

## 2 - 3 . 芳香族炭化水素

### 2 - 3 - 1 . 結果

#### 2-3-1-1 . 同定

得られたベンゼン画分から、二環式のナフタレンから六環式のベンゾ(g,h,i)ペリレンまで 15 種の PAH が検出された。一例として Fig. 2-12 (a) に P/T-B204 のガスクロマトグラムを示した。

アルキル基の置換位置が違う異性体を持つ化合物は存在量が少ないうえ、前後のピークと重なるため分離が難しかった。しかし Fig. 2-12 (b)に示したようにマスフラグメントグラムで調べると、 $m/z=142$  でモノメチルナフタレン 2 種類を全て、 $m/z=156$  でジメチルナフタレン 10 種類のうち 7 種類、および  $m/z=192$  でモノメチルフェナントレン 5 種類のうち 4 種類の各位置異性体を分離することができた。

#### 2-3-1-2 . 定量

検出された PAH の定量結果を Table 2-9 に示した。ジメチルナフタレン位置異性体や、ピレンとトリフェニレン構造異性体の様に、いくつかの分離が不可能な化合物については、二つの化合物を合わせた存在量を示した。各化合物は堆積岩試料 1 g あたり  $10^{-10}$  から  $10^{-12}$  mol のレベルで含まれていた。各化合物の深度分布を Fig. 2-13 に示した。

二環式のナフタレンから三環式のフルオランセンやクリセンの存在量は、n-alkanes と同様に上位層および下位層ではそれぞれ中央部の黒色頁岩層へ向かい増加したが、黒色頁岩中央部では極端に少なかった。

一方、四環式のピレンから六環式のベンゾ(g,h,i)ペリレンまでの多環芳香族炭化水素は、ペルム紀層、三疊紀層からはほとんど検出されなかった。しかし、上記の二、三環式 PAH と n-alkanes の存在量が減少した P/T-B205 から、逆にこれらの高縮合 PAH が検出された。

### 2 - 3 - 2 . 考察

#### 2-3-2-1 . 深度分布

多環芳香族炭化水素 (PAH) についても、脂肪族炭化水素と同様に、全炭素量に対する割合を調べた。その計算結果を Table 2-10 に示した。また、深度変化を Fig. 2-14 に示した。

二、三環式 PAH は、n-alkanes の深度分布と同様に、上位層、下位層どちらからも黒色頁岩中央に向かうに連れ全炭素量に対して減少することが分かった。一方、四環式以上の PAH は、逆に黒色頁岩層中央の P/T-B205 で全炭素量に対する割合が大きいことがわかった。つまり黒色頁岩層中央には、より芳香族化が進んだ高縮合化合物として存在する有機化合物の割合が大きいことがわかった。生体由来の有機化合物が熱による変質を受けると、より高縮合した PAH へと変化することが報告されている<sup>12)~14)</sup>。上下層には存在しない、縮合率の高い PAH が P/T-B205 に存在することから、この層はより高温を経験したことが推測された。

Table 2-3 に示したように全炭素量は黒色頁岩層で多く、特に中央の P/T-B205 に多く炭素が含まれていた。この試料には、より芳香族化が進んだ化合物が多く存在していたことと併せて考えると、より炭化度の進んだ化合物として炭素が存在していることが示唆された。更に、試料が黒色であることから、有機化合物より更に炭化度の進んだ、単体の炭素に近い化合物として炭素が存在している可能性が推測された。

全炭素量に対する全水素量の割合を調べた結果を Table 2-11 に示したが、この値からも黒色頁岩層ではより芳香族化が進んでいることがわかる。Fig. 2-15 に示した両者

の比の深度変化から、黒色頁岩層では炭素に置換した水素の割合が少なく、より芳香族化し、熱的により安定な PAH へと変化して有機化合物が存在していることが示唆された。

そこで、黒色頁岩層での有機化合物の芳香族化を検討するために、各試料中の脂肪族炭化水素と PAH の存在比を調べた。結果は Table 2-12 に示した。深度変化を示した Fig. 2-16 から、黒色頁岩層は上下層に比べて脂肪族炭化水素に対する PAH の割合が増加する傾向を示し、P/T-B205 では PAH は上下層のおよそ 3 倍量であった。

脂肪酸の脱炭酸など、生体を構成していた分子を直接の起源とする脂肪族炭化水素は堆積物中に豊富に存在している。一方、PAH は、これらの脂肪族炭化水素が更に変成作用を受けることにより生成すると考えられており、P/T 境界層堆積岩中にも脂肪族炭化水素の方がはるかに多く検出された。

しかし、黒色頁岩層では上下層に比べ 3 倍の割合を占める PAH の存在が確認できた。ここでは試料中の脂肪族炭化水素は存在量が大きく減少しており、化合物がより芳香族化していることが炭化水素存在比を調べることにより明確になった。

森林火災など、有機化合物に急激に熱が加えられることにより生成する PAH は、アルキル化されたものはほとんど生成せず、置換基のない高縮合 PAH であることが報告されている<sup>12) 14)</sup>。P/T 境界層堆積岩から検出されたフェナントレンに対するモノメチルフェナントレンの比を調べた結果を、Table 2-13 に、その深度変化を Fig. 2-17 に示した。フェナントレンに対する全モノメチルフェナントレンの割合は、上部ペルム紀層および下部三畳紀層ではほぼ 2 を示した。一方、黒色頁岩層ではこの比が減少し、1 に近づく傾向を示した。つまり、ここではメチル化されたフェナントレンの割合が減少していることがわかった。このことは、黒色頁岩層が上下の層より高温を経験したことを示した。

メチル基が付加した PAH の存在量は、黒色頁岩層中央の P/T-B205 で非常に少なかったが、ここではより高縮合した PAH が多く存在していた。このことから、P/T-B205 は堆積時あるいは堆積してから、上下層に比べより多くの熱の影響を受けたことが示唆された。

#### 2-3-2-2 . 異性体組成

モノメチルナフタレン (MN)、ジメチルナフタレン (DMN) およびモノメチルフェナントレン (MP) 位置異性体の組成比と、ピレンとクリセン構造異性体比を調べ、それぞれ Table 2-14 に示し、その深度変化を Fig. 2-18 に示した。なおクリセンについては、ガスクロマトグラムでトリフェニレンとピークが重なってしまうが、同じ保持時間で検出される化合物である両者が、同様の深度変化を示すと仮定し構造異性体比を調べた。

MN 異性体比を調べると、黒色頁岩層で 2MN の割合が増加する傾向を示し、この層中央の P/T-B205 で、2MN の割合が最大 ( $2MN/1MN = 2.17$ ) となることがわかった。ナフタレンにメチル基が置換する場合、結合する炭素により 1 位と 2 位の 2 種類の置換がある。1MN は 1 位、2MN は 2 位にメチル基が置換したナフタレンである。MN の異性化反応機構が Fig. 2-19 の様に報告され、メチル基は 1 位と 2 位との間でしか移動せず、1 位同士や 2 位同士の移動は起こらない<sup>32)</sup>。そして、熱的により安定な構造をとる 2 位メチル置換体が増加する方向へ反応は進行する。黒色頁岩層では、熱的により安定な 2 位にメチル基が置換した 2MN の割合が大きいことを示した。

