

COMPOSTOS ORGÀNICS I ORGANOGÈNICS DE LA LLUNA I METEORITS

per JOSEP M. GIBERT

INTRODUCCIÓ

El dia 24 de juliol de 1969 arribaren a la Terra les primeres mostres del nostre satèl·lit natural, transportades per la tripulació de l'«Apol·lo-11». Aquells 22 primers quilograms de materials de la superfície del Mar de la Tranquil·litat, lloc de l'aterratge a la Lluna del mòdul lunar, permetren de començar una nova etapa d'investigacions científiques adreçades a desvetllar les incògnites del nostre veí interplanetari i, per extensió, les del sistema solar i les de l'espai interstel·lar ²⁵.

El contingut de la matèria orgànica de les mostres d'origen extraterrestre és d'interès perquè els compostos orgànics són considerats ja sia com a precursors, ja sia com a residus de processos vitals.

Abans de l'«Apol·lo-11», els nostres coneixements de l'univers extraterrestre eren fonamentats bàsicament en l'estudi dels raigs còsmics, les radiacions electromagnètiques, les observacions telescòpiques i radiotelescòpiques de les nebuloses i l'anàlisi de meteorits. Aquests meteorits constituïen, abans d'aquella data històrica, els únics objectes decididament extraterrestres que hom havia pogut tenir a les mans i examinar en el laboratori ¹⁸.

La natura ens forní, aquell mateix any 1969, dos meteorits particularment interessants, l'anomenat Allende, caigut a la vall d'Allende (nord de Mèxic) el dia 28 de febrer, i l'anomenat Murchison, que fou recollit prop de la localitat de Murchison (nord d' Austràlia) el dia 27 de setembre. Durant aquells mesos els laboratoris subvencionats per la NASA per a portar a terme les anàlisis orgàniques en les mostres de la Lluna, treballaven febrilment per posar al dia nous mètodes analítics especialment dissenyats per a la caracterització de compostos orgànics. Aquest fet conjuntural i el que espècimens d'aquests meteorits arribessin a les mans de científics competents poques hores després de llur caiguda, minimitzant així els efectes

de la contaminació amb els productes orgànics de la biosfera terrestre, permetren d'obtenir d'aquests dos meteorits una informació extraordinàriament valuosa que complementa l'obtinguda de la superfície de la Lluna i la de l'espai interstel·lar de la qual ens ha parlat el professor Oró.

Els mètodes utilitzats per a l'estudi i caracterització de la matèria orgànica en aquestes mostres d'origen extraterrestre són el fruit d'una llarga etapa de desenvolupament de tècniques analítiques instrumentals, les quals

