新潟県中越油田地域の新第三系に含まれるポルフィリン類

——油田新第三系に含まれるポルフィリン類の堆積学的研究 4——

佐々木 清 隆*・田 口 一 雄*

(昭和47年10月18日受理)

Porphyrin Pigments and Polycyclic Aromatics in the Neogene Tertiary of the Chuetsu District —Sedimentological and stratigraphical study of the porphyrin pigments in Neogene Tertiary rocks (4)—

By

Kiyotaka SASAKI and Kazuo TAGUCHI

Abstract: This is the fourth of a series of paper reporting the results of a study of the porphyrin pigments and polycyclic aromatics in Neogene Tertiary rocks, Northeast Japan. The present paper gives the results of analyses on 92 muddy rocks from the Chuetsu oil field, Niigata Prefecture (Fig. 1). These data, along with earlier analytical results from the previous reports (Taguchi, Sasaki & Ushijima, 1969; Taguchi, Sasaki, Endo & Sato, 1970; Taguchi, Sasaki & Ushijima, 1970) are discussed from the standpoint of sedimentological study.

The tendency of the stratigraphic distribution of these compounds in the study area is generally the same as in other areas reported before. However, the average contents of the nickel porphyrin of the Teradomari Formation in Higashiyama and Nishiyama areas show rather different value from correlatives of the Teradomari in the other areas and A-type of vanadyl porphyrin is detected preferentially not only in the early or middle Miocene strata as reported previously but also in the younger formation as the Shiya of late Miocene. Polycyclic aromatics were found with 100 per cent positive indications in the study area, and showed higher concentration in the samples of the Nanatani Formation in the Higashiyama area. Particularly, it is very interesting that histogram which shows spectral variations in wavelengths of absorption peaks for polycyclic aromatics in the Higashiyama area has similar pattern to those in some coal fields.

The results mentioned above are showed more clearly and are compared with those of other areas by employing the triangular diagrams as seen in Fig. 6. It is clear that both areas of Higashiyama, Niigata District and Kanita, Aomori District have the different patterns from those of Akita and Yamagata Districts. The two unique patterns in Higashiyama and Kanita areas are called "Higashiyama-type" and "Kanita-type" respectively. Other patterns belong to "Yashima-type" which were reported previously.

The characteristics of Higashiyama-type may be explained well by the fact that Higashiyama area is located at the marginal part of the Niigata sedimentary basin. Imokawa area also lies in the marginal part, but it does not show similar pattern to the Higashiyama. This may be attributed to the fact that Imokawa area corresponds to the invasion area which have developed roughly in the NW-SE direction in the time of deposition.

*東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

1. はじめに

この報告は、著者らが継続的に進めている油田新第三系の有機堆積学的研究の一環としておこなったポルフィリン類に関する第4報である。第1, 2, 3報 (Taguchi, Sasaki & Ushijima, 1969; 田口・佐々木・遠藤・佐藤, 1970; 田口・佐々木・牛島, 1970) では、青森・秋田・山形地域の新第三系における金属ポルフィリン類、ペリレン類の層位学的分布には、一定の規則性の認められることを明らかにした。

今回は、未検討地域であった新潟堆積盆地の新第三系についての研究結果を報告する。研究地域の五百川・西山両地区では、NiP-VOP-Pe 三角ダイアグラムのトレンドは、秋田・山形地域で認められた“矢島型” (田口・佐々木・遠藤・佐藤, 1970) に属することが、ひきつづいて認められたが、東山地区では、“東山型”として独自の型に区別されることが明らかとなった。これらの事実と新潟堆積盆地の sedimentary tectonics との関連について主として言及する。

中越地域には日本の代表的な油田・ガス田が分布しているため、地質に関する研究報告は多数あるが、著者の1人佐々木は、試料採集以前の作業として、岩相変化に重点をおいた研究地域の地質調査をおこなった。そのう

ち五百川および東山地区についてはすでに報告 (Sasaki & Ushijima, 1967; 佐々木, 1972) したので、地質の詳細については、未報告であった西山地区についてのみ述べる。

