

## 2 - 2 . 脂肪族炭化水素

### 2 - 2 - 1 . 実験操作

#### 2-2-1-1. 堆積岩試料

試料には、徳島県天神丸で本学地球科学系梶原良道教授により採集されたペルム紀 / 三畳紀境界 (P/T 境界; 約 2.5 億年前) 層を含む堆積岩を用いた。これらは露頭の約 5 m 離れた 2 地点でそれぞれ 10cm おきに採集されたものである (Fig. 2-1)。地層は下位層より上部ペルム紀に相当する層状チャート (A)、黒色頁岩 (B)、下部三畳紀に相当する灰色珪質泥岩 (C) の順に重なっている<sup>20)</sup>。P/T 境界は、このうち黒色頁岩層に含まれると考えられている。

本研究ではこれらの試料のうち、section 1 は下位層から P/T-A111、A119、B200、B201、B203、B204、B205 および B206 を、section 2 は下位層から P/T-B301、B303、C101、C103、C104 および C105 の 14 種を用いた。

#### 2-2-1-2 . 分析操作

分析操作の概要をフローチャートにまとめ Fig. 2-2 に示した。

##### (a) 堆積岩粉砕

堆積岩試料の表面をカッターナイフで削り、クリーンベンチ内でステンレス乳鉢を用いて粉末化し、試料とした。

##### (b) 元素分析

堆積岩粉末試料 20mg を、本学分析センターの元素分析計 (Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer) を用い、酸素存在下で加熱 (950 ) することにより炭素、水素、窒素の存在量を測定した。

##### (c) 有機化合物の抽出・分離

堆積岩粉末試料 1.0g を 50ml の丸底遠心沈殿管に秤量した。4:1 ベンゼン/メタノール混合溶媒 5ml を加え、試料に含まれる有機化合物の超音波抽出を常温で 30 分間行った。遠心 (1500rpm、5 min) を行った後、上澄みを回収した。この操作を 4 回繰り返し 4 つの抽出液をあわせ 1 つにした (約 20ml)。

得られた抽出液を常温でロータリーエバポレーターを用い 1ml 未満まで濃縮した。n-ヘキサン 6 ml を加え、再び 1 ml 未満まで濃縮した。これを 2 回繰り返し、溶媒を極性のない n-ヘキサンに置き換えた。これをシリカゲルカラム (230-400 mesh、1 × 17.5cm) に移し、含まれる有機化合物を分離した。カラムは n-ヘキサンを用いて調製した。溶出は n-ヘキサン 10ml、ベンゼン 10ml、そしてメタノール 10ml の順に行った。このうち n-ヘキサン画分とベンゼン画分を GC、および GC/MS の分析試料とした。

##### (d) 有機化合物の同定・定量

得られた n-ヘキサン画分およびベンゼン画分をクデルナ・ダニッシュ濃縮器を用い、窒素気流下で 50  $\mu$ l まで濃縮した。n-ヘキサン画分に含まれる脂肪族炭化水素を、GC および GC/MS を使用して、同定・定量した。化合物の同定は、GC での保持時間および GC/MS の電子衝撃 (EI) 法によるマススペクトルの一致により行った。定量は、GC/MS のマスフラグメントグラム (MF) 法を用い、それぞれ標準試料とのクロマトグラム上の面積値の比較により行った。MF 法では各化合物の特徴的かつ強度の強いイオン 1 つあるいは 2 つに注目した。なお、MF 法による同定・定量は 2 回測定を行い、平均値を解析に用いた。なお、ベンゼン画分に含まれる多環式芳香族炭化水素化合物についても、同様に分析し、結果と考察については 2 - 3 . で述べる。

GC および GC/MS での測定条件を Table 2-1 に示した。

##### (e) 溶媒の精製法および使用器具

操作過程での汚染を避けるため、溶媒は以下の処理を行った後に使用した。

## メタノール

市販の特級メタノールを、クリーンルームでウィットマー式分留管を用い2回蒸留した。

## ベンゼン

市販の特級ベンゼンに含まれる微量のチオフェンを除くため、分液ロート中でベンゼンと濃硫酸を混合し濃硫酸相にチオフェンを移した。濃硫酸相を除き、ベンゼンと蒸留水との混合を繰り返し中和した後、ベンゼン相に溶けた水を還流して除去した。この後、メタノールと同様にクリーンルームで2回蒸留した。

## 超純水

蒸留水をろ過し、クリーンルームでイオン交換(MILLI-Q Water Purification System、日本ミリポア工業)した後、メタノールと同様に2回蒸留した。

## n-ヘキサン

市販の残留農薬試験用(n-ヘキサン 1,000、和光純薬製)を用いた。

使用したガラス器具およびカラム用シリカゲルは電気炉で500℃、3時間の加熱を行い、有機化合物を燃焼除去した。シリカゲルはこの後質量の3%の超純水を加えてから使用した。

## 2-2-2. 結果

### 2-2-2-1. 元素存在量

堆積岩試料の元素分析を行った結果を Table 2-2 に示した。また、Fig. 2-3 にこれらの深度変化を示した。試料は2地点から採集されたが、section 1 がより古い堆積岩、section 2 がより新しい堆積岩であることが分かっており、便宜上 section 1 を下に、section 2 を上に並べて示した。

全水素量(0.23-0.49wt%)、全窒素量(0.10-0.18wt%)は、深度によらずほぼ一定の値を示した。しかし、全炭素量は、上部ペルム紀層および下部三畳紀層ではほぼ一定(0.09-0.27wt%)であるが、黒色頁岩層上下から中央に向かい増加し、黒色頁岩層中央に相当する試料 P/T-B205 に最も多く(2.73wt%)含まれていた。

### 2-2-2-2. 脂肪族炭化水素

#### (a) 同定

得られた n-ヘキサン画分から、炭素数 12 から 32 ( $n\text{-C}_{12} \sim n\text{-C}_{32}$ ) までの直鎖飽和脂肪族炭化水素(n-alkanes)、およびイソプレノイド化合物であるプリスタンとファイタンが検出された。一例として Fig. 2-4 (a) に黒色頁岩層中央より上層の試料である P/T-B206 のガスクロマトグラムを示した。プリスタンとファイタンは含有量が少なく、またガスクロマトグラムのピークが前後の化合物のピークと重なるため分離が難しかった。しかし、Fig. 2-4 (b) のように GC/MS のマスフラグメントグラムで調べると、 $m/z = 57$  に注目することにより、分離することができた。

#### (b) 定量

脂肪族炭化水素存在量の定量結果を Table 2-3 に示した。各化合物は、それぞれ堆積岩試料 1 g あたりに  $10^{-11}$  から  $10^{-9}$  mol のレベルで検出された。各化合物存在量の深度分布を Fig. 2-5 に示した。n-alkanes 存在量は、上位層および下位層からそれぞれ中央部の黒色頁岩へ向かい増加を示したが、黒色頁岩中央部である P/T-B205 では極端に少なくなっていた。

プリスタンとファイタンの存在量も、同様の分布を示した。しかし、それぞれの試料に含まれるプリスタンとファイタンの存在量を比較すると、上位層および下位層ではファイタンが多いのに対し、黒色頁岩層では逆にプリスタンの割合が大きいことがわかった。

## 2 - 2 - 3 . 考察

### 2-2-3-1 . 元素存在量

P/T 境界層堆積岩中の元素存在量を調べた Table 2-2 で、全窒素量は、深度によらずほぼ一定の値を示した。しかし、全炭素量は、黒色頁岩層で増加減少を示した。このことから、この境界層堆積岩中には、アミノ酸のような窒素原子を含む不安定な構造をもつ化合物はほとんど存在しないと考えられた。よって、P/T 境界層堆積岩について調べるために、炭素骨格を基本とする炭化水素化合物を選択したことが妥当であることが支持された。