また、MP 異性体組成は、深度に対してほぼ一定値を示したが、P/T-B205 のみ 2MP (35.5%) と 3MP (27.1%) の割合が大きくなっていった。Fig. 2-20 の様に、1MP と 9MP は 1 位、2MP と 3MP は 2 位にメチル基が置換したフェナントレンである。ナフタレンと同様に、フェナントレンもメチル基は 1 位と 2 位との間でしか移動せず、熱的に

より安定な 位へメチル基が移動する方向へ反応が進行する<sup>16)33)</sup>と考えられる。堆積岩試料を 350 で 84 時間加熱を行った実験では、メチル基が 位に結合した 2MP は 38.5%、3MP は 29.2% で一定値を示した<sup>18)</sup>。黒色頁岩中央での 2MP、3MP の割合はこれにほぼ一致した。

更に、四環式のピレンとクリセン構造異性体間の存在比を調べると、MN および MP 位置異性体組成の変化と同様に、P/T-B205 では熱的により安定な構造を持つピレンの割合が非常に大きいことがわかった (pyrene/chrysene = 31.85)。森林火災など燃焼により急激な熱作用を受けて生成した PAH 中にはクリセンの方が多く、続成作用を受けた古い堆積岩中には逆にピレンの方が多く存在する<sup>34)</sup>。P/T 境界層堆積岩中のこれらの構造異性体比を調べた結果から、黒色頁岩層には急激に大きな熱が加わったのではなく、上下層より高い温度に長期間さらされていた可能性が考えられた。

DMN 位置異性体組成では、深度に対する特徴的な分布変化は見られなかった。DMN も MN と同様に 位 - 位で異性化反応が起こるが、堆積岩を加熱したときの DMN 位置異性体組成の時間変化を調べた報告では、この異性化は比較的速く平衡へ近づくことが示されている<sup>17)</sup>。特に、1,8DMN は脱アルキル化が速く<sup>19)</sup>、本研究では全く検出されなかった。本研究で検出された DMN 位置異性体組成がこの報告と一致することから、2.5 億年の間に DMN の各位置異性体への変化は平衡に達し、安定な状態になったと考えられた。

上下の試料とは異なり、黒色頁岩中央に相当する P/T-B205 のみが熱的により安定な化合物を多く含むことから、この部分には特に多くの熱が加えられたことが異性体組成からも推測された。

堆積物中の PAH の生成は、その経路や条件については未だ不明な点が多い。しかし、脂肪族炭化水素であるテルペンやステロイドなどの生体由来の有機化合物が、熱を加えられるなど、堆積物中で周囲からのさまざまな要因により縮重合や分解を繰り返すことにより生成すると考えられている<sup>34)35)</sup>。自然界に該当する熱には、火災や雷などにより発生したもの、あるいは硫化水素や黄鉄鉱など、硫黄化合物の発熱反応によるものなどが考えられる。

テルペンやステロイドに熱が加わる際、酸素が少ないとコロネンなどの縮合率の高い PAH は生成しないことが報告されている<sup>34)</sup>。本研究で、黒色頁岩中央の P/T-B205 からは上下層に比べより縮合率の高い PAH が検出された。高縮合 PAH の存在から、テルペンやステロイドを PAH へ変化させる熱が加わったとき、酸素が存在していたことが推測された。このことから、プリスタンとファイタンの比で示された黒色頁岩層中央付近では酸化環境で堆積したことが裏付けされた。

堆積物中のペリレンは、茸や昆虫に含まれるヒドロキノン類を前駆体とする陸起源有機化合物であることが報告されている<sup>36)37)</sup>。このヒドロキノン類は、さらにベンゾ(g,h,i)ペリレンやコロネンのような高縮合 PAH へも変化していく。ペリレンは、他の PAH とは異なる反応により形成するため、縮合環化反応より、むしろ特別な前駆体からの生成が優勢であることが報告されている<sup>38)</sup>。P/T 境界層堆積岩試料の中で、P/T-B205 のみペリレンが検出されたことから、その当時多量の陸性有機化合物の流入があった可能性が示された。

ポーランドの堆積岩に含まれる炭素と酸素の同位体変化を調べた結果では、P/T 境界からおよそ 500 万年前に、両者とも重い同位体が増加した後、境界に向かってゆっくり大きく減少していた<sup>39)</sup>。この結果は、このとき有機物の埋没が増加し、酸素をとり込んで酸化分解したため結果的に大気中の酸素レベルが減少したためと解釈されている。このため海洋の溶存酸素量も減少し、P/T 境界時の大量絶滅の原因のひとつとなったことが報告されている<sup>39)</sup>。

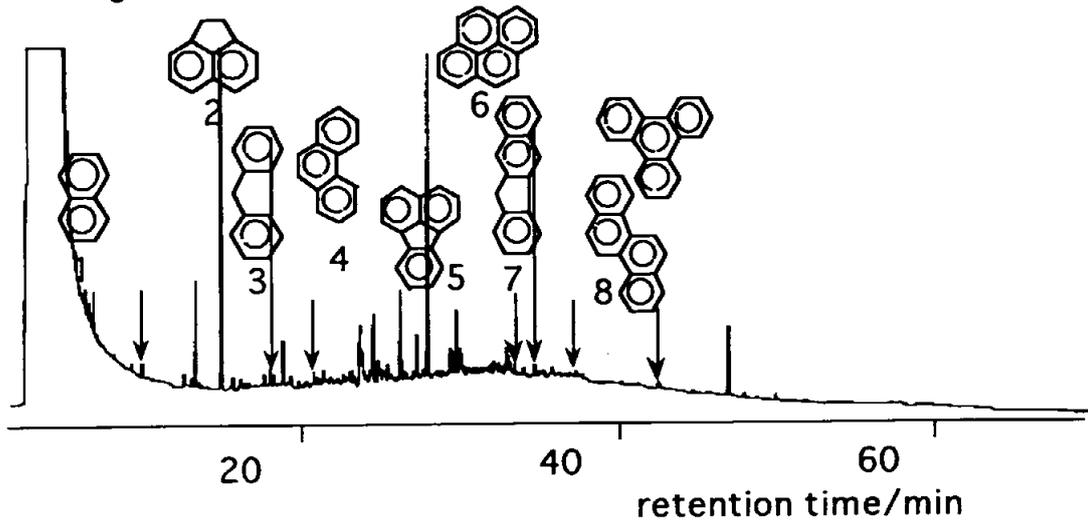
P/T 境界での個々の生物の消滅は、約 6500 万年前の白亜紀 / 第三紀境界で起こっ

た恐竜の絶滅のように比較的短期間に起こったのではなく、徐々に進行しており、地球表層環境のゆっくりとした変化の累積原因によると考えられている。炭素と酸素の同位体組成変化から、溶存酸素量の減少にともない、上部ペルム紀の遠洋海洋底がゆっくりと還元的環境へ変わったことが示された<sup>39)</sup>。この還元的環境は約 1,000 万年続いたと考えられている。この間に、古生代に爆発的に増加した海棲生物の最大 98% が絶滅したのである。しかし本研究の結果から、黒色頁岩層中央部が堆積したときは、逆に酸化的环境であったことが示された。この黒色頁岩層は、1,000 万年続いた還元的環境のちょうど中央に相当することから、この層に P/T 境界部分が含まれていると考えられている。しかし、境界に相当する時間がこの層の中央か、それともこの層と三畳紀層の境界か、あるいは別の部分かはまだ判明していない。