この研究には文部省科学研究費補助金の一部を使用した。記して謝意を表する。

2. 地質概略および試料採集ルート

研究全地域を通じて露出する新第三系は、下位から、津川・七谷・寺泊・椎谷・西山・灰爪の諸層である (第2, 第3図)。

西山地区は東辺隆起帯と佐渡隆起帯とのほぼ中央に位置し、一方、五百川地区と東山地区は、新潟堆積盆地の東縁辺付近に位置している (第1図)。

2.1. 五百川地区

本地区の地質および試料採集ルートについては、すでに詳しく報告 (佐々木, 1972) した。

第3図に示した試料採集ルートの柱状図にみられるように、本地区の主要構成地層は津川層・七谷層・寺泊層の3層である。津川・七谷・寺泊の諸層は、火山活動に強く支配されながら、相対的に還元的な環境下で堆積したものとみられる。

2.2. 東山地区

本地区の一般的な地質もすでに報告した (Sasaki & Ushijima, 1967) ので、ここでは試料採集ルート付近の泥質岩類の特徴を地質柱状図 (第3図) に基づいて説明する。

七谷層の暗黒色塊状泥岩はやや凝灰質で、黄鉄鉱、植物化石片を時に含有する。比礼R-2 (柳下, 1955), 竹沢R-2 (望月, 1962)の本層には凝灰岩の発達が見られる。

寺泊層の中・下部は、暗灰褐色の凝灰質シルト岩と細粒～中粒凝灰質砂岩の互層であり、火山活動の影響を受けながら堆積したものと考えられる。本層の上部には黒雲母一角閃石石英安山岩質火山碎屑岩類が発達する。

東山地区の北部および西部の椎谷層には砂岩体が特徴的に発達する (Sasaki & Ushijima, 1967; 佐々木・牛島, 1968) が、試料採集ルート付近では厚い砂岩はみられない。椎谷層は岩質上2帯に分けられる。下部は輝石安山岩質火山碎屑岩類を主体とし、暗灰色シルト岩を夾在する。上部は暗灰色～青灰色塊状泥岩からなり、最上部付近では、貝化石を多産する凝灰質泥岩に移化する。*Turricula* の資料 (野田, 1969) は、椎谷層上部がさほど深くない海で堆積したことを示している。

西山層の下部は青灰色泥岩を主体とし、貝化石を多産

Fig. 1. Map showing generalized structure of study areas (modified Yagishita's map, 1962).

A; Imokawa area, B; Higashiyama area, C; Nishiyama area

*試料採集ルートは、東山地区東部にある半蔵金部落付近の WNW-ESE 方向にのびる2つの沢 (俗称: 月見沢および長谷) である。

Fig. 2. Geological map of the Nishiyama area, Niigata Prefecture, Japan.

1; Terrestrial deposits, 2; Dune sand, 3; Jingamine Formation, 4; Uonuma Group, 5; Haizume Formation, 6, 7, 8; Nishiyama

する乱堆積状の凝灰質泥岩を夾在する。この層準は、南方の安山岩質火山碎屑岩類（種芋原部落付近）へと側方移化する。本層上部は下部よりもシルト質で炭質物に富む。

東山地区の試料採集ルートにおける七谷層から西山層までの諸層の堆積は、多かれ少なかれ火山活動に支配され、また、地域が堆積盆地の縁辺部近くにあることから、より多量の陸成起源有機物質が供給される環境下で行なわれたものと考えられる。

2.3. 西山地区

本地区西部の寺泊・尼瀬・西山・別山・後谷の諸背斜が分布する地域と、東部の中永・吉井を結ぶ一連の背斜構造のある地域とは、それぞれ西山油帯、中央油帯と一般に呼ばれている。

本地区の試料は、七谷・寺泊・椎谷・西山の諸層から採集された。七谷層の試料は新信濃川北側から採集されたが、露出が悪く、よい地質柱状図を得ることができないため、ここには示していない。寺泊層、椎谷-西山層の試料は、それぞれ新信濃川、出雲崎-稲川ルートから採集された（第2, 3図）。