黒色頁岩層中に保存された放散虫の化石を数えると、下層から中心に向かって放散虫の数が増え、更に上位に向かって逆に減少する傾向を示す<sup>21)</sup>ことが報告されている。この傾向は、本研究で分析された全炭素量の深度変化にも現れた。黒色頁岩層の全炭素存在量は、放散虫のような海棲動物の数の変化を反映していることが推測された。したがって、本研究で検出された炭化水素化合物は、当時の海洋に生息していた生物に由来することが示唆された。

### 2-2-3-2 . 脂肪族炭化水素

#### (a) 深度分布

Table 2-2 に示したように、各試料中の全炭素量が一樣ではないため、各試料中の脂肪族炭化水素を構成する炭素量の全炭素量に対する割合を調べ、Table 2-4 に示した。また、その深度変化を Fig. 2-6 に示した。

堆積岩試料中の全炭素量に対する n-alkanes の割合は上位層、下位層から黒色頁岩中央に向かうに連れ減少していることが分かる。Table 2-2 で、黒色頁岩層の上下層から中央へ向かうにつれ全炭素量は増加していた。しかし、増加する全炭素量に対して n-alkanes の割合は、減少を示した。つまり、ここでは n-alkanes の分解がより進行しており、より複雑な有機化合物へと変化していることが考えられた。

また、各試料中の n-C<sub>18</sub> を 1 としたとき各 n-alkane の値は Table 2-5 のようになり、その分子分布図を Fig. 2-7 に示した。各試料とも n-alkanes の値は、炭素数の増加に伴い増加し、上位層試料では n-C<sub>20</sub> で、黒色頁岩層から下位層では n-C<sub>18</sub> で最大値を示し、それより多い炭素数では減少した。また黒色頁岩層試料である B301、B206、B205 および B204 で、n-C<sub>12</sub> から n-C<sub>14</sub> までの炭素数の小さい n-alkanes がより多く検出された。

水熱作用などの熱分解により比較的炭素数の少ない n-alkanes が生成することが報告されている<sup>22)</sup>。黒色頁岩中央に向かうに連れ最も多く含まれる n-alkanes の炭素数が 20 から 18 へと少なくなったことから、上位層や下位層に比べて、黒色頁岩層中央の試料にはより熱が加わり分解が進んだことが推測された。黒色頁岩層試料中の n-C<sub>12</sub> から n-C<sub>14</sub> までの n-alkanes の割合が増加したことから、この層に熱がより加わったとする考えが支持された。

堆積岩中の陸起源の n-alkanes は、主に陸上高等植物中の脂質成分に由来していることが報告されている<sup>10)</sup>。プランクトンなどの海棲生物からも炭素数 20 以下の脂質成分が堆積物中に取り込まれる。上下層に比べ黒色頁岩層に全炭素量が多いことと n-alkanes の深度分布を併せて考えると、黒色頁岩堆積時には、植物がそのまま堆積岩中に取り込まれたのではなく、熱が加わることにより n-alkanes が炭化物に置き換えられた状態で堆積したために、生き残った n-alkanes の割合が減少したことが推測された。

炭素数が偶数および奇数の n-alkanes の和の比を調べることにより堆積岩中の続成変化の度合いを調べる方法があり、Carbon Preference Index (CPI 値)と呼ばれる値がそ

の指標として用いられている<sup>23) 24)</sup>。本研究で P/T 境界層堆積岩から検出された n-

$$\text{CPI} = \frac{\sum_{i=9}^{14} \text{C}_{2i+1}}{\text{C}_{18} + \sum_{i=10}^{14} \text{C}_{2i} + \frac{1}{2} \text{C}_{30}}$$

alkanes の CPI 値は、次の式

により求め、それらの値を Table 2-6 と Fig. 2-8 に示した。深度によらず、ペルム紀層から三疊紀層にかけて 1 に近い値を示した。一般に、生体に含まれる脂肪酸は、炭素数が偶数のものが優勢である。堆積物中に取り込まれた脂質が脱炭酸により、炭素数が 1 つ少ない奇数鎖 n-alkanes へ変化する。これらの奇数鎖 n-alkanes は、分解や重合を繰り返す間に偶数鎖の n-alkanes も生成し、ついには両者の比である CPI 値は 1 になる。本研究で得られた CPI 値は、深度によらず 1 以下の値を示しており、検出された n-alkanes は地下水により運ばれた近年の生体起源有機化合物や、分析操作中に混入した汚染化合物を含まないことが確かめられた。

(b) イソプレノイド炭化水素組成

堆積物中に存在するイソプレノイド化合物のなかでプリスタンとファイタンは、植物に含まれるクロロフィル a が堆積物中で変化することによって生成すると考えられてきた。堆積物に取り込まれたクロロフィル a の変化は、DIDYK ら (1987) により Fig. 2-9 のような経路が報告されている<sup>11)</sup>。クロロフィル a から生成したフィトールは、脱炭酸反応によりプリスタンへ、あるいは脱水反応によりファイタンへ変化する。プリスタンが多いほど酸化的環境で、逆にファイタンが多いほど還元的環境で堆積したことが、これらの化合物分布に反映していると考えられ、このことを示すための研究が様々な堆積物を用いてなされてきた<sup>11) 25) 26)</sup>。

P/T 境界層堆積岩試料から検出されたプリスタンとファイタンの比 (Pr/Ph) を求めた結果を、Table 2-7 に示した。また、その深度変化を Fig. 2-10 に示した。上部ペルム紀層および下部三疊紀層では、Pr/Ph は 1 より小さい値を示した。しかし、P/T 境界を含む黒色頁岩層中央付近の P/T-B205 および B206 の 2 試料では逆に 1 より大きくなった。

Pr/Ph が酸化還元環境の指標となることを受け入れると、本研究の結果から、上部ペルム紀に還元的環境であった遠洋海洋底は、P/T 境界へ向かって溶存酸素量が増加し、ある時点から再び酸素量が少ない還元的環境へ戻ったことが推測された。P/T 境界層堆積岩の堆積速度は遅く、300 万年で 3 m の速さで堆積していたことが報告されている<sup>11)</sup>。黒色頁岩層は約 1 m の層厚であり、およそ 100 万年の間に海水中の溶存酸素量の増加と減少があったことが示唆された。

これまで、我が国で発見された遠洋海洋底で堆積した P/T 境界層堆積岩について数多くの研究がなされてきた。広くペルム紀層から三疊紀層にかけて、酸化的環境を示す赤鉄鉱 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を含む層の間に、黄鉄鉱 (FeS<sub>2</sub>) を含む層が挟まれているが、黄鉄鉱には酸素が含まれていないことから、この層が堆積した時代は還元的環境であったことが示された<sup>5)</sup>。また、当時海水準の上昇によりプランクトンの活動が活発になったため、海洋溶存酸素が消費されたことが、還元的環境になった原因であることが挙げられている<sup>6)</sup>。いずれも、ペルム紀から三疊紀にかけての約 1,000 万年の間遠洋海洋底環境は還元的であったことを示している<sup>3)</sup>。

しかし、本研究で Pr/Ph を指標として用いることにより、上部ペルム紀および下部三疊紀に還元的環境であった遠洋海洋底は、100 万年に相当する黒色頁岩層中央付近では、逆に酸化環境で堆積した可能性が示唆された。

プリスタンとファイタンの生成については、Fig. 2-9 の経路以外の生成過程も報告

されている<sup>27)</sup>。メタン菌バクテリアに含まれる、炭素数 40 のイソプレノイド炭化水素が 2 つに分解することによりファイタンが生成すること<sup>28)29)</sup>、あるいは、ビタミン E のイソプレノイド側鎖がプリスタンと同じ構造であることから、この側鎖がプリスタンの起源であることが報告されている<sup>30)</sup>。このように、クロロフィル a 以外の前駆体からプリスタンとファイタンへと変化し得る経路がいくつか示されているので、本研究で検出したプリスタンとファイタンについてはそれらの起源物質を解明することが必要である。