本研究により得られた元素分析の結果と炭化水素化合物組成の深度変化から、還元的であった遠洋海洋底環境は、黒色頁岩の堆積と同時にゆっくりと環境変化が始まり、酸化的环境になった。そして、ある時点から再び元の還元的環境へ戻っていったことが示された。この黒色頁岩が堆積した期間は、約 100 万年と考えられている。溶存酸素量の増加がどのように絶滅に影響したかは、本研究の結果からは特定できない。しかし、黒色頁岩層が堆積したときは、長い間続いていた遠洋海洋底の還元的環境に大きな異変が起こったことが示唆された。

本研究で得られたすべての深度分布変化のグラフを比べると、相対深度に対して分離して示した 2 地点間の時間差に、ひとつの提案がうかんだ。それぞれのプロットの並び方から、ペルム紀からつながる黒色頁岩の最上部試料と、三畳紀へつながる黒色頁岩の最下部試料との間で、相対深度差がおよそ 10cm となるであろう事が提案された。このように、堆積岩に含まれる有機化合物の深度変化を調べることによる、堆積時間差の推測の可能性も示された。

(a) Gas chromatogram



(b) Mass fragmentograms

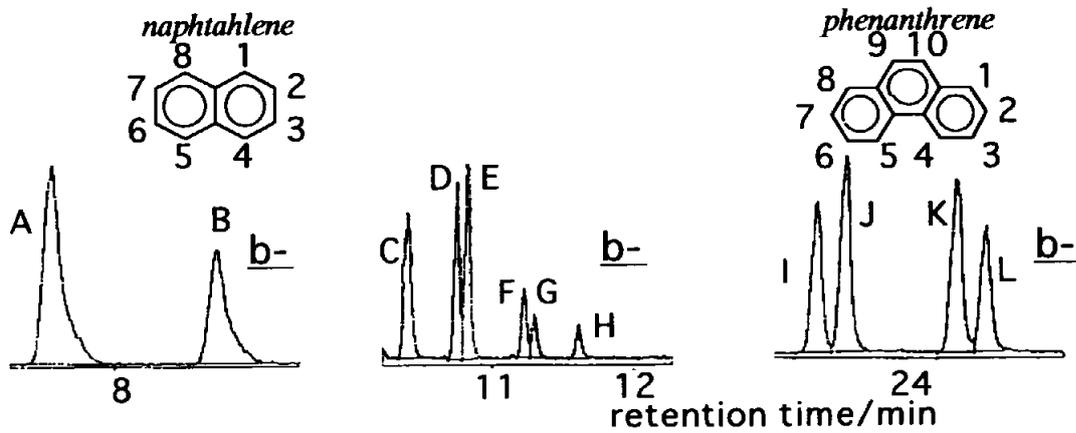


Fig. 2-12. (a) A gas chromatogram and (b) mass fragmentograms of polycyclic aromatic hydrocarbons in benzene fraction in P/T-B206. b-1 is  $m/z=142$  for monomethylnaphthalenes(MN), b-2 is  $m/z=156$  for dimethylnaphthalenes(DMN) and b-3 is  $m/z=192$  for monomethylphenanthrenes(MP).

Peak No., 1. naphthalene, 2. acenaphthene, 3. fluorene, 4. phenanthrene, 5. fluoranthene, 6. pyrene, 7. 2,3-benzofluorene, 8. chrysene/triphenylene  
A. 2MN, B. 1MN, C. 2,6&2,7DMN, D. 1,3DMN, E.1,6DMN,  
F. 1,4&2,3DMN, G. 1,5DMN, H. 1,2DMN, I. 2MP, J. 3MP,  
K. 9MP, L. 1MP

Table 2-9. Amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons in the P/T boundary sedimentary rocks.

compound	amount/pmol·g-rock <sup>-1</sup>								
	C105	C101	B301	B206	B205	B204	B201	A119	A111
naphthalene	11.85	24.82	150.6	33.64	31.34	124.3	104.5	37.45	7.39
2-methylnaphthalene	4.18	8.92	89.76	14.80	22.91	61.99	78.99	29.96	3.45
1-methylnaphthalene	2.85	5.45	47.40	7.99	10.57	35.36	44.71	19.02	2.13
2,6&2,7-dimethylnaphthalene	4.13	7.39	53.68	8.65	11.72	31.14	54.51	20.24	7.27
1,3-dimethylnaphthalene	2.68	4.71	49.30	7.02	8.44	31.84	46.70	16.19	6.17
1,6-dimethylnaphthalene	5.55	5.34	55.15	6.71	9.69	31.44	49.06	18.48	4.92
1,4&2,3-dimethylnaphthalene	2.50	3.93	22.75	3.50	4.73	13.08	22.21	8.70	3.10
1,5-dimethylnaphthalene	1.12	1.25	11.14	1.37	2.20	6.41	10.32	4.76	1.16
1,2-dimethylnaphthalene	1.33	1.45	11.99	1.92	2.71	7.20	10.45	3.70	0.85
1,8-dimethylnaphthalene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
acenaphthene	0.00	0.00	2.79	0.00	1.44	1.13	1.15	0.00	0.00
fluorene	3.65	5.14	32.01	8.80	12.94	18.69	27.21	9.43	2.61
phenanthrene	63.12	149.7	260.1	43.91	41.94	133.4	192.1	55.52	13.89
anthracene	0.00	0.00	2.16	0.53	2.44	1.06	1.35	0.47	0.39
3-methylphenanthrene	23.98	80.58	87.39	10.64	12.26	31.89	47.54	16.57	5.63
2-methylphenanthrene	32.77	107.7	111.8	14.67	16.10	39.63	59.49	19.77	6.92
9-methylphenanthrene	25.11	86.69	97.26	10.85	9.36	36.80	54.05	18.99	7.19
1-methylphenanthrene	20.81	68.71	70.17	9.15	7.61	25.57	39.52	13.76	4.93
fluorancene	9.07	21.87	19.23	3.45	5.28	7.28	12.24	2.89	1.73
pyrene	3.71	9.03	14.47	40.36	104.1	7.41	6.45	2.90	3.34
2,3-benzofluorene	0.00	1.63	3.53	14.56	37.74	2.65	2.21	0.61	0.60
chrysene/triphenylene	1.67	3.91	4.04	2.59	3.27	2.91	6.12	2.95	0.92
benzo(a)pyrene	0.00	1.14	1.09	1.66	2.10	0.00	0.0	0.00	0.00
perylene	0.00	0.00	0.00	0.00	3.12	0.00	0.00	0.00	0.00
benzo(g,h,i)perylene	0.00	0.00	0.00	0.00	2.60	0.00	0.00	0.00	0.00

