

## 特集「惑星物質から見る衝突現象研究の新展開」

## 衝撃によるマーチソン隕石中の水素・炭素同位体の挙動

三村 耕一<sup>1</sup>

2011年4月8日受領, 2011年4月25日受理.

(要旨) マーチソン隕石の衝撃実験と熱分解実験を行い, 脱ガスに伴う水素と炭素の存在度および同位体比の挙動を調べた. 衝撃を被った試料の水素同位体比は, 脱水素とともに出発試料の+10.6%から+59.1%まで上昇し, その後, -87.6%まで低下した. この水素同位体の挙動を説明するには, 異なる水素同位体比を持つ, 複数の水素供給源からの脱水素を考慮すれば説明可能である. さらに, 試料の炭素同位体比は脱炭素に伴って-5.2%から-17.7%へと単調に低下し, この挙動も異なる同位体比を示す炭素供給源からの脱炭素で説明できる. 脱ガス率に対する試料の同位体比は, 1回衝突実験と多重衝突実験のどちらも同様な変化を示し, 衝撃による同位体比変化は脱ガス率のみに依存することが示唆された. また, 衝撃実験と熱分解実験では脱水素に対する水素同位体比変化の程度が大きく異なり, これは衝撃と熱分解の反応機構の違いに起因している可能性がある.

## 1. 衝撃波

物体が衝突した時には, 必ず衝撃波が発生する. 例えば, 星間分子雲が収縮して太陽系星雲を形成, ダストが合体を繰り返し微惑星へと成長, 微惑星が合体して母天体を形成, 母天体が破壊して小惑星を形成, 地球への隕石の落下など, 様々な過程で頻繁に衝突現象が起り, それに伴って衝撃波も発生する. 衝撃波は物体を圧縮して温度を上昇させ(衝撃圧縮), 構造変化や化学組成変化などを引き起こす. 微惑星の集積によって惑星が成長する際, 惑星サイズが大きくなるにつれて微惑星の衝突速度が増し, 衝突した微惑星中の揮発成分が脱ガスし始めるというものこの現象の1つである[1].

隕石は我々が入手可能な地球外物質の1つであるが, この隕石も衝撃波の影響を受けている. 隕石が経験してきた衝撃圧力の程度は, 隕石中に存在するカンラン石の微細構造の変化で見積もられ, S1~S6の段階に分類されている[2, 3]. ただし, 炭素質コンドライトの中には強い衝撃を経験したと分類されるにもかかわらず,

外見では衝撃の影響が明瞭でないものがある. これは, 強い衝撃を経験した後に母天体での水質変成を受け, 隕石中のカンラン石以外の物質が衝撃の記録を失ったためと考えられている[3].

## 2. マーチソン隕石

1969年, オーストラリアのマーチソンという町に隕石が落下し, 「マーチソン隕石」と名付けられた. ただちに回収・分析がなされ, この隕石は炭素質コンドライトであり, アミノ酸をはじめとする多種多様な有機物を含むことが報告された. さらに, 化学組成や同位体比から, それらの有機物は地球外起源であることが判明し, 隕石中に有機物が存在することが初めて証明された[4]. 実は, 19世紀前半から, 隕石中に有機物が存在することがしばしば報告され[5], 微細な小胞体も発見されたことから, これらの有機物は地球外生命体由来であるという主張もされてきた[6]. しかし, 注意深く分析した結果, 報告された有機物の多くが地球由来の汚染物質であることが判明し, それ以降, 隕石中に地球外有機物が存在することは疑問視されるようになっていた[7]. そんな中, 地球外有機物

