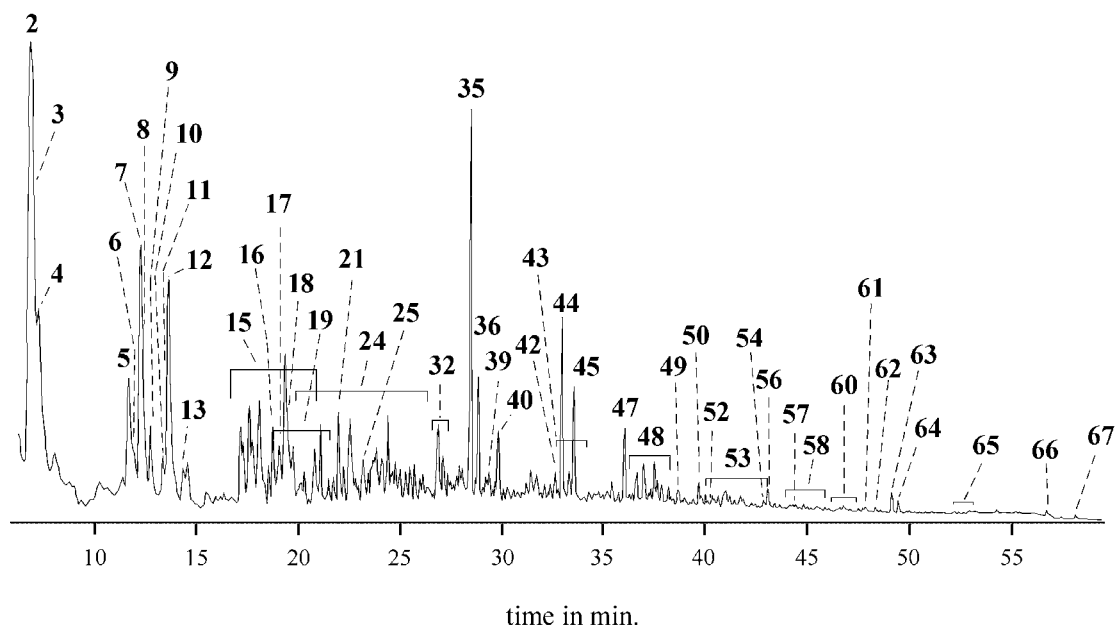


Figure 3-1 : Total Ion Current (TIC) pyrochromatogram of Murchison IOM. For identification see table 3-1.

The products identified in the Murchison pyrolysate are dominated by aromatic hydrocarbons along with S-containing compounds (Table 3-1 and Fig. 3-1). Pyrolysis is known to induce secondary reactions such as cyclisation and aromatisation and one may wonder whether the aforementioned aromatic hydrocarbons do correspond to pre-existing aromatic moieties or are formed upon pyrolysis. Based on previous spectroscopic studies such as FTIR, NMR and XANES (Cronin et al., 1987 ; Gardinier et al., 2000 ; Cody et al., 2002), a highly aromatic character is considered for the chondritic IOM. It is thus likely that the aromatic hydrocarbons, or at least most of them, do reflect the building blocks of the IOM macromolecular network.

number	name	Murchison	Murchison with TMAH	Orgueil	Orgueil with TMAH
1	Dimethyl sulfide	-	+	-	-
2	Toluene	+	+	+	+
3	2-Methylthiophene	+	-	-	-
4	3-Methylthiophene	+	-	-	-
5	Ethylbenzene	+	+	+	+
6	Ethylthiophene	+	-	-	-
7	1,3- and 1,4- Dimethylbenzene	+	+	+	+
8	2,5-Dimethylthiophene	+	-	+	-
9	2,4-Dimethylthiophene	+	-	+	-
10	2,3-Dimethylthiophene	+	-	+	-
11	Styrene	+	+	+	+
12	1,2 Dimethylbenzene	+	+	+	+
13	3,4 Dimethylthiophene	+	+	+	+
14	Dimethyl sulphone	-	+	-	+
15	C ₃ -Alkylbenzene	+	+	+	+
16	Phenol	+	-	+	+
17	Benzonitrile	+	-	+	-
18	Indane	+	-	-	-
19	Methylstyrene	+	+	+	+
20	Butanedioic acid dimethyl ester	-	+	-	+
21	Indene	+	+	+	+
22	2-methylbutanedioic dimethyl ester	-	+	-	+
23	2-Methylphenol	-	-	+	-
24	C ₄ -Alkylbenzene	+	-	+	-
25	Acetophenone	+	+	+	+
26	3- and 4- Methylphenol	-	-	+	-
27	Benzoic acid methyl ester	-	+	-	+
28	2,6-Dimethylphenol	-	-	+	-
29	2 Ethylphenol	-	-	+	-
30	Pentanedioic acid dimethyl ester	-	+	-	+
31	2,5- and 2,4- Dimethylphenol	-	-	+	-
32	Methylindene	+	+	+	+
33	4 Ethylphenol	-	-	+	-
34	3,5-Dimethyl and 3-Ethyl phenol	-	-	+	-
35	Naphthalene	+	+	+	+
36	Benzothiophene	+	+	+	+
37	Methylbenzoic acid methyl ester	-	+	-	+
38	2,3-Dimethylphenol	-	-	+	-
39	Thienothiophene	+	-	+	-
40	molecular sulphur	+	-	-	-
41	Methyl-2,3-dihydro-naphthalene	-	-	+	+
42	Indanone	+	-	+	-
43	Methylbenzothiophene	+	+	+	+
44	2-Méthylnaphtalene	+	+	+	+
45	1-Méthylnaphtalene	+	+	+	+
46	Dimethyl-2,3-dihydro-naphthalene	-	-	+	+
47	Biphenyl	+	+	+	+
48	C ₂ -Alkylnaphtalene	+	+	+	+
49	Acenaphthylene	+	+	+	+
50	Acenaphthene	+	+	+	+
51	Benzenedicarboxylic acid dimethyl esters	-	+	-	+
52	Diphenylmethane	+	-	-	-
53	C ₃ -Alkylnaphtalene	+	-	+	-
54	Phenylene	+	+	+	+
55	Dimethoxybenzoic acid methyl esters	-	+	-	+

56	Fluorene	+	+	+	+
57	Benzophenone	+	-	+	-
58	C ₄ -Alkyl naphthalene	+	-	+	-
59	Naphthalenecarboxylic acid methyl esters	-	+	-	+
60	Methylfluorene	+	+	+	+
61	Fluoren-1-one	+	+	+	+
62	Dibenzothiophene	+	+	+	+
63	Phenanthrene	+	+	+	+
64	Anthracene	+	+	+	+
65	Methylanthracene and Methylphenanthrene	+	-	+	-
66	Fluoranthene	+	+	+	+
67	Pyrene	+	+	+	+

Table 3-1 : The organic content released by the pyrolysis, with and without TMAH, of insoluble organic matter of Murchison and Orgueil. “+” means “detected” and “-“ means “not detected”.

A number of series of aromatic hydrocarbons ranging from one-ring compounds (alkyl benzene : 2, 7, 12, 15, 24) to four-ring compounds (pyrene : 67) are identified in the pyrolysate (Table 3-1). A decrease in relative abundance is noted when the size of the hydrocarbons increases. This likely reflects a lower contribution of aromatic moieties comprising three rings and more with respect to smaller units. This trend is in agreement with previous studies including solid state ¹³C NMR (Gardinier et al., 2000) and HRTEM (High Resolution Transmitted Electron Microscopy (Derenne et al., 2005)) which point to the occurrence of rather small aromatic units in Murchison IOM. Several substituted homologues of the aromatic hydrocarbons are detected in several series, such as C₁ to C₄-alkyl benzenes, C₀ to C₂-alkyl styrenes (11, 19) and C₀ to C₄-alkyl naphthalenes (35, 44, 45, 48, 53, and 58). The short side chains that substitute the aromatic rings should act as links between the aromatic units as previously suggested (Hayatsu et al., 1977) and are in agreement with a structure based on highly substituted aromatic units (Gardinier et al., 2000). Moreover, for each series of isomers, all the possible isomers are detected with comparable abundances; for example, the eight existing isomers of C₃-alkyl benzenes (15) could be distinguished. Such a diversity in isomers was also observed by Komiya and Shimoyama (1996). The lack of predominance of specific isomers has also been observed among almost all series (except aliphatic hydrocarbons, purines, pyrimidines) in the soluble compounds (for a review see Cronin et al., 1988) and was interpreted as the signature of a synthesis in the interstellar medium.

When aliphatic hydrocarbons are considered, it must be noted that a careful search, using selective ion detection at m/z 57, did not allow the detection of any product. This might appear at variance with the occurrence of aliphatic side chains cross-linking the aromatic units

but, under our experimental conditions, alkanes comprising less than eight carbon atoms cannot be detected. The lack of aliphatic hydrocarbons thus suggests that the aliphatic bridges contain at most seven carbons. This maximum length is consistent with that (four carbons) observed for the side chains of the aforementioned aromatic pyrolysis products and with previous pyrolysis studies (Komiya et Shimoyama, 1996).

A few oxygen-containing compounds are also detected in the pyrolysate of Murchison IOM. In addition to phenol (16) and methyl phenol (23, 26, 28, 31, 33 and 34), some aromatic ketones are identified such as acetophenone (25), indanone (42), benzophenone (57) and fluorenone (61). The presence of these compounds reflects the occurrence of ether linkages since ketones are known to be formed upon cleavages of ether bridges during pyrolysis. The occurrence of such ether bonds was already suggested by CuO oxidation (Hayatsu et al., 1980) and hydrous pyrolysis (Sephton et al., 1999b) but, in these experiments, it could not be excluded that the oxygen atom was originating from the reagent.

A number of sulfur-containing compounds are identified in the pyrolysate of Murchison IOM. They all (C₁- to C₃- alkyl thiophenes: 3, 4, 6, 8 to 10; benzothiophene: 36; and methylbenzothiophene: 43; thienothiophene: 39 and dibenzothiophene: 62) comprise thiophene rings. All these aromatic sulphur-containing compounds were previously identified by Komiya and Shimoyama (1996) who questioned the origin of the thiophene rings, either formation during the heating treatment by reaction of inorganic sulphur with organic compounds or occurrence as such in the macromolecule. However, recent studies by K-edge sulphur-XANES revealed that 24 % of the organic sulphur in Murchison IOM occurs in thiophene units, the remaining 76 % corresponding to aliphatic sulphides which are linking the aromatic moieties (Derenne et al., 2002). However, it must be noted that a S-rich Jurassic oil shale from the Russian platform (Kashpir) in which the organic sulphur mainly occurs as aliphatic sulphides produces upon pyrolysis a number of thiophene-containing products (Riboulleau et al., 2000). As a result, aliphatic sulphides can also be considered as precursors of thiophenes in Murchison IOM. Inorganic sulfur corresponds to pentlandite and sulphates (17 and 12 % of total sulphur, respectively) which are known to survive the HF/HCl treatment. Reactions involving these inorganic species upon pyrolysis cannot be excluded.

Only one nitrogen-containing compound, benzonitrile (17), is identified in the pyrolysate. In terrestrial samples, nitrile groups are usually considered to result from pyrolysis of amide functions such as those occurring in peptides (Tsuge et Matsubara, 1985). However, since no other nitrogen-containing compound could be identified in Murchison IOM pyrolysate, it seems more reasonable to consider that this product only reflects the occurrence

of an aromatic ring with a side chain comprising an amide or amine function. Anyhow, based on the relative abundance of this product in the pyrolysate, the contribution of such functions in the macromolecule should be very low.

3.2.1.2 Orgueil IOM

After the pioneering work performed in the 1970s (Bandurski et Nagy, 1976), the chemical structure of Orgueil IOM was only recently investigated by hydrous pyrolysis (Sephton et al., 1999b ; Sephton et al., 2000). The results we obtained upon conventional pyrolysis are thus described below in comparison with those reported above for Murchison.

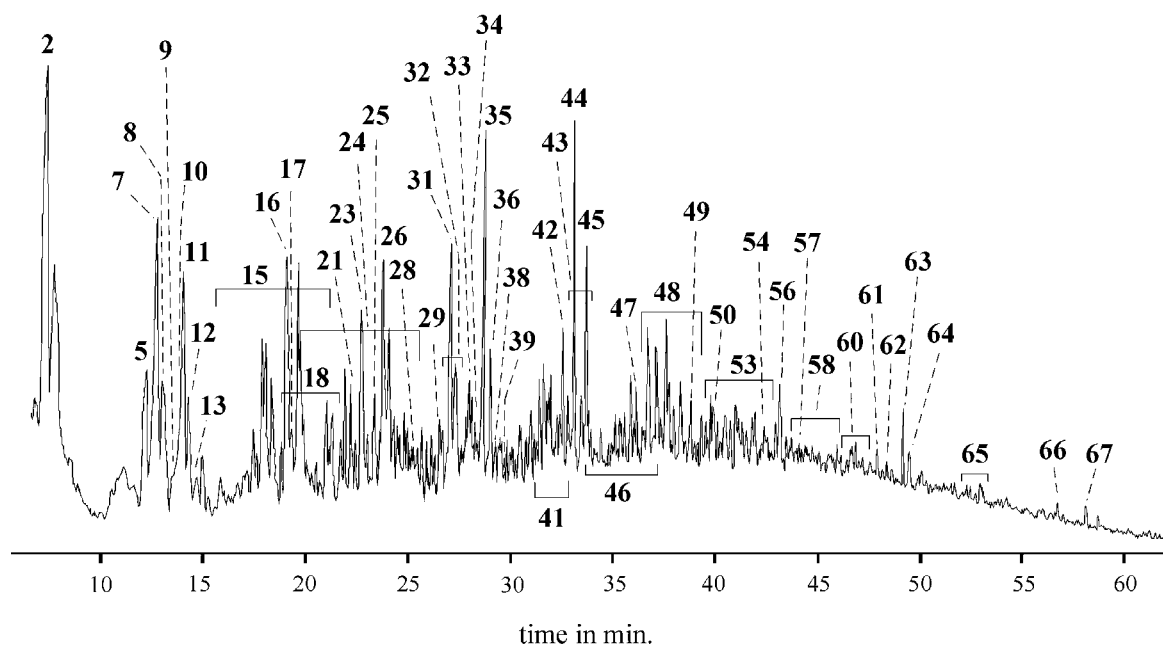


Figure 3-2 : TIC pyrochromatogram of Orgueil IOM, for identification see table 3-1.

The trace obtained upon Curie point pyrolysis coupled with GC/MS from Orgueil IOM is quite similar to that from Murchison (Fig. 3-2). The same aromatic hydrocarbons are identified (Table 3-1). However, so as to achieve a more precise comparison, we can calculate some ratios between pyrolysis products. The 2-methylnaphthalene to 1-methylnaphthalene ratio, also termed MNR, is commonly used to determine the extent of thermal maturation in terrestrial samples (Radke et al., 1982). It is based on the relative thermal stability of the two isomers. Its efficiency as a maturity parameter was established from the soluble fraction but recently this ratio was calculated from pyrolysis products of meteoritic IOM. We found 1.46 in Orgueil against 1.7 in Murchison (a similar value was obtained for Murchison by

Shimoyama (1997)). The same trend was observed between the two samples from hydrous pyrolysis (Sephton et al., 2000) although lower values (0.85 and 1.25 for Orgueil and Murchison, respectively) were obtained, likely due to differences in pyrolysis conditions. Indeed, it has been reported that lower maturity parameters are obtained from hydrous pyrolysis when compared to anhydrous ones (Lewan, 1997). Warm water may also have the same effect on IOM on the parent body and reduce the MNR values, thus the trend observed is in agreement with a higher hydrothermalism stress on Orgueil as it was already proposed by Sephton et al. (2000).

In addition, several partly hydrogenated polycyclic compounds such as methyl and dimethyl dihydronaphthalene (41 and 46) are detected in the IOM of Orgueil, but were not found in that of Murchison (Table 3-1). Their occurrence may reflect a hydrothermalism effect since this hypothesis was put forward to account for the presence of tetrahydronaphthalenes in supercritical fluid extracts of Orgueil (Sephton et al., 2001a).

Oxygen-containing compounds are more abundant in the pyrolysate of Orgueil IOM than in that of Murchison. Phenol is detected along with its methyl and C₂-substituted homologues whereas only phenol is observed in Murchison. Moreover, the same aromatic ketones as those mentioned above in the case of Murchison are present in Orgueil pyrolysate, but their contribution is higher in Orgueil. Phenol (16) is also more abundant in Orgueil; this is illustrated by the ratio of the intensities of the 94 and 128 ions (which correspond to phenol and naphthalene respectively). This ratio is of 1.3 for Orgueil versus 0.1 for Murchison. As previously mentioned and in agreement with previous studies (Hayatsu et al., 1980 ; Sephton et al., 1999b), phenols result from the cleavage of ether linkages in Orgueil IOM. Thus, the higher content of oxygenated compounds in Orgueil pyrolysate reflects a higher contribution of aromatic ether bridges within Orgueil IOM. This is in agreement with a higher oxygen content in Orgueil IOM than in that of Murchison as it was revealed by elemental analysis (respectively 16.5 wt % and 14.5 wt %), but is in variance with the interpretation given by Sephton et al. (1999b). They observed a higher production of phenolic products upon hydrous pyrolysis of Murchison IOM than from Orgueil IOM. However, it cannot be excluded that a part of these phenols are formed through reaction of OH• radicals from the water with organic radicals generated by homolytic thermal cleavage of C-C bonds. The higher oxygen content in Orgueil IOM than in Murchison IOM reflects a higher level of oxidation of the organic matter in the former meteorite. This is also consistent with previous results concerning sulphur speciation. Those studies showed a substantial contribution of oxidised sulphur species in Orgueil IOM whereas they were virtually absent in the case of Murchison (Derenne et al.,

2002). Such a difference in oxidation level may result from either a difference in the extent of the hydrothermalism on the parent body (based on petrological features and especially the abundance of the hydrated minerals, an intense hydrothermalism on the parent body is generally considered for Orgueil meteorite (Bunch et Chang, 1980)) or a more intense oxidation of the meteorite sample on Earth after the fall of the meteorite (in 1864) and during its storage.

Sulphur-containing compounds are also identified in the pyrolysate of Orgueil IOM but their contribution is much lower than in Murchison. A number of thiophene-containing products are identified, all of them are similar to the pyrolysis products of Murchison IOM. However, some products such as methylthiophenes and ethylthiophene, although identified in Murchison pyrolysate are not detected upon pyrolysis of Orgueil, likely due to their abundance below the detection threshold. Indeed the lower contribution of sulphur-containing products in Orgueil pyrolysate can be related to the lower sulphur content in Orgueil IOM than in Murchison one (4 wt % for Orgueil versus 12.5 wt % for Murchison). Moreover, it must be noted that 43 % of the non-oxidized organic sulphur in Orgueil IOM occurs within thiophene units, as revealed by sulphur XANES (Derenne et al., 2002). This higher relative contribution of thiophenes with respect to aliphatic sulphides in Orgueil points to a higher thermal event for the latter sample since it is known that aliphatic sulphides are converted into thiophenes under thermal stress (Mitchell et al., 1994 ; Mongenot et al., 2001).

As in Murchison, the only nitrogen-containing compound released upon Orgueil pyrolysis is benzonitrile (17) and the same interpretation given for Orgueil should be valid. It must be noted that similar nitrogen contents are observed in both IOMs (2.8 and 2 wt % for Orgueil and Murchison, respectively).

3.2.2 Pyrolysis in the presence of TMAH

The pyrochromatograms obtained from Murchison and Orgueil after addition of TMAH are shown on fig. 3-3 and 3-4, respectively. When compared to conventional pyrolysis (Fig. 3-1 and 3-2), three groups of products can be distinguished in the pyrolysate after addition of TMAH : those which were already present in the conventional pyrolysate, those which correspond to methylated counterpart of products previously detected and “new products” that were not detected without TMAH.

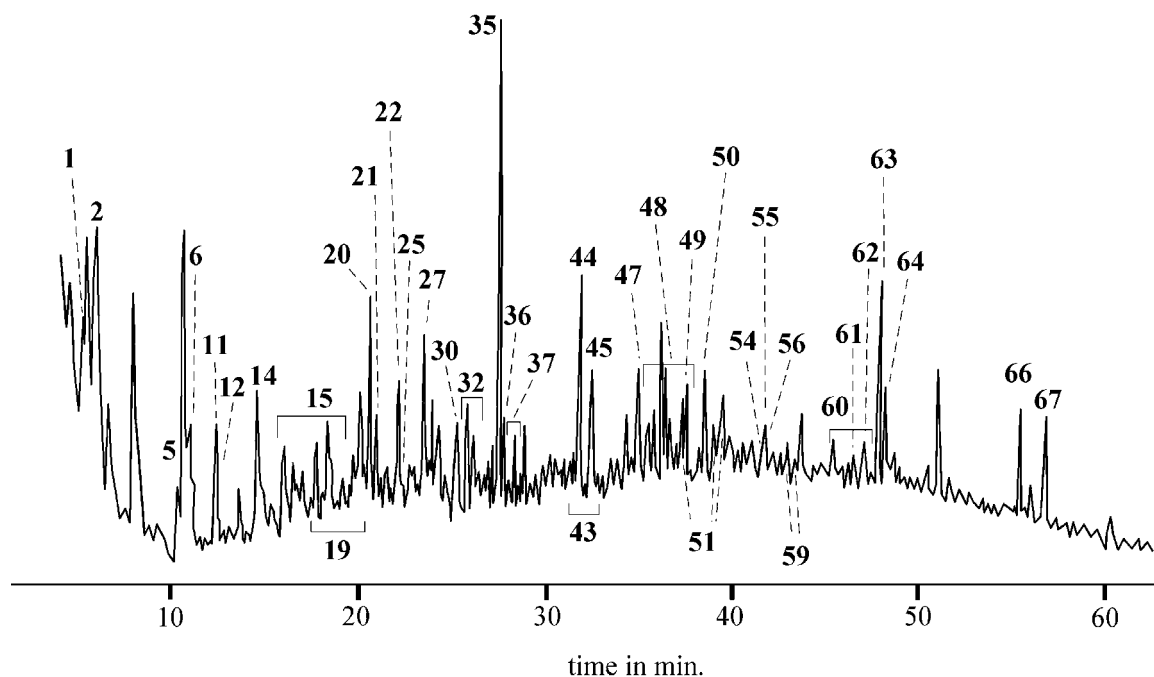


Figure 3-3 : TIC pyrochromatogram of Murchison IOM with TMAH; see table 3-1 for identification. Note the small differences in the hydrocarbon content and the methyl esters now detected thanks to TMAH.

The first group of products contains the hydrocarbons, which formation involves the cleavage of C-C bonds and thus is independent of TMAH. These hydrocarbons are similar to those described in the previous sections and they exhibit the same distribution and relative abundance as upon conventional pyrolysis. As an example, the MNR ratios calculated in the trace after TMAH addition are similar to the values previously calculated in the conventional pyrolysates (respectively 1.37 and 1.68 for Orgueil and Murchison). The hydrocarbons still dominate the pyrochromatogram thus showing that the additional products generated with TMAH only account for a limited proportion of the pyrolysis products.

The only product detected after TMAH addition that corresponds to the methylated counterpart of a product identified in the conventional pyrolysis is the methoxybenzene, corresponding to phenol. It must be noted that this product occurs in very low abundance even in the case of Orgueil, although phenol significantly contributes to the conventional pyrolysate. Moreover, phenol itself can still be detected after TMAH showing that only partial methylation occurred. The incomplete methylation of this product is a priori surprising since pyrolysis with TMAH has been widely used to characterize lignin (a polyphenolic constituent of higher plants) in various natural samples (Clifford et al., 1995 ; Filley et al., 2000) and since the released products are methylated phenols. However, in lignin, phenolic OH groups are free and pre-existing methoxy groups are not trans etherified by TMAH as shown when

using ^{13}C labeled TMAH (Filley et al., 2000). In the IOM of the meteorites, phenolics are likely to originate at least partly from the cleavage of aromatic ethers as mentioned in the previous section. As a result, they might be less reactive towards TMAH than free OH groups, hence a limited formation of methoxybenzene.