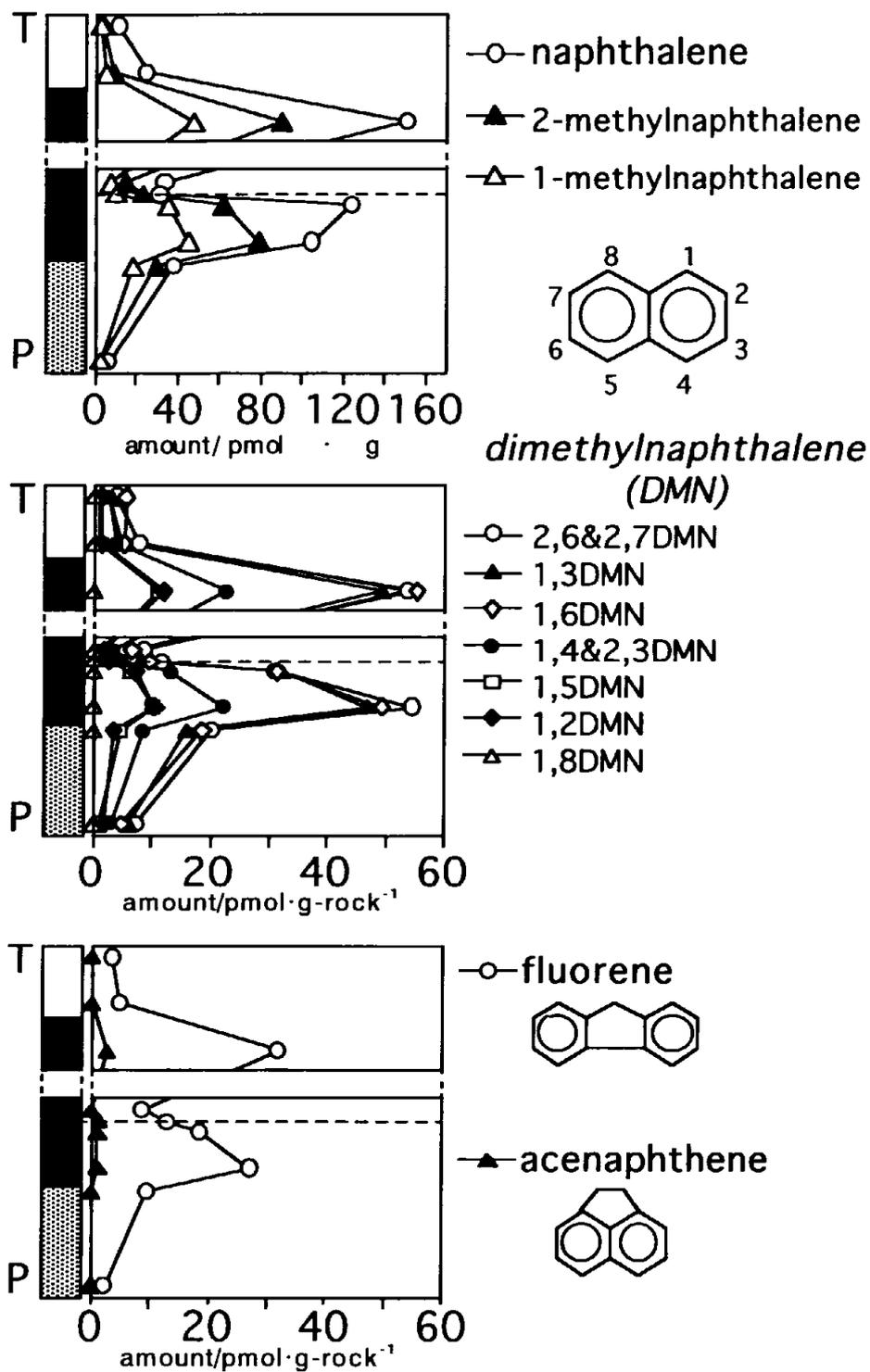


Fig. 2-13. Vertical distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the P/T boundary sedimentary rocks.

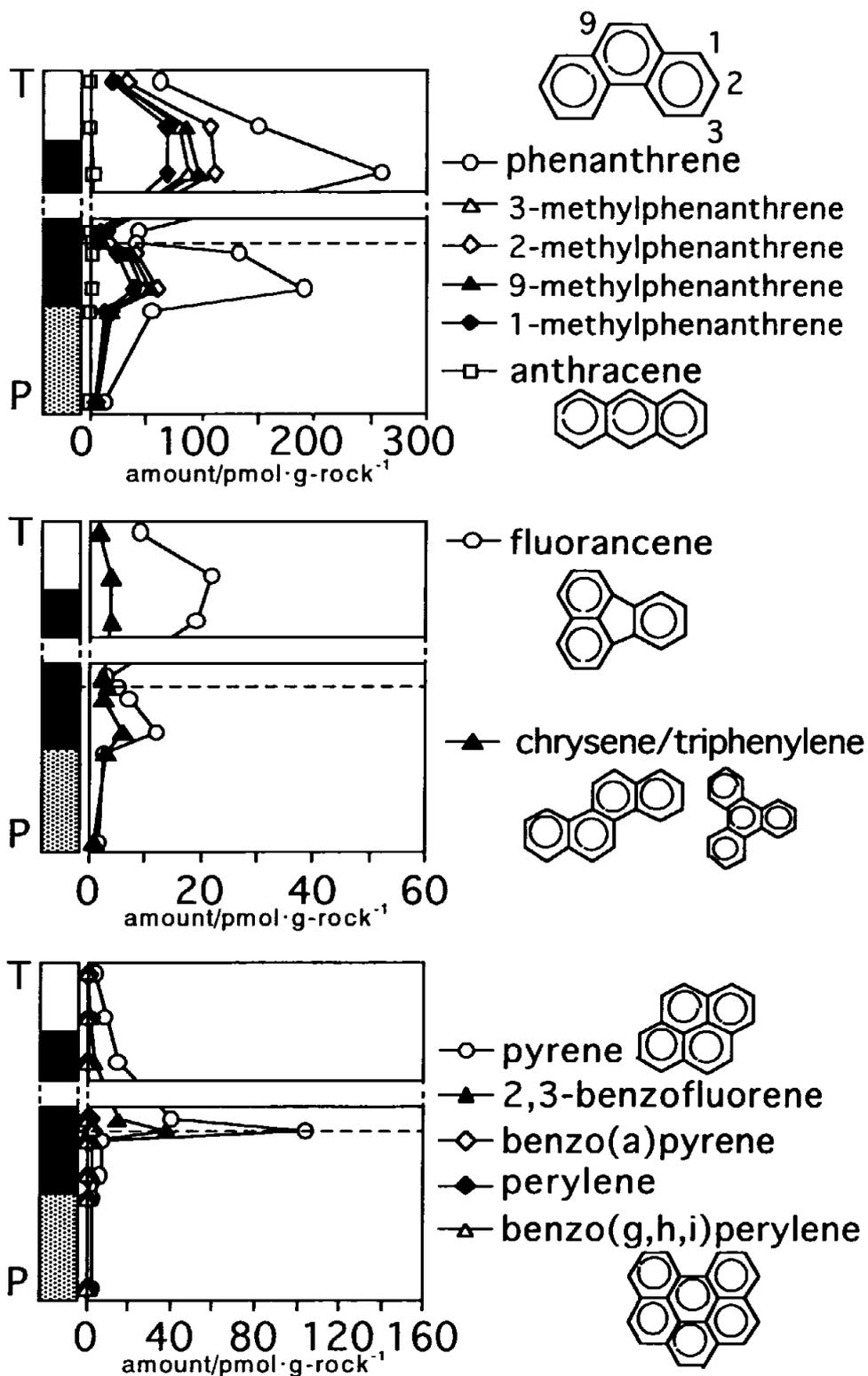


Fig. 2-13. (continued)

Table 2-10. Ratios of aromatic hydrocarbons to total carbon in the P/T boundary sedimentary rocks.