1. 名古屋大学大学院環境学研究科  
mimura@eps.nagoya-u.ac.jp

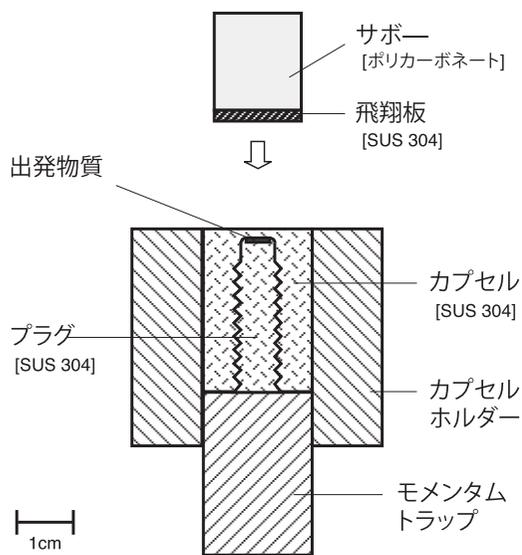


図1：衝撃実験の概要。

の存在を初めて証明したマーチソン隕石は、歴史的な隕石の1つとなったのである。

マーチソン隕石には多くの揮発成分が含まれており、その主要構成元素である水素、炭素、窒素、硫黄の存在度は、それぞれ1.0 wt%、2.0 wt%、0.1 wt%、3.0 wt%程度である。また、それらの存在形態としては、含水鉱物、有機物、炭酸塩鉱物、ナノダイヤモンド、シリコンカーバイド、硫化鉱物などがある[8]。これらの中で水素の存在度が高いのは含水鉱物と有機物である。一方、炭素の存在度が高いのは有機物、ナノダイヤモンド、炭酸塩鉱物であるが、ダイヤモンドは比較的安定であり、揮発成分としての炭素存在形態を考える際は有機物と炭酸塩鉱物が重要である。

マーチソン隕石中の有機物を構成する元素、とりわけ水素と窒素、の同位体比は、異常に高い値を示す。例えば、アミノ酸を構成する水素と窒素の同位体比として、それぞれ+1000%と+180%という値が報告されている[9]。このような高い同位体比を示す理由として、隕石中の有機物がイオン分子反応で生成した可能性が挙げられている。この反応はイオンと分子が起こす反応で、ほとんど活性化エネルギーを必要としない反応でもある。星間分子雲などの極低温環境でこの反応が起きた場合、極端な同位体分別を引き起こす。特に、原子量に対する質量差の大きい同位体を持つ水素にはこの影響が顕著に見られ、イオン分子反応で生

成した有機物は極端にDを濃縮したものになる。

マーチソン隕石も他の隕石と同様に衝撃を経験していることが知られており、その衝撃段階はS1～S2と分類されている。それは、マーチソン隕石の経験した衝撃が10 GPa以下の低い圧力であることを示している。さらに、マーチソン隕石は、有機物をはじめとして多種多様な揮発成分を含んでいる。これらのことにより、衝撃による揮発成分の化学組成と同位体の挙動を調べるには、マーチソン隕石は理想的な試料といえる。

### 3. マーチソン隕石の衝撃実験

マーチソン隕石の衝撃実験に関する先行研究としては、Tyburczy et al. (2001)がある[10]。彼らは、衝撃に対するマーチソン隕石中の水素と炭素の元素組成および同位体組成の挙動について報告している。しかし、彼らの研究では、扱っている試料数は少なく(3試料)、しかも、衝撃圧力範囲が狭いため(ピーク衝撃圧力として30.5 GPa～38.6 GPa)、衝撃に対する水素と炭素の挙動を明確にできていない。本研究では広い衝撃圧力範囲に加え、試料に数回衝撃波を作用させる多重衝突実験も試みた。以下に紹介するマーチソン隕石の衝撃実験は、おもに「衝撃による隕石中の水素および炭素の同位体進化」として[11]に、また、「衝撃によるマーチソン隕石中の水素・炭素同位体比の変化」として2010年の衝突研究会において報告したものである。

#### 3.1 衝撃実験装置

衝撃実験の概要を図1に示した。衝撃反応容器は、直径20mmのステンレス鋼にネジを切ったカプセルと、先端に直径4mm、深さ0.8mmのくぼみを付けたプラグの2つの部品から成る。作成する際に付着した工作油と金属片を除去するため、中性洗剤と有機溶媒を用いてカプセルとプラグを洗浄した。また、弾丸の運動エネルギーを逃がすため、反応容器の下面にモメンタムトラップを密着させた。さらに、衝撃時に反応容器が変形して破損するのを防ぐため、反応容器を金属製ホルダーで取り囲んだ。反応容器に衝突させる弾丸は、直径15mm、長さ16mmのポリカーボネートの先端に、直径15mm、厚さ2mmのステンレス製板を張り付けたも