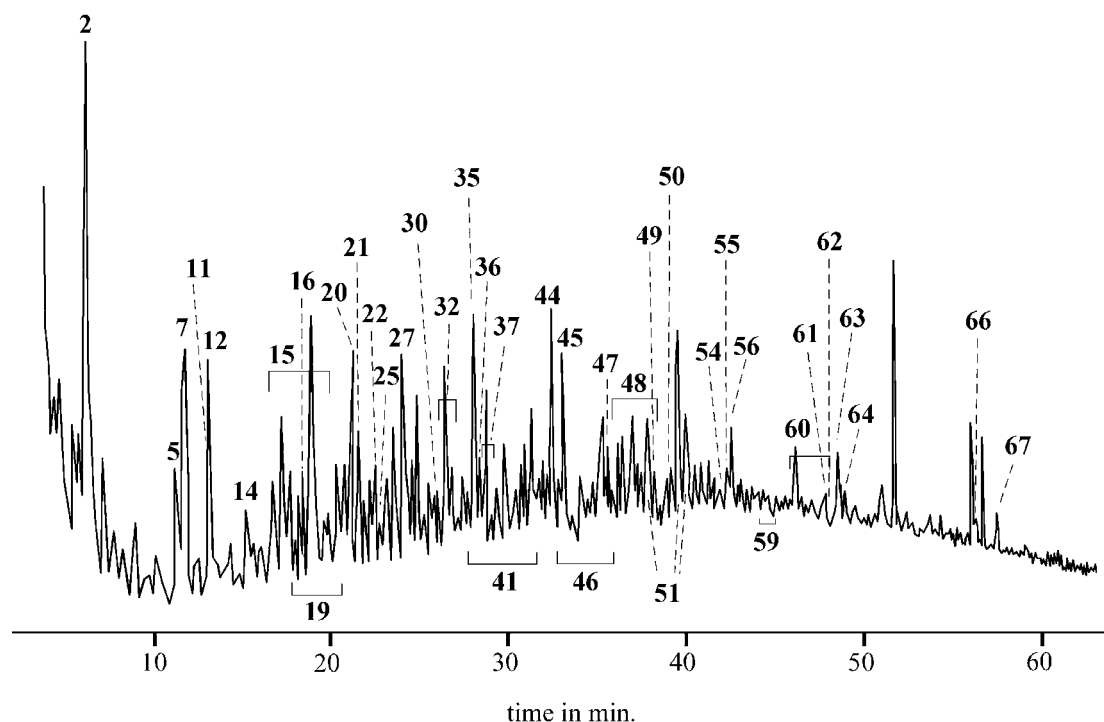


Figure 3-4 : TIC pyrochromatogram of Orgueil IOM with TMAH; see table 3-1 for identification.

Addition of TMAH allowed the detection of aromatic acid methyl esters. They are benzoic acid methyl ester (27), methylbenzoic methyl ester (37), benzenedicarboxylic acid dimethyl esters (51), naphthalenecarboxylic acid methyl esters (59) and dimethoxy benzoic acid methyl esters (55). These aromatic acids were not detected upon conventional pyrolysis because they undergo spontaneous decarboxylation as previously reported (Hatcher et Clifford, 1994 ; Martin et al., 1995 ; Saiz-Jimenez, 1995 ; Nguyen Tu et al., 2001). The release of aromatic acids upon pyrolysis of the IOM of the carbonaceous chondrites reveals the occurrence of ester linkages between the aromatic moieties. A second origin for these benzenecarboxylic acid methyl esters can be oxidation of some linkages by the reaction with TMAH (Hatcher et Minard, 1995) : indeed in terrestrial samples, the lignin β -O-4 bonds cleavage in pyrolysis with TMAH can result in oxidation of aromatic units and thus production of benzenecarboxylic acids which undergo esterification. So the aromatic acid methyl esters can reveal also the occurrence of ether bonds (like lignin β -O-4 bonds) in the

IOM. When the benzenedicarboxylic acid methyl esters are considered, the three isomers are detected, thus showing that the ester (or ether) linkages are randomly distributed around the aromatic ring. As for the naphthalenecarboxylic acid methyl esters, the two possible isomers are observed and so the same conclusion can be drawn.

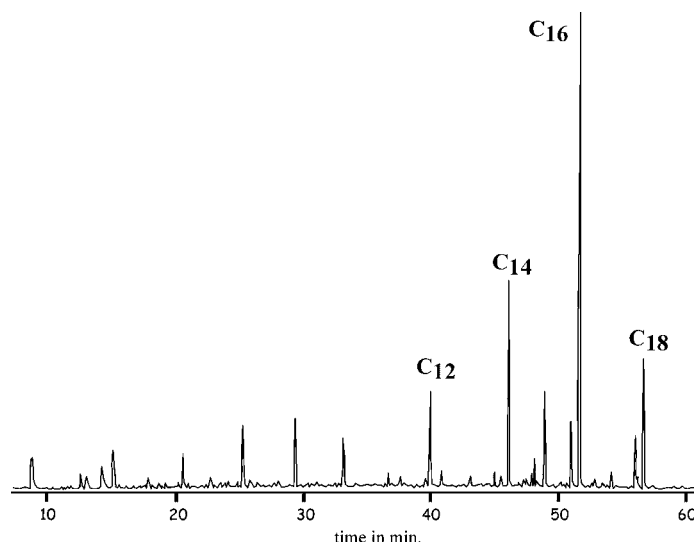


Figure 3-5 : Mass chromatogram (m/z 74) of the pyrolysis with TMAH of Orgueil IOM showing methylated fatty acids.

An homologous series of methyl esters of long chain aliphatic acids is also detected in the pyrolysate after addition of TMAH (see Fig. 3-5). They range from C_5 to C_{18} and exhibit a strong even-over-odd predominance. Indeed the carbon preference index (Bray et Evans, 1961), calculated from the ion chromatogram at $m/z=74$ gives a value of 0.1 for both Orgueil and Murchison IOM. This series shows a maximum at C_{16} and includes the ubiquitous unsaturated acids with 16 and 18 carbon atoms. Branched C_{15} acids, including iso and anteiso compounds, are also identified as their methyl esters. This distribution of acids is highly similar to that observed in biological samples, especially bacteria. The strong even-over-odd predominance is characteristic of a biosynthetic pathway using successive additions of C_2 units. Moreover, the predominance of unbranched long chain compounds rules out an extraterrestrial origin since the latter seems to be characterized by a high diversity in the isomers (similarly the long chain *n*-alkanes that occur in the meteorite extract were shown to be terrestrial contaminants by isotope analyses (Sephton et al., 2001b)). Taken together, these features point to a terrestrial origin for these acids and suggest that they are contaminants. So as to determine the source of this contamination, firstly we performed a pyrolysis with TMAH on a sample known to contain none of these acids, i.e. standard amino acids, as well as a

blank experiment using the whole procedure without the sample. In both cases, in spite of a careful search, no fatty acid could be detected. Moreover, we thoroughly extracted again the IOM with organic solvents prior to a subsequent pyrolysis with TMAH. The acids were still detected in the pyrochromatogram. Their precursors therefore remained in the insoluble residue showing that they belong to the macromolecular organic matter. It must be noted that the level of contamination is higher in Orgueil than in Murchison. It might originate from a bacterial growth on the meteorites during their stay on Earth after their fall. However, even in the case of Orgueil, the amount of these compounds is very low since they could not be detected without TMAH. Indeed, the latter reagent is known to considerably enhance the detection of fatty acids.

Short chain diacids are detected in the pyrolysate as their dimethyl esters after TMAH addition. They are the methyl diesters of the butanedioic acid (20), methylbutanedioic acid (22) and pentanedioic acid (30). Their acid counterparts were not detected in the conventional pyrolysate because of their high polarity, hence they are retained on the GC column. The occurrence of these short chain diacids in the pyrolysate suggests that the corresponding diesters act as linkages between aromatic units. The occurrence of alkanedioic dimethyl esters was reported in TMAH pyrolysis of various terrestrial samples like IOM of recent sediments (Garcette-Lepecq et al., 2001), humic substances (Hatcher et Clifford, 1994 ; Martin et al., 1995), terrestrial coal (Kralert et al., 1995) and was interpreted as bridges via ester linkages into the molecular network. But in all these samples, alkanedioic dimethyl esters exhibited a larger range of C number (from C₄ to C₃₀); this difference is consistent with the short aliphatic chains in meteoritic IOM. However, it must be noted that the pyrolysis of an amino acid, aspartic acid, in the presence of TMAH also produces butanedioic dimethyl ester with butenedioic dimethyl ester (the latter is also detected in our experiment, but in very low abundance). But the other esterified diacids we obtained are not reported in pyrolytic study of any other amino acids. Such an amino acid origin thus appears very unlikely in the present case.

Thiophenes that were relatively abundant in the conventional pyrolysate of Murchison are no longer detected after addition of TMAH but, instead, dimethyl sulfide and dimethyl sulfone are identified. These compounds were previously observed in pyrolysis with TMAH of terrestrial humic acids (Saiz-Jimenez, 1995). As stressed above, thiophenes originate at least partly from cyclisation of aliphatic sulfides. Once the free radical formed, TMAH likely prevents its cyclisation and favors the oxidation of the sulfur-containing group.

Aqueous and methanolic TMAH gave almost the same results, although a slightly higher yield was obtained with aqueous TMAH. Van den Berg and Boon (2001) showed that aqueous TMAH produces less by-products with carboxylic (di)acids than methanolic TMAH. In our experiments we didn't observe such phenomena, probably due to the lower reactivity of chondritic IOM when compared with the carboxylic (di)acid standards used by Van den Berg and Boon.

Finally no nitrogen compound was found in spite of the use of TMAH neither in Orgueil nor in Murchison. This should reflect the location of nitrogen in refractory heterocycles and not as amide or amine groups in aliphatic moieties. Moreover no amino acid precursor could be observed.

Two hypotheses can be considered to account for the lack of nitrogeous compounds in the pyrolysates of the meteoritic IOMs: nitrogen is either released within small gaseous molecules upon pyrolysis or it remains sequestered in the insoluble residue. So as to test these assumptions, the Orgueil and Murchison IOMs were submitted to pyrolysis in a vacuum line and the released gases were recovered, quantified and their composition determined by GC.

3.2.3 Analysis of the gases generated upon pyrolysis of Orgueil and Murchison IOM

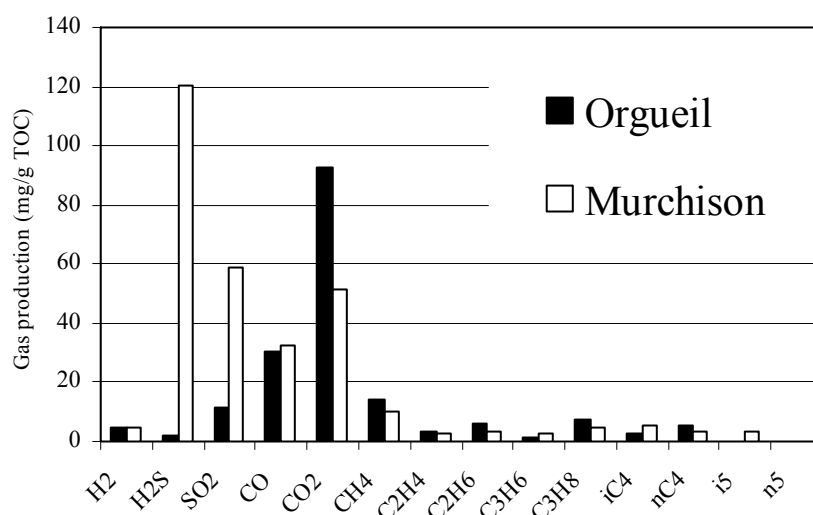


Figure 3-6 : Distribution of gases released by vacuum pyrolysis of Orgueil and Murchison IOM. Murchison is characterized by a high sulphur content.

This vacuum pyrolysis resulted in a weight loss of 30 wt % for Orgueil IOM. Condensable gases are dominated by CO₂ along with C₂-C₄ hydrocarbons, H₂S and SO₂ and

permanent gases contain H_2 , CH_4 and CO . Total gases, i.e. permanent and condensable, account for ca. 12 wt % of the starting material. The ratio between permanent and condensable gases was 1.1. A virtual lack of nitrogen (less than 1.5 wt %) can be noted in this experiment. The distribution of the gases with respect to total organic carbon (TOC) (Fig.3-6) shows a strong predominance of CO_2 along with CO , which account for 90 and 30 mg/g TOC, respectively. The production of these gases reflects decarboxylation and decarbonylation reactions occurring upon heating as revealed by the disappearance of the band at 1705 cm^{-1} in the FTIR spectrum of the 600°C residue (not shown). Hydrocarbons account for 40 mg/g TOC and are dominated by methane but also contain ethane, ethylene, propane, propene, *n*- and isobutane. The saturated compound is always more abundant than its unsaturated counterpart for a given carbon number but no clear trend can be determined with an increase in carbon number. These hydrocarbons are formed through the cleavage of the short aliphatic chains that substitute the aromatic units in the macromolecular network. The production of H_2 corresponds to ca. 4 mg/g TOC. It can be assumed that H_2 results from aromatization reactions taking place upon pyrolysis. Sulphur-containing gases are also identified: SO_2 and H_2S , which respectively account for 10 and 1.2 mg/g TOC. Using XANES spectroscopy, we have shown that non-oxidized sulphur is distributed among aliphatic sulphides and thiophene rings in Orgueil IOM (Derenne et al., 2002). These two types of sulphur-containing groups are known to yield H_2S upon heating although a higher temperature is required for the thiophenic rings and that a conversion of aliphatic sulphides into thiophenes is also observed (Mitchell et al., 1994). The aforementioned XANES study also revealed a substantial contribution (31 %) of oxidized sulphur in Orgueil IOM. The XANES spectrum of the insoluble residue left after pyrolysis shows the elimination of the oxidized sulfur (Fig.3-7), which can thus be considered as responsible for the formation of SO_2 upon pyrolysis. It must be noted that about 1 % of the initial sulfur is released as H_2S and 9 % as SO_2 . Most of the sulfur (75 %) remains in the insoluble residue thus suggesting it is involved in highly condensed structures.

When Murchison and Orgueil are compared, the weight losses are similar (26 and 30 wt %, respectively) but a higher yield in total gases is observed in the case of Murchison (15 and 12 wt %, respectively). As discussed below, this difference can be explained by a mineral origin for some of the gases. The condensable gases released from Murchison IOM are dominated by the sulfur-containing gases, H_2S and SO_2 , which account for 36 and 19 % of the initial sulfur, respectively. The higher production of H_2S in Murchison than in Orgueil should be related to the higher proportion of aliphatic sulfides in the former material. Moreover, as

stressed above, Murchison IOM exhibits a higher S content than Orgueil. Oxidized sulfur was also shown to be present in Murchison but, contrary to Orgueil, it mainly corresponds to mineral sulfates. Such minerals are known to thermally decompose around 600 °C with SO₂ production (Mackenzie, 1970). However, it must be noted that 17 % of the sulfur occurs in a mineral sulfide, pentlandite, which is characterized by a high thermal stability as revealed by the XANES spectrum of the 600°C residue (not shown). A lower production of CO₂ is observed in Murchison when compared to Orgueil, in agreement with a lower oxidation degree. Hydrogen and hydrocarbons are generated in similar amounts from the two meteorites but it must be noted that the ratio of *n*-butane/isobutane which is of 1.9 in Orgueil is of 0.7 in Murchison. This is in agreement with a previous study showing a higher branching level in Murchison when compared to Orgueil, using solid state ¹³C NMR and FTIR (Gardinier et al., 2000). As in the case of Orgueil, no nitrogen could be detected upon this vacuum pyrolysis.

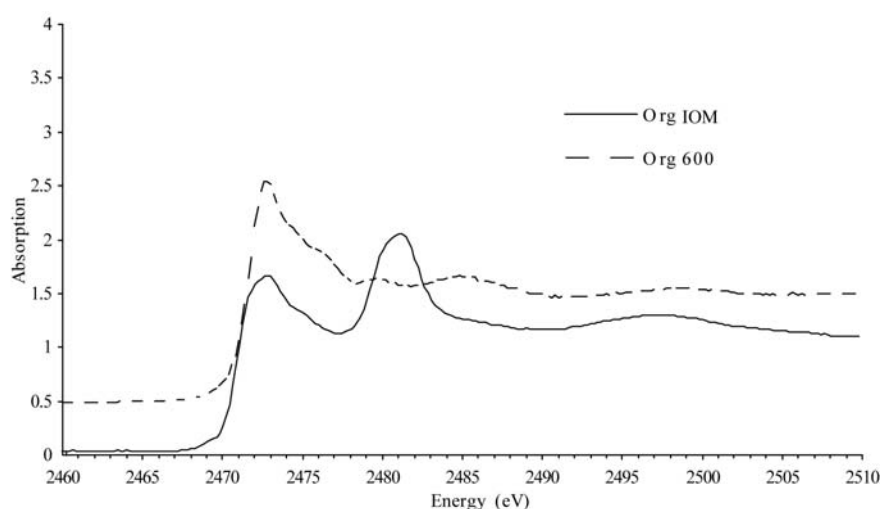


Figure 3-7 : Sulfur XANES spectra of Orgueil IOM and its residue after vacuum pyrolysis at 600°C. The band of the oxidized sulfur (2478-2483 eV) disappears after pyrolysis at 600°C.

Since no nitrogen-containing gas could be detected upon the vacuum pyrolysis at 600°C, an additional heating was performed on the 600°C residues up to 900°C. This heating resulted in an additional weight loss of 7 and 5 % for Orgueil and Murchison, respectively. This weight loss comprises ca. 6 % of gases for both samples. The main products generated at this high temperature are CO, isobutane, hydrogen and CO₂. In contrast with the 600 °C pyrolysis, a significant amount of nitrogen is released at 900 °C from both meteorites. It accounts for 2 and 15 % of the initial nitrogen in Orgueil and Murchison, respectively. The very high stability of the nitrogen functions point to highly condensed structures comprising

heterocycles. So as to test this assumption, the samples were analyzed by solid state ^{15}N NMR.

3.2.4 Solid state ^{15}N NMR

The lower gyromagnetic ratio for ^{15}N and its lower natural abundance with respect to the ^{13}C isotope is responsible for the fact that ^{15}N NMR is about 50 times less sensitive than ^{13}C NMR. In addition, the N content is much lower than the C one in our samples. As a result, a low signal to noise ratio is observed in the ^{15}N NMR spectrum of Orgueil IOM (Fig. 3-8) especially when compared with what was previously obtained for ^{13}C NMR spectra (Gardinier et al., 2000 ; Cody et al., 2002). Moreover, due to the even smaller level of N (1.05 wt %) in the sample of Murchison IOM used for NMR study than in Orgueil IOM (2.7 wt %), it was not possible to record a spectrum with acceptable signal to noise ratio for the former sample.

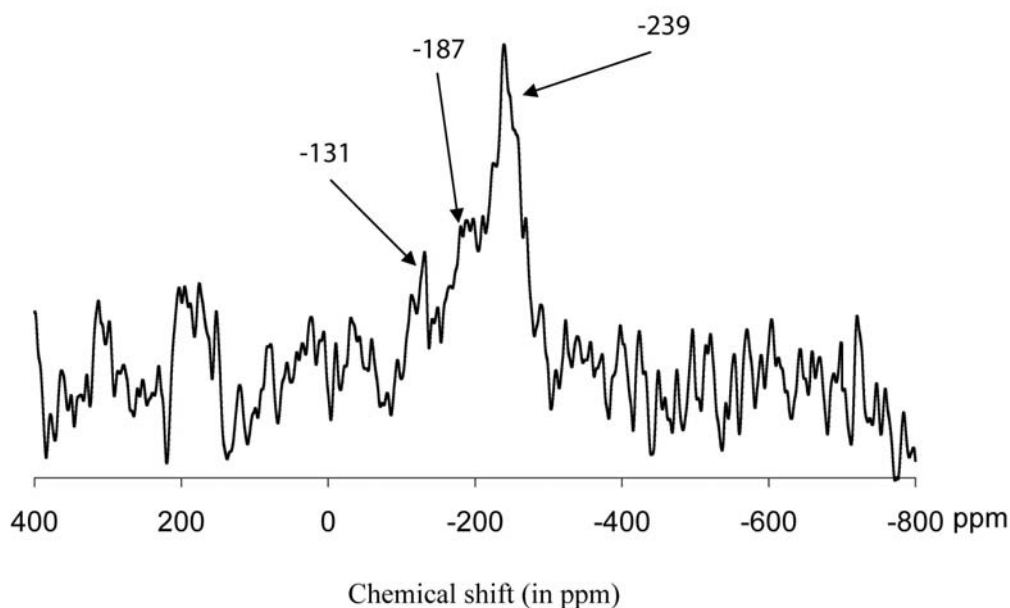


Figure 3-8 : Solid state ^{15}N CP-MAS NMR spectrum of Orgueil IOM.

The solid state ^{15}N NMR spectrum of Orgueil IOM is dominated by a broad peak centred around -239 ppm but ranging from -200 to -275 ppm (Fig. 3-8). Pyrroles and indoles are expected in this region (Witanowski et al., 1993). Another signal is present between -150

and -200 ppm, centred on -187 ppm that can be assigned to N-substituted pyrroles. Finally a small peak at -131 ppm might reflect a low contribution of nitriles, possibly related to the presence of benzonitriles in the pyrolysate.

Amides showing their ^{15}N resonance line around -260 ppm represent the main organic N fraction in various geological samples such as peat, soil or recent sediment (Knicker et al., 1993 ; Knicker et Hatcher, 1997 ; Almendros et al., 2003) whereas fossil samples are dominated by a pyrrole signal centered at -240 ppm (Derenne et al., 1998). Due to the broadness and overlapping of the resonance lines in solid-state ^{15}N NMR of geological samples, the presence of amides in Orgueil IOM cannot be completely ruled out. But since the major contribution to the signal is found in the chemical shift region assignable to pyrrole N, the occurrence of amides, if any are present, is much lower than pyrroles. Note that quantification (i.e. relative abundance) would require a study using variable contact time which was not performed due to the long duration of a simple experiment (100 h).

As a result, nitrogen in Orgueil IOM is mainly involved in heterocyclic units such as pyrroles and derived structures (indoles, carbazoles), some of these N atoms being substituted. The high thermal stability of these heterocyclic structures is in agreement with the virtual lack of N-containing products in the pyrolysate.

Although no solid-state ^{15}N NMR spectrum could be obtained for Murchison IOM, the above conclusions are likely to hold also for Murchison since the same nitrogen-containing products were identified in the Orgueil and Murchison IOMs. This assumption is supported by the release of carbazole from the Murchison IOM by hydropyrolysis (Sephton et al., 2004).

In agreement with the results of our other experiments, no evidence for amino acid precursor was found by solid state ^{15}N NMR. This suggests that amino acids are not derived from the IOM. But, as discussed below, we cannot exclude a common precursor for IOM and soluble compounds that is not recovered. We will see in the following section isotopic arguments against this hypothesis.

3.2.5 Cosmochemical implications for the origin of the soluble and insoluble organic matter in meteorites

Based on the comparison between pyrolysis products on the one hand and the composition of solvent extracts on the other hand, Komiya and Shimoyama (1996) have suggested that soluble compounds resulted from IOM alteration. Sephton et al. (1999b ; 2003) also suggested that the IOM may have released nitrogen-bearing organic compounds during

aqueous alteration on the parent body (Bunch et Chang, 1980). These authors support the hypothesis that a common interstellar organic precursor was embedded in the carbonaceous chondrite parent body. In the present work, no clear evidence was found supporting such an assumption since no amide could be detected from Orgueil or Murchison IOM through pyrolytic and spectroscopic techniques. To strengthen this conclusion, two important remarks can be made : (1) although Murchison has been subjected to somewhat less intense aqueous alteration than Orgueil, no amide was detected in Murchison and (2) since linear and cyclic aliphatic amides have been recovered in water extracts of Murchison (Cooper et Cronin, 1995), it is highly unlikely that amides were degraded in IOM while soluble amides could be preserved.

A similar conclusion is reached when comparing the isotopic compositions of the soluble and insoluble fractions. Alexander et al. (1998) and Sephton et al (2003) pointed out the difficulty of a simple parent-daughter relationship between soluble and insoluble matter since their isotopic compositions are different from those expected from simple isotopic fractionation during hydrolysis. To overcome this difficulty, they suggested that the isotopic heterogeneity between the organic species results from an isotopic fractionation on the release of labile heavy compounds (rich in ^{15}N and ^{13}C) from an organic precursor, although an isotopic exchange between the soluble molecules and their ^{15}N and ^{13}C -rich solvents may also be advocated. For example, from the nitrogen isotopic compositions of soluble organics, Pizzarello et al. (1994) calculated a $\delta^{15}\text{N}$ for NH_3 in hydrothermal fluids close to + 68.5‰ , in agreement with the measured amino acids $\delta^{15}\text{N}$ value, around + 60 ‰ (Engel et Macko, 1997). Thus, at the first order, nitrogen isotopic data seem to be consistent with a synthesis of molecular fragments originating from the IOM and soluble in a ^{15}N -rich NH_3 .

	δD (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	References
IOM	$\geq + 1200$	- 13	+ 18	[1], [2]
Amino Acids (total)	+ 1751 ^a	+ 26	+ 94	[3], [4]
Glycine-Alanine fraction	+ 2448 ^a	+ 41	+ 104	[3], [4]
Glycine	-	+ 22	+ 37	[5], [6]
D-Alanine	-	+ 30	+ 60	
L-Alanine	-	+ 27	+ 58	
Isovaline	-	+ 16	+ 66	
α -Aminoisobutyric acid	-	+ 5	+ 184	
Ammonia	-	-	+ 68.5	[4]
Water (phyllosilicates)	- 90	-	-	[1]

Table 3-2: Stable isotope data for organic compounds and water in Murchison. ^a : values corrected for exchangeable hydrogen. [1] (Robert et Epstein, 1982); [2] (Kerridge, 1983); [3] (Pizzarello et al., 1991); [4] (Pizzarello et al., 1994); [5] (Engel et al., 1990); [6] (Engel et Macko, 1997).