compound	ratio/ppm to total carbon								
	C105	C101	B301	B206	B205	B204	B201	A119	A111
naphthalene	1.58	1.57	2.87	0.50	0.14	0.80	2.67	1.66	0.74
2-methylnaphthalene	0.61	0.62	1.88	0.24	0.11	0.44	2.22	1.46	0.38
1-methylnaphthalene	0.42	0.38	0.99	0.13	0.05	0.25	1.26	0.93	0.23
2,6&2,7-dimethylnaphthalene	0.66	0.56	1.23	0.15	0.06	0.24	1.67	1.08	0.87
1,3-dimethylnaphthalene	0.43	0.36	1.13	0.12	0.04	0.25	1.43	0.86	0.74
1,6-dimethylnaphthalene	0.89	0.40	1.26	0.12	0.05	0.24	1.50	0.99	0.59
1,4&2,3-dimethylnaphthalene	0.40	0.30	0.52	0.06	0.02	0.10	0.68	0.46	0.37
1,5-dimethylnaphthalene	0.18	0.09	0.25	0.02	0.01	0.05	0.32	0.25	0.14
1,2-dimethylnaphthalene	0.21	0.11	0.27	0.03	0.01	0.06	0.32	0.20	0.22
1,8-dimethylnaphthalene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
acenaphthene	0.00	0.00	0.06	0.00	0.01	0.01	0.04	0.00	0.00
fluorene	0.63	0.42	0.79	0.17	0.07	0.16	0.90	0.55	0.34
phenanthrene	11.78	13.24	6.94	0.91	0.26	1.21	6.86	3.45	1.94
anthracene	0.00	0.00	0.06	0.01	0.02	0.01	0.05	0.03	0.05
3-methylphenanthrene	4.80	7.63	2.50	0.24	0.08	0.31	1.82	1.10	0.85
2-methylphenanthrene	6.55	10.20	3.19	0.33	0.11	0.38	2.28	1.32	1.04
9-methylphenanthrene	5.02	8.21	2.78	0.24	0.06	0.36	2.07	1.27	1.08
1-methylphenanthrene	4.16	6.51	2.00	0.20	0.05	0.25	1.51	0.92	0.74
fluorancene	1.93	2.21	0.59	0.08	0.04	0.08	0.50	0.21	0.28
pyrene	0.79	0.91	0.44	0.96	0.73	0.08	0.26	0.21	0.53
2,3-benzofluorene	0.00	0.18	0.11	0.37	0.28	0.03	0.10	0.05	0.10
chrysene/triphenylene	0.40	0.44	0.14	0.07	0.03	0.03	0.28	0.24	0.17
benzo(a)pyrene	0.00	0.14	0.04	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
perylene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
benzo(g,h,i)perylene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00

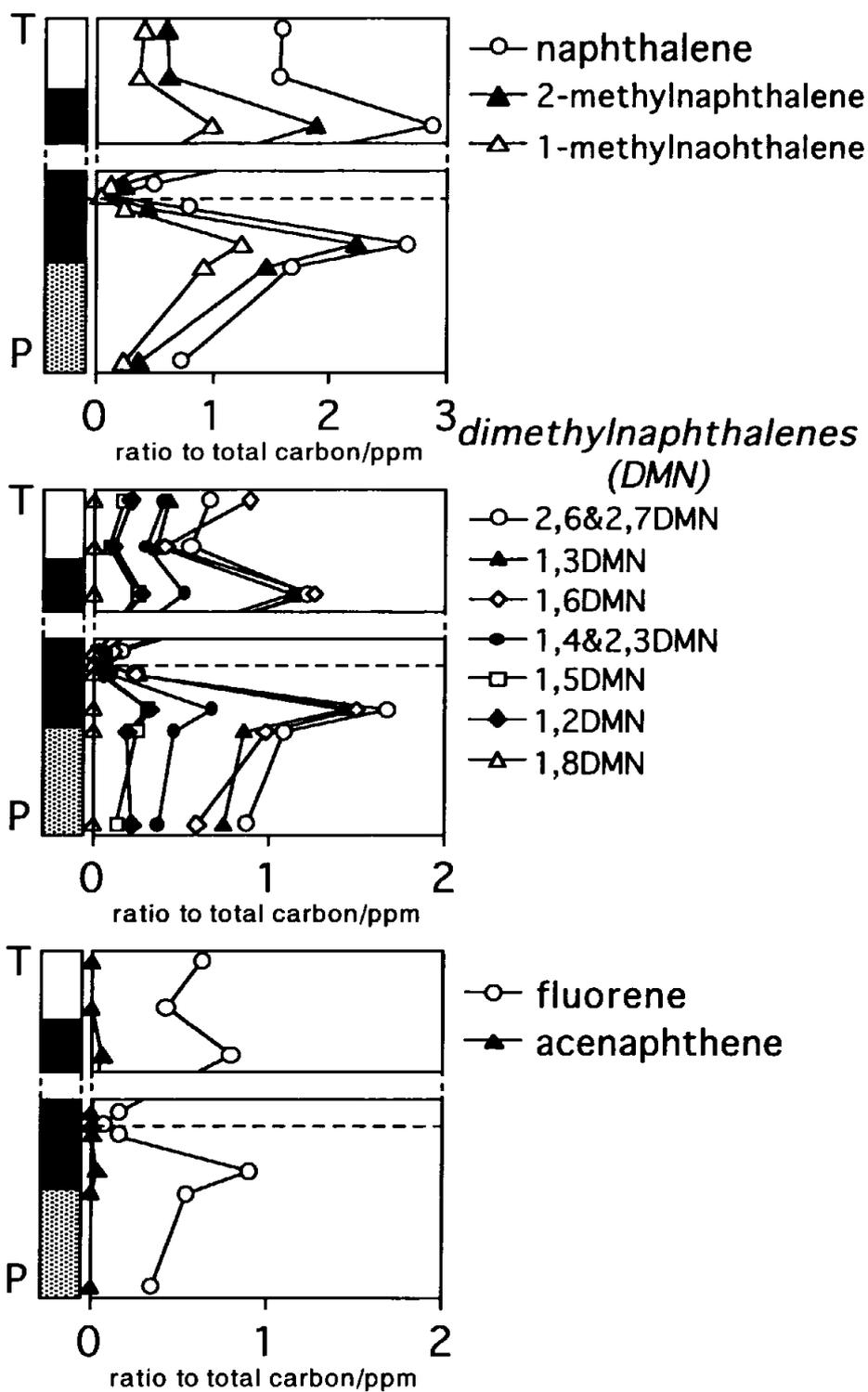


Fig. 2-14. Vertical distributions of ratios of aromatic hydrocarbons to total carbon in the P/T boundary sedimentary rocks.