表 1：衝撃実験の種類と初期衝撃圧力およびピーク衝撃圧力

試料	実験タイプ	初期衝撃圧力 (GPa)	ピーク衝撃圧力 (GPa)
A01019	1回	1.6 ± 0.1	6.0 ± 0.3
A01018	1回	1.7 ± 0.1	6.2 ± 0.3
A01001	1回	3.1 ± 0.1	10.7 ± 0.3
D01021	1回	5.0 ± 0.1	16.2 ± 0.3
A01007	1回	6.0 ± 0.1	18.9 ± 0.3
A01036	1回	8.8 ± 0.1	26.4 ± 0.3
D01014	1回	10.2 ± 0.1	30.0 ± 0.3
A01020	1回	10.9 ± 0.1	31.7 ± 0.3
A01027	1回	13.0 ± 0.1	37.0 ± 0.3
A02002	2回	3.1 ± 0.3	10.7 ± 1.0
A02004	2回	5.9 ± 0.4	18.7 ± 1.1
A02009	2回	10.9 ± 0.4	32.0 ± 0.9
A03001	3回	3.1 ± 0.3	10.6 ± 1.0
A03002	3回	5.9 ± 0.4	18.7 ± 1.1
A03005	3回	11.0 ± 0.4	32.1 ± 0.9

注 1) 1回, 2回, 3回はそれぞれ1回衝突実験, 2回衝突実験, 3回衝突実験を意味する。

注 2) インピーダンスマッチング法で衝撃圧力を算出した。SUS 304 とマーチソン隕石のパラメータについては、それぞれ [17] と [18] を使用した。

注 3) 2回衝突実験と3回衝突実験については、それらの試料を得るために行った衝撃実験の平均圧力とその実験でのばらつきを示した。

のである。弾丸軌道に直交させて2本のレーザーを設置し、弾丸がレーザーを遮る時間の差とレーザー間の距離により、弾丸速度を算出した。

### 3.2 試料

マーチソン隕石のかたまりから内部の新鮮な部分のみを取り出し、100 μm 以下に粉碎して出発試料とした。プラグのくぼみに100 MPaで試料を押し詰めた後、プラグをカプセルにねじ込んだ。試料と接しているカプセルの厚さは1 mmであるため、試料は弾丸衝突面から1 mmの深さに位置することになる。プラグくぼみの体積、詰められた試料の重量、マーチソン隕石の密度と空隙率データから、プラグ中の試料の空隙率は約30%と見積もられた。

### 3.3 衝撃実験

垂直火薬銃で加速した弾丸を反応容器に衝突させ、

試料に衝撃波を作用させた。本研究では、試料に対して1度だけ弾丸を衝突させる1回衝突実験と、数回弾丸を衝突させる多重衝突実験を行った。1回衝突実験の圧力範囲は、ピーク衝撃圧力として6 GPa～37 GPaであった(表1)。本実験では衝撃温度の見積りを行っていないが、Tomioka et al. (2007)が同程度の衝撃圧力に対する衝撃温度を見積もっている [12]。彼らによると、ピーク衝撃圧力10 GPa, 21 GPa, 30 GPa, 36 GPaに対して、衝撃温度は200～330℃, 580～930℃, 830～1010℃, 1170～1200℃と見積もられている。一方、多重衝突実験では、ピーク衝撃圧力として11 GPa, 19 GPa, 32 GPa程度の3つの圧力を設定した。多重衝突実験としては、同じ反応容器に幾度か弾丸を衝突させて行うのが理想である。しかし、幾度もの衝突に反応容器が耐えられないので、ある衝撃圧力を作用させた試料を回収し、新しい反応容器に詰め直して同程度の衝撃圧力を再び作用させることとした。衝撃を与えた反応容器から試料を取り出す際の回収率は40%～80%であり、その値は衝撃圧力が高くなるにつれて低くなる。そのため、多重衝突実験では、設定した衝撃圧力を被った試料を数個作成し、それらを均質に混合させた後、再び反応容器に詰めて同程度の衝撃圧力を作用させることで2回衝突試料を得た。さらに、この操作をもう1度繰り返すことで3回衝突試料を得た。