REACTOR-CROMATÒGRAF DE GASOS-ESPECTRÒMETRE DE MASSES

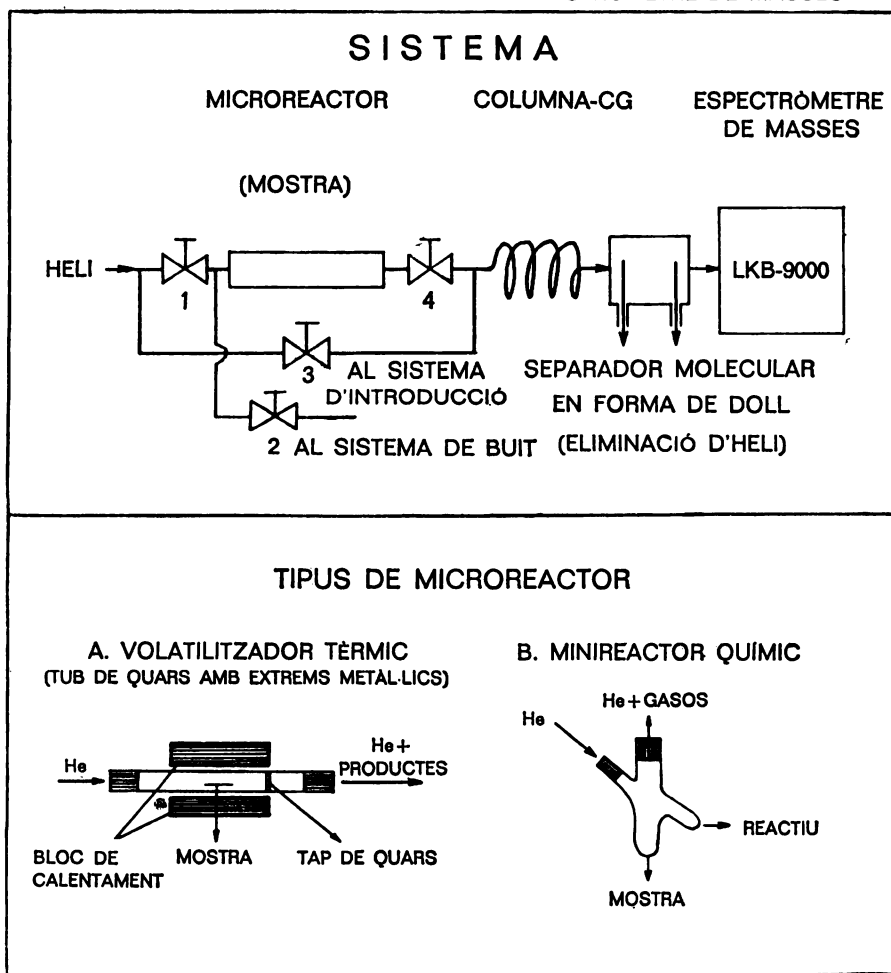


FIG. 1

han arribat als nostres dies a un grau elevat de perfeccionament. Entre aquestes tècniques, la combinació de la cromatografia de gasos amb l'espectrometria de masses és utilitzada avui dia en la majoria de laboratoris on són dutes a terme anàlisis orgàniques de productes volatilitzables ^{2, 10, 12, 15, 24, 28}. D'una banda, hi ha la cromatografia de gasos, que per la gran capacitat de separació permet d'investigar detalladament el nombre de components de barreges complexes de productes orgànics, difícil o impossible d'obtenir per altres mètodes cromatogràfics. D'altra banda, l'extraordinària sensibilitat i capacitat d'identificació de l'espectrometria de masses proporciona, quan es combina amb la cromatografia de gasos (figura 1), més informació estructural de cadascun dels components per unitat de massa, que la que seria possible d'obtenir aplicant qualsevol dels altres mètodes analítics.

No crec d'ésser desmentit si afirmo que, dins el marc d'estudis d'evolució prebiòtica, els compostos orgànics i organogènics que han estat identificats en els meteorits de referència, en les mostres de la Lluna durant aquesta olimpíada científica que comença l'any 1969, i en l'espai interstel·lar, són d'una transcendència extraordinària, i contribueixen a obrir noves perspectives, no tan sols per als científics dedicats a l'estudi de la cosmoquímica, sinó, també, per a tothom preocupat per l'origen i natura de les coses. A títol personal voldria afegir que crec que la conquesta científica de l'univers extraterrestre marca una pauta dins l'evolució de l'home, que ha descobert nous matisos a la dimensibilitat de l'espai i del temps.

COMPOSTOS ORGÀNICS I ORGANOGÈNICS DE LA LLUNA

Les anàlisis orgàniques de les mostres de la Lluna complementen els estudis microbiològics i micropaleontològics encaminats a la determinació de «vida» present o passada a la superfície del nostre satèl·lit. Amb una terminologia més estricta i amb un rigor més científic, allò que hom busca, a la superfície de la Lluna, són compostos orgànics com és ara hidrocarburs, àcids grassos, aminoàcids, sucres, purines, pirimidines i porfirines, entre altres. Tots aquests grups de compostos que estan íntimament relacionats amb els processos bioquímics terrestres, i que, en aquest sentit, són considerats precursors o residuals de «vida», són els que, investigats a la Lluna, poden proporcionar informació si en el nostre satèl·lit hi ha, hi ha hagut o hi podria haver processos d'evolució pre-biòtica relacionats amb el fenomen de la vida tal com l'home el coneix. Hi ha d'altres molècules dels elements denominats organogènics (carboni, nitrogen, hidrogen, oxigen, sofre i fòsfor) que sense ésser classificats dins els grups

de compostos esmentats abans, poden aportar informació valuosa a l'estudi de mecanismes de síntesi pre-biòtica. Aquests compostos que denominarem organogènics, també són cercats a la superfície del planeta veí i en altres punts de l'univers extraterrestre.

Les preguntes fonamentals que hom tracta de contestar mitjançant aquestes anàlisis són les següents:

1. Quines són, i en quina quantitat relativa es troben en les diferents roques i mostres de pols de la superfície lunar, les molècules que contenen elements organogènics i, més específicament, l'àtom de carboni.

2. Quin és l'estat físic i químic en què són trobades les molècules, originalment, en cadascuna de les mostres.

3. Quines són les fonts d'origen que justifiquen l'existència d'aquestes molècules a la superfície de la Lluna.

4. Quin és el paper que fan aquestes molècules dins el context de l'evolució química del nostre satèl·lit.

Per tal de trobar una resposta a les preguntes anteriors, hom ha aplicat procediments analítics adequats per a l'extracció i la caracterització de quantitats absolutes de compostos orgànics i organogènics inferiors al nanogram, puix que la quantitat de carboni total determinada en els diferents tipus de mostres (ex.: roques cristal·lines, bretxes, pols...) oscil·la entre els 25 i els 300 micrograms per gram, i la d'altres elements organogènics (com el sofre) és gairebé deu vegades aquelles quantitats ^{27, 28, 29}.

Per a la determinació de les molècules d'interès, en el context que estem tractant, hom ha fet ús de diversos procediments físics i químics d'extracció, particularment de trituració de mostres al buit, calentaments a diverses temperatures i condicions, extracció amb aigua i solvents orgànics, i destrucció de la matriu mineral de les mostres amb àcids, cosa que també fa aparèixer productes volàtils d'origen hidrolític.