Counter examples of such an isotope exchange fractionation model are nevertheless numerous. For example, α -aminoisobutyric acid has a $\delta^{15}\text{N}$ values of +184‰, well above the range defined by other amino acids (Engel et Macko, 1997) and a $\delta^{13}\text{C}$ different by 18‰ from the IOM although its carbon atoms are isotopically not exchangeable (Table 3-2). Moreover Sephton et al. (2002), measured the $\delta^{13}\text{C}$ of benzonitrile (which could have a potential link with amino acids) released from the pyrolysis of Murchison IOM at -23.5‰, far below the $\delta^{13}\text{C}$ of the free amino acids.

The hydrogen isotopic composition can also be taken as a reliable parameter to trace the kinetic conditions (temperature and duration) of the isotopic exchange with the fluid since the exchange of deuterium is known to be - under similar conditions - much more rapid than that of carbon or nitrogen (see for example the estimated hydrogen isotope exchange rate proposed by Aléon et al (Aléon et al., 2001)). In that respect, it is worth noting that both IOM ($\delta\text{D}=+1300\text{‰}$) and amino acids ($\delta\text{D}= +1751\text{‰}$) show large deuterium enrichment relative to alteration water ($\delta\text{D}\approx-90\text{‰}$, calculated from the phyllosilicates δD values). Therefore the isotopic exchange model between soluble compounds and a fluid has to face two problems: (1) why amino acids have exchanged with the fluid their carbon and nitrogen isotopes but not their hydrogen and (2) why the insoluble species exhibit a deuterium exchange fraction greater than soluble's? In agreement with the new data reported in the present article, it should be concluded that the whole soluble fraction, and especially the amino acids group, was not derived from the same precursors than those that gave rise to the insoluble species. Nevertheless we cannot exclude that some classes of soluble compounds, as aromatic hydrocarbons for instance, can have the same precursor as IOM in agreement with carbon isotopes. This would mean that soluble organic matter is a mixture of compounds from different origins.

Cronin et al (1995) suggested that interstellar ketones and aldehydes were incorporated within icy mantle grains that melted during internal heating of the parent body. In such a model, the origin of the D, ^{15}N and ^{13}C enrichment in the "so-called" prebiotic molecules is decoupled from that of the insoluble organic matter. Since only glycine may eventually be present in the interstellar medium (Kuan et al., 2003), an in-situ parent body synthesis seems the more likely way out to isotopic and molecular issues : organic precursors possibly of interstellar origin (aldehydes, ketones, HCN and NH_3 (Cronin et al., 1995)) were available in the circulating fluids and α -amino acids and hydroxy acids originated from these precursors following the Strecker reaction. Alternative pathways are required to account for β -, γ -, and δ - amino acids (Cronin et al., 1993) but would also involve precursor organic species.

If this organic precursor's model is correct, the deuterium enrichment of amino acids (as well as the ^{15}N and ^{13}C enrichments) would reflect the D/H ratio (also $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$) of aldehydes, ketones and N-precursors prior to their incorporation in the parent body (Lerner, 1997).

3.3 Conclusions

Cette étude nous a permis de préciser la structure moléculaire de la MOI d'Orgueil et de Murchison. La pyrolyse point de Curie confirme le caractère aromatique de cet échantillon comme précédemment décrit à partir de données spectroscopiques (Gardinier et al., 2000) ou dégradatives (Hayatsu et al., 1980 ; Sephton et al., 1999b).

L'application de la pyrolyse avec TMAH, pour la première fois sur ces échantillons, permet de préciser la localisation de l'oxygène dans la structure chimique de la MOI. La détection d'esters d'acides et de diacides aromatiques démontre la présence de liaisons ester dans la MOI. La détection de composés aromatiques possédant un groupement méthoxy permet de mettre en évidence des liaisons éther. Ainsi l'oxygène interviendrait dans des liaisons ester et éther entre les unités aromatiques, dans des parties aliphatiques de la MOI.

La pyrolyse avec TMAH n'a pas permis la détection de composé azoté tandis que les pyrolyses sous vide n'ont pas permis la détection de gaz contenant de l'azote. Ces données suggèrent que l'azote est contenu dans des structures stables thermiquement, ce qui est confirmé par la détection de noyaux pyroles par RMN ^{15}N . L'absence très probable de groupes amide dans la MOI d'Orgueil et de Murchison, couplée aux données isotopiques, met en défaut l'hypothèse de la formation des acides aminés extraterrestres à partir de l'hydrolyse de la MOI lors de l'altération hydrothermale. Les rapports isotopiques en D, ^{13}C et ^{15}N montrent qu'une chimie de type interstellaire est très probablement à l'origine des précurseurs des acides aminés, ces derniers étant très probablement formés sur les corps parents lors de l'altération hydrothermale de ces précurseurs, indépendants de la MOI. Ainsi les molécules prébiotiques seraient des produits de réactions chimiques à la surface des grains et sont donc invisibles par détection avec des instruments astronomiques, qui ne détectent que des molécules libres dans le gaz.

Cette étude a montré que la fraction soluble a une origine probablement très complexe. Les composés d'intérêt biologique, comme les acides aminés ont probablement une origine

indépendante de la MOI. Cependant ceci n'est peut-être pas vrai pour tous les composés solubles (Sephton et al., 1998).

Après avoir étudié la spéciation de l'oxygène et de l'azote dans la MOI, nous allons maintenant nous intéresser à la partie aliphatique, qui reste encore méconnue car non détectée par pyrolyses.

3.4 Annexe : protocole des pyrolyses sous vide (Alain Gardinier)

In these experiments a furnace was directly coupled to a vacuum line connected to a variable temperature trap and a Toepler pump (Lorant et Behar, 2002). 50 to 60 mg of sample were loaded in a gold tube inside the furnace. After creating a vacuum at room temperature within the pyrolysis chamber, the temperature was set at 100°C for a few minutes, then it was raised to 600°C at 25°C/min. for 600°C pyrolysis. For 900°C pyrolysis, it started at 600°C and raised to 900°C at 5°C/min.

During the pyrolysis, the permanent gases (like H₂, N₂, CO, CH₄ and Ar) are volatilized into the whole line and the condensable gases (like CO₂, H₂S and C₂ to C₅ alkanes) are trapped in the variable temperature trap at -196°C. The permanent gases were concentrated by a Toepler pump into a calibrated volume in order to quantify their volume and finally recovered in a transfer vial for subsequent molecular analysis. Then the trap was heated to -100°C, allowing the condensable gases (except water) to be quantified and recovered by the same procedure as above. Then molecular characterization and quantification of permanent gases on one hand and condensable gases on the other hand were performed by gas chromatography (GC) on a VARIAN CP-3800 (Behar et al., 1989) with a thermal conductivity detector. The pyrolysis residue in gold tubes was recovered for subsequent analysis (elemental analysis and XANES studies (Derenne et al., 2002)).

4

*Caractérisation des chaînes
aliphatiques de la MOI des
chondrites carbonées*

4

4 Caractérisation des chaînes aliphatiques de la MOI des chondrites carbonées

Cette partie traite des résultats[†] de l'oxydation au tétr oxyde de ruthénium de la MOI d'Orgueil et de Murchison. Cette technique a permis de caractériser la partie aliphatique de la MOI, moins connue que la partie aromatique. Les principales conclusions montrent que les chaînes aliphatiques entre les unités aromatiques sont assez courtes (moins de 10 carbones) et ramifiées, les chaînes aliphatiques latérales par rapport aux cycles aromatiques sont encore plus courtes (moins de 4 carbones).

[†] Ce travail fait l'objet d'une publication acceptée dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Remusat et al., 2005b).

La MOI des chondrites carbonées a été caractérisée par des techniques spectroscopiques et dégradatives, comme décrit dans la première partie. Ces études ont assez bien contraint la partie aromatique qui constitue la majorité des produits récupérés par pyrolyse. La partie aliphatique reste méconnue, la RMN ^{13}C à l'état solide annonçant que les chaînes aliphatiques sont courtes, très ramifiées et constituent les liens entre les unités aromatiques. L'absence de composés aliphatiques dans les produits de pyrolyse indique de plus que ces chaînes doivent être plus courtes que 7 carbones.

Dans le but de contraindre les chaînes aliphatiques de la MOI et notamment les liaisons entre les unités aromatiques, nous avons oxydé la MOI à l'aide du tétr oxyde de ruthénium.

4.1 L'utilisation du tétr oxyde de ruthénium pour l'étude des échantillons insolubles

L'oxydation au tétr oxyde de ruthénium est une technique largement employée, depuis une vingtaine d'années, pour étudier la partie aliphatique et alicyclique (cycles non aromatiques, saturés) des charbons (Stock et Tse, 1983 ; Stock et Wang, 1986 ; Kidena et al., 2004), des kérogènes (Boucher et al., 1989 ; Kribii et al., 2001) et des substances humiques (Gonzalez-Vila et al., 1994). Le tétr oxyde de ruthénium est un agent oxydant doux et sélectif qui attaque préférentiellement les cycles aromatiques en les dégradant en CO_2 . Cette réaction est lente voire absente si des groupes attracteurs d'électrons sont présents. Par contre elle est très rapide si les cycles sont activés par des groupements donneurs d'électrons (Ilsley et al., 1986). Il a aussi été montré que le tétr oxyde de ruthénium oxyde les alcools en cétones ou aldéhydes, les aldéhydes en acides, les éthers en esters ou lactones (Mallya et Zingaro, 1984 ; Ilsley et al., 1986). Pour résumer, le tétr oxyde de ruthénium est efficace sur les cycles aromatiques et sur les carbones fonctionnalisés.

Les structures aliphatiques et alicycliques sont libérées sous la forme de mono- ou poly- acides carboxyliques, chaque fonction acide représentant un point d'attachement au reste de la structure dans le kérogène. Cette fonction montre la position des groupes fonctionnels labiles, comme les doubles liaisons C-C ou les liaisons éther (Stock et Tse, 1983 ; Stock et Wang, 1986). Ainsi une chaîne aliphatique liée à une unité aromatique donnera un acide carboxylique avec un atome de carbone supplémentaire, celui correspondant à la fonction acide (voir Figure 4-1).

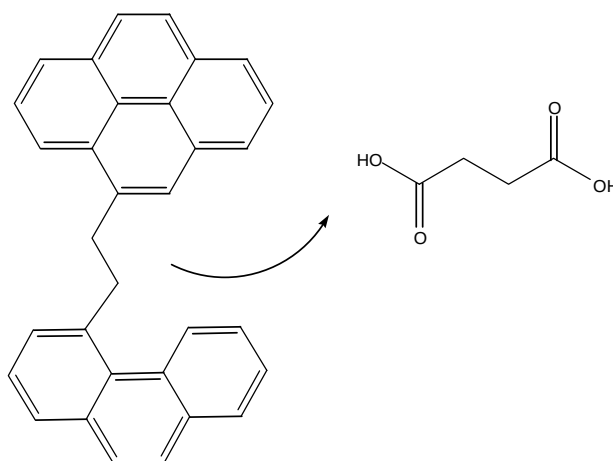


Figure 4-1 : principe de l'oxydation au tétr oxyde de ruthénium : une chaîne aliphatique à 2 carbones qui relie deux unités aromatiques va donner l'acide butanedioïque. Le produit obtenu comporte deux carbones supplémentaires correspondants aux fonctions acides carboxyliques.

Une fois le tétr oxyde de ruthénium réduit par la matière organique, il est réoxydé en forme active par un co-oxydant, ici le périodate de sodium. Ainsi le tétr oxyde de ruthénium est nécessaire seulement en quantités catalytiques. Le facteur le plus important dans l'efficacité de la réaction est la quantité de co-oxydant, exprimée sous la forme du rapport co-oxydant/substrat (Ilsley et al., 1986 ; Standen et al., 1991). Dans notre étude, ce rapport est de 10, Standen et al. (1991) ont étudié les effets de rapports allant de 4 à 50. Ils ont montré que plus le rapport est élevé, plus l'oxydation est efficace, mais un rapport élevé va introduire un biais en réoxydant certains produits (Ilsley et al., 1986). La température ainsi que la durée de l'oxydation ont les mêmes effets. Plus elles sont élevées, plus l'oxydation est agressive. Comme nous voulions observer le maximum de produits, nous avons choisi d'utiliser des conditions faiblement agressives.

Cette partie décrit les résultats obtenus par oxydation au tétr oxyde de ruthénium de la MOI d'Orgueil et de Murchison. Ces résultats ont été interprétés pour caractériser les chaînes aliphatiques de la MOI.

4.2 Résultats et discussion

4.2.1 Ruthenium tetroxide oxidation of Orgueil IOM

The oxidations of Orgueil IOM were performed in triplicate and led to similar results. As expected, products are mono-, di- and polycarboxylic acids, comprising both aliphatic and aromatic acids (table 4-1). These acids are detected as their trimethylsilyl esters (fig. 4-2) or

methyl esters (fig. 4-7). Their relative abundances determined from the GC trace of their trimethylsilyl esters are reported in figure 4-3.

4.2.1.1 Aliphatic α,ω -dicarboxylic acids

The aliphatic acids mainly consist of α,ω -dicarboxylic acids (acid functional groups at both ends of the aliphatic chain) ranging from C2 to C9, along with their methyl (for C3 to C7 dicarboxylic acids) and dimethyl homologues (for C3 to C6). For a given compound, all isomers are detected (for example we detect the two isomers of methylpentanedioic acid); this diversity of isomers is a characteristic feature of chondritic organic matter and has been reported both in meteorite extracts and in IOM pyrolysates (Cronin et al., 1988 ; Remusat et al., 2005a). Since ethanedioic acid (2) was also detected in a blank of the silylation procedure, it may not derive from the IOM. However, ethanedioic acid was reported as an oxidation product of aromatic rings (Stock et Wang, 1986), and a meteorite origin cannot be excluded. All the other dicarboxylic acids will be considered as indigenous to the samples as they are not detected in the blank. These diacids can be interpreted as aliphatic linkages between aromatic units (Stock et Tse, 1983 ; Stock et Wang, 1986 ; Boucher et al., 1991). Based on GC-FID traces and as shown in figure 4-3, butanedioic acid (12) and methylbutanedioic acid (13) are the most abundant products, followed by pentanedioic acid (19) and the two isomers of methyl pentanedioic acid (20-21). Moreover, for a given carbon number, the abundance of the various isomers is similar (for instance, methylbutanedioic acid is of comparable abundance with pentanedioic acid), showing no isomeric preference as it is commonly admitted for extraterrestrial organic matter (Cronin et al., 1988).

number	name	Orgueil, as TMS esters	Orgueil, as methyl esters	Murchison, as TMS esters
1	2,2-methylhydroxyethanoic acid	+	-	+
2	Ethanedioic acid (oxalic acid)	+	-	+
3	2-hydroxyethanoic acid	+	-	+
4	2,2-ethylhydroxyethanoic acid	+	-	+
5	Propanedioic acid (malonic acid)	+	-	-
6	3-hydroxypropanoic acid	+	-	+
7	3,3-methylhydroxypropanoic acid	+	-	+
8	Ethylpropanedioic acid	+	-	+
9	3,3,3-dimethylhydroxypropanoic acid	+	-	+
10	Benzene carboxylic acid	+	+	+
11	Dihydroxyethanoic acid	+	-	+
12	Butanedioic acid (succinic acid)	+	+	+
13	2-methylbutanedioic acid	+	+	+
14	2,2-dimethylbutanedioic acid	+	+	+
15	2,3-dihydroxypropanoic acid	+	-	+
16	2,3-dimethylbutanedioic acid	+	+	+
17	4-hydroxybutanoic acid	-	-	+
18	2-ethylbutanedioic acid	+	+	+
19	Pentanedioic acid (glutaric acid)	+	+	+
20	2-methylpentanedioic acid	+	+	+
21	3-methylpentanedioic acid	+	+	+
22	Dimethylpentanedioic acid	+	+	-
23	2-ethylpentanedioic acid	+	+	-
24	3-ethylpentanedioic acid	+	+	-
25	2-hydroxybutanedioic acid	-	-	+
26	Hexanedioic acid (adipic acid)	+	+	+
27	2-methylhexanedioic acid	+	+	-
28	3-methylhexanedioic acid	+	+	-
29	Dimethylhexanedioic acid	+	-	-
30	2,3-dihydroxybutanedioic acid	-	-	+
31	Heptanedioic acid (pimelic acid)	+	+	-
32	Methylheptanedioic acid	+	-	-
33	1,2-benzene dicarboxylic acid	+	+	+
34	Octanedioic acid (suberic acid)	+	+	-
35	3-carboxypentanedioic acid	+	+	+
36	Nonanedioic acid (azelaic acid)	+	+	-
37	3-acetoxypentanedioic acid	+	+	-
38	3-carboxyhexanedioic acid	+	+	-
39	Tetradecanoic acid	+	+	-
40	3-acetoxylhexanedioic acid	+	+	-
41	3- and 4-carboxyheptanedioic acid	+	+	-
42	Pentadecanoic acid	+	+	-
43	Hexadecanoic acid	+	+	-
44	Heptadecanoic acid	+	+	-
45	1,2,3 and 1,2,4-benzene tricarboxylic acid	+	+	-
46	Octadecanoic acid	+	+	-
47	1,2,3,4-, 1,2,4,5-, 1,2,3,5-benzene tetracarboxylic acid	-	+	-
48	Benzene pentacarboxylic acid	-	+	-

Table 4-1 : Compounds identified through oxidation of both Orgueil and Murchison IOM. “+” means “detected” and “-” means “not detected”.

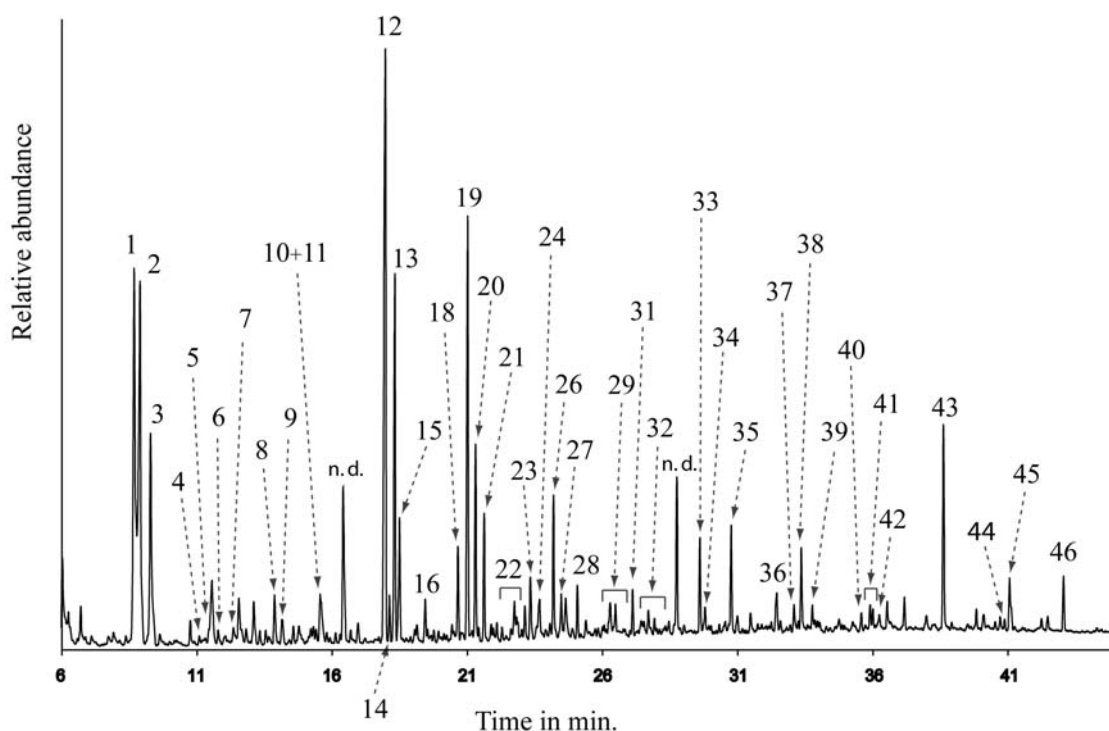


Figure 4-2 : TIC trace of silylated ruthenium tetroxide oxidation products of Orgueil IOM. See table 4-1 for peak assignment. n.d. means not determined.

It appears that the abundance decreases as the number of carbon increases. There are two exceptions to this observation: propanedioic acid (5) is detected in very small amount and nonanedioic acid (36) is more abundant than octanedioic acid (34). Stock and Wang (1986) have proposed that propanedioic acid is degraded under their experimental conditions : due to enolizable hydrogen atoms, it yields CO_2 and formic acid, which cannot be detected under our analytical conditions. It is likely that under our experimental conditions, this oxidation would not be complete, hence a small amount of propanedioic acid. The relatively high contribution of nonanedioic acid can be explained by considering an additional origin for this compound than strictly the linkage between two aromatic units. Indeed, in a previous study, using pyrolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH), we released from Orgueil IOM two unsaturated acids comprising 16 and 18 carbon atoms and with the double bond located at $\omega 9$ position (Remusat et al., 2005a). Double bonds are known to be oxidised (to produce two carboxylic acids) upon RuO_4 treatment (Schouten et al., 1998), hence the formation of nonanedioic acid.

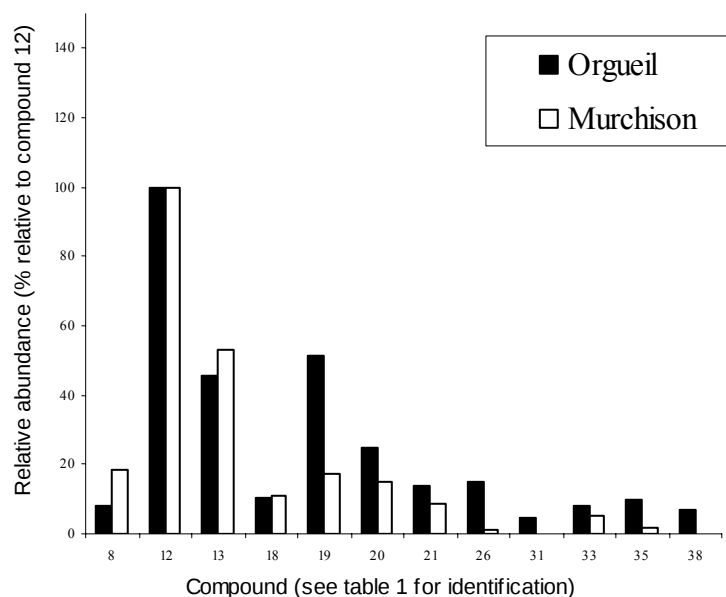


Figure 4-3 : Bar diagram showing the relative abundance of the major compounds obtained through ruthenium tetroxide oxidation of Orgueil and Murchison IOM (silylated solutions). For identification see table 1. It must be noted that the abundance for 2,2-methylhydroxyethanoic acid, ethanedioic acid and 2-hydroxyethanoic acid is not reported as these products are also detected in the procedural blanks, but in lower quantities.

4.2.1.2 Aliphatic monocarboxylic acids

Aliphatic monoacids are less abundant than diacids. They range from C14 to C18 with the C16 homologue being the most abundant. Monoacids are usually considered as oxidation products of aromatic units with aliphatic side chain. However, the same acids with similar distribution were identified upon TMAH pyrolysis of Orgueil IOM (Remusat et al., 2005a). A terrestrial origin was put forward for these products, intimately linked to the IOM macromolecular structure. Upon TMAH pyrolysis, these fatty acids were detected along with their unsaturated counterparts with 16 and 18 carbon atoms. These unsaturated acids are not detected upon RuO_4 oxidation, thus supporting the aforementioned origin for the nonanedioic acid (unsaturated fatty acids are likely and easily oxidized). These fatty acids show a typical biological distribution with an even over odd predominance; these compounds should be linked to IOM, probably by ester bonds, as they are not removed by solvent extraction. They are likely the result of a contamination of Orgueil since its storage in 1864.

Taking into account the fact that no aliphatic monocarboxylic acids with less than 14 carbon atoms could be detected (in spite of a careful search using selective ion detection at m/z 73 and 117), we have thus looked for the shortest acid that was recovered upon the work

up procedure. It appears that silyl esters of aliphatic acids with less than four carbon atoms can not be detected under our conditions. However, this means that almost no side chain with more than three carbons atoms is linked to the aromatic units. This is in agreement with previous data using pyrolysis which showed that side chains mainly comprise at most 3 carbons atoms (Sephton et al., 1999b ; Remusat et al., 2005a).