同じ P/T 境界層堆積岩に含まれる硫黄の同位体分析を行った結果から、黒色頁岩層では同位体比が軽くなっていることがわかった<sup>20)</sup>。自然界に存在する硫黄には、主に<sup>32</sup>S と<sup>34</sup>S がある。海水中の硫黄原子は、硫酸イオン 硫化物 細胞内硫黄 硫酸イオンというサイクルの中に存在している。このサイクルには、より軽い同位体である<sup>32</sup>S の方が取り込まれ易い。また酸化的环境では、硫化物 細胞外酸化態硫黄 硫化物という経路も存在しており、この中でもより軽い同位体が硫化物として堆積物中に選択的に取り込まれることになる。つまり、酸化的环境では、単純計算で軽い同位体が 2 倍堆積物中に取り込まれることになる。このことから、同位体比の軽い黒色頁岩層は酸化的环境で堆積したことが示された。この結果は、本研究で得られた Pr/Ph を酸化還元環境の指標とした考察に一致している。このことから、本研究で得られた Pr/Ph は、クロロフィル a 以外の前駆体による影響はほとんどなく、P/T 境界層が堆積した当時の遠洋海洋底の酸化還元環境を反映していると考えられる。

したがって、本研究で P/T 境界層堆積岩から得られた Pr/Ph の深度変化から、ペルム紀から三畳紀にかけて遠洋海洋底は還元的環境であったが、黒色頁岩が堆積したおよそ 100 万年の間は、酸化的环境であったことが示唆された。

未熟成な石油と堆積岩に含まれるファイタンと n-オクタデカン (n-C<sub>18</sub>) の存在比 (Ph/n-C<sub>18</sub>) を調べた結果、炭化水素の結合や分解により熟成の間にこの比が減少していたことが報告されている<sup>27)</sup>。高等植物起源の飽和脂肪族炭化水素は、熟成が進むにつれ枝分かれしたものより n-alkanes の割合が増加する<sup>31)</sup>ことが知られており、上の比はこのことを反映していると考えられた。

P/T 境界層堆積岩から検出されたファイタンと n-C<sub>18</sub> について、これらの存在比を求めた。また、メチル基が 1 つずつ少ないプリスタンと n-ヘプタデカン (n-C<sub>17</sub>) についても存在比 (Pr/n-C<sub>17</sub>) を求め、これらの結果を Table 2-8 に示した。深度変化は Fig. 2-11 に示した。

Ph/n-C<sub>18</sub> は、深度に対してほぼ一定の値 (0.41-0.61) を示した。しかし、黒色頁岩層中央の P/T-B205 および B206 は、それぞれ 0.20、0.28 とファイタンの割合が小さいことがわかった。ここでは、より熟成が進んでいることが推測された。つまり、ここは上下層に比べより多くの熱が加わった可能性があることが示唆された。Pr/n-C<sub>17</sub> もこの二つの試料で、枝分かれしたプリスタンが少ない傾向を示した。

このように、n-C<sub>17</sub> や n-C<sub>18</sub> とイソプレノイド炭化水素の割合を調べることから、黒色頁岩層中央により熱が加えられたことが推測された。

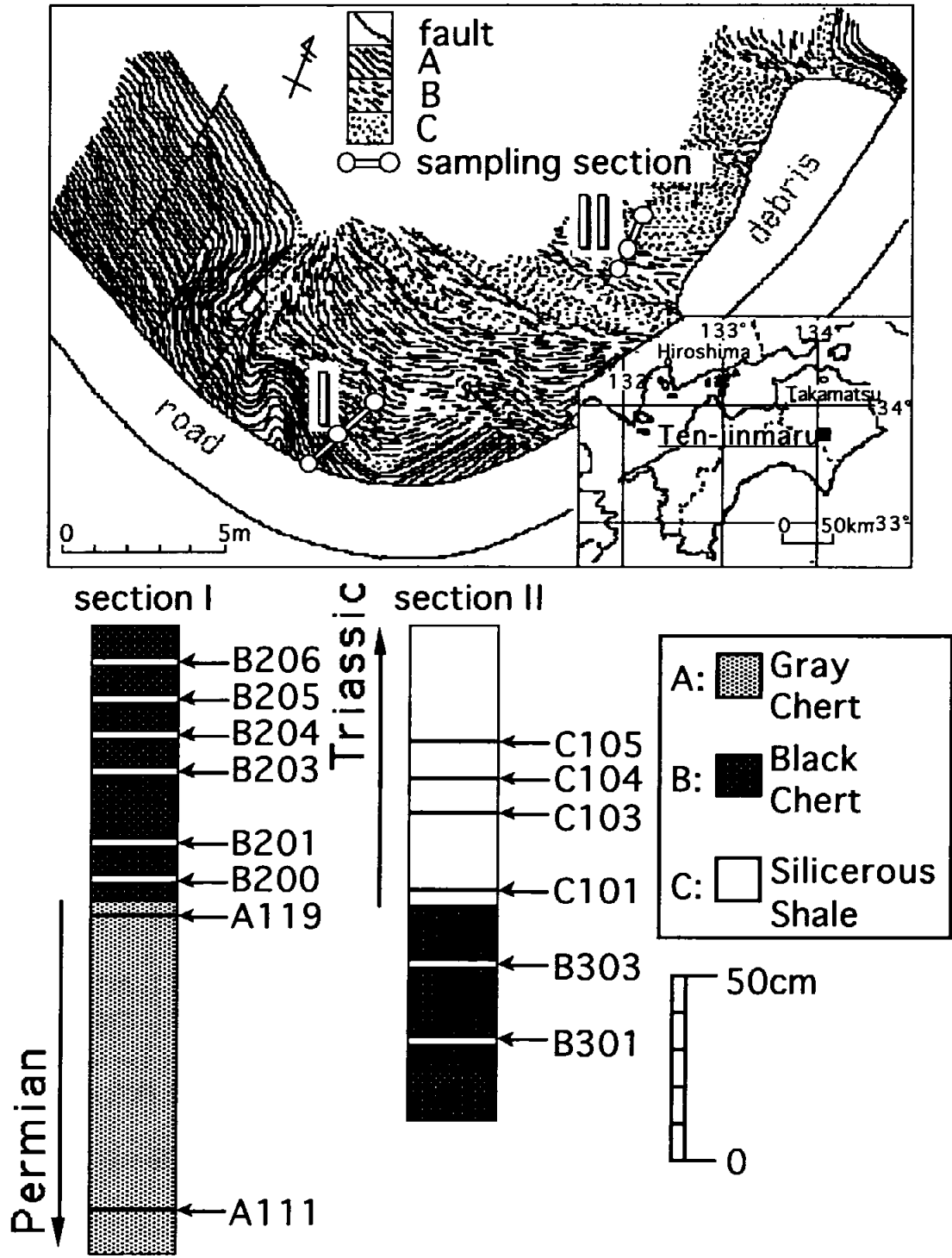


Fig. 2-1. Sampling sections and depth profiles of the P/T boundary sedimentary rocks.