La majoria de les anàlisis han estat fetes a les mostres de la pols fina obtinguda dels primers centímetres de la superfície de la Lluna, però també han estat estudiades comparativament les roques en llurs diferents tipus (cristal·lines, bretxes, etc.).

Els resultats obtinguts indiquen que el contingut de matèria orgànica de la superfície de la Lluna és mínim, puix que ni hidrocarburs, ni sucres, ni purines, ni pirimidines, ni els àcids grassos han pogut ésser detectats en aplicar les tècniques esmentades en els extrems orgànics de quantitats de mostra de l'ordre del gram ^{2, 19, 23, 24, 25, 26, 35, 37}. Per contra, alguns aminoàcids han estat identificats al nivell del nanogram després de la hidròlisi d'extrems aquosos però no han estat trobats en els extrems sense hidrolitzar. Això sembla indicar que els extrems aquosos contenen substàncies que hom denomina «precursors» ^{17, 30}, convertibles en aminoàcids per l'acció d'àcids.

Petites quantitats d'altres productes orgànics han estat obtingudes per

piròlisi, però no hi ha cap evidència que les molècules identificades (ex.: benzè, toluè...) siguin indígenes, més aviat sembla que es tracta de productes de reaccions catalítiques dels gasos despresos de les mostres a les temperatures de piròlisi^{30, 31, 32}, tal com veurem a continuació. Hi ha hagut evidència accidental d'algun contaminant orgànic^{8, 13, 40}, però,

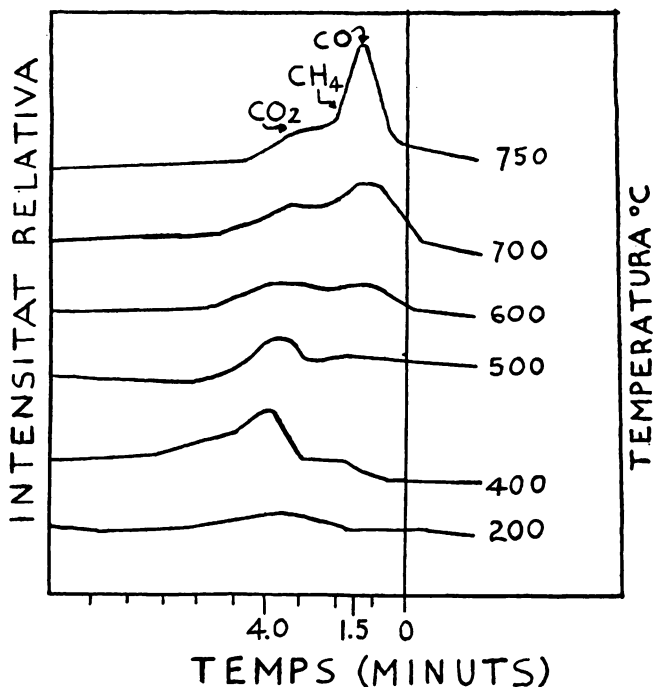


FIGURA 2. — Cromatogrames de l'evolució de gasos per escalfament a diversos intervals. Observeu que mentre el diòxid de carboni és el gas més abundant dels identificats a temperatures baixes, a les més altes predomina el monòxid de carboni

en general, podem dir que la major part de les mostres han estat molt ben preservades de contaminació originada pels materials orgànics de la biosfera terrestre, malgrat el perill inherent als procediments de transport i distribució de les mostres^{8, 12, 40}.

Bé que quantitats significatives de molècules orgàniques complexes manquin a la superfície del nostre satèl·lit, estructures de profunda transcendència en l'evolució química d'aquest cos interplanetari han estat identificades utilitzant les tècniques d'extracció esmentades abans. Aquestes

molècules senzilles inclouen hidrogen i nitrogen, monòxid i diòxid de carboni, aigua i àcid sulfhídric, i els hidrocarburs lleugers: metà, età, etilè i acetilè, entre d'altres.

Discussions detallades de cada procediment d'extracció, i els resultats obtinguts en cada cas, han estat repetidament descrits a la literatura. Per això em limitaré a descriure breument només les dades pertinents a la discussió de l'origen de cadascuna de les molècules identificades.

Així, en les extraccions per escalfament, la temperatura de les mostres ha estat elevada tot seguit o a intervals des de la temperatura ambient a la de fusió dels materials, i els productes despresos, analitzats per cromatografia de gasos o espectrometria de masses en gairebé tots els casos ^{1, 2, 5, 10, 14, 15, 19, 30, 31, 34}. Les espècies més abundants identificades a baixes temperatures són: el diòxid de carboni, el metà i l'aigua; mentre que a altes temperatures ho és el monòxid de carboni (fig. 2). Durant els processos de calefacció ha estat observada, discontinuament, l'evolució de quantitats significatives de nitrogen. Les corbes d'evolució tèrmica de tots aquests gasos són extraordinàriament interessants, però llur interpretació és, encara, un xic fosca ⁹.

Els experiments d'extracció per trituració han produït, majorment, gasos nobles, hidrogen i petites quantitats de diòxid de carboni, metà i nitrogen ¹⁰.