4.2.1.3 Aliphatic tricarboxylic acids

Tricarboxylic acids are also detected with two carboxylic functional groups located at α and ω of the main chain. These compounds can be interpreted (Fig. 4-4) as linkages between three aromatic units (Stock et Wang, 1986). They range from 6 carbons (3-carboxypentanedioic acid : 35) to 8 carbons (3-acetoxihexanedioic acid (40), 3- and 4-carboxyheptanedioic acids : 41), with the main aliphatic chains comprising 5 to 7 carbons. The occurrence of these tricarboxylic acids reveals that aliphatic linkages between aromatic units are branched and that one chain can link several aromatic units. The lack of isomers with the third carboxylic group located adjacent to one terminal acid functional group is likely a consequence of the reactivity of such products toward ruthenium tetroxide oxidation (Stock et Wang, 1986), it also may reflect steric hindrance due to the size of the aromatic moieties.

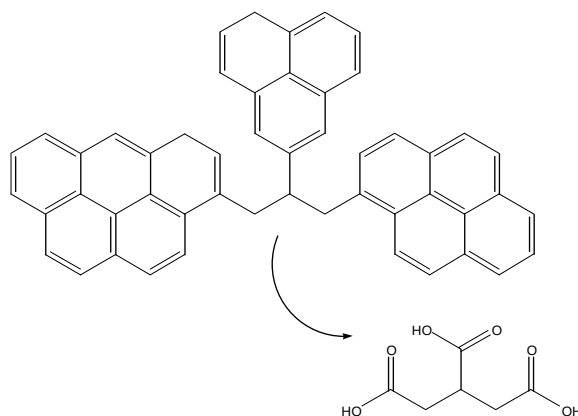


Figure 4-4 : Schematic pathway of ruthenium oxidation of three polyaromatic units linked by an aliphatic chain (aromatic moieties are not representative of the chemical structure of the chondritic IOM).

4.2.1.4 Hydroxy acids

Short C2 and C3 α,ω -hydroxyacids, are identified in the oxidation products along with their methyl, dimethyl and ethyl homologues. Again, all the possible isomers are detected.

The presence of these products is a priori surprising since alcohols were reported to be oxidised into acids or ketones (Mallya et Zingaro, 1984 ; Blokker et al., 2000) and ethers into esters (Mallya et Zingaro, 1984) upon RuO_4 oxidation. For instance, it was proposed that long chain ω -hydroxyacids of suberin were converted into diacids and that oxidation of octadecyl hexadecyl ether gives octadecanoic acid and hexadecanoic acid (Standen et al., 1991 ; Standen et al., 1992). However, under our oxidation conditions the -OH group obtained after hydrolysis of an ester functional group is not oxidized into ketone and carboxylic group. Indeed these conditions are milder than those used by Standen et al. (shorter reaction time and lower temperature). Since the α,ω -hydroxyacids were not detected in the blank experiments and that they show the typical isomeric diversity of extraterrestrial materials, we can reasonably consider that they belong to the IOM and thus that they can be related to ether and ester linkages in the chemical structure (ethers being converted into esters, it is impossible to discriminate between the two functional groups). The occurrence of ester and ether linkages into the chemical structure was already proposed in a recent TMAH pyrolysis study of Orgueil IOM (Remusat et al., 2005a). We can suppose that the carboxylic group was the point of attachment to an aromatic unit and that the hydroxyl group was the point of attachment to another aliphatic chain through an ether or ester functional group, the second chain being detected as a diacid (see Fig. 4-5). Two dihydroxy acids (2,2-dihydroxyethanoic acid (11) and 2,3-dihydroxypropanoic acid : 15) were also detected and can also be interpreted as short aliphatic chains between aromatic units and two ester or ether functional groups.

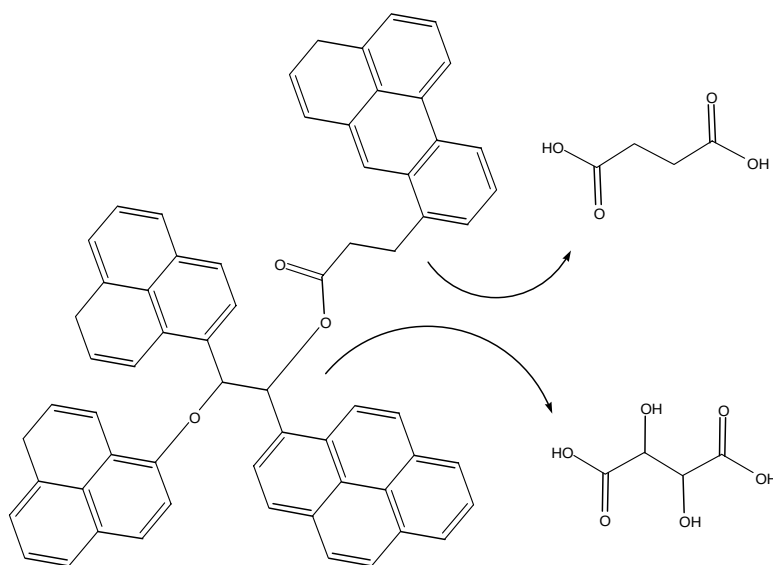


Figure 4-5 : Schematic pathway of ruthenium oxidation of four polycyclic aromatic units linked by an aliphatic chain with ether and ester functional groups (aromatic moieties are not representative of the chemical structure of the chondritic IOM).

4.2.1.5 Aromatic carboxylic acids

Aromatic acids are also detected after RuO₄ oxidation of Orgueil IOM. Benzoic acid (10) is detected but in quite low abundance. Only one isomer of benzene dicarboxylic acid (33) is detected. It is likely that it is 1,2 benzene dicarboxylic acid as it is a major compound of ruthenium oxidation of aromatic materials (Stock et Tse, 1983 ; Ilsley et al., 1986 ; Stock et Wang, 1986). In the same way, only one tricarboxylic aromatic acid is detected. It might be 1,2,3- or 1,2,4-benzene tricarboxylic acid (or more likely coelution of both) as these compounds are known to arise from the oxidation of naphthalene, phenanthrene and other more complex polycyclic aromatic substances (Stock et Wang, 1986). These polycarboxylic aromatic acids thus likely reflect the oxidation of polyaromatic units (Fig. 4-6). Aromatic acids show isomeric selectivity due to the reactivity of some isomers toward oxidation. Moreover it can also be a consequence of the reaction pathway from the initial sample; the oxidation of polyaromatic units cannot give some isomers of polycarboxylic aromatic acids (Stock et Wang, 1986).

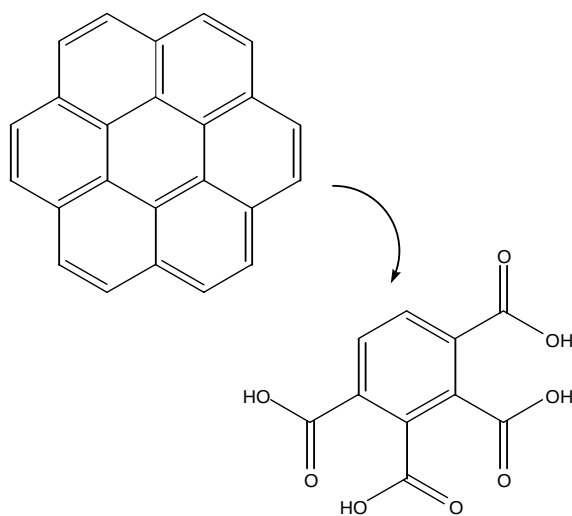


Figure 4-6 : Schematic pathway of ruthenium oxidation of pyrene.

4.2.1.6 Methylated products

In order to look for additional oxidation products that would not have been revealed by silylation, another type of derivatisation was performed on the oxidation products of Orgueil IOM. Although the TIC trace of the methylated products (Fig. 4-7) looks quite different from that of the silylated products (Fig. 4-2), due to differences in both retention times and ionisation ability, some products are revealed by the two techniques. They are C4 to C9 α,ω -

dicarboxylic acids along with some methyl and dimethyl homologues, the same C6 to C8 tricarboxylic acids, aromatic acids and C14 to C18 fatty acids of terrestrial origin.

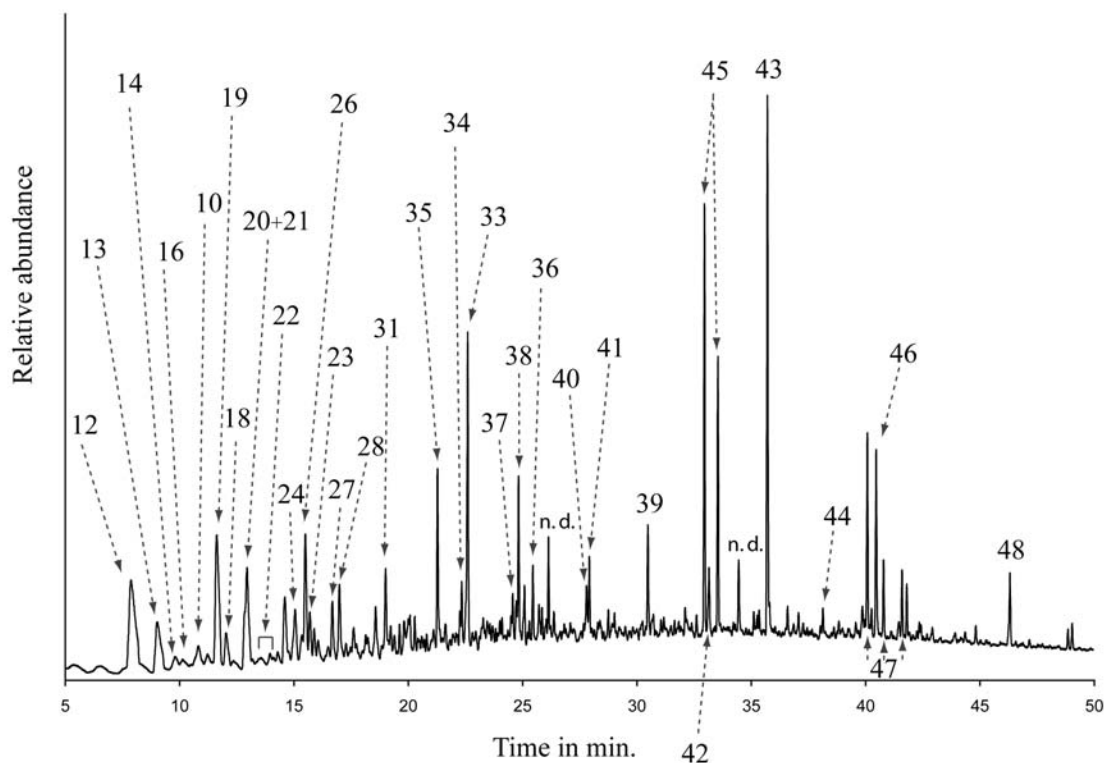


Figure 4-7 : TIC trace of methylated ruthenium tetroxide oxidation products of Orgueil IOM. n.d. means not determined.

The main difference concerns the shortest compounds that are not detected as their methyl esters, due to their higher volatility than their silylated counterparts. Besides this difference in volatility allows the detection of benzene tetra- and pentacarboxylic acids after methylation, compounds that were not observed after silylation. It must be noted that all the isomers of benzene tetracarboxylic acids (three isomers) are detected along with the pentacarboxylic acid (only one possible isomer). This second type of derivatisation thus reveals aromatic acids that comprise more than three carboxylic groups, hence the occurrence of more condensed aromatic moieties. This is in agreement with the first chemical degradations performed on carbonaceous chondrites. Indeed, ozonolysis and nitric acid oxidations yielded such benzene polycarboxylic acids (Bitz et Nagy, 1966 ; Hayatsu et al., 1977 ; Hayatsu et al., 1980). It must also be noted that two isomers of tricarboxylic aromatic acid are detected as only one peak was detected previously with silylated products. This difference can be related to different retention time and separation between methylated and

silylated products. So as we supposed previously, only two isomers of benzene tricarboxylic acid are detected : 1,2,3 and 1,3,4.

As expected, the hydroxyacids observed after silylation cannot be detected with the use of diazomethane because hydroxyl groups are not methylated by diazomethane, and hydroxyacids are not GC-amenable if the hydroxy group is free. Indeed, even long chain hydroxyacids isolated from suberin cannot be detected without derivatisation of the hydroxyl group (Quenea et al., 2004). However these compounds were fully identified after silylation.

4.2.1.7 Summary

To sum up, taken together, the two derivatisation processes to analyse the products of the oxidation of Orgueil IOM by ruthenium tetroxide give the following results:

- the oxidation produces benzenecarboxylic acids which are related to the fusion of polyaromatic units, with, for some, an isomeric selectivity
- it also produces a series of α,ω -dicarboxylic acids ranging from C2 to C9, along with methyl and dimethyl derivatives for the shortest compounds, without any isomeric selectivity; these compounds being related to the aliphatic linkages between the polyaromatic units in IOM
- it also produces tricarboxylic acids which are related to branched linkages between three aromatic units
- no indigenous monocarboxylic acid is detected, pointing to a small size of the side chains into the IOM (less than three carbons)
- finally fatty acids are also detected, with the same distribution we obtained upon TMAH assisted pyrolysis (Remusat et al., 2005a); these terrestrial compounds intimately linked to the chemical structure are likely the result of a contamination of the meteorite during its storage.

4.2.2 Ruthenium tetroxide oxidation of Murchison IOM

Due to the overall similarity of results obtained for Orgueil IOM through silylation and methylation, the oxidation products of Murchison IOM were only analysed as their trimethylsilyl esters. The TIC trace is displayed in figure 4-8, with product identification in table 4-1. As in the case of Orgueil, the main oxidation products are aliphatic diacids and benzene carboxylic acids (see figure 4-3). However, several differences can be observed

between the two samples. First of all, fatty acids are not detected in Murchison, consistent with what we observed upon TMAH assisted pyrolysis experiment of Murchison IOM (Remusat et al., 2005a). Then, differences in distribution can be noted. α,ω -dicarboxylic acids are shorter in Murchison, only ranging from C2 to C6. This difference points to shorter aliphatic linkages in Murchison when compared with Orgueil. These diacids occur along with their ethyl and dimethyl homologues without any isomeric selectivity. Among aromatic acids, only benzoic acid and 1,2-benzene dicarboxylic acid are detected, which should reflect a smaller average size of the aromatic units in Murchison, in agreement with recent observations using HRTEM (Derenne et al., 2005). Only the shortest triacid that was identified in Orgueil, 3-carboxypentanedioic acid (35) is detected here, showing that some aromatic chains are linked to more than two aromatic units. The smaller carbon number of the triacid confirms the occurrence of shorter linkages in Murchison than in Orgueil. The same hydroxyacids as those previously described in Orgueil are identified in Murchison, in rather higher amount especially for 2,3-dihydroxypropanoic acid (15), and along with three additional compounds: the C4 α,ω -hydroxyacid (17), 2-hydroxybutanedioic acid (25) and 2,3-dihydroxybutanedioic acid (30). The occurrence of these hydroxydiacids shows that the aliphatic linkages in Murchison exhibit a higher branching level than Orgueil.

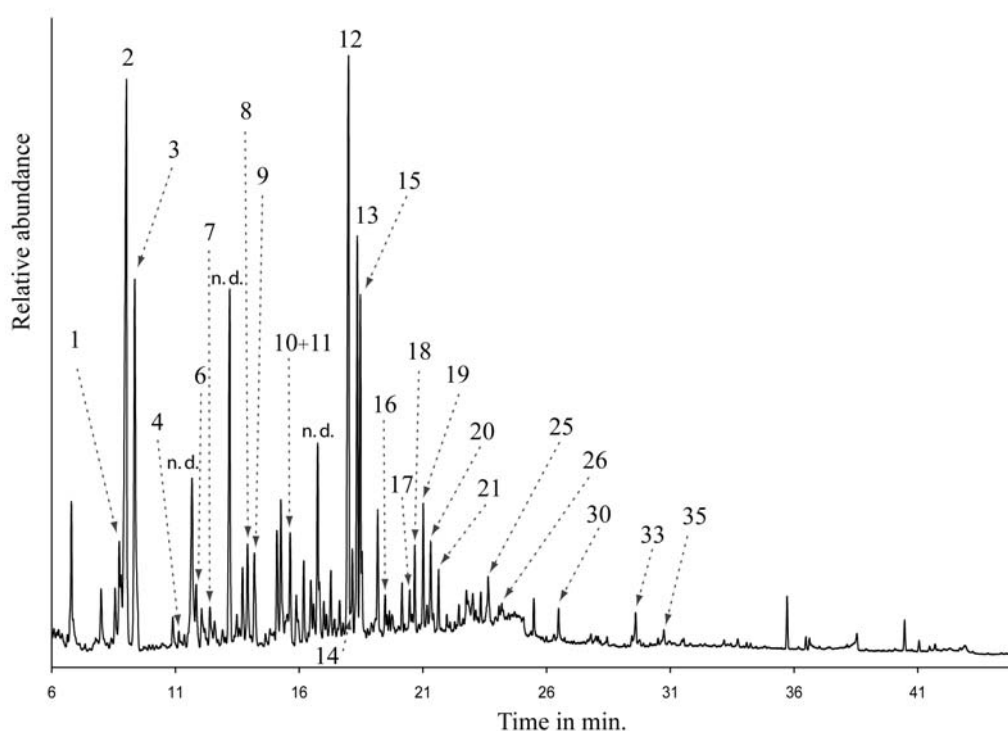


Figure 4-8 : TIC trace of silylated ruthenium tetroxide oxidation products of Murchison IOM. See table 4-1 for peak assignment. n.d. means not determined.

Like Orgueil, no short chain aliphatic monocarboxylic acid was detected. As stressed above, this is likely due to loss during experiment and no detection under our GC conditions of monocarboxylic acids shorter than four carbons. It indicates that aliphatic side chains are mainly shorter than three carbons.

The ruthenium tetroxide oxidation on Murchison IOM gives comparable results with those on Orgueil :

- it produces extended series of aliphatic diacids, with an upper limit shorter than Orgueil (six carbons), with methyl and dimethyl homologues and an isomeric diversity
- aromatic acids are detected, but with only one or two carboxylic groups, pointing to less condensed polyaromatic units
- a triacid is detected showing branching linkages into the aliphatic network, as in Orgueil
- hydroxyacids are detected, with two to four carbons along with hydroxydiacids, these classes of compounds can be related to ester and/or ether linkages into the aliphatic part of the IOM. They are more abundant and show a higher diversity than in Orgueil, in agreement with a higher branching level in Murchison
- aliphatic side chains are probably shorter than three carbons as no aliphatic monocarboxylic acid is detected.

4.2.3 Discussion

The ruthenium tetroxide oxidation is a powerful tool to derive information on the aliphatic part of chondritic IOM. Spectroscopic data (Gardinier et al., 2000 ; Cody et Alexander, 2005) showed that the chemical structure of Orgueil and Murchison IOM is composed of rather small polyaromatic units cross-linked by small aliphatic chains but did not provide information at the molecular level. Pyrolytic data (Derenne et al., 2002 ; Sephton, 2002 ; Remusat et al., 2005a) show that sulfur and nitrogen are mainly located into heterocyclic aromatic units contrary to oxygen, located in the aliphatic bridges between the aromatic units into ester or ether bonds. Although ruthenium tetroxide oxidation is poorly efficient for studying oxygen functionalities as it converts ether and ester into acids (Ilsley et al., 1986), it can afford relevant information on the chemical structure of the linkages between the polyaromatic units.

The length of the α,ω -aliphatic dicarboxylic acids points to the number of carbons in the cross-linking chains in the structure by removing two carbons from the diacid carbon number (Stock et Tse, 1983 ; Warton et al., 1999). The figure 4-9 represents the repartition of aliphatic linkages related to their number of carbon (carbons from the chain and substituted carbons) for Orgueil and Murchison. As a result, in Orgueil, the aliphatic chains comprise mainly two to four carbons, with methyl and dimethyl branchings. Longer chains are possible but they are less abundant, and the maximum is reached with seven carbons. It must be noted that in some cases the oxidation products can be further oxidised hence the formation of shorter compounds and underestimation of the length of the linkage (Ilsley et al., 1986), but this is very unlikely under our mild experimental conditions.

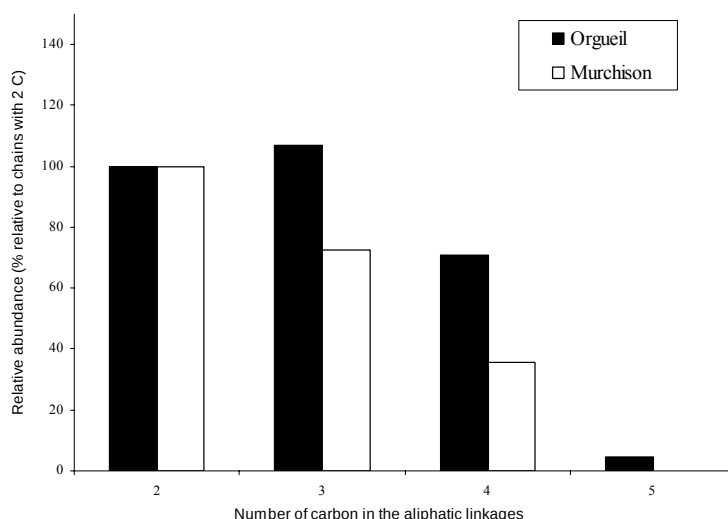


Figure 4-9 : Bar diagram showing relative distribution of aliphatic linkages in Orgueil and Murchison IOM depending on the number of carbon.

The occurrence of ether and ester bond was proposed from TMAH assisted pyrolysis results (Remusat et al., 2005a) and is confirmed by the present study. The presence of such functional groups leads us to consider longer linkages. Indeed, a diacid, instead of being the result of direct linkage between two aromatic units can result from the oxidation of an aliphatic chain connected at one end to an aromatic unit and at the other end to an ester (or ether) functional group. This functional group would lead to a hydroxyacid, the acid group representing the second aromatic carbon involved in this linkage (see Fig. 4-5). Since in Orgueil, the highest carbon number of the diacids is nine and the longest hydroxyacid is the 3-

hydroxypropanoic acid, taken together, the linkage could comprise at most ten carbon and one oxygen atoms.

Some authors (Boucher et al., 1991 ; Standen et al., 1992) have proposed a cross-linking quantification by calculating the aliphatic monoacid to aliphatic diacid ratio; the more diacids with respect to the monoacids, the more cross-linked is the sample. In our results, no aliphatic monocarboxylic acid of extra-terrestrial origin is detected. Even if one must bear in mind that shortest monocarboxylic acids are not recovered in the present experiments, the lack of C_4^+ indigenous monocarboxylic acids points to a high degree of cross-linking. Moreover, the rather high branching level in the aliphatic part of this type of material is also revealed by the occurrence of triacids among the oxidation products, even if these linkages are much less abundant than those between two aromatic units. Based on tri- to dicarboxylic acids ratio, these linkages account for only 6% and 1% of the total linkages for Orgueil and Murchison respectively.

When compared with terrestrial coals, the chemical structure of the meteorite IOM appears to be less condensed : oxidation of terrestrial coals yields benzene tri- and tetracarboxylic acids in substantial amount for high ranking coals, especially with 1,2-benzene dicarboxylic acid and 1,2,3,4-benzene tetracarboxylic acid being major products (Stock et Wang, 1986). This likely reflects the smaller size of the polyaromatic units in the meteorites more than a lower degree of cross-linking. Moreover, it must be noted that chondritic IOM is quite different from terrestrial kerogens, whose oxidation gives predominantly a wide variety of aliphatic diacids ranging from C_6 to C_{32} and aliphatic monoacids ranging from C_9 to C_{30} , showing the degradation of an aliphatic biopolymer (Boucher et al., 1991). The ruthenium tetroxide oxidation clearly shows that chondritic IOM is distinct from terrestrial IOM (coals, kerogens ...).

These oxidations put forward some differences between Orgueil and Murchison IOM, even if they give comparable results. The main difference concerns the aliphatic linkages that are shorter in Murchison than in Orgueil (see figure 4-9), as shorter diacids and triacid are recovered in Murchison (see figure 4-3). These chains exhibit similar level of methyl and ethyl branching. Another difference comes from the oxygen location. As more hydroxyacids are recovered in Murchison, this might mean that Murchison has more oxygen than Orgueil, in agreement with elemental analysis (16.3% for Murchison and 13.3% for Orgueil). However upon pyrolysis (Remusat et al., 2005a), a higher amount of phenols and substituted compounds was released from Orgueil than from Murchison. Phenols are known to be oxidized into CO_2 upon ruthenium tetroxide oxidation. Taken together, the pyrolysis and

oxidation results suggest that in Orgueil, oxygen is preferentially directly connected to aromatic carbons as in phenols whereas, in Murchison, oxygen is more located within the aliphatic linkages. Moreover the polyaromatic units seem less condensed in Murchison than in Orgueil.