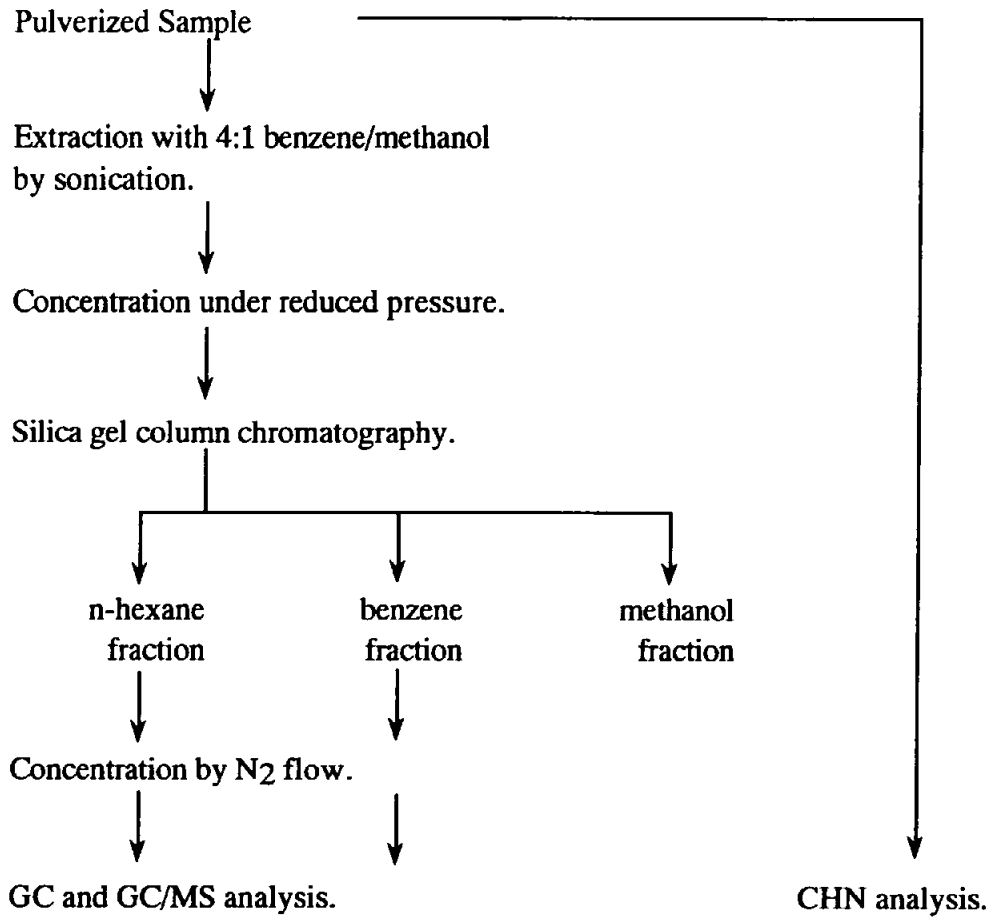


Fig. 2-2. Analytical procedures for aliphatic and aromatic hydrocarbons in the P/T boundary sedimentary rocks.

Table 2-1. Analytical instruments for the P/T boundary sedimentary rocks.

	GC		GC/MS	
Analyzed compounds	Aliphatic hydrocarbons	Polycyclic aromatic hydrocarbons	Aliphatic hydrocarbons	Polycyclic aromatic hydrocarbons
Instrument	Shimadzu GC-12A		Shimadzu GC-17A-GCMS QP5000A	
Capillary column	GL Science Inc. TC-1 capillary column (60m × 0.25mm I.D.)	J&W Scientific DB-5ht capillary column (30m × 0.25mm I.D.)		
Column temperature	60°C (1min hold) 60°C-(10°C/min)-100°C -(2°C/min)-300°C	60°C (1min hold) 60°C-(10°C/min)-100°C -(4°C/min)-300°C	50°C (1min hold) 50°C-(5°C/min)-90°C -(4°C/min)-300°C	60°C (1min hold) 60°C-(10°C/min)-100°C -(3°C/min)-130°C -(4°C/min)-300°C
Injector	Splitless, 300°C			
Detector	FID, 300°C			
Carrier gas	He, 220kPa	He, 100kPa		
Flow rate	Split 60ml/min Purge 15ml/min	Split 60ml/min Purge 20ml/min		
Flow control			102kPa (1min hold) 102kPa-(3.5kPa/min) -315kPa	100kPa (1min hold) 100kPa-(7.2kPa/min) -128kPa-(2.2kPa/min) -149kPa-(3.4kPa/min) -297kPa
Interface temperature			250°C	
Ionization voltage			EI mode, 70eV	
Scan range			m/z=43-218	m/z=128-300
Scan speed			0.2sec.	0.2sec.



Table 2-2. Total carbon, hydrogen and nitrogen percentages in the P/T boundary sedimentary rocks.

Sample No.	weight percentage/%		
	total Carbon	total Hydrogen	total Nitrogen
P/T-C105	0.09	0.36	0.14
C104	0.13	0.32	0.11
C103	0.13	0.38	0.14
C101	0.19	0.49	0.16
B303	0.26	0.23	0.10
B301	0.63	0.34	0.17
B206	0.81	0.45	0.16
B205	2.73	0.55	0.15
B204	1.86	0.46	0.14
B203	1.34	0.41	0.14
B201	0.47	0.47	0.16
B200	0.08	0.38	0.12
A119	0.27	0.44	0.18
A111	0.12	0.03	0.00

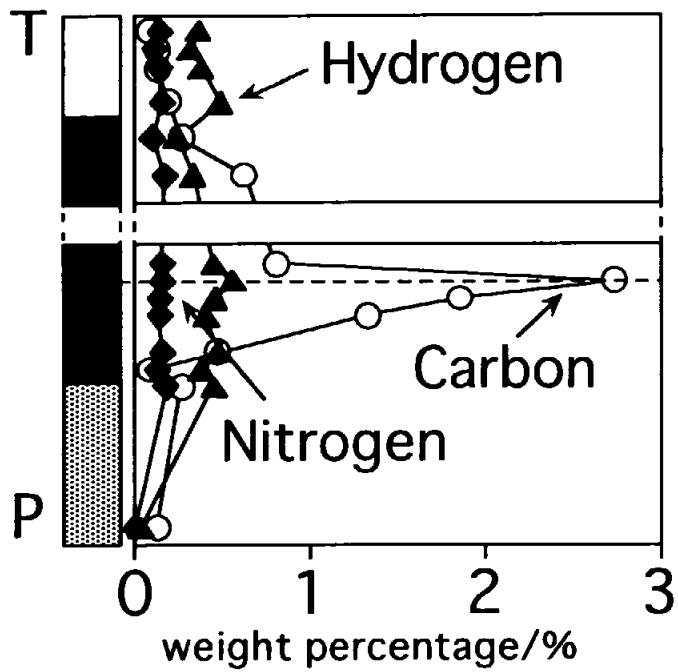
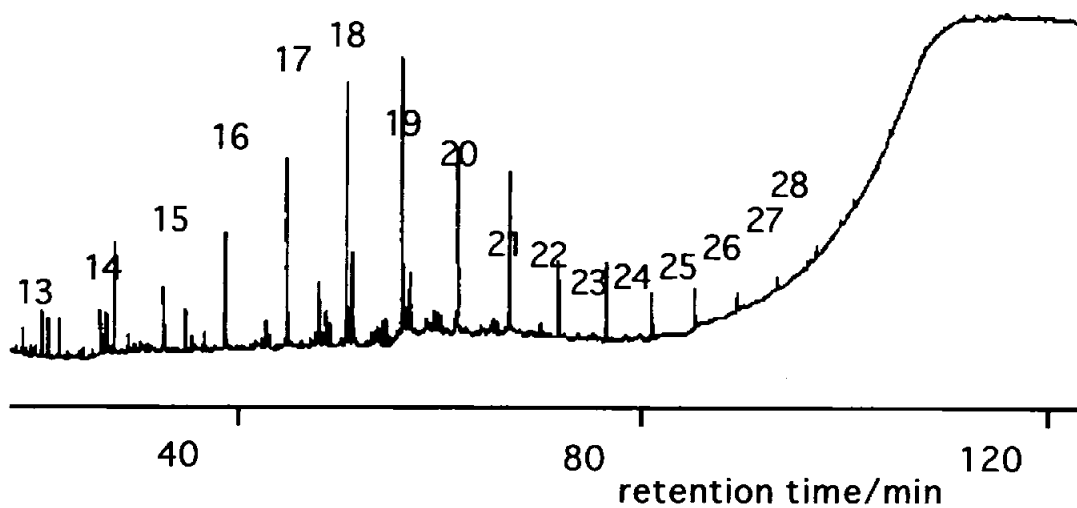


Fig. 2-3. Vertical distributions of total carbon, hydrogen and nitrogen percentages in the P/T boundary sedimentary rocks.