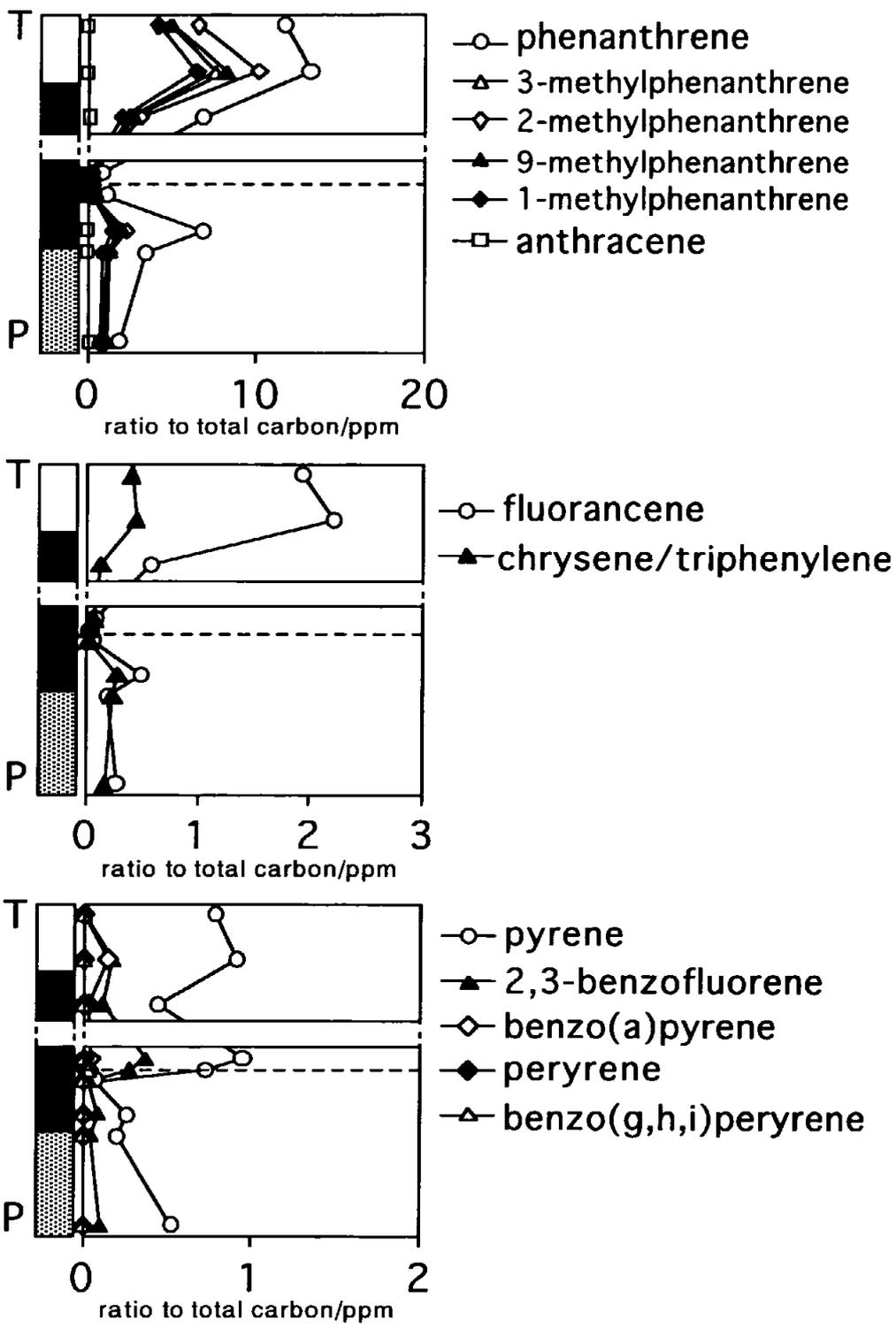


Fig. 2-14. (continued)

Table 2-11. Ratios of total hydrogen to total carbon in the P/T boundary sedimentary rocks.

ratio of total Hydrogen to total Carbon									
C105	C101	B301	B206	B205	B204	B203	B201	A119	A111
48.0	30.9	6.5	6.7	2.4	3.0	3.7	12.0	19.6	3.0

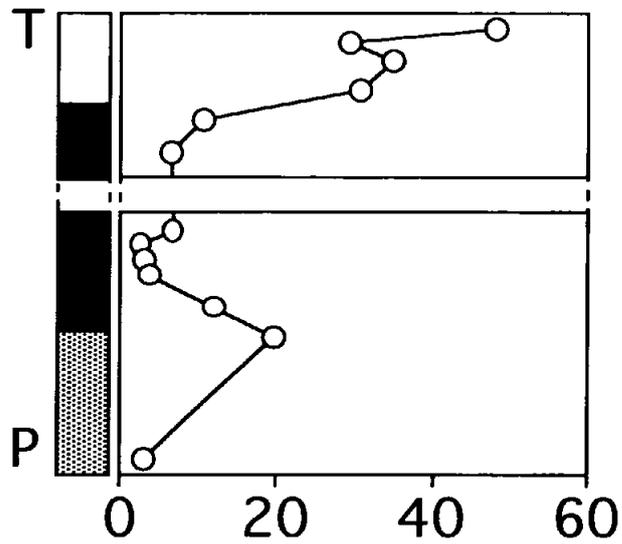


Fig. 2-15. Vertical distributions of ratios of total hydrogen to total carbon in the P/T boundary sedimentary rocks.

Table 2-12. Ratios of total polycyclic aromatic hydrocarbons to total aliphatic hydrocarbons in the P/T boundary sedimentary rocks.

ratio								
C105	C101	B301	B206	B205	B204	B201	A119	A111
0.070	0.068	0.207	0.276	0.309	0.303	0.192	0.101	0.074

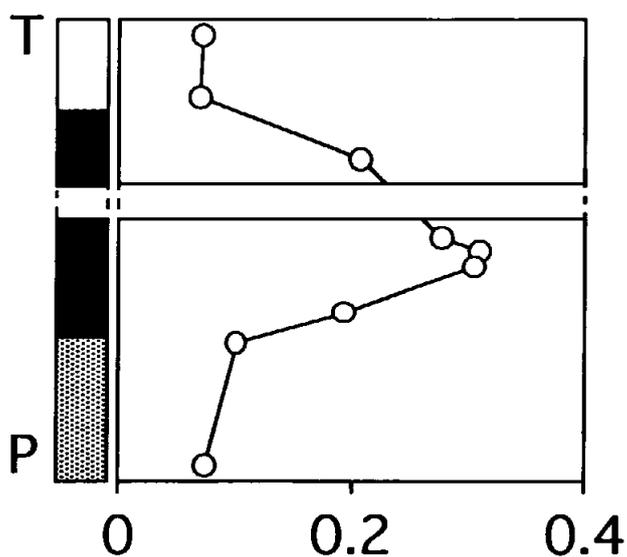


Fig. 16. Vertical distributions of ratios of total polycyclic aromatic hydrocarbons to total aliphatic hydrocarbons in the P/T boundary sedimentary rocks.