It must be noted that the polycarboxylic aliphatic acids detected in this experiment cannot be related to those already reported in the soluble part of Murchison (Cronin et al., 1988 ; Sephton, 2002). Indeed the latter are likely produced by hydrolysis of some precursors during an hydrothermal event on the parent body whereas the products described in the present study are produced from the oxidation of aromatic units and the carboxylic acid functional group is derived from an aromatic carbon. The same inference can be drawn for the hydroxyacids, as some are detected in the soluble part. Even if the products liberated by ruthenium tetroxide cannot be directly compared to their counterparts in the soluble fraction, we can nevertheless compare then to the aliphatic hydrocarbons previously reported (Studier et al., 1972 ; Yuen et al., 1984). Sephton et al (2001b) have recently shown that long chain aliphatic hydrocarbons are probably of terrestrial origin, but lower series are thought to be indigenous (Yuen et al., 1984). Alkanes of this series are straight and branched short chains in the C3 to C8 range. They exhibit common structural properties with the hydroxy-, di- and tri-acids we detect using ruthenium tetroxide : a structural diversity and a decrease in abundance while the number of carbon atoms increases. This similarity can be related to common chemical processes in the synthesis of free aliphatic compounds in the soluble part and aliphatic bridges in the IOM.

4.3 Conclusion

Cette étude nous a permis d'améliorer notre connaissance de la structure chimique de la MOI d'Orgueil et de Murchison, notamment sur la partie aliphatique. Comme le montraient les études pyrolytiques, la MOI extraterrestre apparaît très différente des matières organiques terrestres car la distribution des produits obtenus par oxydation est différente. La figure 4-10 résume les familles d'acides carboxyliques obtenus par oxydation des MOI d'Orgueil et de Murchison ainsi que leur origine dans la structure chimique de la MOI.

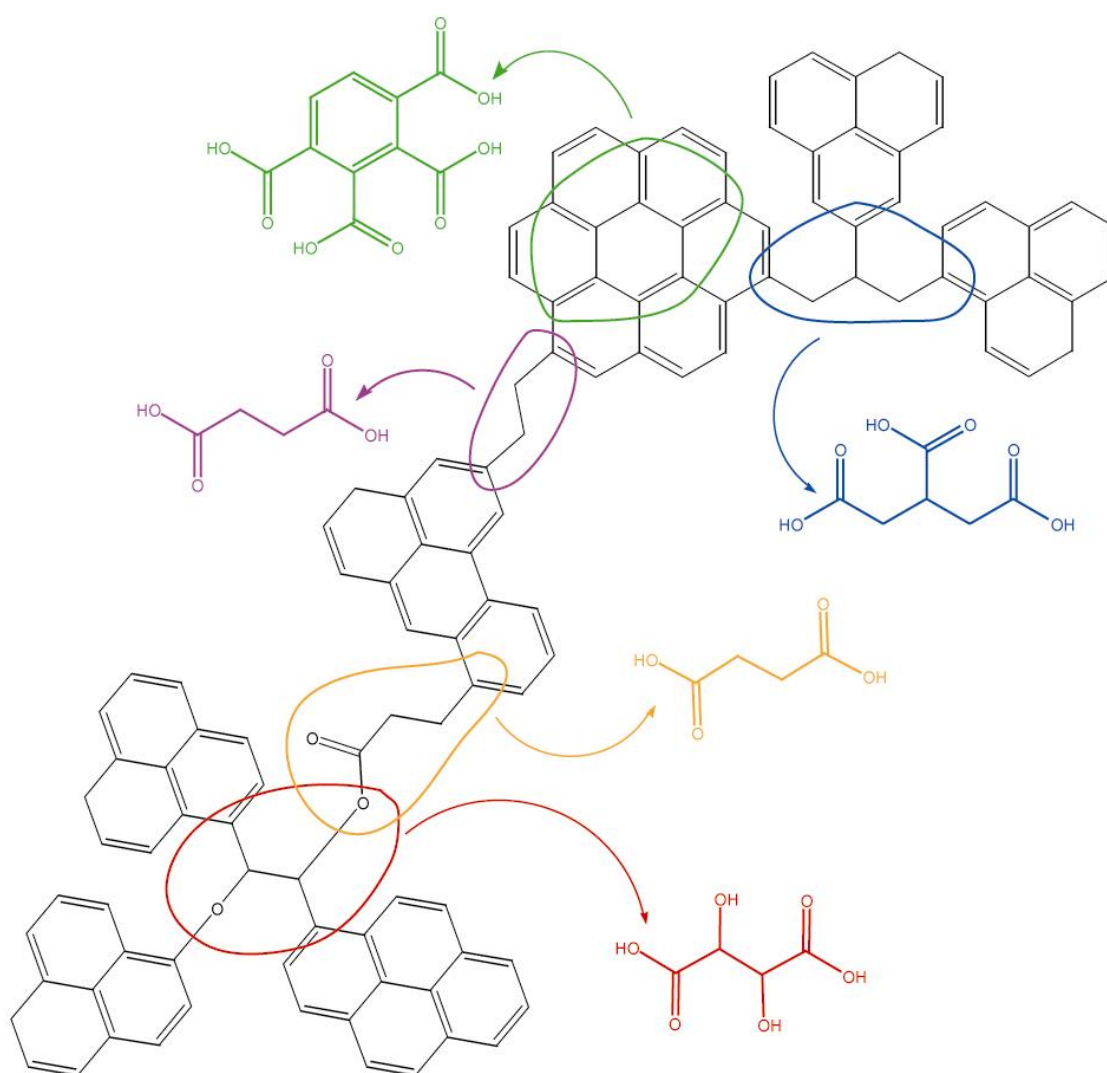


Figure 4-10 : Bilan sur l'oxydation de la MOI des chondrites carbonées par le tétraoxyde de ruthénium. Cette figure montre les produits formés lors de l'oxydation ainsi que les informations qu'ils apportent sur la structure chimique de la MOI.

Les chaînes aliphatiques dans la MOI extraterrestre sont relativement courtes : moins de 3 carbones pour les chaînes latérales, moins de 7 carbones pour les ponts aliphatiques entre les unités aromatiques. Comme montré dans la partie précédente, l'oxygène est intégré dans les chaînes aliphatiques sous la forme de fonctions ester ou éther. Ces groupements peuvent conduire à une longueur maximale des liaisons aliphatiques à 10 carbones. L'oxydation au ruthénium montre aussi que les chaînes sont substituées par des groupements méthyles, éthyles, esters ou éthers, sans spécificité isomérique. La structure globale de la MOI apparaît ainsi très ramifiée et semble présenter de nombreuses liaisons entre les unités aromatiques.

Enfin l'oxydation au tétroxyde de ruthénium produit un certain nombre d'acides carboxyliques aromatiques qui proviennent de la dégradation d'unités polyaromatiques. La faible production des tétra-, penta- et hexa- acides aromatiques indique que les unités aromatiques sont relativement petites (les charbons terrestres produisent des quantités beaucoup plus importantes de ces acides), en accord avec toutes les données pyrolytiques, spectroscopiques et microscopiques précédemment publiées.

Dans les deux premières parties nous avons reporté de nouvelles données sur la structure moléculaire de la MOI des chondrites carbonées. La dernière partie apporte des données isotopiques moléculaires, c'est-à-dire sur des fragments de la MOI. Ces données vont permettre de proposer une histoire de la MOI, notamment pour expliquer son enrichissement isotopique par rapport aux échantillons terrestres.

5

*L'étude isotopique moléculaire
en deutérium de la MOI
d'Orgueil*

5

5 L'étude isotopique moléculaire en deutérium de la MOI d'Orgueil

Dans cette partie nous exposons les résultats obtenus par analyse isotopique des briques élémentaires de la MOI d'Orgueil récupérées par dégradations chimiques et thermiques [‡]. Ces données nous ont permis de localiser les réservoirs de deutérium dans la macromolécule et de proposer un processus pour l'enrichissement isotopique en deutérium de la MOI.

[‡] Cette étude fait l'objet d'un article soumis pour publication à Earth and Planetary Letters.

L'étude de l'origine de la matière organique dans le système solaire a reçu un intérêt croissant depuis qu'il a été montré que les composés organiques extraterrestres étaient enrichis en deutérium comparé aux échantillons terrestres et surtout par rapport à la nébuleuse protosolaire (Kolodny et al., 1980 ; Robert et Epstein, 1982 ; Kerridge, 1983 ; Yang et Epstein, 1983). En effet la MOI d'Orgueil a un δD de 1250‰ ($D/H=350\times 10^{-6}$, Robert et Epstein, 1982), alors que la nébuleuse protosolaire devait avoir un δD de -840‰ ($D/H=25\times 10^{-6}$, Geiss et Gloecker, 1998).

Cet enrichissement a été interprété comme une origine interstellaire de la MOI ou de ses précurseurs (Robert et Epstein, 1982 ; Yang et Epstein, 1983). Cependant un problème se pose car les molécules organiques interstellaires sont un ordre de grandeur plus riches en deutérium que les molécules des météorites : leur D/H peut atteindre 10^{-2} (Robert, 2002).

De plus un autre problème a pu être soulevé depuis les années 80 : celui de la répartition du deutérium dans la MOI. Les études isotopiques sur le deutérium ont été globales, aucune étude n'a reporté des δD sur des fragments moléculaires comme c'est le cas pour le ^{13}C (Sephton et al., 1998). Cependant ces études globales ont permis à leurs auteurs d'avancer que la MOI était hétérogène vis-à-vis du deutérium (Robert et Epstein, 1982 ; Kerridge et al., 1987).

Notre étude a porté sur l'analyse moléculaire spécifique de composés obtenus par dégradations thermique et chimique de la MOI. Ces fragments représentent à la fois la partie aliphatique et la partie aromatique de la MOI. Elle nous a permis de définir un modèle de la répartition du deutérium dans la MOI, mais aussi de proposer une origine et un processus d'enrichissement en deutérium de la MOI.

5.1 L'enrichissement isotopique en deutérium dans le milieu interstellaire

5.1.1 Le deutérium et les échanges isotopiques

Le deutérium est l'isotope lourd de l'hydrogène. Comme l'hydrogène et l'hélium, il provient de la nucléosynthèse primordiale lors du Big-Bang. Aucune autre réaction de nucléosynthèse ne peut en produire. Dans les étoiles il est brûlé pour donner de l' 3He . Comme il ne peut être produit, les processus d'enrichissement ne font intervenir que des échanges isotopiques. Ces processus réalisent un pompage du D pour le concentrer dans les molécules organiques par exemple. Ainsi le gaz qui constitue le milieu interstellaire a un D/H de 10^{-6} à

10^{-5} alors que les molécules organiques interstellaires peuvent avoir des D/H de 10^{-2} . Les processus d'enrichissement isotopique en D sont donc très efficaces dans le milieu interstellaire car ils engendrent un enrichissement de 3 à 4 ordres de grandeur.

A ce niveau il est important de remarquer que le D/H estimé de la nébuleuse protosolaire est plus élevé que le D/H actuel du milieu interstellaire (Robert et Newton, 1996). En effet le deutérium est détruit avec le temps dans les étoiles, le stock se réduit donc avec le temps. Mais il est important de noter que cette réduction n'est pas due aux processus qui séquestrent le D dans les molécules organiques. En effet le réservoir que constitue le gaz interstellaire est tellement grand qu'il ne varie pas avec les échanges isotopiques. Quand on considère les échanges de D entre le gaz et les molécules organiques, le gaz est supposé avoir une composition fixe au cours du temps.

Pour simplifier, les compositions isotopiques peuvent varier suite à plusieurs processus : soit à cause d'un effet de source (la composition isotopique est le résultat du mélange entre plusieurs sources), soit à cause d'échanges à l'équilibre et hors équilibre. On parle dans ces deux cas de fractionnements isotopiques. Un exemple de fractionnement hors équilibre est donné par le D/H dans la glace et la neige sur Terre ; il dépend des précipitations d'une eau avec une composition isotopique initiale qui s'appauvrit entre la zone d'évaporation (équateur) et les zones de précipitations.

Nous allons voir dans la suite que le rapport D/H dans l'espace est établi par un fractionnement isotopique à l'équilibre entre les gaz et les molécules.

5.1.2 Le fractionnement isotopique à l'équilibre dans les milieux extraterrestres

Dans l'espace, le réservoir principal de D est le gaz H_2 . Il faut à ce niveau distinguer deux environnements : la nébuleuse protosolaire et le milieu interstellaire. La première est dense et opaque aux rayonnements notamment aux UV par rapport au second. Dans la nébuleuse protosolaire, l'échange se fait entre deux gaz : le méthane et H_2 , le méthane se polymérisant ensuite en molécules organiques plus grosses. La réaction peut s'écrire suivant la réaction 5-1 :



Le coefficient de fractionnement $\alpha(T)$, qui ne dépend que de la température, s'écrit :

$$\alpha(T) = \frac{(D/H)_{CH_4}}{(D/H)_{H_2}}$$

Le calcul montre que cette réaction produit des fractionnements importants pour des températures inférieures à 100 K (Geiss et Reeves, 1981 ; Robert et al., 2000). La figure 5-1 montre l'évolution du D/H du méthane en fonction de la température pour cette réaction. Sur la même figure est reporté l'enrichissement de l'eau suivant une réaction très proche de la réaction 5-1. Pour les températures supposées de la nébuleuse protosolaire, les facteurs d'enrichissement (égaux à α) sont trop faibles (de l'ordre de 4) pour rendre compte des facteurs détectés pour les molécules organiques des météorites ou du milieu interstellaire (de 10 à 2500).

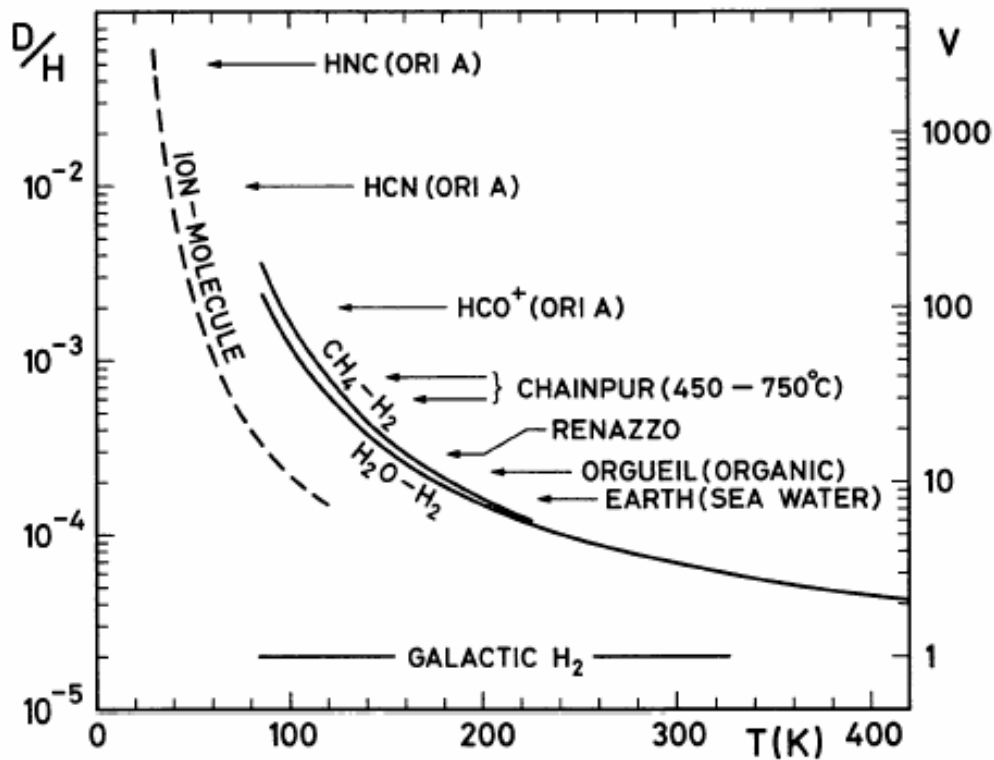
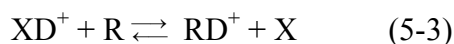


Figure 5-1 : D/H en fonction de la température rapportés pour plusieurs objets extraterrestres et pour l'eau terrestre. Les lignes pleines représentent les compositions calculées pour un fractionnement à l'équilibre dans la nébuleuse protosolaire, les lignes pointillées représentent les compositions calculées pour un fractionnement à l'équilibre par réactions ion/molécules dans le milieu interstellaire. D'après (Geiss et Reeves, 1981), ORI A est une région du nuage d'Orion.

Dans le milieu interstellaire, les rayonnements sont suffisamment intenses pour ioniser les molécules (Geiss et Reeves, 1981 ; Robert et al., 2000 ; Sandford et al., 2001). Les réactions entre les ions et les molécules neutres sont très rapides, même aux très basses températures qui caractérisent ces milieux (50 à 150 K). Dans ce cas les réactions mises en jeux sont les suivantes :



Les espèces R, RD^+ et RH^+ représentant des espèces organiques, les espèces ionisées sont par la suite stabilisées par des réactions électroniques qui n'induisent aucun fractionnement du D. La réaction qui contrôle les échanges est la réaction 5-2, ce qui donne pour α l'équation :

$$\alpha(T) = \frac{(D/H)_R}{(D/H)_{H_2}} = \exp(-\Delta E/kT)$$

Sur la figure 5-1 sont reportées les valeurs de D/H pour des molécules organiques par des réactions de type ion/molécule, calculées en utilisant cette équation. Il apparaît que pour des températures très basses, les D/H vont atteindre les valeurs mesurées dans les molécules organiques extraterrestres. Seules les réactions ion/molécule dans des environnements de type interstellaire (irradiés et à basse température) peuvent donner des coefficients de fractionnement compatibles avec les observations.

5.1.3 Autres processus possibles pour l'enrichissement en deutérium

Il existe d'autres processus qui peuvent conduire à l'enrichissement isotopique en deutérium par incorporation de ce dernier (Sandford et al., 2001 ; Sandford, 2002). Ces mécanismes sont la photolyse de glaces riches en D et molécules organiques par irradiation UV, la photodissociation dans la phase gazeuse et les réactions gaz-grain à basse température (voir Figures 5-2, 5-3, 5-4). Contrairement aux réactions ion/molécule, ces processus peuvent aboutir à une modification des molécules organiques initiales.

Les réactions d'irradiation de glaces s'accompagnent d'oxydations des molécules organiques (Bernstein et al., 1999a ; Bernstein et al., 2002a) et peuvent entraîner la formation

de molécules précurseurs de composés d'intérêt biologique (Bernstein et al., 2002b). Sous l'effet des basses températures, les molécules organiques simples ainsi que l'eau forment des manteaux glacés autour des grains de silicates. Ces manteaux glacés vont, sous l'effet des radiations UV, être le siège de réactions chimiques. Au cours de ces réactions, des liaisons C-H sont créées, avec un D/H élevé (car les molécules élémentaires sont elles-mêmes enrichies).

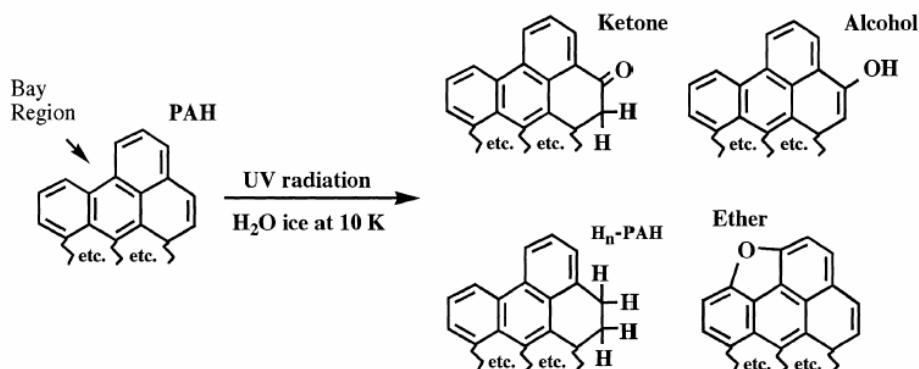


Figure 5-2 : exemple d'effets isotopiques prédits suite à l'irradiation UV de manteaux glacés (Sandford et al., 2001).

Les réactions de photodissociation en phase gazeuse aboutissent à un enrichissement en deutérium des HAPs les plus petits par perte sélective des H par rapport aux D lors de l'excitation des molécules irradiées par les UV (Figure 5-3)

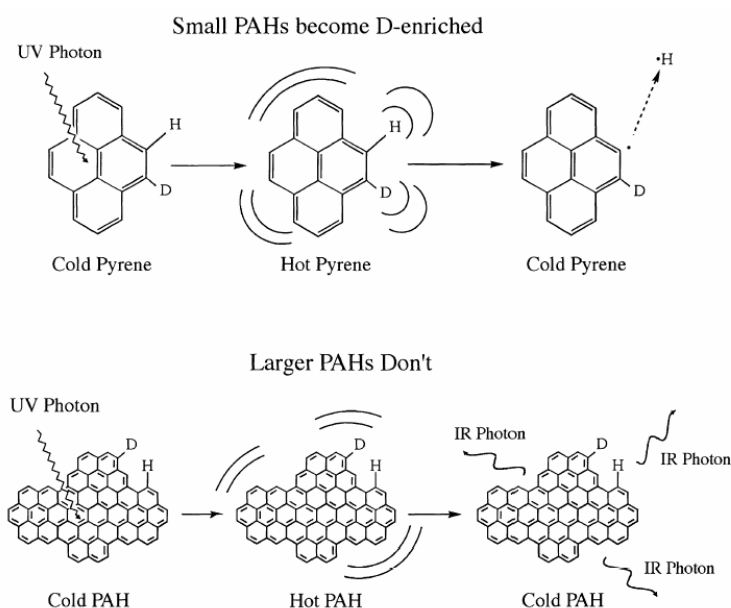


Figure 5-3 : enrichissement des petites unités aromatiques par rapport aux grosses par photodissociation en phase gazeuse sous irradiation UV (Sandford et al., 2001).

Enfin dans les réactions gaz-grain, un gaz riche en D provoque un enrichissement en D des molécules organiques insaturées piégées dans les glaces par hydrogénation à basse température. Si le gaz est suffisamment riche en D, les molécules saturées formées seront enrichies en D. Ce processus représente une hydrogénation des HAPs (Figure 5-4).

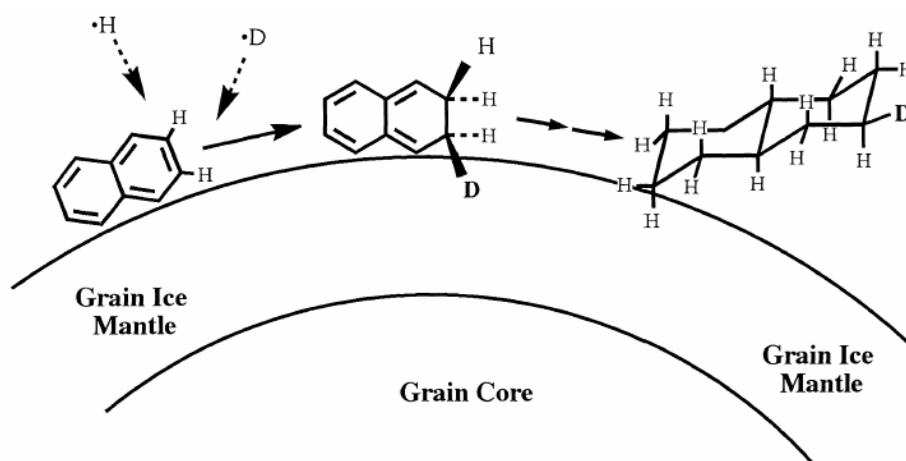


Figure 5-4 : les réactions gaz-grain aboutissent à l'hydrogénation des HAPs gelés. Lors de cette hydrogénation une grande quantité de D peut être incorporée (Sandford et al., 2001).

Ces processus alternatifs sont des modèles proposés à partir de HAPs, qui sont les plus gros composés organiques libres détectés dans l'espace. Ces hypothèses sont donc trop réductrices pour pouvoir s'appliquer directement à la matière organique des météorites, mais apportent d'autres solutions pour expliquer les forts rapports D/H mesurés dans les molécules organiques extraterrestres.

5.2 L'enrichissement isotopique dans les molécules organiques des météorites est-il hérité du milieu interstellaire ?

Nous avons précédemment résumé les études isotopiques menées sur la MOI des chondrites (voir partie 1). Les δD sont supérieurs à 1000‰. Cependant ces valeurs sont beaucoup plus faibles que les valeurs mesurées pour les molécules organiques interstellaires. Cet écart est beaucoup trop important pour que l'hypothèse de l'origine interstellaire de la MOI soit encore valable, même en considérant un rééquilibrage tardif avec le gaz protosolaire appauvri en D ou avec l'eau de l'altération hydrothermale ($D/H=160 \times 10^{-6}$; $\delta D= 40\text{‰}$ pour Orgueil).

Deux explications à cet écart peuvent être proposées. Soit la MOI est un mélange de précurseurs présolaires riches en D avec des molécules issues du gaz solaire, ce qui serait cohérent avec l'hétérogénéité observée pour la MOI. Soit la MOI est un produit interstellaire, mais formé à température plus élevée (120K) que la température du milieu interstellaire (10-20K, Robert, 2002). En effet dans les Hot Cores (nuages du milieu interstellaire dense chauffés par des étoiles jeunes et chaudes), l'enrichissement en deutérium décroît avec l'augmentation de la température (Schilke et al., 1992 ; Gensheimer et al., 1996).