(a) Gas chromatogram



(b) Mass fragmentogram

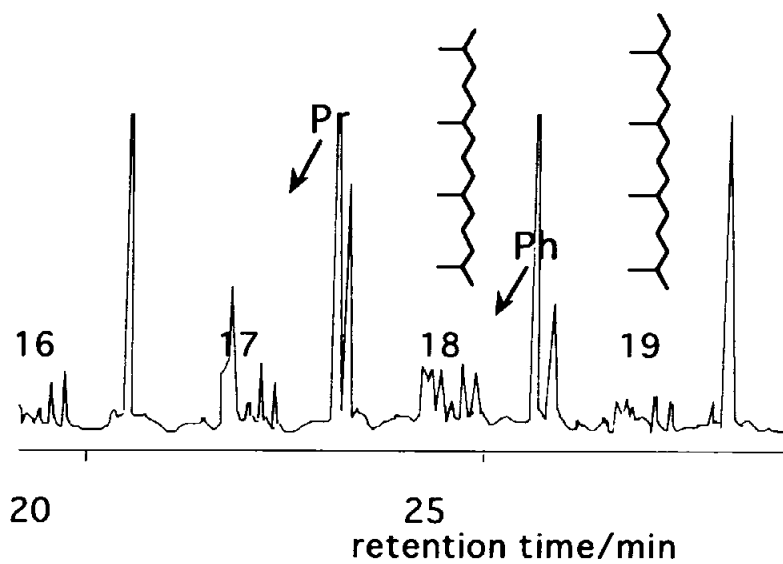


Fig. 2-4. (a) A gas chromatogram of n-alkanes and (b) a mass fragmentogram( $m/z=57$ ) of pristane(Pr) and phytane(Ph) in a n-hexane fraction of P/T-B206. Peak numbers show carbon numbers of n-alkanes.

Table 2-3. Amounts of n-alkanes, pristane and phytane in the P/T boundary sedimentary rocks.

Aliphatics	amount/nmol · g-rock <sup>-1</sup>									
	C105	C101	B301	B206	B205	B204	B203	B201	A119	A111
n-C 12	0.037	0.057	0.095	0.029	0.117	0.108	0.185	0.199	0.218	0.205
n-C 13	0.048	0.078	0.190	0.029	0.119	0.128	0.434	0.154	0.133	0.105
n-C 14	0.085	0.135	0.301	0.037	0.098	0.238	0.438	0.279	0.180	0.119
n-C 15	0.107	0.099	0.290	0.066	0.125	0.161	0.195	0.291	0.150	0.069
n-C 16	0.199	0.158	0.354	0.111	0.125	0.191	0.250	0.398	0.189	0.076
n-C 17	0.279	0.197	0.390	0.148	0.142	0.223	0.381	0.552	0.327	0.081
n-C 18	0.495	0.675	0.652	0.163	0.147	0.279	0.766	0.811	0.674	0.096
n-C 19	0.632	1.591	0.704	0.111	0.080	0.269	0.934	0.676	0.146	0.076
n-C 20	0.549	2.033	0.880	0.070	0.062	0.205	0.836	0.491	0.314	0.087
n-C 21	0.328	1.595	0.715	0.035	0.034	0.090	0.389	0.223	0.125	0.057
n-C 22	0.187	0.943	0.496	0.035	0.045	0.075	0.249	0.194	0.044	0.046
n-C 23	0.101	0.604	0.341	0.022	0.022	0.054	0.115	0.096	0.047	0.041
n-C 24	0.053	0.311	0.194	0.018	0.034	0.046	0.071	0.062	0.025	0.046
n-C 25	0.025	0.151	0.088	0.011	0.010	0.026	0.026	0.041	0.019	0.018
n-C 26	0.013	0.077	0.039	0.007	0.007	0.018	0.014	0.024	0.008	0.009
n-C 27	0.008	0.047	0.019	+	0.005	0.013	0.011	0.013	0.009	0.013
n-C 28	0.006	0.025	0.011	+	0.005	0.011	0.007	0.012	0.008	0.008
n-C 29	+	0.024	0.007	0.006	+	0.010	0.012	0.008	0.012	+
n-C 30	+	0.010	0.006	+	0.007	+	+	0.007	+	+
n-C 31	+	0.006	0.005	+	0.005	0.007	0.007	+	+	+
n-C 32	+	0.005	+	+	+	+	+	+	+	+
pristane	0.155	0.144	0.363	0.145	0.064	0.184	0.303	0.319	0.251	0.050
phytane	0.191	0.338	0.487	0.083	0.013	0.169	0.430	0.440	0.366	0.102

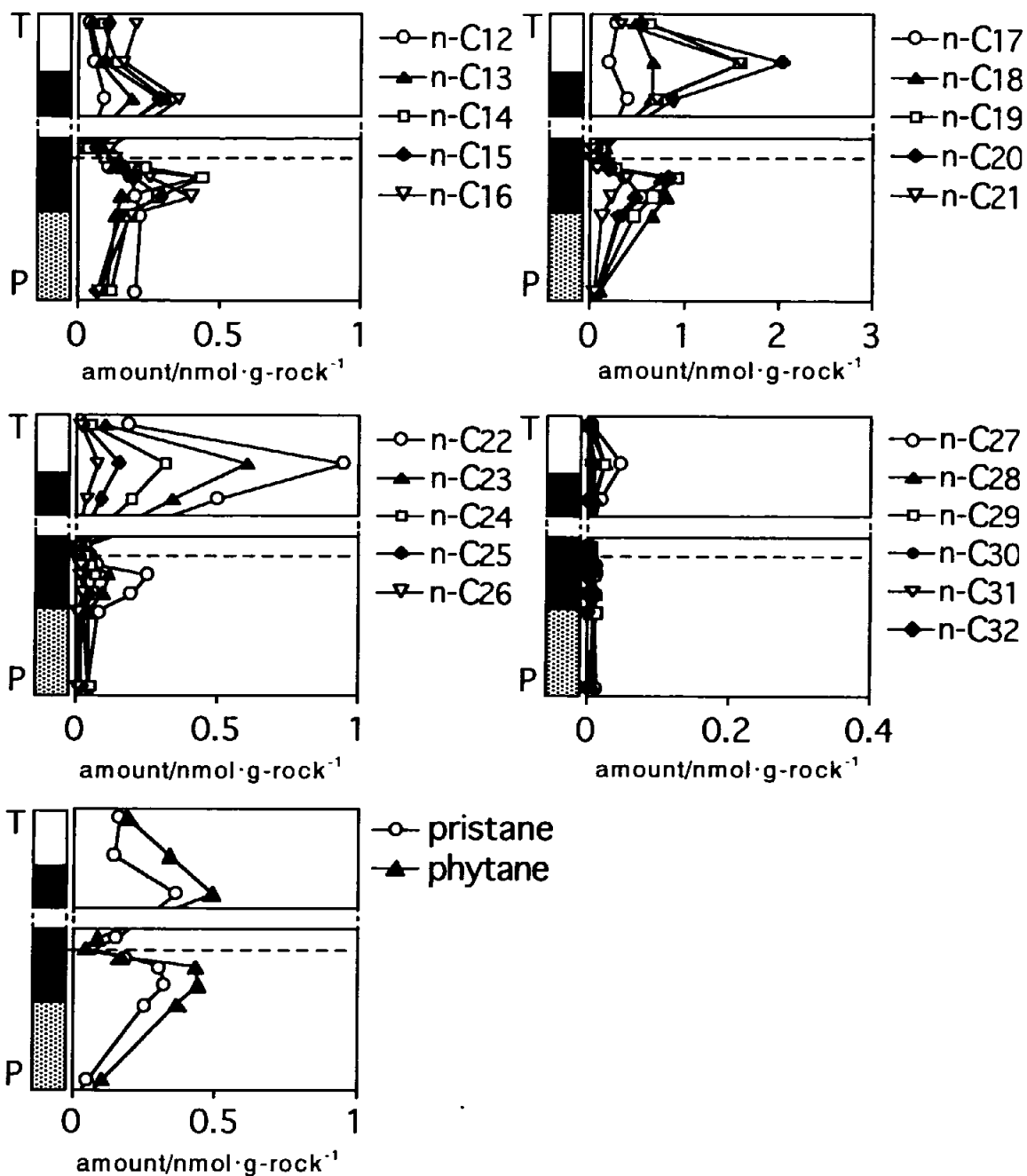


Fig. 2-5. Vertical distributions of n-alkanes, pristane and phytane in the P/T boundary sedimentary rocks. n-C numbers specify carbon numbers of n-alkanes.