Els experiments d'hidròlisi produeixen: H₂S, N₂, CO, CO₂ i espècies hidrogenades d'un, de dos i de tres àtoms de carboni (fig. 3) i que, en part, són indígenes a les mostres tal com ha estat demostrat emprant àcids fluorhídric i clorhídric deuterats, i en part són els productes de la hidròlisi de materials que hom creu que són carburs metàl·lics ^{1, 3, 4, 5, 37}.

De totes aquestes experiències hom ha pogut deduir que de la mitjana de 150 µg/g de carboni present a les mostres, de 5 a 35 µg/g corresponen a carburs o substàncies hidrolitzables a hidrocarburs; el metà indígena hi és present amb quantitats de l'ordre de 0,1 a 10 µg/g; el CO₂ varia de 2 a 50 µg/g, i l'aigua de 30 a 90 µg/g. Dins aquests límits hi ha acord entre gairebé tots els laboratoris que han estudiat mostres lunars, però dificultats inherents a les tècniques analítiques utilitzades i als processos de contaminació terrestre (per exemple: del CO₂ i l'aigua), no permeten de donar un balanç gaire precís ²⁹.

Amb això hem contestat a les dues primeres preguntes.

Quant a l'origen dels compostos carbonosos detectats, hom creu que són massa les fonts que han aportat les diverses molècules trobades en les mostres analitzades. Una font és primària i la constitueixen els gasos atrapats dins les vesícules formades quan la crosta de la superfície lunar se solidificà. En aquestes vesícules hom creu que hi ha principalment N₂ i CO ^{10, 35, 37}. Les altres fonts, secundàries, són les constituïdes per les

extralunars, com és ara meteorits, cometes i el vent solar. Hom creu que les petites quantitats de metà absorbides superficialment, són originades en part pel vent solar ^{1, 3, 15}. La contaminació terrestre també hi té la seva contribució, la qual, de fet, en algunes ocasions és important tal com ha estat demostrat en el cas del diòxid de carboni ^{8, 37}. En les anà-

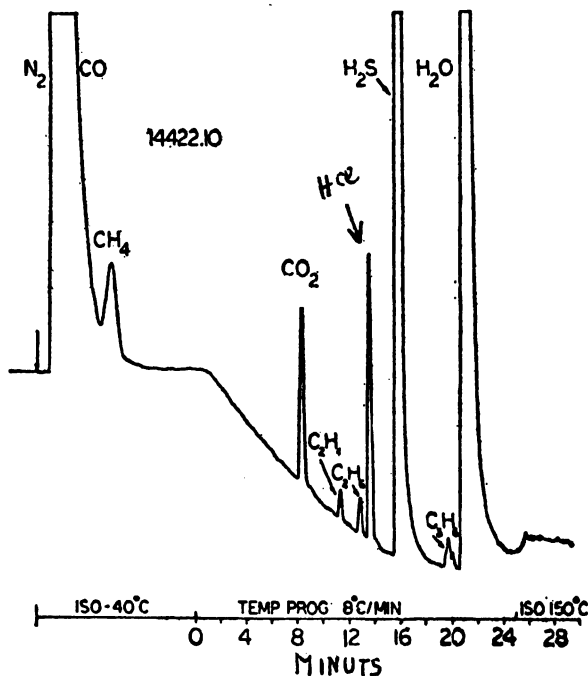


FIGURA 3. — Cromatograma típic de gasos dels productes despresos pel tractament amb àcids d'una mostra de la missió Apollo 14 (14422,10). En aquesta anàlisi fou utilitzada una columna empacada amb Porapak Q de 2 m de longitud i de 2,5 mm de diàmetre interior

lisis també hom observa petites quantitats d'aigua que, possiblement, són d'origen atmosfèric, i una petita fracció potser és indígena i produïda per la implantació de protons del vent solar ⁹.

Quant a la contribució relativa de les fonts extralunars, hom creu que meteorits i cometes contribueixen amb un 3-5 % del carboni total, tal com indiquen les relacions isotòpiques del carboni analitzat ³⁹, mentre que el vent solar té probablement una contribució que pot arribar fins al 30 %, tal com s'infereix d'estudis de la desgasificació de gasos

nobles¹⁰. Les petites quantitats presents d'un element volàtil com el carboni estan d'acord amb la hipòtesi que la superfície de la Lluna estigué fosa. Aquest fet, ajudat per l'efecte de les radiacions còsmiques i l'energia alliberada per l'impacte dels meteorits en les condicions d'un buit extremadament alt, han estat responsables de l'eliminació de la major part d'espècies volàtils de la superfície de la Lluna. El buit és originat per la massa relativament petita de la Lluna, que dóna un camp gravitacional molt dèbil i que és incapaç de retenir una atmosfera semblant a la de la Terra o d'altres planetes.