Nos données vont montrer qu'aucune de ces hypothèses ne semble être la bonne. Nous avons mesuré, par GC-irMS, la composition isotopique en D de fragments aliphatiques et aromatiques de la MOI d'Orgueil, respectivement après oxydation au tétr oxyde de ruthénium et pyrolyse.

5.3 Résultats and discussion

5.3.1 δD values of building moieties of Orgueil IOM

Compound	δD (‰) *		D/H ($\times 10^{-6}$)	
butanedioic acid	1270	(± 112)	353.5	(± 17.5)
methylbutanedioic acid	919	(± 80)	298.9	(± 12.5)
ethylbutanedioic acid	1050	(± 67)	319.4	(± 10.5)
pentanedioic acid	928	(± 78)	300.3	(± 12)
2-methylpentanedioic acid	801	(± 77)	280.5	(± 12)
3-methylpentanedioic acid	869	(± 177)	291.2	(± 27.5)
C2-benzene	945	(± 110)	303	(± 17)
C3-benzene	795	(± 64)	279.6	(± 10)
C4-benzene	866	(± 77)	290.7	(± 12)
naphthalene	727	(± 76)	269	(± 12)
C1-naphthalene	1111	(± 46)	328.8	(± 7)
C2-naphthalene	931	(± 30)	300.7	(± 4.5)
anthracene - phenanthrene	773	(± 30)	276.1	(± 4.5)
fluoranthene	602	(± 24)	249.6	(± 4)
pyrene	710	(± 16)	266.4	(± 3.5)

Table 5-1 : δD of aliphatic and aromatic moieties from Orgueil IOM. Aliphatic moieties were recovered by ruthenium tetroxide oxidation and aromatic moieties by pyrolysis.* : The δD values are average of each GC-irMS runs. Values are reported relative to the Standard Mean Ocean Water (SMOW).

$$\delta D(\text{‰}) = ((D/H)_{\text{sample}} / (D/H)_{\text{standard}} - 1) \times 1000$$

Results obtained from GC-irMS compound specific measurements on Orgueil pyrolysis and oxidation products are reported in Table 5-1. All the compounds show high D/H values, in agreement with bulk data (Robert et Epstein, 1982). Among the aliphatic compounds, only butanedioic, methylbutanedioic, ethylbutanedioic, pentanedioic, 2- and 3-methylpentanedioic acids, which are the most abundant oxidation products (Remusat et al., 2005b), were analysed. The other carboxylic acids, especially the aromatic acids, are characterized by too low H content and/or abundance to be isotopically measured. The δD values of the aliphatic acids range from 801 ‰ (± 77 ‰) to 1270 ‰ (± 112 ‰), i.e. D/H ranging from 280.10^{-6} to *ca.* 350.10^{-6} .

The analyzed aromatic moieties are C₂- to C₄-benzene, C₀- to C₂-naphthalene, phenanthrene/anthracene (coelution), fluoranthene and pyrene. They show slightly lower values than aliphatic moieties, from 602 ‰ (± 24 ‰) to 1111 ‰ (± 46 ‰), i.e. for D/H from 250.10^{-6} to 330.10^{-6} but the ranges for both types of compounds overlap. Taken together, these data confirm that deuterium distribution in macromolecular IOM is heterogeneous (Kerridge et al., 1987).

$\delta^{13}C$ values on soluble compounds in Murchison meteorite and pyrolysis products of IOM of Orgueil, Murray and Murchison meteorites were shown to be correlated with carbon number (Yuen et al., 1984 ; Sephton et al., 1998). In contrast, no correlation could be found between δD and either H/C ratio or the number of substitutions (Figure 5-5). As a result, no mechanism of hydrogen addition during synthesis can be proposed to account for our data. However, our δD data can be explained only by isotopic exchange between IOM and an enriched source of deuterium. Accordingly, δD values were supposed to reflect isotopic variations caused by internal molecular isotopic heterogeneity. Three types of organic groups (Figure 5-6) host most H in IOM : the benzylic H (H born by the C atom α to an aromatic ring), hereafter referred to as type 1, the other aliphatic H, namely type 2, and the aromatic H, namely type 3. These three types of H were thus assumed to exhibit three different isotope compositions.

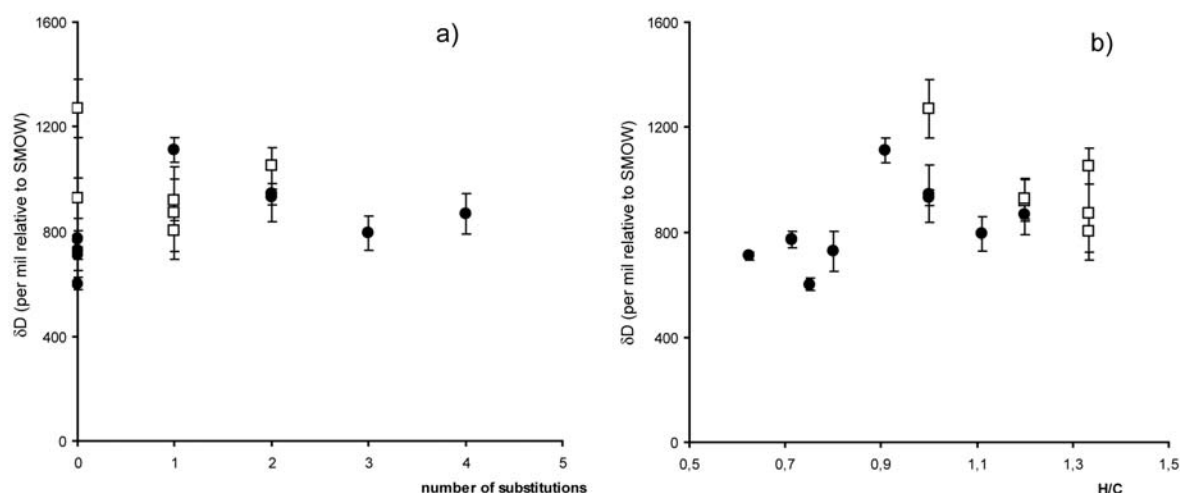


Figure 5-5: δD of aliphatic and aromatic compounds as of function of a) number of substitutions (number of carbons in the side chain) and b) H/C ratio. No obvious correlation is observed leading to the interpretation that the δD cannot be interpreted by considering the size of the moiety. Open squares represent aliphatic moieties, black circles aromatic ones.

5.3.2 Identification of hydrogen types

For each compound the isotope composition of which was analysed, the proportion of hydrogens of type 1, 2 and 3 was calculated. The analyzed products bear the isotope labeling of the starting macromolecule *before* any laboratory degradation (Figure 5-6). The three different H types must be considered into the initial structure and not into the recovered moieties. These three types are related to the C-H bond dissociation energy. The higher the energy, the stronger the bond. The D/H exchange is affected by this energy as a stronger bond will undergo a lesser exchange: indeed C-H bond cleavage is a prerequisite to D-incorporation. The higher reactivity of the benzylic bond is well-known and is reflected by a lower C-H bond dissociation energy, ca. 15 kcal.mol⁻¹ lower than other aliphatic C-H bonds. The C-H aromatic bond dissociation energy is even higher than that of the aliphatic ones (+15 kcal.mol⁻¹), whatever the size of the aromatic structure. So type 1 H are supposed to be more exchangeable than type 2, and type 2 than type 3.

In our model we have identified the initial location (i.e. into the IOM before degradation) of each hydrogen atom of recovered products. The diacids come from aliphatic chains between two aromatic units, leading to two types of hydrogen in the diacids, corresponding to two types of carbons (Figure 5-6). We have distinguished the C atoms that are adjacent to the carboxylic group from the other C atoms of the chain. Indeed, these C are

adjacent to the aromatic rings in the starting material before oxidation. As a result, the H born by these C atoms belong to type 1 and are more labile than the other aliphatic H. To sum up, in the oxidation products, the CH₂ located α to the carboxylic group will therefore exhibit a type 1 isotopic composition instead of a type 2 one for the other CH₂ groups.

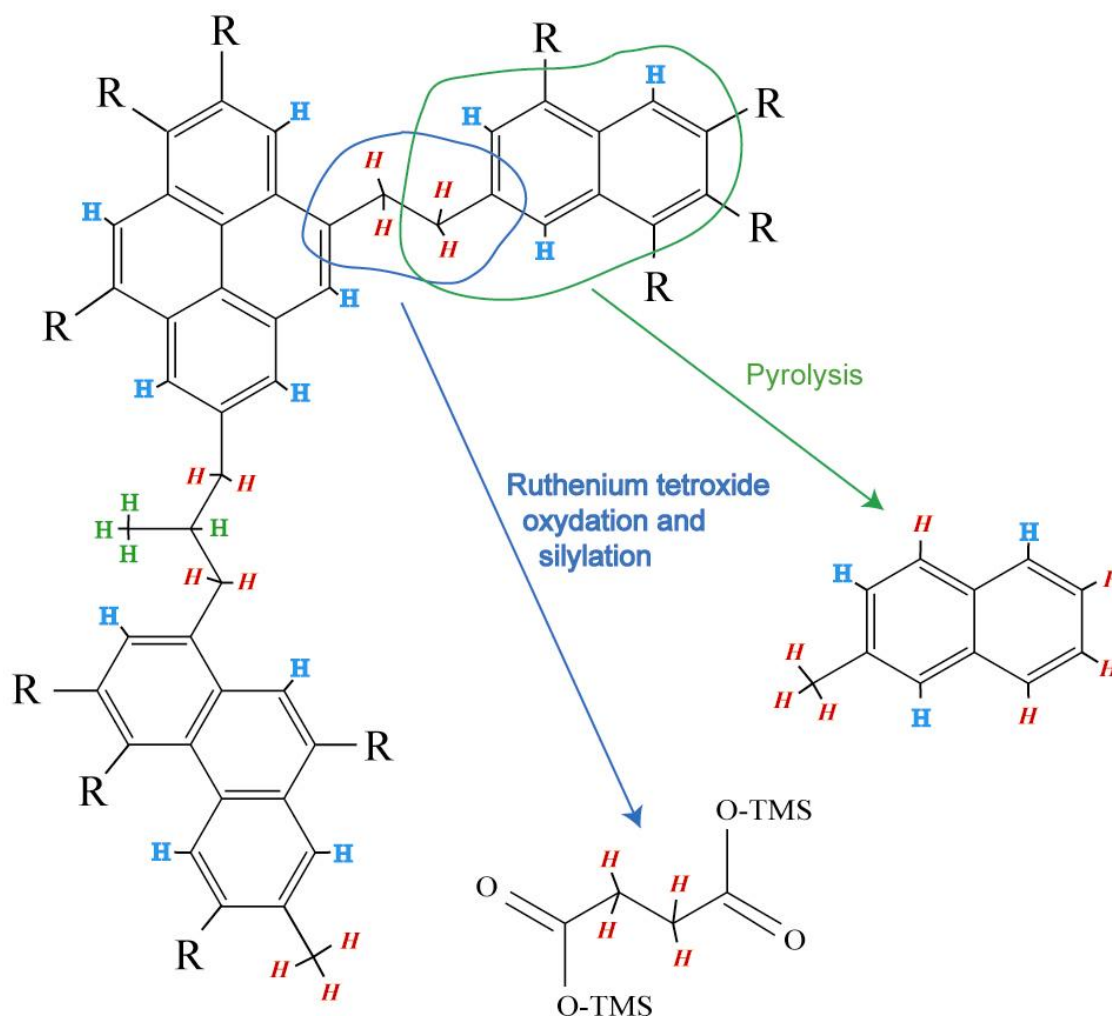


Figure 5-6: Schematic display showing hydrogen of type 1 (in red italics), 2 (in green bold) and 3 (in plain text and blue) into the IOM before thermal and chemical degradation. Benzylic (type 1) hydrogens are more exchangeable than aliphatic (type 2) ones, which are more exchangeable than aromatic (type 3) ones. After pyrolysis and chemical degradation, hydrogen atoms of each type are located in specific positions into the recovered products. R means a linkage to an aliphatic or an aromatic unit.

Aromatic products released upon pyrolysis may contain aromatic, benzylic and aliphatic hydrogens depending on the considered product. For instance, ethylbenzene exhibits the three types of hydrogen. However, one must keep in mind that the pyrolysis products

correspond to moieties of the macromolecule and do not occur as such in the IOM. To be released, at least one C-C bond must have been cleaved, thus yielding an organic radical. These radicals are further stabilized by $H^\bullet$ addition. As a result, these H were not preexisting on the aromatic units. These $H^\bullet$ are assumed to belong to type 1, since this type of C-H bond is the easiest to cleave under thermal stress. To assess the number of aromatic H that originate from $H^\bullet$ addition, we used the proportion of non-protonated to protonated aromatic carbons (70/30) which was determined through solid state ^{13}C NMR (Gardinier et al., 2000 ; Cody et Alexander, 2005). For example, 7 out of the 10 H of methylnaphthalene were assigned the type 1 isotope composition, the other being type 3 (Figure 5-6). Indeed there are 10 aromatic carbons into methylnaphthalene (and one into the methyl group) and 3 are protonated in the starting IOM; this gives 3 carbon atoms that were linked to (aromatic) hydrogen atoms and the other 7 were linked to other carbon atoms. So of the 10 H of methylnaphthalene, 3 are aromatic (type 3) and the others are of type 1 (benzylic in the starting structure for the methyl group or coming from $H^\bullet$ addition for the others). When several isomers occur, e.g. C₃-benzenes, we carried out the same calculation on each isomer and derived an average value, based on the lack of isomeric selectivity previously reported in IOM pyrolysates that is to say a random distribution of all possible isomers (Komiya et Shimoyama, 1996 ; Remusat et al., 2005a).

Moreover, figure 5-6 shows that, when replaced into the IOM structure, moieties obtained by pyrolysis and chemical degradations may have common hydrogen atoms. For example, the four indigenous hydrogens of butanedioic acid are the same as those of the methyl group in methylnaphthalene (type 1).

5.3.3 Calculation of isotopic compositions

We have calculated the δD of each analyzed compound by considering the number of each type of hydrogen in each compound. This gives an equation for each analyzed compound with three free parameters : the δD of types 1, 2 and 3 H. Using successive iterations, comparisons between calculated and measured δD values (Figure 5-7) led to δD of 1250 ‰ (i. e. *ca.* $D/H=350.10^{-6}$), 550 ‰ (i. e. *ca.* $D/H=240.10^{-6}$) and 150 ‰ (i. e. *ca.* $D/H=180.10^{-6}$) for H of type 1, 2 and 3, respectively (table 5-2). The correlation is still observed under a variation of ± 50 ‰ of these values. Note that the adjustment of the 3 free parameters (δD in types 1, 2 and 3) reproduces the measured δD of the 15 analyzed molecules, and thus that the

numerical solution is largely over constrained. This numerical result does not preclude the presence of other minor types of organic H, having D/H ratio different from those of types 1, 2 or 3 but demonstrates that, if present, these other types of H cannot be detected within the limit of the error bars on D/H ratio. These minor types could have recorded the parent body hydrothermal event (Bunch et Chang, 1980) and might be present as functions not detected in our experiments (as for example -OH groups).

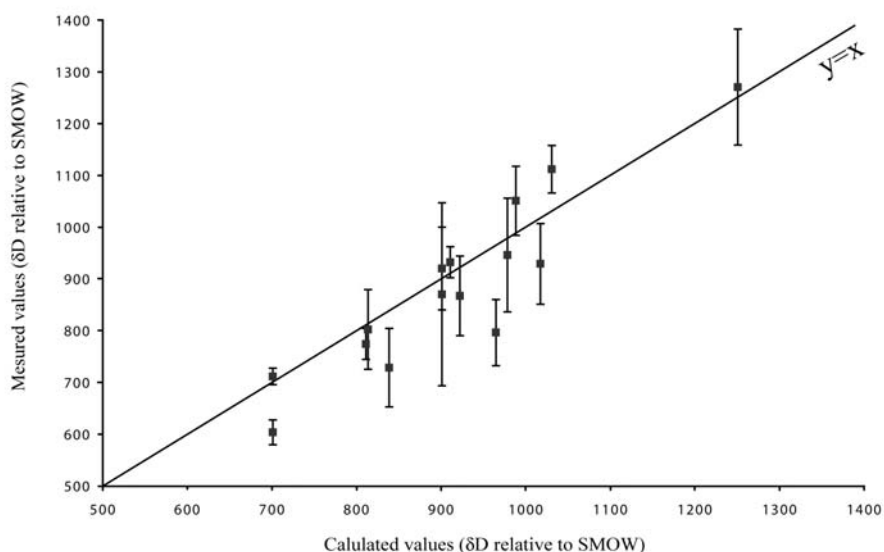


Figure 5-7: Comparison between measured and calculated δD for Orgueil IOM. The best fit reported here corresponds to δD of 1250 ‰ (i. e. ca. $D/H=350 \cdot 10^{-6}$), 550 ‰ (i. e. ca. $D/H=240 \cdot 10^{-6}$) and 150 ‰ (i. e. ca. $D/H=180 \cdot 10^{-6}$) for benzylic, aliphatic and aromatic H, respectively. The isotopic composition of each hydrogen type in a given organic molecule is discussed in the text and illustrated by Figure 5-6. The values are expressed relative to standard mean ocean water (SMOW).

These values can be surprising if we consider that IOM was a interstellar product, highly enriched in deuterium, which have exchanged its deuterium with a solar composition gas. Indeed, in this scheme, type 1 H would be less enriched in deuterium and type 3 would be the most enriched in deuterium, as type 1 H would have more exchanged its deuterium than type 3 H. But the reverse trend is observed. The only way to face this discrepancy is to consider that IOM was not enriched in deuterium during its synthesis but was enriched in a secondary process through isotopic exchange with a D-rich reservoir.

Hydrogen type	δD (‰)	D/H ($\times 10^{-6}$)
type 1 (benzylic H)	1250 (± 50)	350 (± 8)
type 2 (aliphatic H)	550 (± 50)	241 (± 8)
type 3 (aromatic H)	150 (± 50)	179 (± 8)

Table 5-2 : δD and D/H of type 1, 2 and 3 hydrogen. δD are expressed relative to SMOW.

The D/H ratios of these 3 types of hydrogen are displayed as a function of the C-H bond dissociation energy in figure 5-8 along with the water D/H ratio reported by other studies (Robert et Epstein, 1982). Any type of isotopic exchange between IOM and a low D/H ratio component would have resulted in an opposite correlation. As previously proposed, this correlation demonstrates that the exchange took place after the formation of the IOM with a deuterium-rich reservoir. It excludes that IOM was originally a deuterium-rich interstellar product, later re-equilibrated with the PSN H_2 or in the carbonaceous chondrite parent body with the alteration water.

5.3.4 Cosmochemical implications : a model for D-enrichment in the inner solar system

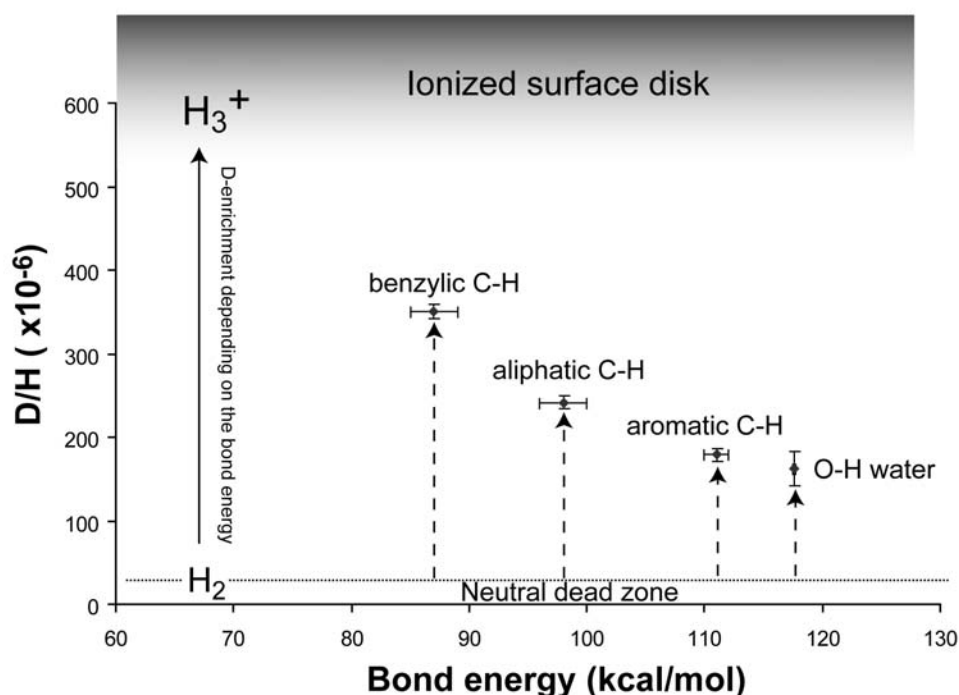
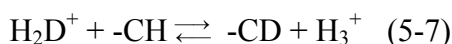
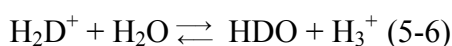
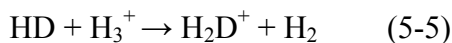


Figure 5-8: D/H ratio of benzylic, aliphatic and aromatic hydrogen and water as a function of the C-H (O-H for water) bond energy. The water D/H indicates that this relation may illustrate a common process in the early solar system. The dashed arrows show the pathway of D-enrichment of each hydrogen type under similar conditions.

The following scheme can be proposed to account for the correlation reported in figure 5-8. The IOM was a PSN product. In this pristine IOM, all organic sites had close D/H ratios with expected values lying somewhere between the PSN and the D/H ratio of water (given by the –OH bearing minerals actually present in Orgueil (Robert et Epstein, 1982)). Interestingly, the IOM isolated from the Abee enstatite meteorite (Yang et Epstein, 1983) exhibits a bulk δD value (-560‰) which may represent such pristine IOM. After its synthesis, the IOM was transported in regions of the PSN where it underwent conditions comparable to ISM (a cold ionized medium) and where it acquired its deuterium enrichment by ion/molecule type reactions (Sandford et al., 2001). In this respect, ionized molecules - and more specifically the most abundant ion in such an environment i.e. H_3^+ - rapidly become enriched in D even at low T (Millar, 2003). Under these conditions, type 1 hydrogens experienced a higher deuterium exchange than type 2, and type 2 than type 3, resulting in the observed relation (Figure 5-8). Since the water D/H ratio also lies on the correlation defined by the 3 hydrogen organic types (see Figure 5-8), water has also acquired its D in conditions similar to organic radicals.

This interpretation can be illustrated by the following reactions:



Taking the classical value for the exothermicity ($\Delta E/k=260$ K) of the reaction (5-5), the enrichment factor α in D can be approximated as: $\alpha = \exp(260/T)$ (the possible - and small - isotopic fractionation between H_2O and H_3^+ being neglected). In an isotopic exchange between IOM and D-enriched H_3^+ , the maximum measured value in IOM will represent the minimum possible D/H ratio of H_3^+ . This value (350×10^{-6} i.e. +1250‰) gives $\alpha = [350 \times 10^{-6} / 25 \times 10^{-6}] = 14$, corresponding to $T \approx 100$ K. Interestingly, small variations around this temperature (down to $T=80$ K), can produce most of the observed value in chondritic IOM and water. These temperatures can have occurred at the peripheral of the PSN, but are too hot to occur in the ISM.

Two conclusions can be withdrawn from the present study. -1- The theoretical idea according to which the deuterium enrichment of solar system molecular species could have taken place at the surface of the turbulent protosolar disk ionized by UV's from the young

Sun (Glassgold et al., 2000 ; Robert, 2002 ; Aléon et Robert, 2004), is now soundly supported by experimental data. -2- Organic molecules are contemporaneous of our solar system formation and in this respect could be the common by-products of protostellar disks. Moreover, the meteoritic water D/H ratio lying on the same correlation, this process seems at the origin of the deuterium enrichment in the inner solar system.

Eiler and Kitchen (Eiler et Kitchen, 2004) have recently shown that, in parent body carbonaceous chondrites, a deuterium-rich alteration seems to have been superimposed to low D/H hydroxyl minerals. Such an isotopic exchange with a deuterium-rich reservoir could also have occurred, for organic matter, during the parent body hydrothermalism and would be superimposed to the process previously described.

5.4 Conclusion : une nouvelle origine pour la MOI des chondrites carbonées.

Les résultats obtenus par analyse isotopique des fragments de la MOI montrent clairement que le deutérium n'est pas réparti de manière homogène dans la MOI. Celle-ci est enrichie en deutérium par rapport aux échantillons terrestres. Cet enrichissement est la conséquence d'un échange isotopique entre un gaz enrichi en deutérium et la macromolécule sous sa forme structurale actuelle. En effet le deutérium est localisé surtout au niveau des liaisons qui sont le plus facilement échangeables dans la MOI telle qu'on la retrouve aujourd'hui avant tout traitement chimique ou thermique.

A partir de nos données isotopiques sur des fragments de la partie aliphatique et aromatique de la MOI, nous avons proposé un modèle de localisation du deutérium dans la structure chimique. Dans la MOI, on peut distinguer trois grands types d'hydrogène, à partir des énergies de dissociation C-H. Ces trois types sont les hydrogènes aromatiques, aliphatiques et benzyliques. Les premiers sont moins échangeables que les seconds, qui le sont moins que les derniers. Nos calculs nous ont permis d'attribuer les valeurs reportées dans le tableau 5-2 pour chaque type.