### 3.4 試料分析

衝撃を被った試料を回収して2分割し、1つを元素分析計(Euro Vector, Euro EA)による水素と炭素の存在度測定に、もう1つを質量分析計(Thermo Finigan, delta Plus)による水素と炭素の同位体比測定に使用した。水素と炭素の同位体比は、それぞれ標準平均海水とPeedee層のベレムナイト化石を標準物質としてδ表示した。

### 3.5 結果と議論

#### (1) 水素と炭素の存在度

マーチソン隕石は衝撃によって脱水素と脱炭素を起こし、その程度は衝撃圧力が高くなるとともに大きくなった(図2)。これは、隕石中の水素や炭素を含む物質が、衝撃圧縮に伴う圧力上昇と温度上昇によって分解し、水素と炭素を脱ガスすることに起因するのだら

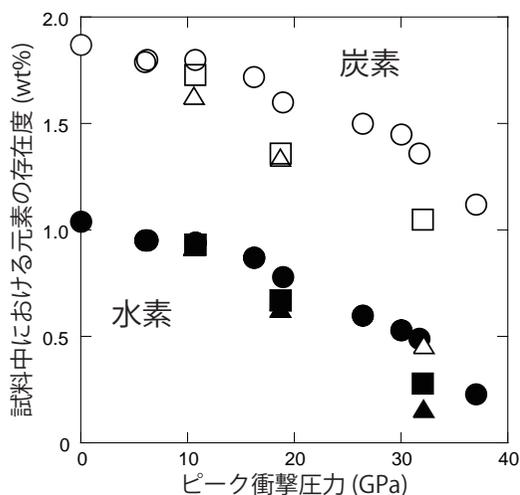


図2：衝撃圧力に対する試料中の水素と炭素の存在度。黒塗りは水素、白抜きは炭素。丸は1回衝突実験、四角は2回衝突実験、三角は3回衝突実験。

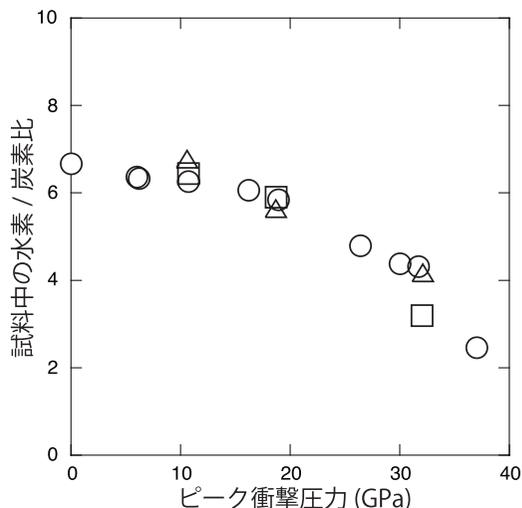


図3：衝撃圧力に対する試料中の水素/炭素原子存在度比。シンボルの説明は図2と同様。

う。さらに、衝撃を被った試料中の水素原子/炭素原子(水素/炭素)比を衝撃圧力に対してプロットすると、その比は圧力の増加に伴って小さくなっていくことが分かる(図3)。これは、水素のほうがより効率的に脱ガスすることを示しており、マーチソン隕石中の水素と炭素の存在形態の違いと、衝撃生成物の揮発性の差に起因すると考えられる。まず、マーチソン隕石中での存在形態であるが、水素は熱によって比較的容易に分解する物質(含水鉱物、有機物)として存在するのに対して、炭素は熱で容易に分解する物質(有機物、炭酸塩鉱物)としても存在もするが、ダイヤモンド(総炭素量の2%を含む)やシリコンカーバイド(総炭素量の0.15%を含む)のような熱に安定な物質としても存在する。さらに、衝撃生成物については、水素を含むのは主に $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $H_2O$ など揮発性に富む物質なのに対し、炭素を含むのは $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ などの揮発性物質もあるが、主体は無定形炭素などの不揮発性物質である。以上のような熱に安定な物質や不揮発性生成物が試料中に留まることにより、脱ガスが進むにつれ炭素の存在度が水素に比べて高くなっていくのだろう。