Table 2-4. Ratios of n-alkanes, pristane or phytane to total carbon in the P/T boundary sedimentary rocks.

n-alkane	ratio/ppm to total carbon									
	C105	C101	B301	B206	B205	B204	B203	B201	A119	A111
n-C12	5.94	4.34	2.16	0.51	0.62	0.84	1.99	6.10	11.60	24.63
n-C13	8.29	6.38	4.70	0.55	0.68	1.07	5.05	5.12	7.67	13.60
n-C14	15.85	11.98	8.02	0.77	0.61	2.15	5.50	9.96	11.19	16.66
n-C15	21.34	9.33	8.29	1.47	0.83	1.55	2.61	11.14	10.01	10.40
n-C16	42.48	15.98	10.79	2.62	0.88	1.97	3.59	16.27	13.47	12.12
n-C17	63.18	21.12	12.62	3.72	1.06	2.45	5.79	23.95	24.72	13.76
n-C18	118.8	76.67	22.36	4.35	1.16	3.24	12.35	37.26	53.94	17.26
n-C19	160.1	190.9	25.47	3.13	0.67	3.30	15.90	32.78	40.43	14.36
n-C20	146.3	256.8	33.52	2.08	0.54	2.65	14.98	25.07	27.92	17.49
n-C21	91.71	211.5	28.61	1.09	0.31	1.22	7.32	11.98	11.67	12.03
n-C22	54.95	131.0	20.80	1.13	0.43	1.06	4.91	10.87	7.56	10.02
n-C23	30.93	87.75	14.93	0.75	0.22	0.80	2.35	5.63	4.83	9.39
n-C24	16.97	47.06	8.86	0.62	0.36	0.72	1.52	3.79	2.65	11.04
n-C25	8.39	23.88	4.17	0.39	0.11	0.41	0.58	2.60	2.11	4.44
n-C26	4.35	12.57	1.94	0.27	0.08	0.29	0.32	1.56	0.97	2.39
n-C27	2.85	8.02	0.98	+	0.06	0.23	0.27	0.87	1.06	3.48
n-C28	2.13	4.35	0.57	+	0.06	0.20	0.17	0.86	0.97	2.23
n-C29	+	4.34	0.41	0.26	+	0.18	0.31	0.57	1.59	+
n-C30	+	1.93	0.35	+	0.09	+	+	0.53	+	+
n-C31	+	1.16	0.30	+	0.07	0.14	0.21	+	+	+
n-C32	+	1.04	+	+	+	+	+	+	+	+
pristane	39.37	36.45	91.98	37.98	16.09	46.65	76.78	80.74	63.52	12.53
phytane	51.01	90.22	129.9	22.09	11.43	45.05	114.6	117.4	97.48	27.18

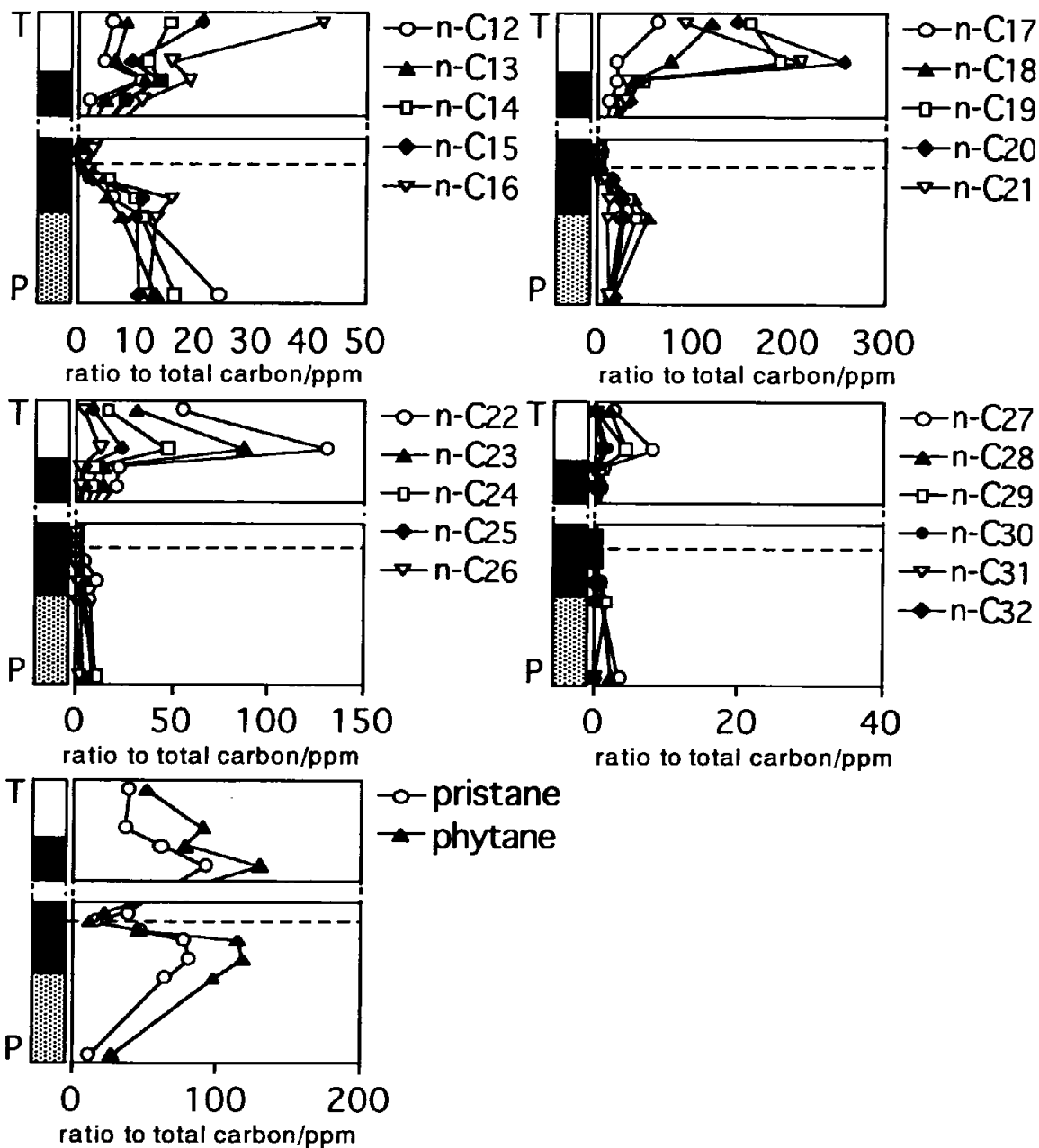


Fig. 2-6. Vertical distributions of ratios of n-alkanes, pristane and phytane to total carbon in the P/T boundary sedimentary rocks.

n-C numbers specify carbon numbers of n-alkanes.