Ces trois valeurs montrent clairement que l'enrichissement observé est un processus secondaire à la synthèse de la MOI, car il est dépendant de la structure chimique. Les hydrogènes les plus échangeables montrent les valeurs les plus élevées, ce qui n'est

compatible qu'avec un enrichissement par échange isotopique avec une source enrichie en deutérium. Un rééquilibrage d'un produit interstellaire riche en D avec le gaz présolaire ne montrerait pas la tendance observée dans la figure 5-8. La MOI ne serait donc pas le résultat d'une polycondensation de précurseurs interstellaires.

Ainsi il semble probable que la MOI se serait synthétisée dans la nébuleuse protosolaire, comme le montrent les isotopes de l'oxygène (Halbout et al., 1990). Ensuite, à la faveur des turbulences dans la nébuleuse protosolaire, elle serait portée à la périphérie de la nébuleuse où des conditions comparables à celles du milieu interstellaire (basse température, irradiations intenses) règnent et permettent des réactions ion/molécules (Robert, 2002).

6

Conclusions et perspectives

6

6 Conclusions et perspectives

Les résultats précédemment décrits apportent de nouvelles informations structurales sur la MOI. Ils apportent aussi quelques réponses sur la relation entre matière organique soluble et insoluble des chondrites carbonées, ainsi que sur les conditions de synthèse de la MOI.

6.1 La structure moléculaire de la MOI

La RMN ^{13}C à l'état solide, ainsi que les études en microscopie électronique à transmission à haute résolution ont révélé le caractère aromatique de la MOI. Ces unités aromatiques de taille relativement réduite sont reliées entre elles par des chaînes aliphatiques ramifiées ce qui donne une structure condensée complexe. Les pyrolyses libèrent des composés aromatiques portant des substituants alkylés, résultats du cracking de cette structure.

L'oxydation au tétr oxyde de ruthénium permet de caractériser les chaînes aliphatiques. Elles sont relativement courtes, avec un maximum de 7 carbones sur la chaîne principale. Ces chaînes sont ramifiées, avec des groupes méthyles ou éthyles. De plus il est apparu que certaines chaînes pouvaient relier plusieurs unités aromatiques entre elles, ce qui révèle un fort degré de ramification de la structure globale.

Les oxydations couplées aux données de pyrolyses montrent que l'oxygène, qui représente environ 15% des résidus acides (attention, une part de cet oxygène provient des minéraux et oxydes réfractaires à l'attaque acide), est contenu dans les liaisons aliphatiques sous la forme de fonctions éther ou ester. Ces fonctions ajoutent un degré dans la complexité de la structure chimique en augmentant la ramification. Ces liaisons peuvent être le résultat de l'altération hydrothermale sur le corps parent par oxydation de la matière organique insoluble préexistante.

L'azote pour sa part n'est pas libéré par pyrolyse, ce qui montre qu'il est contenu dans des structures thermiquement stables comme des unités aromatiques. Cette hypothèse est confirmée par la RMN ^{15}N à l'état solide qui révèle que l'azote est contenu dans des unités de type pyrrole. Ces données excluent la présence en quantité significative de fonctions amines ou amides.

Ces données structurales permettent de proposer un modèle qualitatif pour la structure chimique de la MOI des chondrites carbonées, représenté en figure 6-1. Ce modèle utilise les données de la RMN ^{13}C à l'état solide pour le rapport carbones protonés sur non protonés (qui détermine le nombre de liaisons aliphatiques reliées aux unités aromatiques), de microscopie électronique à transmission haute résolution pour la taille des unités aromatiques, d'oxydation

au tétraoxyde de ruthénium pour les chaînes aliphatiques et des données de pyrolyses pour les hétéroéléments.

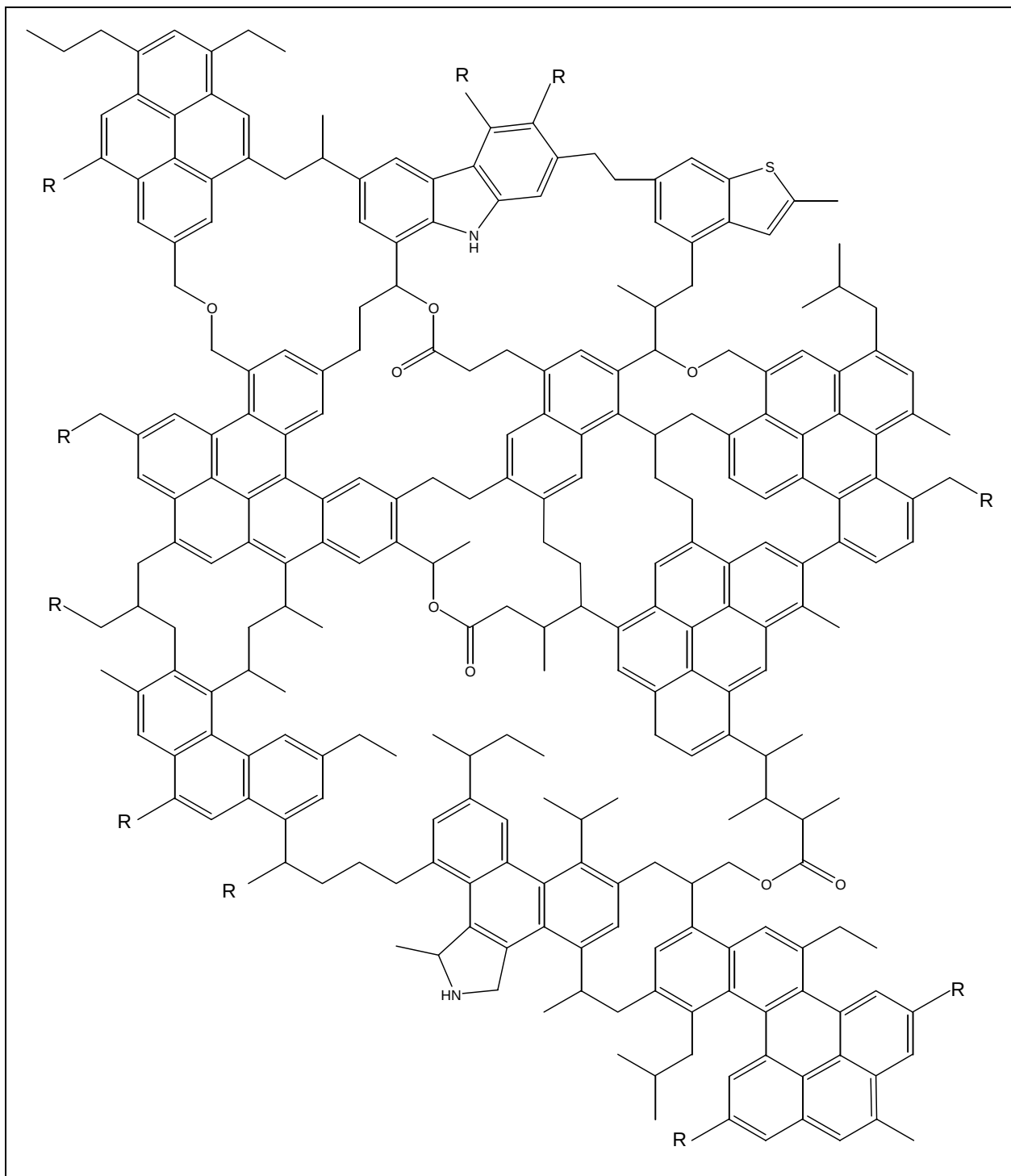


Figure 6-1 : Schéma bilan de la structure chimique de la MOI des chondrites carbonées proposé à partir des données obtenues sur Orgueil et Murchison. Une des principales limitations de ce schéma est qu'il représente la structure en plan alors qu'elle est très probablement organisée en trois dimensions.

La comparaison entre les MOI d'Orgueil et de Murchison révèle peu de différence. Rappelons que ces deux chondrites carbonées se différencient par le degré d'altération hydrothermale qu'elles ont subie, plus intense pour Orgueil (d'après les minéraux ; Bunch et Chang, 1980). Au niveau des unités aromatiques, les données préexistantes indiquent qu'elles ont une taille équivalente dans Orgueil et Murchison (Gardinier et al., 2000 ; Derenne et al., 2005). Les données d'oxydations indiquent que les chaînes aliphatiques de Murchison sont légèrement plus courtes. Pour ce qui est des hétéroéléments se pose le problème de l'homogénéité des échantillons. En effet, même avec des échantillons bruts de plusieurs grammes, les analyses élémentaires des résidus d'attaques acides d'échantillons différents de la même météorite montrent des variations (relativement faibles, mais assez significatives) de teneurs d'oxygène et d'azote. Il est donc difficile de comparer les deux météorites sur ce point, même s'il apparaît très probable, compte tenu de l'histoire sur le corps parent, que la MOI d'Orgueil contienne plus d'oxygène que celle de Murchison.

Néanmoins il apparaît très nettement que ces MOI extraterrestres sont très différentes de leurs équivalents (par rapport au H/C) terrestres. Les échantillons terrestres ont par exemple des chaînes aliphatiques moins ramifiées et beaucoup plus longues. Ceci est le résultat de processus de synthèse différents : les kérogènes et charbons terrestres sont formés par maturation et dégradation de matière organique d'origine végétale et bactérienne dans des bassins sédimentaires. La matière organique extraterrestre est formée dans l'espace, dans des conditions de températures et de pressions inconnues sur Terre, à partir de précurseurs issus de formes simples de carbone comme le CO ou le CH₄.

6.2 La relation entre la fraction insoluble et les fractions solubles

Le problème de la relation entre la matière organique insoluble et les produits solubles détectés dans les chondrites carbonées est très ancien. En effet la première, qui constitue plus de 75% de la matière organique dans les météorites, est plus résistante que les produits solubles et donc est plus susceptible à avoir résisté aux impacts météoritiques sur Terre.

Il apparaît nettement, à la faveur des résultats apportés dans cette thèse, que les molécules les plus intéressantes pour une forme de vie primitive, les acides aminés, ne peuvent dériver de la fraction insoluble par altération hydrothermale sur le corps parent. Ainsi le contenu en acides aminés des météorites ne provient pas de l'altération de la MOI. Il y a donc plusieurs processus d'organosynthèse dans l'espace. Ceci ne veut pas dire que la MOI

n'a pas joué le moindre rôle dans l'apparition de la vie. En effet des études ont montré qu'il était possible de former des acides aminés à partir de HAPs (qui constituent la MOI) sous certaines conditions catalytiques (Shock et Schulte, 1990). De plus l'absence de relation entre les acides aminés extraterrestres et la MOI n'implique pas l'absence de relation avec tous les composés solubles. Ainsi il est très probable que les hydrocarbures aromatiques de la fraction soluble dérivent de la MOI (Sephton et al., 1998 ; Sephton et Gilmour, 2000).

Il apparaît donc que la fraction soluble est complexe. Elle est très probablement le résultat de l'assemblage de plusieurs familles de composés formés par des réactions indépendantes (dégradation de la MOI, synthèse sur le corps parent par altération d'un précurseur interstellaire ...). Ceci explique entre autres pourquoi les compositions isotopiques mesurées dans la fraction soluble sont si variées.

La réponse à la question de la parenté entre les solubles et l'insoluble peut donc être : « tout dépend de la famille de composé soluble ». Il reste cependant très probable que les composés organiques des météorites ont joué un rôle important dans la soupe prébiotique, associés aux molécules organiques prébiotiques terrestres (Bada et Lazcano, 2002).

6.3 L'origine de la Matière Organique Insoluble

L'étude isotopique en deutérium reportée dans cette thèse permet de proposer un scénario de synthèse de la MOI (figure 6-2). Comme le montrent les isotopes de l'oxygène et du carbone (Robert et Epstein, 1982 ; Halbout et al., 1990), la MOI se serait formée dans la nébuleuse protosolaire. Elle aurait alors acquis un rapport D/H proche de celui du gaz présolaire, vers 40×10^{-6} . Ensuite, à la faveur des turbulences qui agitaient la nébuleuse, elle aurait été transportée dans des régions périphériques, où des conditions de température et de rayonnements différents permettent l'enrichissement du gaz en deutérium. Par échange isotopique avec ce gaz, la MOI a acquis son D/H élevé qui a longtemps été interprété comme la signature du milieu interstellaire.

Les événements qui ont ensuite touché la MOI, comme l'altération hydrothermale sur le corps parent, n'ont pas eu l'intensité suffisante pour effacer cet enrichissement en D.

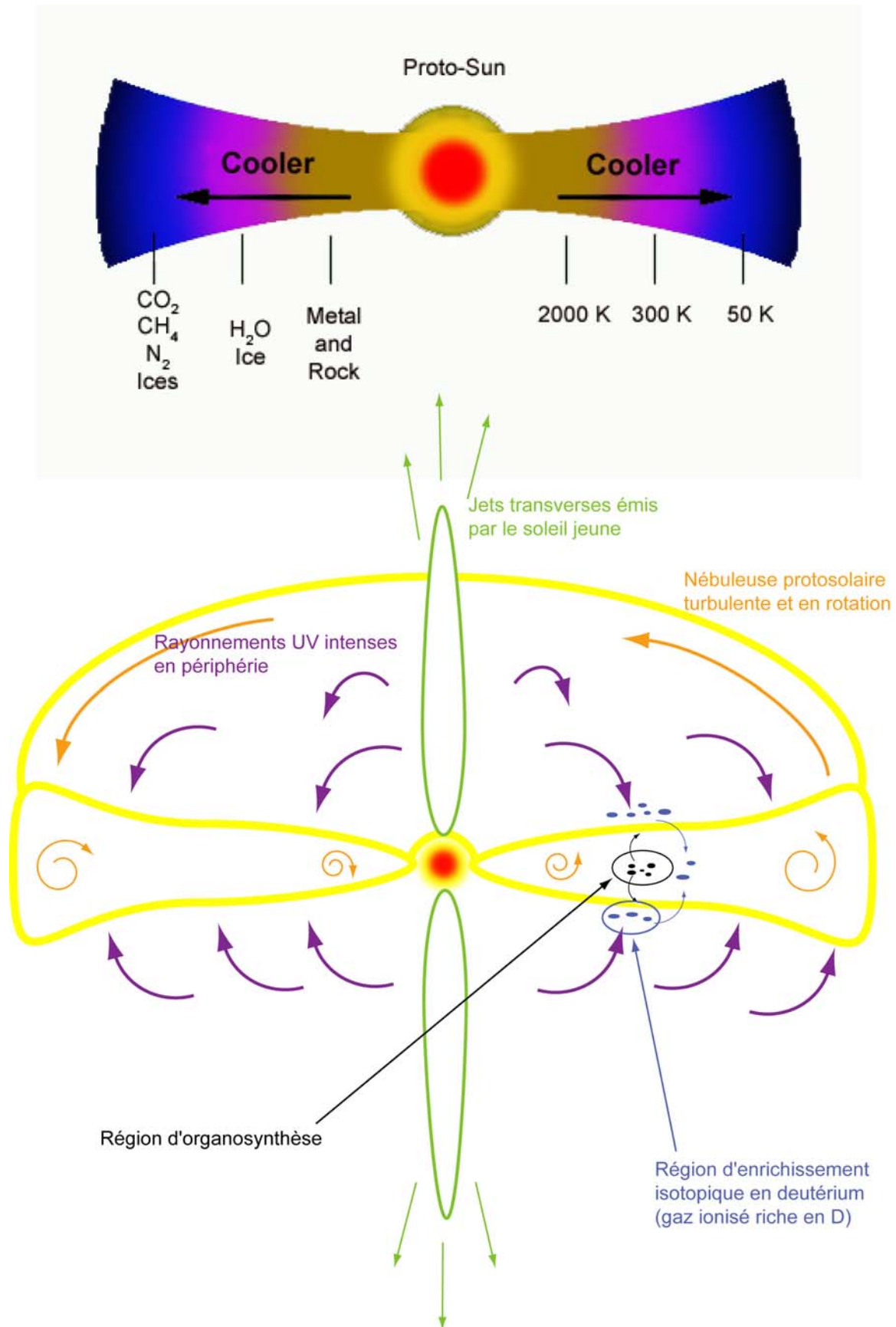


Figure 6-2 : bilan sur la synthèse et l'enrichissement en deutérium de la MOI dans la nébuleuse protosolaire.

6.4 Perspectives

Malgré les nouvelles données apportées par cette thèse, des problèmes restent sans réponse et de nouvelles questions se posent.

La plupart des études moléculaires ont surtout porté sur la MOI de seulement trois chondrites carbonées : Orgueil, Murchison et Cold Bokkeveld, pour des raisons de disponibilité d'échantillon et d'abondance organique. Au début de cette thèse nous avons envisagé d'étudier la MOI de Kainsaz, une CO3, c'est-à-dire une chondrite carbonée moins hydratée que les précédentes. Malheureusement les résultats préliminaires ont été peu encourageant : le faible signal RPE produit n'a pas montré clairement la signature extraterrestre attendue et l'analyse en RMN ^{13}C à l'état solide n'a pu être possible car l'échantillon a montré des propriétés magnétiques interférant avec l'appareil. Après imagerie à la microsonde ionique réalisée par J. Aléon, il s'avère que notre résidu d'attaque est riche en oxydes réfractaires à l'attaque HF/HCl. Ce sont, très probablement, ces oxydes qui ont gêné les analyses spectroscopiques précédemment décrites.

Il pourrait être cependant utile de pyrolyser cet échantillon et de comparer le pyrolysât obtenu à celui des MOI d'Orgueil et de Murchison. De plus l'analyse élémentaire n'a pas été réalisée, pour garder un maximum de matériau pour les analyses isotopiques.

Nous avons aussi réalisé le spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) au seuil K de l'azote des MOI d'Orgueil et de Murchison (figure 1-19). Les données XANES sur l'azote étant très difficiles à interpréter, nous avons essayé d'acquérir les mêmes types de spectres pour des standards montrant des fonctions azotées susceptibles d'être présentes dans la MOI. Malheureusement de nombreuses difficultés techniques ont empêché l'acquisition de ces spectres, ce qui nous a empêché d'identifier avec cette technique les fonctions azotées présentes dans la MOI.

L'étude de la figure 1-19 permet néanmoins de montrer que les fonctions azotées dans les deux MOI sont probablement les mêmes. De plus il existe une légère différence entre les deux MOI, mais non déterminée pour l'instant.

Un autre choix de standards à utiliser pourrait peut-être débloquer cette situation et permettre de mieux identifier les fonctions azotées. De plus l'utilisation d'une technique proche, le XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) appliquée à l'azote pourrait aussi compléter cette étude des fonctions azotées.

Les conclusions tirées de cette étude amènent maintenant la communauté à s'intéresser à d'autres problèmes comme l'association entre la matière organique et les minéraux. En effet si cette association est bien connue, il sera possible d'établir une chronologie entre la synthèse de la MOI, son enrichissement isotopique et son association avec les grains de silicates pour former les corps parents des météorites. En particulier, est-ce que la matière organique est associée dès sa synthèse à des grains silicatés, ce qui implique qu'elle s'enrichit en deutérium après, ou bien au contraire, est-ce que l'association avec les minéraux se fait après l'enrichissement isotopique ?

Il reste aussi à définir un mécanisme d'organosynthèse dans l'espace qui forme les molécules. Plusieurs hypothèses ont été proposées, mais aucun consensus sur le schéma de synthèse ne se dégage.

Enfin il reste à définir comment le stock organique important que constitue la MOI a pu être utilisé par les réactions prébiotiques et quel rôle il a pu jouer dans l'apparition et le développement de la vie sur Terre.

Références bibliographiques

A

- Aléon J., Engrand C., Robert F. et Chaussidon M. (2001) Clues to the origin of interplanetary dust particules from the isotopic study of their hydrogen bearing phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 4399-4412.
- Aléon J. et Robert F. (2004) Interstellar chemistry recorded by nitrogen isotopes in Solar System organic matter. *Icarus* **167**, 424-430.
- Alexander C. M. O'D., Russel S. S., Arden J. W., Ash R. D., Grady M. M. et Pillinger C. T. (1998) The origin of chondritic macromolecular organic matter : a carbon and nitrogen isotope study. *Meteoritics and Planetary Science* **33**, 603-622.
- Almendros G., Knicker H. et Gonzalez-Vila F. J. (2003) Rearrangement of carbon and nitrogen forms in peat after progressive thermal oxidation as determined by solid-state ¹³C- and ¹⁵N-NMR spectroscopy. *Organic Geochemistry* **34**, 1559-1568.
- Alpern B. et Benkheiri Y. (1973) Distribution de la matière organique dans la météorite d'Orgueil par microscopie en fluorescence. *Earth and Planetary Science Letters* **19**, 422-428.

B

- Bada J. L., Cronin J. R., Ho M.-S., Kvenvolden K. A., Lawless J. G., Miller S. L., Orò J. et Steinberg S. (1983) On the reported optical activity of amino acids in the Murchison meteorite. *Nature* **310**, 494-497.
- Bada J. L. et Lazcano A. (2002) Some like it hot, but not the first biomolecules. *Science* **296**, 1982-1983.
- Bailey J., Chrysostomou A., Hough J. H., Gledhill T. M., McCall A., Clark S., Ménard F. et Tamura M. (1998) Circular polarization in star-formation regions : implications for biomolecular homochirality. *Science* **281**, 672-674.
- Bandurski E. L. et Nagy B. (1976) The polymer-like organic material in the Orgueil meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**, 1397-1406.
- Behar F., Leblond C. et Saint-Paul C. (1989) Analyse quantitative des effluents de pyrolyse en milieu ouvert et fermé. *Revue de l'IFP* **44**, 387-411.
- Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., Gillette J. S., Clemett S. et Zare R. N. (1999a) UV irradiation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ices : production of alcohols, quinones and ethers. *Science* **283**, 1135-1138.
- Bernstein M. P., Sandford S. et Allamandola L. J. (1999b) Les briques de la vie. *Pour la Science* **262**, 70-79.
- Bernstein M. P., Dworkin J. P., Sandford S. A. et Allamandola L. J. (2002a) Ultraviolet irradiation of the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) naphtalene in H₂O. Implications for meteorites and biogenesis. *Advances in Space Research* **30**, 1501-1508.
- Bernstein M. P., Dworkin J. P., Sandford S., Cooper G. W. et Allamandola L. J. (2002b) Racemic amino acids from the UV photolysis of interstellar ice analogues. *Nature* **416**, 401-403.
- Binet L., Gourier D., Derenne S. et Robert F. (2002) Heterogeneous distribution of paramagnetic radicals in insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 4177-4186.
- Binet L., Gourier D., Derenne S., Robert F. et Ciofini I. (2004a) Occurrence of abundant diradicaloid moieties in the insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison

- meteorites : A fingerprint of its extraterrestrial origin ? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 881-891.
- Binet L., Gourier D., Derenne S., Pizzarello S. et Becker L. (2004b) Diradicaloids in the insoluble organic matter from the Tagish Lake meteorite : Comparison with the Orgueil and Murchison meteorites. *Meteoritics and Planetary Science* **39**, 1649-1654.
- Bitz M. C. et Nagy B. (1966) Ozonolysis of "polymer-type" material in coal, kerogen, and in the Orgueil meteorite : a preliminary report. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **56**, 1383-1390.
- Blokker P., Schouten S., de Leeuw J. W., Siminghe Damnsté J. S. et Van Den Ende H. (2000) A comparative study of fossil and extant algaenans using ruthenium tetroxide degradation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 2055-2065.
- Botta O. et Bada J. L. (2002) Extraterrestrial organic compounds in meteorites. *Surveys in Geophysics* **23**, 411-467.
- Boucher R. J., Standen G., Patience R. L. et Eglinton G. (1989) Molecular characterization of kerogen from the Kimmeridge clay formation by mild selective chemical degradation and solid state ^{13}C -NMR. *Organic Geochemistry* **16**, 951-958.
- Boucher R. J., Standen G. et Eglinton G. (1991) Molecular characterization of kerogens by mild selective chemical degradation - ruthenium tetroxide oxidation. *Fuel* **70**, 695-702.
- Brack A. (1992) Chirality and the origins of life. Dans *The chemistry of life's origins* (ed. J. M. Greenberg), pp. 345-355. Kluwer.
- Bray E. E. et Evans E. D. (1961) Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **22**, 2-15.
- Brearley A. J. et Abreu N. M. (2001) In situ observation of carbonaceous material in the matrices of CV and CM carbonaceous chondrites : preliminary results from energy filtered transmission electron microscopy. *32nd Lunar and Planetary Science Conference*, 1461.pdf.
- Brearley A. J. (2002) Heterogeneous distribution of carbonaceous material in Murchison matrix : in situ observation using energy filtered transmission electron microscopy. *33rd Lunar and Planetary Science Conference*, 1388.pdf.
- Bunch T. E. et Chang S. (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**, 1543-1577.