1回衝突と多重衝突の実験結果から、同程度の圧力でも回数が多くなるほど脱水素と脱炭素の割合が大きくなることが見られる(図2)。この原因としては、少なくとも以下の2つの可能性が考えられる。1つめは、

弾丸による衝撃波持続時間は $1\mu$ 秒程度であり、この時間が短すぎるために反応が完結しなかった可能性がある。2つめは、1回目の衝突の際、反応容器内に衝撃温度と衝撃圧力の不均一が生じて未反応の部分が残った可能性である。また、同程度の衝撃圧力であれば衝撃回数も異なっても、衝撃を被った試料中の水素/炭素比はほとんど変化しなかった(図3)。このことは、衝撃反応は衝撃波がもたらす温度圧力条件によって反応機構が強く制約されていることを示している。

## (2) 水素と炭素の同位体比

衝撃を被った試料の水素の同位体比は、脱水素に伴って出発試料の+10.6%から+59.1%まで上昇するが、その後は-87.6%まで単調に低下した(図4a)。マーチソン隕石中にある水素の存在形態としては有機物(総水素量の5%を含む)と含水鉱物(総水素量の95%を含む)があり、それらの持つ水素同位体比はそれぞれ+850%と-90%程度である[13]。さらに、量比は明らかではないが、含水鉱物は主にトチリナイト( $6FeS \cdot 5Fe(OH)_2$ )と蛇紋石( $(Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ )から成ると報告されている[14]。これら水素供給源の分解温度はそれぞれ異なり、トチリナイトと蛇紋石については245℃と500~600℃であり[12]、有機物については一般に300~550℃程度と考えられている。Tomioaka et al. (2007)による衝撃圧力と衝撃温度の関係[12]を考

慮すると、低い衝撃圧力範囲でトチリナイトが分解・脱水素し、その後、衝撃圧力の増加に伴って有機物と蛇紋石が分解・脱水素していくと予想される。さらに、分解温度の違いから、蛇紋石に比べて有機物の方が優先的に脱水素することも予想される。

マーチソン隕石の水素の存在度および同位体比と、衝撃を被った試料のそれらの値から、衝撃によって放出された水素の同位体比は-270%~+35%の範囲と算出される。その中でも低圧領域(脱水素率が25%以下の領域)における水素の同位体比は-270%~-140%となり、トチリナイトの同位体比の範囲(-250%~-100%)[15]とよくあっている。また、中・高圧領域(脱水素率が25%以上の領域)における同位体比は-50%~+35%となり、有機物と蛇紋石から異なる割合で脱水素が起これば、その同位体範囲は説明できる。以上のように、各水素供給源の脱水素する圧力領域とそれらの水素同位体比を考慮すると、衝撃による水素同位体比の挙動が説明可能である。

炭素の同位体比は、脱炭素率が増すにつれて-4.5%から-12.7%まで単調に減少した(図4b)。この炭素同位体比の挙動は、マーチソン隕石が衝撃によって<sup>13</sup>Cを優先的に脱ガスしていることを示している。マーチソン隕石の炭素供給源として主要なものは有機物、炭酸塩、ダイヤモンドであり、それらの持つ炭素同位体比はそれぞれ-15%、+45%、-30%程度となっている[13, 16]。水素の議論と同様に、放出された炭素の同位体比を計算すると0%~+21%の範囲となり、炭素供給源物質の同位体比の領域に入ることがわかる。つまり、いくつかの炭素供給源から異なった割合で脱炭素が起これば、衝撃による炭素同位体比の挙動が説明できる。