Table 2-13. Ratios of each monomethylphenanthrene to phenanthrene in the P/T boundary sedimentary rocks.

compound	ratio to phenanthrene								
	C105	C101	B301	B206	B205	B204	B201	A119	A111
3-methylphenanthrene	0.38	0.54	0.34	0.24	0.29	0.24	0.25	0.30	0.41
2-methylphenanthrene	0.52	0.72	0.43	0.33	0.38	0.30	0.31	0.36	0.50
9-methylphenanthrene	0.40	0.58	0.37	0.25	0.22	0.28	0.28	0.34	0.52
1-methylphenanthrene	0.33	0.46	0.27	0.21	0.18	0.19	0.21	0.25	0.36
total methylphenanthrene	1.63	2.30	1.41	1.03	1.08	1.00	1.04	1.24	1.78

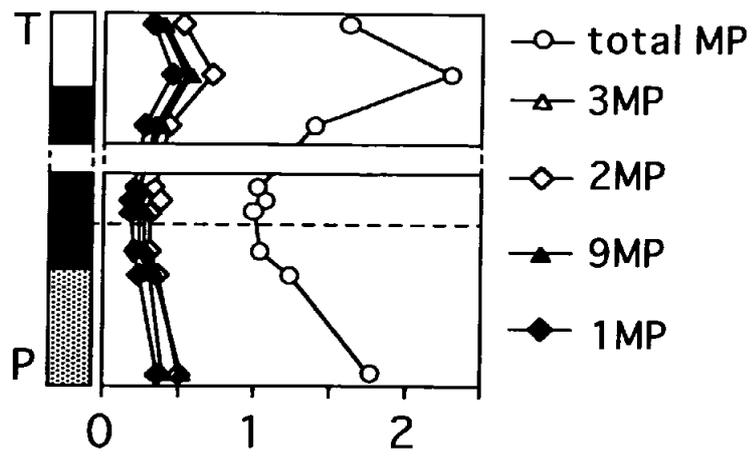
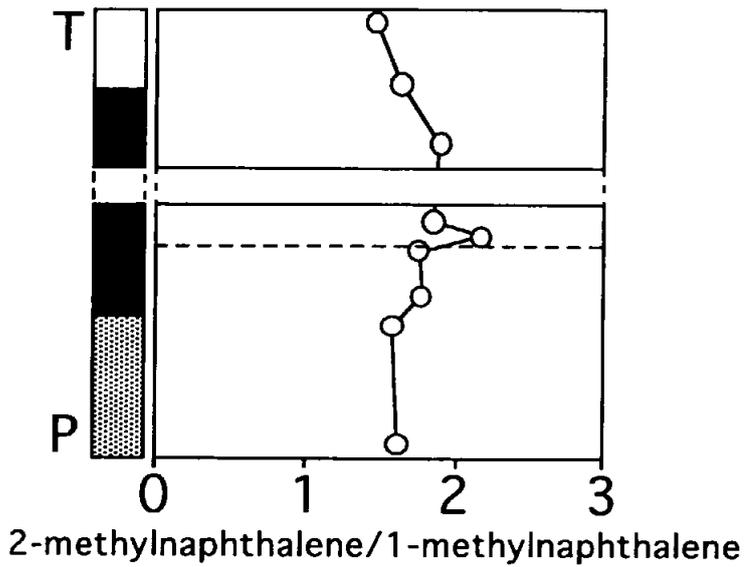


Fig. 2-17. Vertical distributions of ratios of each monomethylphenanthrene (MP) to phenanthrene in the P/T boundary sedimentary rocks.

Table 2-14. Percentages and ratios of polycyclic aromatic hydrocarbon isomers in the P/T boundary sedimentary rocks.

compound	percentage and ratio								
	C105	C101	B301	B206	B205	B204	B201	A119	A111
<i>2-ring-aromatics ratio</i>									
2-methylnaphthalene /1-methylnaphthalene	1.47	1.63	1.89	1.85	2.17	1.75	1.77	1.58	1.62
<i>methylphenanthrenes persentage/%</i>									
3-methylphenanthrene	23.36	23.45	23.84	23.49	27.05	23.82	23.70	23.98	22.84
2-methylphenanthrene	31.92	31.33	30.49	32.37	35.53	29.60	29.66	28.61	28.04
9-methylphenanthrene	24.46	25.23	26.53	23.95	20.64	27.49	26.95	27.49	29.16
1-methylphenanthrene	20.27	20.00	19.14	20.19	16.79	19.10	19.70	19.92	19.98
<i>4-ring-aromatics ratio</i>									
pyrene/chrysene	2.22	2.31	3.58	15.58	31.85	2.54	1.05	0.98	3.62
<i>dimethylnaphthalenes persentage/%</i>									
2,6&2,7-dimethylnaphthalene	23.84	30.69	26.31	29.64	29.68	25.72	28.21	28.08	29.70
1,3-dimethylnaphthalene	15.49	19.57	24.07	24.06	21.37	26.29	24.16	22.47	25.19
1,6-dimethylnaphthalene	32.04	22.18	27.03	23.01	24.53	25.96	25.39	25.64	20.10
1,4&2,3-dimethylnaphthalene	14.44	16.34	11.15	12.02	11.98	10.80	11.49	12.07	12.67
1,5-dimethylnaphthalene	6.46	5.20	5.46	4.69	5.57	5.29	5.34	6.60	4.76
1,2-dimethylnaphthalene	7.69	6.01	5.88	6.59	6.87	5.95	5.41	5.13	7.57
1,8-dimethylnaphthalene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

a) 2-methylnaphthalene to 1-methylnaphthalene ratios



b) monomethylphenanthrene percentages

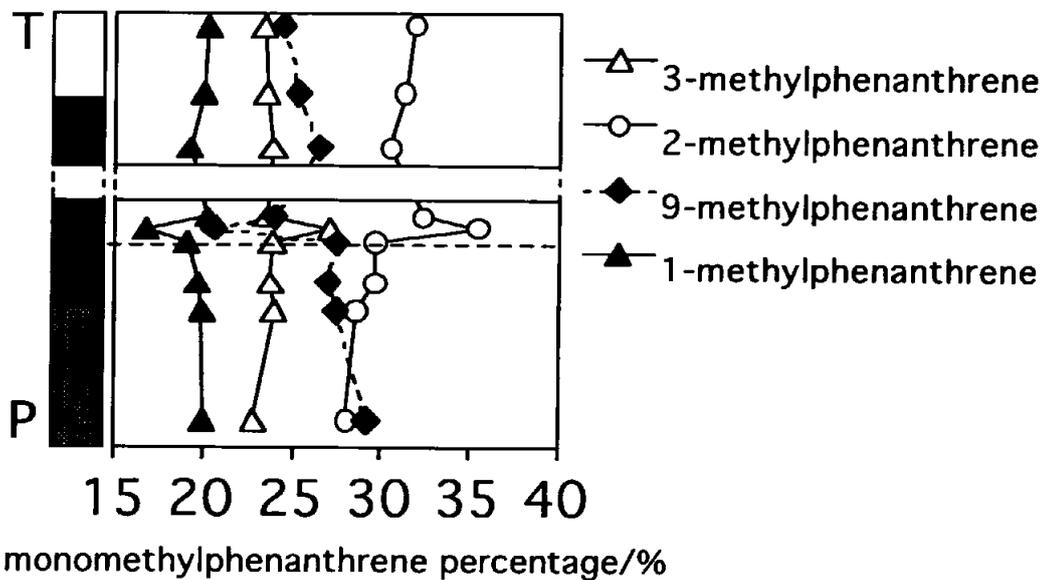
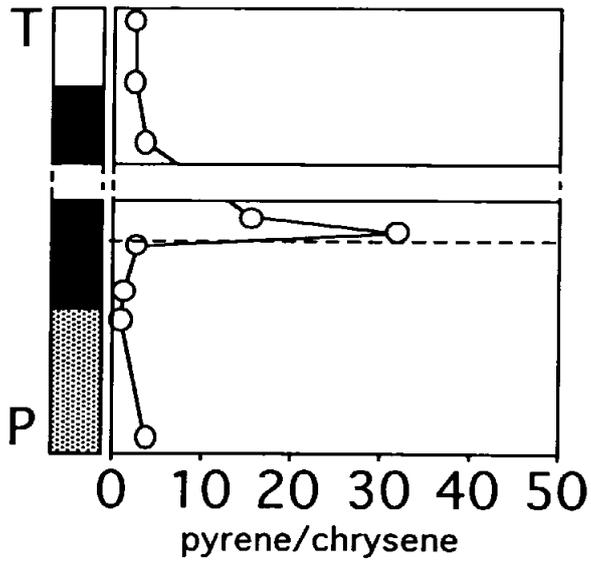