C

- Challinor J. M. (2001) Review : the development and application of thermally assisted hydropyrolysis and methylation reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **61**, 3-34.
- Chyba C. F. (1997) A left-handed solar system? *Nature* **289**, 234-235.
- Clifford D. J., Carson D. M., McKinney D. E., Bortiatynski J. M. et Hatcher P. G. (1995) A new rapid technique for the characterisation of the lignin in vascular plants : thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxyde (TMAH). *Organic Geochemistry* **23**, 169-175.
- Cody G. D. et Alexander C. M. O. D. (2005) NMR studies of chemical and structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 1085-1097.
- Cody G. D., Alexander C. M. O. D. et Tera F. (2002) Solid state (^1H and ^{13}C) nuclear magnetic resonance spectroscopy of insoluble organic residue in the Murchison

- meteorite : a self-consistent quantitative analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 1851-1865.
- Cooper G., Kimmich N., Belisle W., Sarinana J., Brabham K. et Garrel L. (2001) Carbonaceous meteorites as a source of sugar related organic compounds for the early Earth. *Nature* **414**, 879-883.
- Cooper G. W. et Cronin J. R. (1995) Linear and cyclic aliphatic carboxamides of the Murchison meteorite : Hydrolyzable derivatives of amino acids and other carboxylic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1003-1015.
- Cronin J. R., Pizzarello S. et Fryes J. S. (1987) ¹³C NMR spectroscopy of the insoluble carbon of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 299-303.
- Cronin J. R., Pizzarello S. et Cruikshank D. P. (1988) Organic matter in carbonaceous chondrites, planetary satellites, asteroids and comets. Dans *Meteorites and the early solar system* (ed. J. F. Kerridge et M. S. Mathews), pp. 819-852. University of Arizona press.
- Cronin J. R. et Chang S. (1993) Organic matter in meteorites : molecular and isotopic analysis of the Murchison meteorite. Dans *The chemistry of life's origins* (ed. J. M. Greenberg et al.), pp. 209-258. Kluwer Academic Publishers.
- Cronin J. R., Pizzarello S., Epstein S. et Krishnamurthy R. V. (1993) Molecular and isotopic analyses of the hydroxy acids, dicarboxylic acids and hydroxydicarboxylic acids of the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 4745-4752.
- Cronin J. R., Cooper G. W. et Pizzarello S. (1995) Characteristics and formation of amino acids and hydroxy acids of the Murchison meteorite. *Advances in Space Research* **15**, 91-97.
- Cronin J. R. et Pizzarello S. (1997) Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids. *Nature* **275**, 951-954.

D

- de Vries M. S., Reihs K., Wendt H. R., Golden W. G., Hunziker H. E., Fleming R., Peterson E. et Chang S. (1993) A search for C₆₀ in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 933-938.
- Deamer D. W. (1985) Boundary structures are formed by organic components of the Murchison carbonaceous chondrite. *Nature* **317**, 792-794.
- Derenne S., Knicker H., Largeau C. et Hatcher P. G. (1998) Timing and mechanisms of changes in nitrogen functionality during biomass fossilization. Dans *Nitrogen-containing macromolecules in the bio- and geosphere* (ed. B. A. Stankiewicz et P. F. van Bergen), pp. 243-253. ACS.
- Derenne S., Robert F., Binet L., Gourier D., Rouzaud J.-N. et Largeau C. (2002) Use of combined spectroscopic and microscopic tools for deciphering the chemical structure and origin of the insoluble organic matter in the Orgueil and Murchison meteorites. *33rd Lunar and Planetary Science Conference*, 1182.pdf.
- Derenne S., Rouzaud J.-N., Clinard C. et Robert F. (2005) The size discontinuity between interstellar and chondritic aromatic structures : a high resolution transmission electron microscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 3911-3917.

E

- Ehrenfreund P., Robert F. et d'Hendecourt L. (1992) Similarity of the infrared spectrum of an Orgueil organic polymer with interstellar organic compounds in the line of sight towards IRS 7. *Advances in Space Research* **12**, 53-56.
- Ehrenfreund P. et Charnley S. B. (2000) Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites : a voyage from dark clouds to the early earth. *Annual Review in Astronomy and Astrophysics* **38**, 427-483.
- Ehrenfreund P., Glavin D. P., Botta O., Cooper G. W. et Bada J. L. (2001) Extraterrestrial amino acids in Orgueil and Ivuna : tracing the parent body of CI type carbonaceous chondrites. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **98**, 2138-3141.
- Ehrenfreund P., Becker L., Blank J., Colangeli L., Derenne S., Despois D., Dutrey A., Fraaije H., Irvine W., Lazcano A., Owen T., Robert F. et ISSI-Team t. (2002) Astrophysical and astrochemical insights into the Origin of Life. *Reports on progress in physics* **65**, 1427-1487.
- Eiler J. M. et Kitchen N. (2004) Hydrogen isotope evidence for the origin and evolution of the carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 1395-1411.
- Engel M. H. et Nagy B. (1982) Distribution and enantiomeric composition of amino acids in the Murchison meteorite. *Nature* **296**, 837-840.
- Engel M. H., Macko S. A. et Silfer J. A. (1990) Carbon isotope composition of individual amino acids in the Murchison meteorite. *Nature* **348**, 47-49.
- Engel M. H. et Macko S. A. (1997) Isotopic evidence for extraterrestrial non racemic amino acids in the Murchison meteorite. *Nature* **389**, 265-267.
- Epstein S., Krishnamurthy R. V., Cronin J. R., Pizzarello S. et Yuen G. U. (1987) Unusual stable isotope ratios in amino acid and carboxylic acid extracts from the Murchison meteorite. *Nature* **326**, 477-479.

F

- Filley T. R., Hatcher P. G., Shortle W. C. et Praseuth R. T. (2000) The application of ¹³C-labeled tetramethylammonium hydroxide (¹³C-TMAH) thermochemolysis to the study of fungal degradation of wood. *Organic Geochemistry* **31**, 181-198.
- Flynn G. J., Keller L. P., Fesser M., Wirick S. et Jacobsen C. (2003) The origin of organic matter in the solar system : evidence from the interplanetary dust particules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 4791-4806.
- Foucault A. et Raoult J.-F. (1995) Dictionnaire de Géologie. Masson.

G

- Garcette-Lepecq A., Derenne S., Largeau C., Bouloubassi I. et Saliot A. (2001) Thermally assisted hydrolysis and methylation of kerogen-like organic matter in a recent sediment off the Danube delta (northwestern Black sea). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **61**, 147-164.
- Gardinier A., Derenne S., Robert F., Behar F., Largeau C. et Maquet J. (2000) Solid state ¹³C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites: quantitative study. *Earth and Planetary Science Letters* **184**, 9-21.

- Geiss J. et Reeves H. (1981) Deuterium in the solar system. *Astronomy and Astrophysics* **93**, 189-199.
- Geiss J. et Gloecker G. (1998) Abundances of Deuterium and Helium in the protosolar Cloud. *Space Science Reviews* **84**, 239-250.
- Gensheimer P. D., Mauersberger R. et Wilson T. L. (1996) Water in galactic Hot Cores. *Astronomy and Astrophysics* **314**, 281-294.
- Gilmour I. et Pillinger C. T. (1994) Isotopic compositions of individual polycyclic aromatic hydrocarbons from the Murchison. *Monthly Notices of Royal Astronomy Society* **269**, 235-240.
- Glassgold A., Feigelson E. D. et Montmerle T. (2000) Effects on energetic radiation in Young Stellar Objects. Dans *Protostars and Planet IV* (ed. V. Mannings, A. P. Boss et S. S. Russel), pp. 429-455. University Arizona Press.
- Gonzalez-Vila F. J., del Rio J. C., Almendros G. et Martin F. (1994) Structural assessment of humic fractions from different soils through ^{13}C NMR spectroscopy and ruthenium tetroxide oxidation. Dans *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (ed. N. Senesi et T. M. Miano), pp. 293-298. Elsevier.

H

- Hahn J. H., Zenobi R., Bada J. L. et Zare R. N. (1988) Application of two-step laser mass spectrometry to cosmogeochemistry : a direct analysis of meteorites. *Science* **239**, 1523-1525.
- Halbout J., Robert F. et Javoy M. (1990) Hydrogen and oxygen isotope compositions in kerogen from the Orgueil meteorite: clues to a solar origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 1453-1462.
- Han J., Simoneit B. R., Burlingame A. L. et Calvin M. (1969) Organic analysis on the Pueblito de Allende meteorite. *Nature* **222**, 364-365.
- Hatcher P. G. et Clifford D. J. (1994) Flash pyrolysis and in situ methylation of humic acids from soil. *Organic Geochemistry* **21**, 1081-1092.
- Hatcher P. G. et Minard R. D. (1995) Comment on the origin of benzenecarboxylic acids in pyrolysis methylation studies. *Organic Geochemistry* **23**, 991-994.
- Hayatsu R., Matsuoka S., Scott R. G., Studier M. H. et Anders E. (1977) Origin of matter in the early Solar System - VII. The organic polymer in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 1325-1339.
- Hayatsu R., Winans R. E., Scott R. G., McBeth R. L., Moore L. P. et Studier M. H. (1980) Phenolic ethers in the organic polymer of the Murchison meteorite. *Science* **207**, 1202-1204.
- Hayatsu R. et Anders E. (1981) Organic compounds in meteorite and their origin. *Topics in current chemistry* **99**, 1-37.
- Hayes J. M. (1967) Organic constituents of meteorites - a review. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **31**, 1395-1440.

I

- Ilsley W. H., Zingaro R. A. et Zoeller Jr J. H. (1986) The reactivity of ruthenium tetroxide towards aromatic and etheric functionalities in simple organic compounds. *Fuel* **65**, 1216-1220.

K

- 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.
- Kerridge J. F., Chang S. et Shipp R. (1987) Isotopic characterisation of kerogen-like material in the Murchison carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 2527-2540.
- Kidena K., Tani Y., Murata S. et Nomura M. (2004) Quantitative elucidation of bridge bonds and side chains in brown coals. *Fuel* **83**, 1697-1702.
- Knicker H., Fründ R. et Lüdemann H.-D. (1993) The chemical nature of nitrogen in native soil organic matter. *Naturwissenschaften* **80**, 219-221.
- Knicker H. et Hatcher P. G. (1997) Survival of protein in an organic-rich sediment - possible protection by encapsulation in organic matter. *Naturwissenschaften* **84**, 231-234.
- Kolodny Y., Kerridge J. F. et Kaplan I. R. (1980) Deuterium in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* **46**, 149-158.
- Komiya M. et Shimoyama A. (1996) Organic compounds from insoluble organic matter isolated from the Murchison carbonaceous chondrite by heating experiments. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **69**, 53-58.
- Kralert P. G., Alexander R. et Kagi R. I. (1995) An investigation of polar constituents in kerogen and coal using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry with in situ methylation. *Organic Geochemistry* **23**, 627-639.
- Kribbi A., Lemée L., Chaouch A. et Amblès A. (2001) Structural study of the Moroccan Timahdit (Y-layer) oil shale kerogen using chemical degradation. *Fuel* **80**, 681-691.
- Krishnamurthy R. V., Epstein S., Cronin J. R., Pizzarello S. et Yuen G. U. (1992) Isotopic and molecular analysis of hydrocarbons and monocarboxylic acids of the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 4045-4058.
- Kuan Y.-J., Charnley S. B., Huang H.-C., Tseng W.-L. et Kisiel Z. (2003) Interstellar Glycine. *The Astrophysical Journal* **593**, 848-867.
- Kvenvolden K. A., Lawless J., Pering K., Peterson E., Flores J., Ponnampuruma C., Kaplan I. R. et Moore C. (1970) Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Nature* **228**, 923-926.

L

- Lawless J., Kvenvolden K. A., Peterson E., Ponnampuruma C. et Jarosewich E. (1972) Evidence for amino-acids of extraterrestrial origin in the Orgueil meteorite. *Nature* **236**, 66-67.
- Lerner N. R. (1997) Influence of Allende minerals on deuterium retention of products of the Strecker synthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 4885-4893.
- Lewan M. D. (1997) Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3691-3723.
- Lewis R. S., Srinivasan B. et Anders E. (1975) Host phase of a strange Xenon component in Allende. *Science* **190**, 1251-1262.
- Lorant F. et Behar F. (2002) Late generation of methane from mature kerogens. *Energy and Fuels* **16**, 412-427.

M

- Mackenzie R. C. (1970) Differential thermal analysis. Vol.1: fundamental aspects. Academic Press.
- Mallya N. et Zingaro R. A. (1984) Ruthenium tetroxide - a reagent with the potential for study of oxygen functionalities in coal. *Fuel* **63**, 423-425.
- Marrocchi Y., Derenne S., Marty B. et Robert F. (2005) On the sitting of trapped noble gases in insoluble organic matter of primitive meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, **in press**.
- Martin F., Del Rio J. C., Gonzalez-Vila F. J. et Verdejo T. (1995) Pyrolysis derivatization of humic substances 2. Pyrolysis of soil humic acids in the presence of tetramethylammonium hydroxyde. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **31**, 75-83.
- Maurette M., Duprat J., Engrand C., Gounelle M., Kurat G., Matrajt G. et Toppani A. (2000) Accretion of neon, organics, CO₂, nitrogen and water from large interplanetary dust particules on the early earth. *Planetary and Space Science* **48**, 1117-1137.
- McKay D. S., Gibson E. K. J., Thomas-Keprta K. L., Vali H., Romanek C. S., Clemett S. J., Chillier X. D. F., Maechling C. R. et Zare R. N. (1996) Search for past life on Mars : possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001. *Science* **273**, 924-930.
- Millar T. J. (2003) Deuterium fractionation in interstellar clouds. Dans *Solar system history from isotopic signatures of volatile elements*, Vol. 16 (ed. R. Kallenbach, T. Encrenaz, J. Geiss, K. Mauersberger, T. C. Owen et F. Robert), pp. 73-86. ISSI.
- Miller S. L., Urey H. C. et Oró J. (1976) Origin of organic compounds on the primitive earth and in meteorites. *Journal of Molecular Evolution* **9**, 59-72.
- Mimura K. et Toyama S. (2005) Behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons at impact shock : its implication for survival of organic materials delivered to the early Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 201-209.
- Mitchell S. C., Snape C. E., Garcia R., Ismail K. et Bartle K. D. (1994) Determination of organic sulfur forms in some coals and kerogens by high pressure temperature-programmed reduction. *Fuel* **73**, 1159-1166.
- Mongenot T., Riboulleau A., Garcette-Lepecq A., Derenne S., Pouet Y., Baudin F. et Largeau C. (2001) Occurrence of proteinaceous moieties in S- and O-rich Late Tithonian kerogen (Kashpir oil Shales, Russia). *Organic Geochemistry* **32**, 199-203.
- Murae T. (1995) Characterization of extraterrestrial high molecular weight organic matter by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **32**, 65-73.
- Murae T. (1997) Structure of high-molecular carbonaceous compounds in carbonaceous chondrites and formation of IR-spectroscopically similar compounds in the laboratory. *Advances in Space Research* **19**, 1053-1057.

N

- Naraoka H., Shimoyama A. et 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.

- Nguyen Tu T. T., Derenne S., Largeau C., Mariotti A. et Bocherens H. (2001) Evolution of the chemical composition of Ginkgo Biloba external and internal leaf lipids through senescence and litter formation. *Organic Geochemistry* **32**, 45-55.

O

- Orò J., Gibert J., Lichtenstein H., Wikstrom S. et Flory D. A. (1971) Amino-acids, aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Nature* **230**, 105-106.

P

- Pearson V. K., Sephton M. A., Kearsley A. T., Bland P. A., Franchi I. A. et Gilmour I. (2002) Clay mineral-organic matter relationships in the early solar system. *Meteoritics and Planetary Science* **37**, 1829-1833.
- Peltzer E. T. et Bada J. L. (1978) α -Hydroxycarboxylic acids in the Murchison meteorite. *Nature* **272**, 443-444.
- Pierazzo E. et Chyba C. F. (1999) Amino acid survival in large cometary impacts. *Meteoritics and Planetary Science* **34**, 909-918.
- Pizzarello S., Krishnamurthy R. V., Epstein S. et Cronin J. R. (1991) Isotopic analysis of amino acids from the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 905-910.
- Pizzarello S., Feng X., Epstein S. et Cronin J. R. (1994) Isotopic analysis of nitrogenous compounds from the Murchison meteorite : ammonia, amines, amino acids and polar hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 5579-5587.
- Pizzarello S. et Cronin J. R. (2000) Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 329-338.
- Pizzarello S., Huang Y. et Fuller M. (2004) The carbon isotopic distribution of Murchison amino acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 4963-4969.
- Pizzarello S. et Huang Y. (2005) The deuterium enrichment of individual amino acids in carbonaceous meteorites : a case for the presolar distribution of biomolecule precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 599-605.

Q

- Quenea K., Derenne S., Largeau C., Rumpel C. et Mariotti A. (2004) Variation in lipid relative abundance and composition among different particule size fractions of a forest soil. *Organic Geochemistry* **35**, 1355-1370.

R

- Radke M., Willsch H., Leythaeuser D. et Teichmüller M. (1982) Aromatic components of coal : relation of distribution pattern rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 1831-1848.

- Remusat L., Derenne S., Robert F. et Knicker H. (2005a) New pyrolytic and spectroscopic data on Orgueil and Murchison Insoluble Organic Matter : A different origin than soluble ? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 3919-3932.
- Remusat L., Derenne S. et Robert F. (2005b) New insight on aliphatic linkages in the macromolecular organic fraction of Orgueil and Murchison meteorites through ruthenium tetroxide oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **in press**.
- Riboulleau A., Derenne S., Sarret G., Largeau C., Baudin F. et Connan J. (2000) Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the "Kashpir oil shales" (Upper Jurassic, Russian platform). *Organic Geochemistry* **31**, 1641-1661.
- Robert F. et Epstein S. (1982) The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 81-95.
- Robert F. et Newton J. (1996) Carbonaceous species in extraterrestrial environments. *Condensed Matter News* **5**, 8-27.
- Robert F., Gautier D. et Dubrulle B. (2000) The Solar System D/H ratio: observations and theories. *Space Science Reviews* **92**, 201-224.
- Robert F. (2002) Water and organic matter D/H ratios in the solar system : a record of an early irradiation of nebula. *Planetary and Space Science* **50**, 1227-1234.
- Rubenstein E., Bonnes W. A., Noyes H. P. et Brown G. S. (1983) Supernovae and life. *Nature* **306**, 118.

S

- Saiz-Jimenez C. (1995) Reactivity of the aliphatic humic moiety in analytical pyrolysis. *Organic Geochemistry* **23**, 955-961.
- Sandford S., Bernstein M. P. et Dworkin J. P. (2001) Assessment of the interstellar processes leading to deuterium enrichment in meteoritic organics. *Meteoritics and Planetary Science* **36**, 1117-1133.
- Sandford S. A. (2002) Interstellar processes leading to molecular deuterium enrichment and their detection. *Planetary and Space Science* **50**, 1145-1154.
- Schilke P., Walmsley C. M., Pineau des Forêts G., Roueff E., Flower D. R. et Guilloteau S. (1992) A study of HCN, HNC and their isotopomers in OMC-1. I. Abundances and chemistry. *Astronomy and Astrophysics* **256**, 595-612.
- Schouten S., Moerkerken P., Gelin F., Baas M., de Leeuw J. W. et Sinninghe Damsté J. S. (1998) Structural characterization of aliphatic, non-hydrolyzable biopolymers in freshwater algae and a leaf cuticle using ruthenium tetroxide degradation. *Phytochemistry* **49**, 987-993.
- Sephton M. A., Pillinger C. T. et Gilmour I. (1998) $\delta^{13}\text{C}$ of free and macromolecular aromatic structures in the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 1821-1828.
- Sephton M. A., Pillinger C. T. et Gilmour I. (1999a) Small scale hydrous pyrolysis of macromolecular material in meteorites. *Planetary and Space Science* **47**, 181-187.
- Sephton M. A., Pillinger C. T. et Gilmour I. (1999b) Investigating the constitution of macromolecular material in meteorites using hydrous pyrolysis. *ACS, Division Fuel Chemistry Preprints* **44**, 368-372.
- Sephton M. A., Pillinger C. T. et Gilmour I. (2000) Aromatic moieties in meteoritic macromolecular materials : analysis by hydrous pyrolysis and $\delta^{13}\text{C}$ of individual compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 321-328.

- Sephton M. A. et Gilmour I. (2000) Aromatic moieties in meteorites : relics of interstellar grain process ? *The astrophysical journal* **540**, 588-591.
- Sephton M. A., Pillinger C. T. et Gilmour I. (2001a) Supercritical fluid extraction of the non-polar organic compounds in meteorites. *Planetary and Space Science* **49**, 101-106.
- Sephton M. A., Pillinger C. T. et Gilmour I. (2001b) Normal alkanes in meteorite : 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 Products Report* **19**, 292-311.
- Sephton M. A., Wright J. P., Gilmour I., de Leeuw J. W., Grady M. M. et Pillinger C. T. (2002) High molecular weight organic matter in martian meteorites. *Planetary and Space Science* **50**, 711-716.
- Sephton M. A., Verchovsky A. B., Bland P. A., Gilmour I., Grady M. M. et Wright I. P. (2003) Investigating the variations in carbon and nitrogen isotopes in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 2093-2108.
- Sephton M. A., Love G. D., Watson J. S., Verchovsky A. B., Wright I. P., Snape C. E. et Gilmour I. (2004) Hydropyrolysis of insoluble carbonaceous matter in the Murchison meteorite : new insights into the macromolecular structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 1385-1393.
- Shimoyama A. (1997) Complex organics in meteorites. *Advances in Space Research* **19**, 1045-1052.
- Shimoyama A. et Katsumata H. (2001) Polynuclear aromatic thiophenes in the Murchison carbonaceous chondrite. *Chemistry Letters* **3**, 202-203.
- Shock E. L. et Schulte M. (1990) Amino-acid synthesis in carbonaceous meteorites by aqueous alteration of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Nature* **343**, 728-731.
- Standen G., Boucher R. J., Rafalska-Bloch J. et Eglinton G. (1991) Ruthenium tetroxide oxidation of natural organic macromolecules : Messel kerogen. *Chemical Geology* **91**, 297-313.
- Standen G., Boucher R. J., Eglinton G., Hansen G., Eglinton T. I. et Larter S. R. (1992) Differentiation of German Tertiary brown coal lithotypes ("amorphous" and "woody" kerogens) using ruthenium tetroxide oxidation and pyrolysis gc-ms. *Fuel* **71**, 31-36.
- Stock L. M. et Tse K. (1983) Ruthenium tetroxide catalysed oxidation of Illinois No. 6 coal and some representative hydrocarbons. *Fuel* **62**, 974-976.
- Stock L. M. et Wang S.-H. (1986) Ruthenium tetroxide catalysed oxidation of coals. The formation of aliphatic and benzene carboxylic acids. *Fuel* **65**, 1552-1562.
- Studier M. H., Hayatsu R. et Anders E. (1972) Origin of organic matter in early solar system - V. Further studies of meteoritic hydrocarbons and a discussion of their origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **36**, 189-215.
- Sweeley C. C., Bentley R., Makita M. et Wells W. W. (1963) Gas-liquid chromatography of trimethylsilyl derivatives of sugar and related substances. *Journal of American Chemical Society* **85**, 2497-2507.

$\mathcal{T}$

- Tsuge S. et Matsubara H. (1985) High resolution pyrolysis gas chromatography of proteins and related materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **8**, 49-64.

V

- van den Berg J. D. J. et Boon J. J. (2001) Unwanted alkylation during direct methylation of fatty (di)acids using tetramethyl ammonium hydroxyde reagent in a Curie-point pyrolysis unit. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **61**, 45-63.
- Van Loon A. J. (2005) The needless search for extraterrestrial fossils on Earth. *Earth Science Reviews* **68**, 335-346.

W

- Warton B., Alexander R. et Kagi R. I. (1999) Characterisation of the ruthenium tetroxide oxidation products from the aromatic unresolved complex mixture of biodegraded crude oil. *Organic Geochemistry* **30**, 1255-1272.
- Witanowski M., Stefaniak L. et Webb G. (1993) Nitrogen NMR spectrometry. In *Annual Reports on NMR spectroscopy*, Vol. 25 (ed. G. Webb), pp. 480. Academic Press.

Y

- Yang J. et Epstein S. (1983) Interstellar organic matter in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 2199-2216.
- Yang J. et Epstein S. (1984) Relic interstellar grains in Murchison meteorite. *Nature* **311**, 544-547.
- Yuen G. U. et Kvenvolden K. A. (1973) Monocarboxylic acids in Murray and Murchison carbonaceous meteorites. *Nature* **246**, 301-303.
- Yuen G. U., Blair N., Des Marais D. J. et Chang S. (1984) Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite. *Nature* **307**, 252-254.

Z

- Zhao M. et Bada J. L. (1989) Extraterrestrial amino acids in Cretaceous/Tertiary boundary sediments at Stevns Klint, Denmark. *Nature* **339**, 463-465.