衝突回数の異なる試料は同程度の衝撃圧力を被っても、異なる水素および炭素の同位体比を示した。しかしながら、水素と炭素の脱ガス率に対する試料の同位体比は、1回衝突実験と多重衝突実験のどちらも同一曲線上にプロットされる(図4aと図4b)。これは、衝撃による同位体の挙動が脱ガス率のみに依存していることを示唆している。

以上、マーチソン隕石の衝撃実験の結果を見てきたが、この脱ガスに伴う同位体、特に水素同位体、の挙動は、衝撃脱ガスの反応機構に起因しているのか、それとも、マーチソン隕石という試料の特異性に起因し

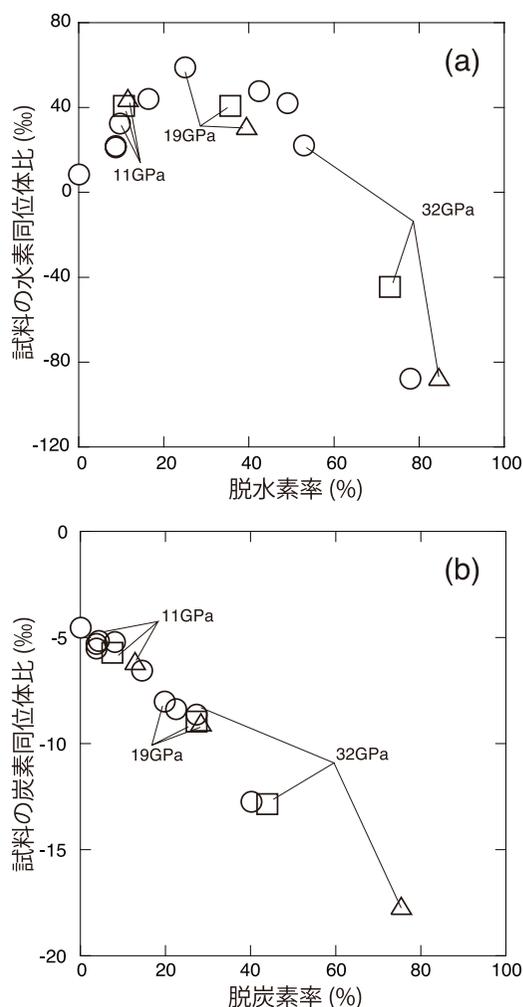


図4：脱ガス率に対する試料の同位体比。(a)水素。(b)炭素。シンボルの説明は図2と同様。

ているのか、明確ではない。次章では、これを明らかにするためにに行ったマーチソンの熱分解実験の結果を紹介する。

## 4. マーチソン隕石の熱分解実験

### 4.1 熱分解実験

衝撃実験と同様な手順でマーチソン隕石を粉末にし

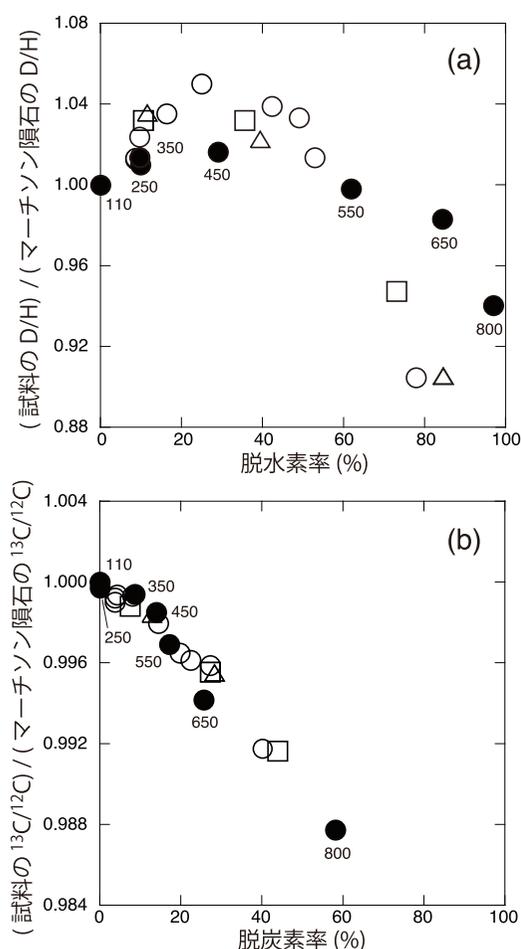


図5：脱ガス率に対する試料の同位体比変化率。(a)水素。(b)炭素。白抜きは衝撃実験で、シンボルの説明は図2と同様。黒塗りは熱分解実験で、黒丸付近の数字は熱分解温度。