Table 2-5. Ratios of n-alkanes to n-octadecane in the P/T boundary sedimentary rocks.

n-alkane	ratio to n-C18									
	C105	C101	B301	B206	B205	B204	B203	B201	A119	A111
n-C12	0.075	0.085	0.145	0.177	0.794	0.387	0.241	0.245	0.323	2.141
n-C13	0.097	0.115	0.291	0.175	0.807	0.458	0.566	0.190	0.197	1.092
n-C14	0.172	0.201	0.461	0.227	0.669	0.855	0.572	0.344	0.267	1.241
n-C15	0.216	0.146	0.445	0.405	0.851	0.576	0.254	0.359	0.223	0.723
n-C16	0.402	0.234	0.543	0.677	0.850	0.685	0.327	0.491	0.281	0.790
n-C17	0.563	0.292	0.598	0.905	0.967	0.800	0.497	0.680	0.485	0.845
n-C18	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
n-C19	1.277	2.359	1.079	0.682	0.547	0.965	1.219	0.833	0.710	0.789
n-C20	1.108	3.015	1.349	0.431	0.420	0.736	1.092	0.606	0.466	0.912
n-C21	0.662	2.364	1.097	0.215	0.231	0.323	0.508	0.276	0.185	0.598
n-C22	0.378	1.397	0.761	0.212	0.302	0.267	0.325	0.239	0.115	0.475
n-C23	0.204	0.896	0.523	0.135	0.148	0.193	0.149	0.118	0.070	0.426
n-C24	0.107	0.460	0.297	0.108	0.232	0.166	0.092	0.076	0.037	0.480
n-C25	0.051	0.224	0.134	0.065	0.067	0.092	0.034	0.050	0.028	0.185
n-C26	0.025	0.113	0.060	0.043	0.048	0.063	0.018	0.029	0.012	0.096
n-C27	0.016	0.070	0.029	+	0.036	0.048	0.015	0.016	0.013	0.134
n-C28	0.012	0.037	0.016	+	0.033	0.041	0.009	0.015	0.012	0.083
n-C29	+	0.035	0.011	0.037	+	0.035	0.015	0.009	0.018	+
n-C30	+	0.015	0.009	+	0.044	+	+	0.009	+	+
n-C31	+	0.009	0.008	+	0.034	0.026	0.010	+	+	+
n-C32	+	0.008	+	+	+	+	+	+	+	+



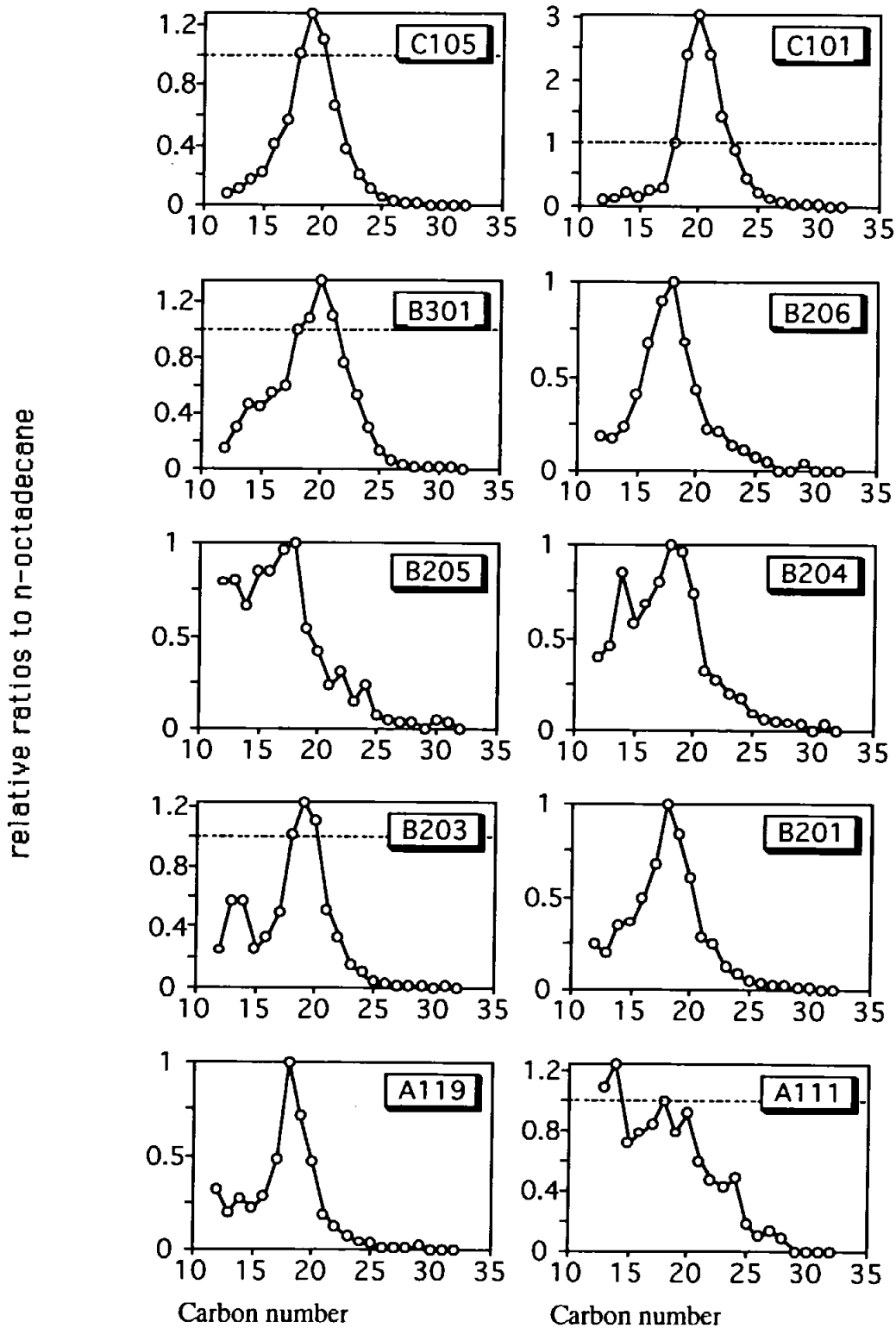


Fig. 2-7. Molecular distributions of n-alkanes in the P/T boundary sedimentary rocks.

Table 2-6. Carbon preference indices (CPI) of n-alkanes in the P/T boundary sedimentary rocks.

Carbon Preference Index									
C105	C101	B301	B206	B205	B204	B203	B201	A119	A111
0.95	1.01	0.92	0.91	0.83	0.93	0.90	0.88	0.84	0.87

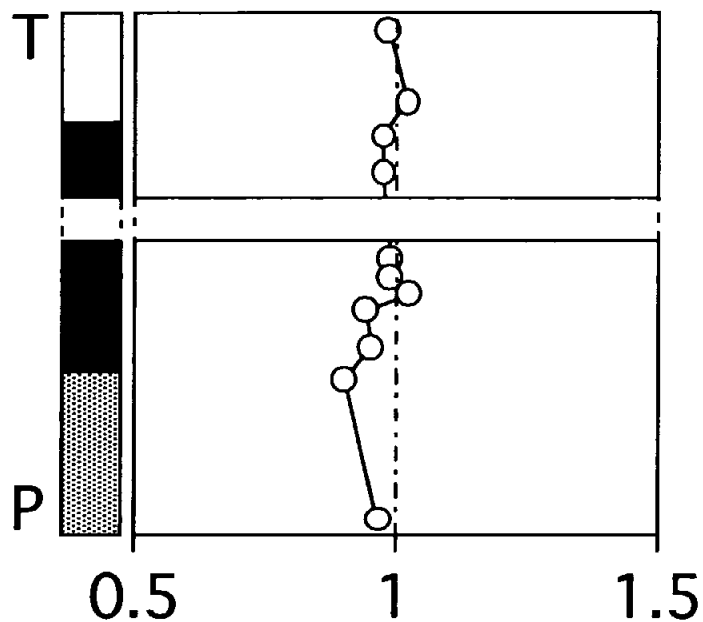


Fig. 2-8. Vertical distributions of carbon preference indices (CPI) in the P/T boundary sedimentary rocks.