Fig. 2-18. Vertical distributions of percentages and ratios of polycyclic aromatic hydrocarbon isomers in the P/T boundary sedimentary rocks.

c) pyrene to chrysene/triphenylene ratios



d) dimethylnaphthalene percentages

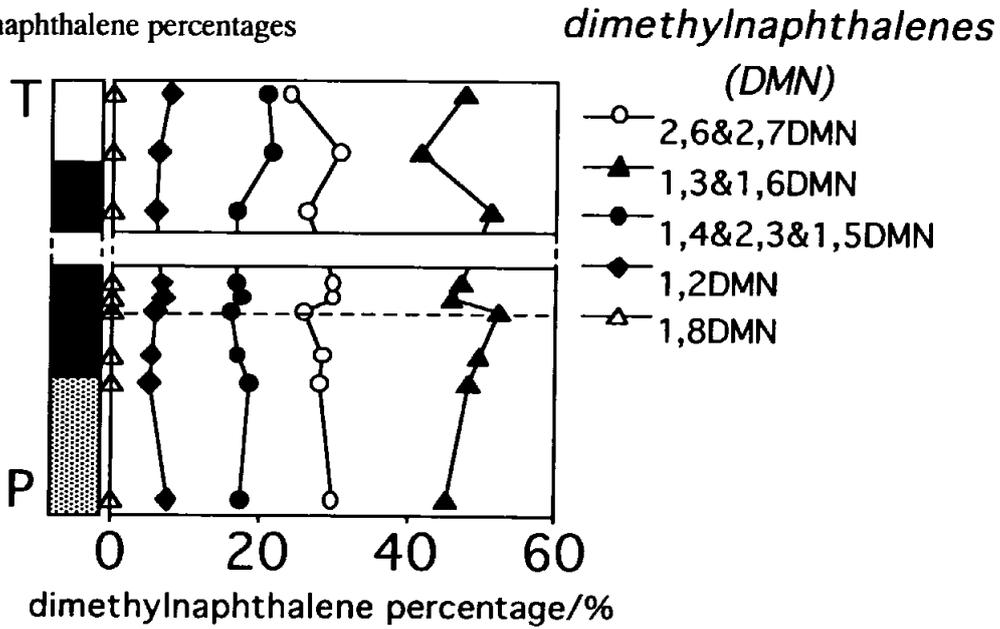


Fig. 2-18. (continued)

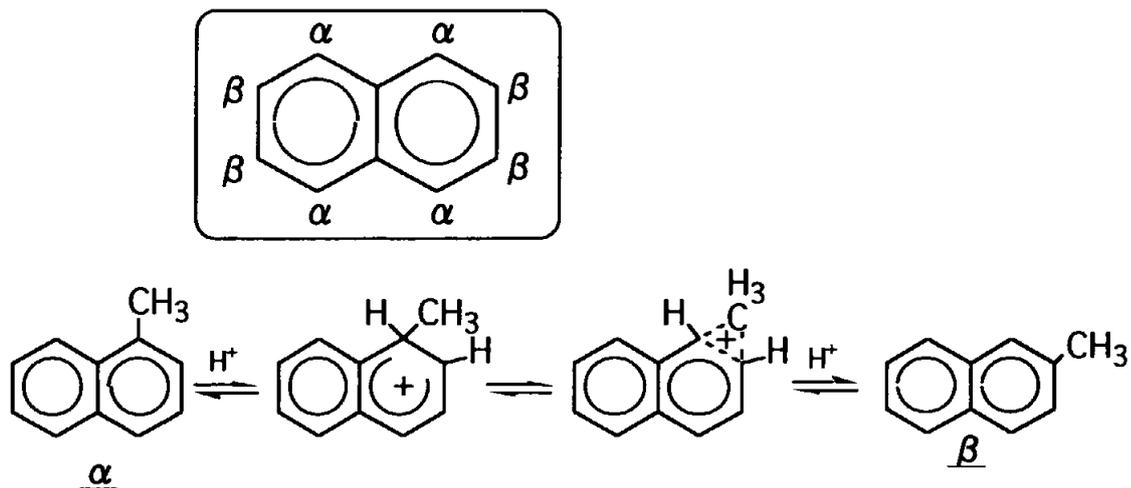


Fig. 2-19. Reaction mechanisms for isomerization of monomethylnaphthalenes. The schemes from reference 32).

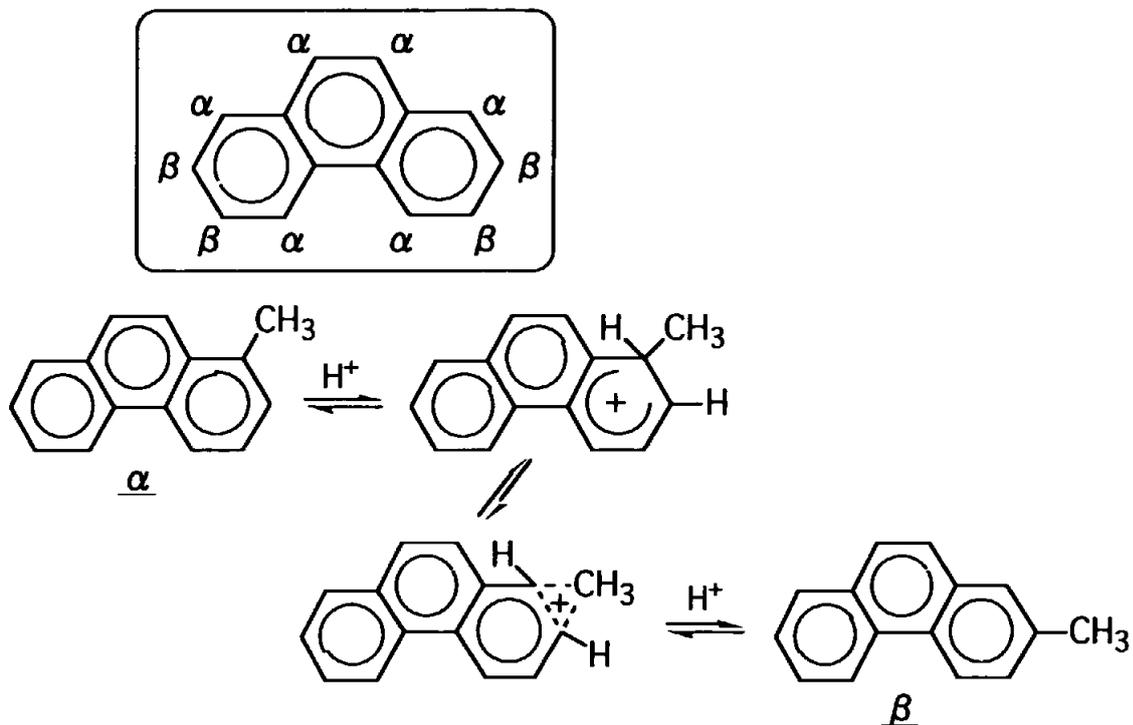


Fig. 2-20. Reaction mechanisms for isomerization of monomethylphenanthrenes. The schemes from reference 18)