Malgrat aquestes condicions, hem vist que una sèrie de molècules lleugeres i les precursors d'altres més complexes són presents a la superfície de la Lluna. Cal pensar, doncs, que, donades unes condicions més apropiades, aquestes estructures organogèniques en podrien haver originat d'altres més complexes tal i com, probablement, succeí a la Terra. És per això que les molècules investigades són importants en l'estudi de l'evolució química que hom creu que precedeix i engendra les estructures bàsiques del fenòmens vitals, arreu.

METEORITS

Abans de la caiguda de l'Allende i del Murchison, la fracció orgànica dels meteorits havia estat caracteritzada pobrament a causa, principalment, de l'extensa contaminació terrestre que la majoria d'espècimens de meteorits disponibles havien sofert per l'anàlisi^{18, 23}.

Tanmateix, hom creia que la major part del carboni dels condrits carbonosos de tipus I, II i III era orgànic i que d'un 5 a un 30 % d'aquest carboni era extraïble amb solvents, mentre que la resta era de natura polimèrica. El carboni total en els tipus de meteorits esmentats oscil·la entre el 0,1 % i el 5 %.

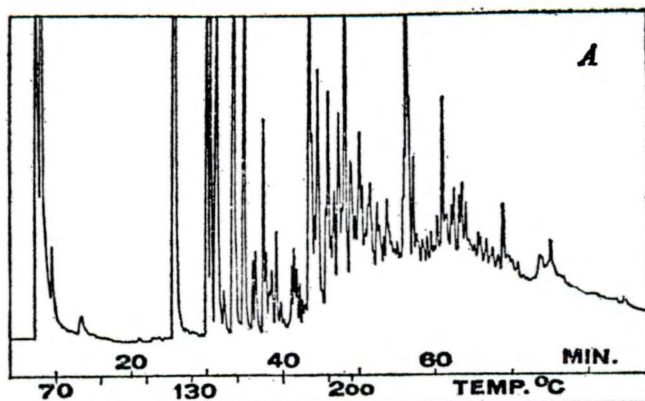
Quant a la composició elemental de la fracció extraïble, els valors obtinguts són els següents: 25-48 % de carboni, 5-10 % d'hidrogen, 2-5 % de nitrogen, 2-10 % de sofre, 1-6 % d'halògens (principalment de clor), i el restant és del 34 al 50 % d'oxigen^{18, 41}.

L'Allende és un tipus III contenint un 0,27 % de carboni i un 0,007 % de nitrogen^{18, 42}, i fou demostrat que, si bé contenia només traces de compostos orgànics extraïbles amb solvents, tenia una fracció piro-litzable de molt d'interès²². Una peculiaritat molt interessant d'aquest meteorit és la seva heterogeneïtat, puix que dins la seva matriu inorgànica han estat descrits uns tres tipus diferents d'inclusions^{6, 20}.

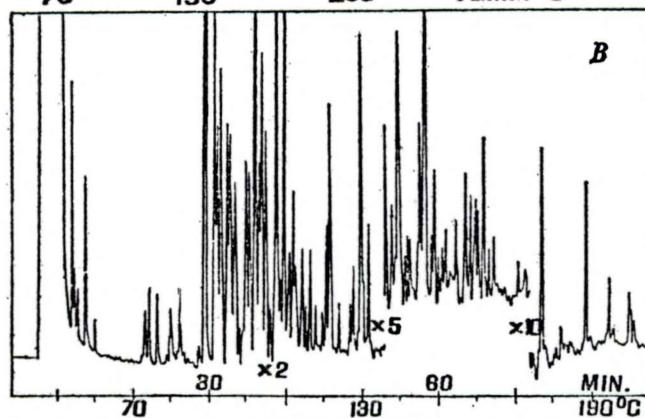
El Murchison, d'altra part, és un tipus II, i conté un 2 % de carboni i un 0,16 % de nitrogen. Aquest meteorit conté quantitats substancials

A. — Aminoàcids

A. N-TFA-derivats isopropilics dels aminoàcids extrets amb aigua. Tots els pics del cromatograma tenen espectres de massa corresponents a compostos de natura amínica o àcida

**B. — Hidrocarburs alifàtics (alcans)**

B. Alcans de la fracció pentànica d'un extret de benzè i metanol. Els pics cromatogràfics corresponen a hidrocarburs ramificats (metilats) de nou a setze àtoms de carboni

**C. — Hidrocarburs aromàtics**

C. Fracció benzènica del mateix extret que B. Els hidrocarburs aromàtics corresponents tenen estructures de dos anells amb grups metil a diverses posicions