て出発試料とした。試料を石英製の熱分解炉に入れ、酸素が存在しないヘリウム気流中で試料の温度を段階的に上昇させて熱分解を行った。熱分解時間は3分間、熱分解温度は110℃、250℃、350℃、450℃、550℃、650℃、800℃の7段階とし、段階ごとに熱分解試料を回収した。試料中の水素と炭素の存在度および同位体比の測定は、衝撃実験の試料分析と同様に行った。

## 4.2 結果と議論

マーチソン隕石は熱分解によって脱水素と脱炭素を起し、その程度は熱分解温度の上昇に伴って大きく

なった(図5aと図5b)。さらに、図には示していないが、熱分解した試料の水素/炭素比は分解温度が上昇するにつれて低下し、水素のほうが脱ガスしやすいことも明らかになった。この結果は衝撃脱ガスに伴う水素と炭素の挙動と同様であり、マーチソン隕石中の水素と炭素の存在形態の違いと、水素と炭素を含む熱分解生成物の揮発性の差によって説明可能である。

熱分解脱ガスに伴う水素と炭素の同位体比変化を、衝撃実験の結果とともに図5aと図5bに示した。なお、熱分解実験と衝撃実験での脱ガスによる同位体比変化の比較を容易にするため、図5aと図5bの縦軸は(熱および衝撃を被った試料のD/H比または $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比)/(マーチソン隕石のD/H比または $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比)とした。

熱分解試料の水素同位体比は、はじめ脱水素とともに上昇するが、その後は徐々に低下した。また、低い脱水素率の熱分解試料はマーチソン隕石よりも高い同位体比を示し、脱ガスした水素の同位体比は-140%~-13%の範囲と算出される。よって、熱分解の水素同位体比の変化も衝撃実験と同様に、低い脱水素率の領域(低温)でトリリナイトが脱水素した後、より高い脱水素率の領域(高温)で有機物と蛇紋石が異なった割合で脱水素したと考えられる。ただし、熱分解試料の水素同位体比変化を衝撃試料のそれと比較すると、ひとたび上昇した後に低下するという傾向は似ているが、その変化の程度は熱分解のほうがずいぶん小さいことがわかる。

熱分解試料の炭素同位体比は、脱ガスに伴って単調に低下した。この際に脱ガスする炭素の同位体比は+2%~+12%の範囲と見積もることができ、マーチソン隕石中の炭素供給源が持つ同位体比(-30%~+45%)の範囲内におさまる。さらに、熱分解試料と衝撃試料の炭素同位体変化は、その傾向だけでなく程度も類似している。

衝撃分解と熱分解について、マーチソン隕石の水素と炭素の同位体比挙動を比較すると、その傾向はよく似ていることが分かる。この傾向は、マーチソン隕石中の水素と炭素の存在形態とそれらの同位体組成の特徴からもたらされるのであろう。しかし、同位体比変化の程度を比較すると、炭素についてはほぼ同じだが、水素については大きく異なる。この水素同位体比変化の程度の差は、衝撃分解と熱分解の反応機構の違いからもたらされるのだろう。本研究の熱分解は大気圧下

(0.1 MPa)で、ある程度の時間(180秒)をかけて起こる静的な反応である。それに対して、衝撃分解は高圧下(5 GPa以上)で極短時間(1  $\mu$  秒)に起こる動的な反応である。同程度の脱水素率でも水素同位体比変化の程度が異なるという現象は、この反応機構の違いによって引き起こされると考えられる。しかし、どの要因が最も重要なのか、現時点では明らかではない。