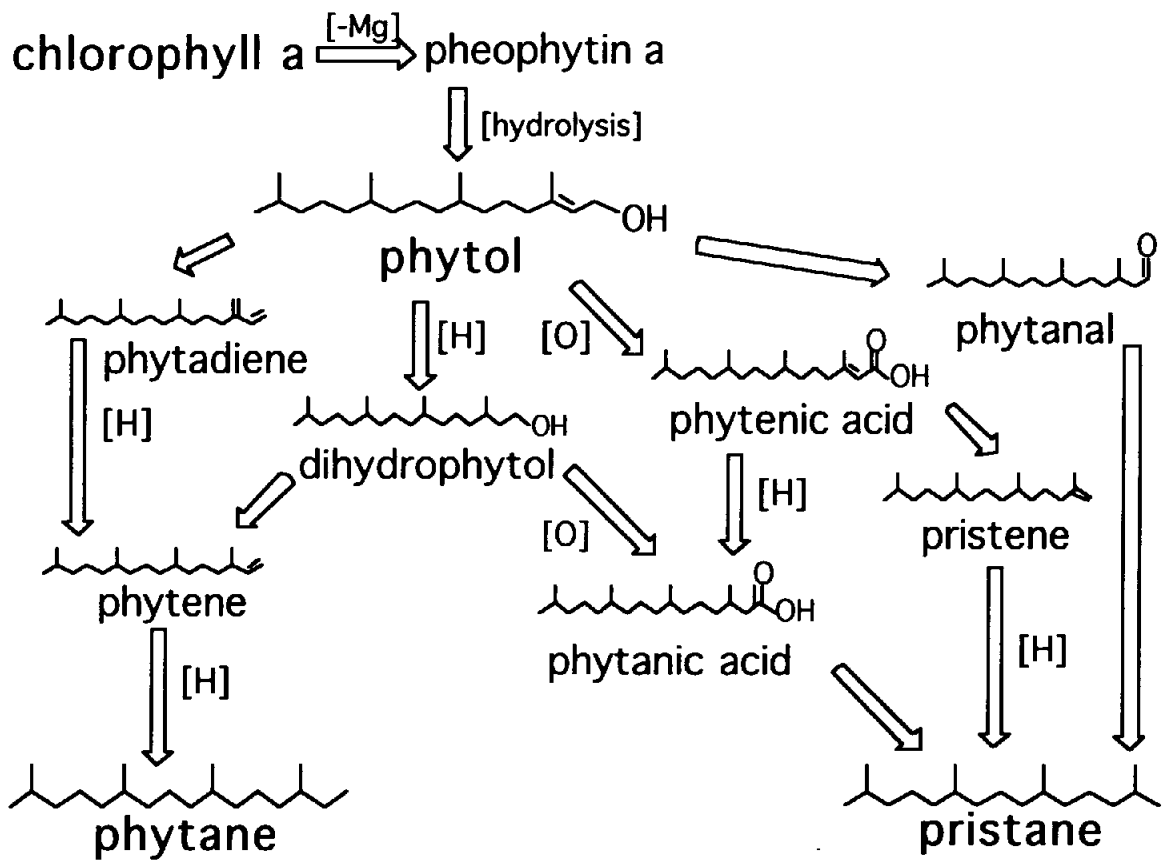


Fig. 2-9. Suggested reaction pathways for formations of pristane and phytane from chlorophyll a in sediments. (The schemes from reference 11).

Table 2-7. Ratios of pristane to phytane in the P/T boundary sedimentary rocks.

ratio of pristane to phytane (Pr/Ph)										
C105	C101	B303	B301	B206	B205	B204	B203	B201	A119	A111
0.81	0.43	0.82	0.75	1.81	1.48	1.09	0.71	0.72	0.69	0.49

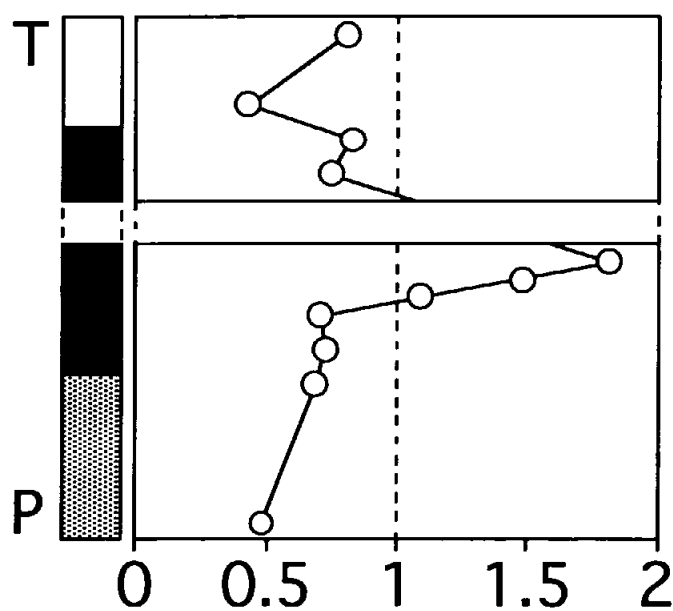


Fig. 2-10. Vertical distributions of ratios of pristane to phytane in the P/T boundary sedimentary rocks.

Table. 2-9. Ratios of pristane to n-heptadecane ( $Pr/n-C_{17}$ ) and phytane to n-octadecane ( $Ph/n-C_{18}$ ) in the P/T boundary sedimentary rocks.

	ratio of n-alkane to isoprenoid									
	C105	C101	B301	B206	B205	B204	B203	B201	A119	A111
$Pr/n-C_{17}$	0.57	0.74	0.96	0.55	0.43	0.68	0.85	0.61	0.79	0.81
$Ph/n-C_{18}$	0.41	0.41	0.53	0.28	0.20	0.52	0.51	0.47	0.48	0.61

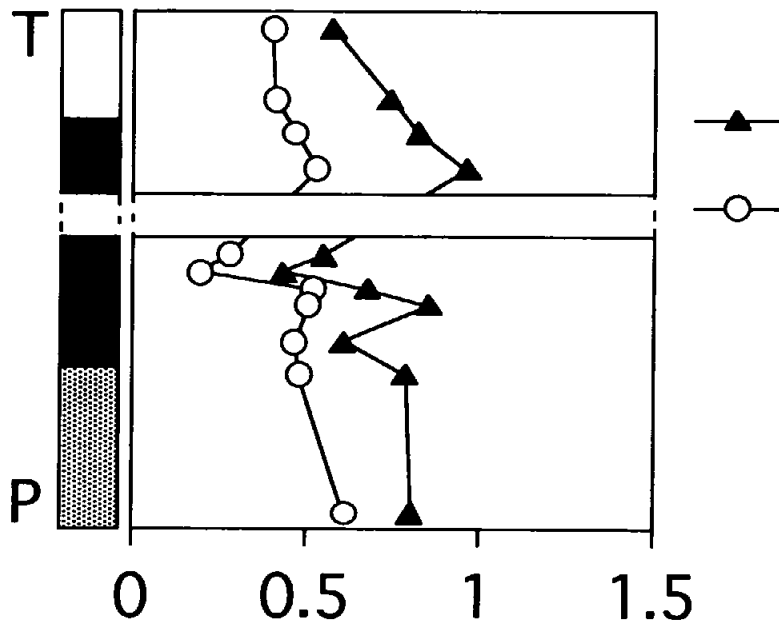


Fig. 11. Vertical distributions of ratios of pristane to n-heptadecane (▲  $Pr/n-C_{17}$ ) and phytane to n-octadecane (○  $Ph/n-C_{18}$ ) in the P/T boundary sedimentary rocks.