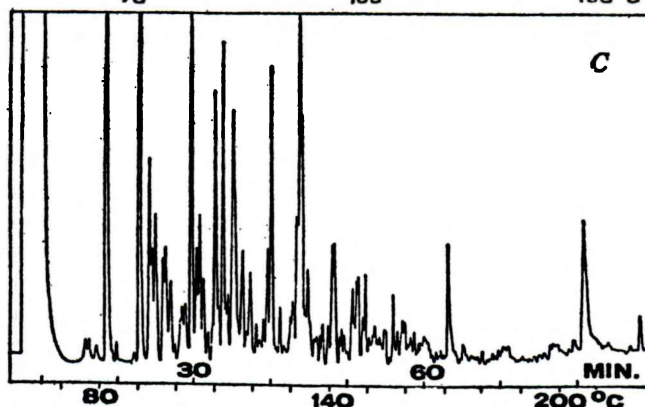


FIGURA 4. — Cromatogrames de gasos d'alta resolució, de les fraccions orgàniques del meteorit Murchison, utilitzant una columna capil·lar de 150 m x 0,5 mm d'acer untada amb sf-96 (oli de silicona) i operada a 1,41 kg/cm² d'heli

d'hidrocarburs alifàtics i aromàtics, aminoàcids (fig. 4) i pirimidines, observació que concorda amb el contingut elevat de carboni i de nitrogen¹⁶. (Vegeu la taula I.)

La fracció més ben estudiada ha estat la dels aminoàcids, dels quals conté un nombre elevat dels comuns a proteïnes, així com, també, d'un gran nombre d'isòmers no comuns a proteïnes, tots ells amb proporcions racèmiques dels isòmers D i L^{7, 11, 21, 36}. Els hidrocarburs alifàtics

TAULA I. — DADES COMPARATIVES DE CARBONI I NITROGEN TOTALS I DE LA FRACCIÓ ORGANICA EXTRETA DELS METEORITS MURCHISON, MURRAY I ALLENDE

	<i>Murchison</i>	<i>Murray</i>	<i>Allende</i>
Total carboni	2,04	2,12	0,24
%	2,01	2,26	0,24
			0,36
Total nitrogen	1560	2000	70,55
µg/g	1540	1840	
Total aminoàcids	22,00	21,4	no detectat
µg/g	>15,00	37,2	
	>10,00		
Total alifàtics	175-350	30	(5)
C ₁₃ — C ₂₅	>200		
µg/g			

són, predominantment, ramificats i cíclics, mentre que els aromàtics són d'estructures bi- i tricíclics metilades i ramificades a diferents posicions. Les pirimidines tenen una distribució més senzilla.

Són diverses les possibilitats que cal considerar per a justificar la presència i l'origen d'aquesta fracció orgànica en aquest meteorit. És clar que a la llum de les relacions enantiomèriques racèmiques dels aminoàcids no ens resta gairebé cap altra alternativa a considerar sinó que almenys els aminoàcids són producte de síntesi o bé el resultat d'una extensa diagènesi, puix que els aminoàcids propis de la biologia terrestre són de la configuració L. Assumint que la fracció d'aminoàcids és indígena a les mostres i que per extensió també ho són els hidrocarburs

i les pirimidines, sembla que tractem amb productes orgànics d'origen extraterrestre que foren incorporats al meteorit, abans, durant o després de la seva formació.

Ja hem dit que la biosfera terrestre ofereix riscos il·limitats per a la contaminació de mostres d'origen extraterrestre. Els meteorits no han estat pas l'excepció, sinó gairebé la lent d'augment d'aquest fenomen. Malgrat aquest fet, finalment dos meteorits ben preservats han proporcionat dades que clarifiquen el problema de la contaminació. Trossos de Murray, també un tipus II, ben preservats, han donat resultats molt semblants als del Murchison, resultats que podem comparar a la taula I.

En resum, podem dir que l'existència d'aminoàcids, hidrocarburs i pirimidines en aquests meteorits de tipus II presta suport més fermament a la hipòtesi que fenòmens d'evolució química s'esdevenen fora de la biosfera terrestre i arreu de l'univers. Això té una importància molt gran. No fóra res d'estrany que d'ací a poc temps fossin evidenciats radioastronòmicament alguns d'aquests compostos orgànics complexos, com els aminoàcids, a l'espai interstel·lar.

AGRAÏMENTS

Agraïco als organitzadors d'aquest col·loqui el fet d'haver-me invitat a participar-hi, i al professor ORÓ l'oportunitat que em donà de formar-me en el seu laboratori, al Departament de Ciències Biofísiques de la Universitat de Houston, on poguí prendre part activament, durant gairebé quatre anys, en l'obtenció de la majoria dels resultats experimentals ací descrits.

BIBLIOGRAFIA

1. ABELL, P. H., EGLINTON, G., MAXWELL, J. R. i PILLINGER, C. T. — *Survey of lunar carbon compounds. I. The presence of indigenous gases and hydrolysable carbon compounds in Apollo 11 and Apollo 12 samples*, «Proc. Second Lunar Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta», 2 (2), 1843-1863 (1971).
2. BURLINGAME, A. L., HAUSER, J. S., SIMONEIT, B. R., SMITH, D. H., BIEMANN, K., MANCUSO, N., MURPHY, R., FLORY, D. A. i REYNOLDS, M. A. — *Preliminary organic analysis of the Apollo 12 cores*, «Proc. Second Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta», 2 (2), 1891-1899 (1971).
3. CADOGAN, P. H., EGLINTON, G., MAXWELL, J. R. i PILLINGER, C. T. — *Carbon chemistry of the lunar surface*, «Nature», 281, 29-31 (1971).
4. CADOGAN, P. H., EGLINTON, G., FIRTH, J. N. M., MAXWELL, J. R., MAYS, B. J. i PILLINGER, C. T. — *Survey of lunar carbon compounds. II. The carbon chemistry of Apollo 11, 12, 14 and 15 samples* (abstract), «Lunar Science» (III) (editor C. Watkins), 113-115, Lunar Science Institute Contr., 88 (1972).