## 5. 衝撃実験の特徴と地球科学への応用

今回紹介した衝撃実験は衝撃回収実験と呼ばれているもので、試料に衝撃波を作用・回収した後、その試料を様々な分析手法で調べるというものである。この衝撃実験の特徴としては、弾丸による衝撃持続時間が1  $\mu$  秒程度であるため、衝撃によって生じた温度と圧力での反応が完了していない可能性のあること、試料は衝撃波作用時に新たに発生した揮発成分とともに反応容器中に密閉されているため、分解生成物同士の再結合が起こる可能性のあること、それらの揮発成分は衝撃波の通過直後、もしくは、試料回収時に散逸することが挙げられる。さらに、衝撃波作用時において試料中の温度圧力分布が均一でない可能性のあることにも留意すべきである。

キロメートルサイズの天体が衝突する際には、衝撃波の持続時間は1秒オーダーになると見積もられる。そのため、同じ衝撃圧力を仮定するなら、脱ガスは衝撃持続時間の短い衝撃実験よりも進む可能性がある。衝突した天体とその天体から放出されたガスの化学組成および同位体組成は、より高い衝撃圧力実験のようになるのか、同じ衝撃圧力での多重衝突実験のようになるのか、あるいは、単なる熱分解実験のようになるのか、興味深いところである。

サンプルリターンの1つの手法として、天体に弾丸を打ち込んで試料を回収する方法がある。しかし、弾丸を打ち込んだことによって衝撃圧縮が起こり、対象物のもとも持っていた情報が大きく変質してしまう可能性がある。マーチソン隕石のような化学組成と同位体組成を持つ物質の場合、20 GPa程度のピーク衝撃圧力によって元素組成はほとんど変化しないが、同位体組成は大きく変化する。さらに、37 GPa程度のピーク衝撃圧力になると、同位体組成はもちろん元素組成まで大きく変化してしまう。また、サンプルリタ

ーンの場合、対象物は容器に密閉されていないので、衝撃実験よりも脱ガスが促進され、対象物に対する影響はもっと大きくなるかもしれない。「はやぶさ2」計画の対象天体は、炭素質コンドライトに似た組成を持つ小惑星であるという。最良のサンプルリターン手法のために、本衝撃実験の結果が役に立てば幸いである。

## 6. 謝辞

千葉工業大学惑星探査研究センターの和田浩二博士には、本稿執筆の機会を与えて頂きました。また、広島大学理学研究科の関根利守教授と岡山大学地球物質科学研究センターの富岡尚敬博士には、本稿に対して有益なコメントを頂きました。ここに御礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] Ahrens, T. J. et al., 1989, in *Origins and Evolution of Planetary and Satellite Atmospheres*, 328.
- [2] Stöffler, D. et al., 1991, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 3845.
- [3] Scott, E. R. D. et al., 1992, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 4281.
- [4] Cronin, J. R. and Chang, S., 1993, in *The Chemistry of Life's Origins*, 209.
- [5] Berzelius, J. J., 1834, *Ann. Phys. Chem.* 33, 113.
- [6] Claus, G. and Nagy, B., 1961, *Nature* 192, 594.
- [7] Hayes, J. M., 1967, *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1395.
- [8] Sephton, M. A., 2002, *Nat. Prod. Rep.* 19, 292.
- [9] Martines, Z. and Sephton, M. A., 2009, in *Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry: Origins and Synthesis of Amino Acids, Volume 1, 3*.
- [10] Tyburczy, J. A. et al., 2001, *Earth Planet. Sci. Lett.* 192, 23.
- [11] Mimura, K. et al., 2005, *Geophys. Res. Lett.* 32, L11201.
- [12] Tomioka, N. et al., 2007, *Meteor. Planet. Sci.* 42, 19.
- [13] Robert, F. and Epstein, S., 1982, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 81.

- [14] Tomeoka, K. et al., 1999, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3683.
- [15] Gounelle, M. et al., 2005, *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3431.
- [16] Grady, M. M. et al., 1988, *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2855.
- [17] Marsh, S. P., 1980, in *LASL Shock Hugoniot Data*, 212.
- [18] Anderson, W. W. and Ahrens, T. J., 1998, in *Shock Compression of Condensed Matter-1997*, 115.