5. CHANG, S., KVENVOLDEN, K., LAWLESS, J., PONNAMPERUMA, C. i KAPLAN, I. R. — *Carbon carbides and methane in an Apollo 12 sample*, «Science», 171, 474-477 (1971).
6. CLARKE, R. S., JR., JHROSEWICH, E., MASON, B., NELEN, J., GÓMEZ, J. i HYDE, J. R. *The Allende, Mexico, Meteorite Shower*, «Smithsonian Contributions to the Earth Sciences», 5 (1970).
7. CRONIN, J. R. i MOORE, C. B. — *Amino-Acid Analyses of the Murchison, Murray and Allende Carbonaceous Chondrites*, «Science», 172, 1327 (1971).
8. FLORY, D. A. i SIMONET, B. — *Terrestrial contamination in Apollo samples*, «Space Life Sci.» (en premsa, 1971).
9. FLORY, D. A., WIKSTROM, S., GUPTA, S., GIBERT, J. M. i ORÓ, J. — *Analysis of organogenic compounds in Apollo 11, 12 and 14 lunar samples*, «Proc. Third Lunar Sci. Conf.», vol. 2 (1972).
10. FUNKHOUSER, J., JESSBERGER, E., MULLER, O. i ZHRINGER, J. — *Active and inert gases in Apollo 12 and 11 samples released by crushing at room temperature and by heating at low temperatures*, «Proc. Second Lunar Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta», 2 (2), 1381-1396 (1971).
11. GIBERT, J. M. WIKSTROM, S. i ORÓ, J. — *Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Identification of Indigenous Organic Matter in the Murchison Meteorite*, «Proc. Nineteenth Annual Conf. Mass Spectrometry and Allied Topics», 334-340 (1971).
12. GIBERT, J. i ORÓ, J. — *Gas chromatographic-mass spectrometric determination of potential contaminant hydrocarbons of moon samples*, «Chromatogr. Sci.», 8, 295-296 (1970).
13. GIBERT, J., FLORY, D. i ORÓ, J. — *Identity of a common contaminant of Apollo 11 lunar fines and Apollo 12 York meshes*, «Nature», 229, 33-34 (1971).
14. GIBSON, E. K., JR. i MOORE, C. B. — *Compounds of the organogenic elements in Apollo 11 and 12 lunar samples*, «Space and Life Sci.», 3, 404 (1972).
15. GIBSON, E. K. i MOORE, C. B. — *Inorganic gas release and thermal analysis study of Apollo 14 and 15 studies*, «Proc. Third Lunar Sci. Conf.», vol. 2 (1972).
16. GIBSON, E. K., MOORE, C. B. i LEWIS, C. F. — *Total Nitrogen and Carbon Abundances in Carbonaceous Chondrites*, «Geochim. Cosmochim. Acta» (1971).
17. HARE, P. E., HARADA, K. i FOX, J. W. — *Analysis for amino-acids in lunar fines*, «Proc. of the Apollo 11 Lunar Sci. Conf.», 2, 1799-1803 (1970).
18. HAYES, J. M. — *Organic Constituents of Meteorites*, «Geochim. Cosmochim. Acta», 31, 1395-1400 (1967).
19. HENDERSON, W., KRAY, W. C., NEUMAN, W. A., REED, W. E., SIMONEIT, B. R. i CALVIN, M. — *Study of carbon compounds in Apollo 11 and 12 returned lunar samples*, «Proc. Second Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta», 0 (2), 1901-1913 (1971).
20. KING, E. A., JR., SCHONFELD, E., RICHARDSON, K. A. i ELDRIDGE, J. S. — *Meteorite Fall at Pueblito de Allende, Chihuahua, Mexico*, «Science», 163, 928-929 (1969).
21. KVENVOLDEN, K., LAWLESS, J., PERING, K., PETTERSON, E., FLORES, J., PONNAMPERUMA, C., KAPLAN, I. R. i MOORE, C. B. — *Evidence for Extraterrestrial Amino-Acids and Hydrocarbons in the Murchison Meteorite*, «Nature», 228, 923 (1970).
22. LEVY, R. L., WOLF, C. J., GRAYSON, M. A., GIBERT, J., GELPI, E., UPDEGROVE, W. S., ZLATKIS, A. i ORÓ, J. — *Organic Analysis on the Pueblito de Allende Meteorite*, «Nature», 227, 148-150 (1970).
23. LIPSKY, S. R., CUSHLEY, R. J., HORVATH, C. G. i McMURRAY, W. J. — *Analysis of Lunar Material for Organic Compounds*, «Science», 167, 778-779 (1970).
24. LSPET (Lunar Sample Preliminary Examination Team) — *Preliminary examination of lunar samples from Apollo 14*, «Science», 173, 681-693 (1971).
25. *Lunar sample analysis planning team, Summary of Apollo 11 (Lunar Science Conference)*, «Science», 167, 449-451 (1970).
26. MEINSCHEN, W. G., CORDES, E. i SHINER, V. J. — *Search for Alkanes of 15 to 30 Carbon Atom Weight*, «Science», 167, 753 (1970).

27. MOORE, C. B., GIBSON, E. K., LARIMER, J. W., LEWIS, C. F. i NICHIPORUK, W. — *Total carbon and nitrogen abundances in Apollo 11 lunar samples and selected acondrites and basalts*, «Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta», 0 (0), 1375-1382. Pergamon (1970).
28. MOORE, C. B., LEWIS, C. F., LARIMER, J. W., DELLES, F., GOOLEY, R. C. i NICHIPORUK, W. — *Total carbon and nitrogen abundances in Apollo 12 lunar samples*, «Proc. Second Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta», 0 (0), 1343-1350 (1971).
29. MOORE, C. B., LEWIS, C. F., CRIFE, J., KELLY, W. R. i DELLES, F. — *Total carbon, nitrogen, and sulfur abundances in Apollo 14 lunar samples* (abstract). «Lunar Science» (III) (editor C. Watkins), 550-551, Lunar Science Institute Contr., 88 (1972).
30. MURPHY, M. E., MODZELESKI, V. E., NAGY, B., SCOTT, W. M., YOUNG, M., DREW, C. M., HAMILTON, P. B. i DREY, H. C. — *Analysis of Apollo 11 lunar samples by chromatography and mass spectrometry: Pyrolysis products, hydrocarbons, sulfur, amino-acids*, «Proc. Apollo 11 Lunar Science Conf.», 2, 1879-1890 (1970).
31. MURPHY, R. C., PRETT, G., NAFISSI-V, M. M. i BIEMANN, K. — *Search for organic material in lunar fines by mass spectrometry*, «Science», 167, 755-757 (1970).
32. NAGY, B., MODZELESKI, J. E., MODZELESKI, V. E., JABBAR MOHAMMED, M. A., NAGY, L. H., SCOTT, W. M., DREW, C. M., THOMAS, J. E., WARD, R., HAMILTON, P. B. i UREY, H. C. — *Carbon compounds in Apollo 12 samples*, «Nature», 232, 94-98 (1971).
33. ORÓ, J. i TORNABENE, T. — *Bacterial continuation of some carbonaceous chondrites*, «Science», 150, 1046-1048 (1965).
34. ORÓ, J., GIBERT, J., UPDEGROVE, W. S., MCREYNOLDS, J., IBÁÑEZ, J., GIL-AV, E., FLORY, D. i ZLATKIS, A. — *Gas chromatographic and mass spectrometric methods applied to the analysis of lunar samples from the sea of Tranquillity*, «J. Chromatog. Sci.», 8, 297-308 (1970).
35. ORÓ, J., UPDEGROVE, W. S., GIBERT, J., MCREYNOLDS, J., GIL-AV, E., IBÁÑEZ, J., ZLATKIS, A., FLORY, D. A., LEVY, R. L. i WOLF, C. — *Organogenic elements and compounds type C and D lunar samples from Apollo 11*, «Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta», 2 (1), 1901-1920. Pergamon (1970).
36. ORÓ, J., GIBERT, J., LICHTENSTEIN, H., WIKSTROM, S. i FLORY, D. A. — *Amino-acids, aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite*, «Nature», 230, 105-106 (1971).
37. ORÓ, J., FLORY, D. A., GIBERT, J. M., MCREYNOLDS, J., LICHTENSTEIN, H. i WIKSTROM, S. — *Abundances and distribution of organogenic elements and compounds in Apollo 12 lunar samples*, «Proc. Second Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta», 2 (2), 1913-1925 (1971).
38. PRETT, G., MURPHY, R. C. i BIEMANN, K. — *The search for organic compounds in various Apollo 12 samples by mass spectrometry*, «Proc. Second Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta», 2 (2), 1879-1889 (1971).
39. SAKI, H., PETROWSKI, C., GOLDBABER, M. B. i KAPLAN, I. R. — *Distribution of carbon, sulfur, and nitrogen in Apollo 14 and 15 material* (abstract), «Lunar Science» (III) (editor C. Watkins), 672-673, Lunar Science Contr., 88 (1972).
40. SIMONEIT, B. R., BURLINGAME, A. L., FLORY, D. A. i SMITH, I. D. — *Apollo lunar module engine exhaust products*, «Science», 166, 733-738 (1969).
41. VINOGRADOV, A. P. i VDOVKIN, G. P. — *Multimolecular organic matter of carbonaceous chondrites*, «Geochemistry International», 1, 831-836 (1964).
42. WAKITA, H. i SCHMITT, R. A. — *Rare earth and other elemental abundances in the Allende meteorite*, «Nature», 227, 478-479 (1970).