2.3.1. 七谷層

新信濃川北側にもみ露出する本層は、暗黒色～暗褐色のきわめて堅硬な泥岩からなり、自生黄鉄鉱*を多量に含有し、さらに、平行葉理もしばしば観察される。還元的环境下の海成層と考えられる。また、弥彦R-2の本層は、深海停滞水域で堆積したもの（望月, 1962）とされている。本地区の北方には、弥彦山を中心として本層堆積時の火山碎屑岩類が顕著に発達している（高橋, 1970）。

*五百川地区において、七谷層および寺泊層の泥質岩類中に含まれる黄鉄鉱を自生と考えた（佐々木, 1972）が、西山地区でも同様の理由による。

Formation (6; mudstone, 7; alternation of sandstone and mudstone, 8; sandstone), 9, 10; Shiiya Formation (9; alternation of sandstone and mudstone, 10; dacitic pyroclastics), 11; Teradomari Formation, 12; Nanatani Formation, 13; Anticline, 14; Syncline, 15; Fault, 16; Dip and strike, 17; Sampling route and sample number.

Anticline (A; Teradomari, B; Nakamura, C; Fujimaki, D; Amaze, E; Ushirodani, F; Nishiyama-Betsuyama, G; Chuo-yutai), Syncline (H; Umeda, I; Murata, J; Akatsukuri), Fault (K; Kugami-yama, L; Injoji, M; Nita, N; Yoshikida, O; Nagamine, P; Sochi).

Fig. 3. Geological columns showing stratigraphic relation of samples studied.

(See next page for the explanation)

Explanation for figure 3.

1; Bluish gray colored mudstone, 2; Bluish gray colored siltstone, 3; Gray colored mudstone, 4; Gray colored siltstone, 5; Dark gray colored mudstone, 6; Dark gray colored siltstone, 7; Dark gray colored tuffaceous siltstone, 8; Black colored mudstone, 9; Black colored siltstone, 10; Well laminated, black colored mudstone, 11; Dark grayish, brown colored mudstone, 12; Dark grayish, brown colored siltstone, 13; Hard, dark gray-dark black colored mudstone, 14; Hard, dark gray-dark black colored siltstone, 15; Alternation of very hard, black colored siltstone, and hard, black colored mudstone, 16; Bluish gray-gray colored, diatomaceous mudstone, 17; Very fine-fine grained, tuffaceous sandstone (A-type), 18; Medium-very coarse grained sandstone (B- and C-types), 19; Conglomerate, 20; Andesitic tuff, 21; Dacitic and rhyolitic tuff, 22; Andesitic lapilli tuff, 23; Dacitic and rhyolitic lapilli tuff, 24; Andesitic tuff breccia-volcanic breccia, 25; Dacitic and rhyolitic tuff breccia-volcanic breccia, 26; Alternation of very fine grained B- and C-type sandstones, and black colored mudstone, 27; Mudstone, intercalated by thin-bedded sandstone, 28; Mudstone, intercalated by thin, clayey fine tuff, 29; Medium-very coarse grained, tuffaceous sandstone, intercalated by thin-bedded mudstone, 30; Mudstone intercalated lensy sandstone, 31; Very hard, calcareous lensy bed, 32; Calcareous concretion, 33; Pseudog gravel, 34; Shell fossil, 35; Plant fossil, 36; Glauconite.

2.3.2. 寺泊層

本地区の寺泊層は、黒色泥岩と凝灰質砂岩（B型およびC型砂岩を主とする。Sasaki & Ushijima, 1967）のリズミカルな互層からなる。試料採集ルートでは、石英安山岩質浮石質凝灰岩により2帯に分けられるが、これらの関係は西山地区全域にわたって追跡されない。

I帯（下部）：黒色泥岩（5～10cm）と葉理の発達する凝灰質極細粒砂岩（1～5cm）および凝灰質極細粒～細粒砂岩（5～10cm）の互層からなる。また、本帯は硬質の褐黒色泥岩薄層を頻繁に夾在する。

II帯（上部）：黒色泥岩（約10cm）と葉理の発達する砂質細粒凝灰岩（1～5cm）の互層からなる。

試料採集ルートにおける寺泊層の中粒～粗粒凝灰質砂岩の下底には、ソールマークの発達することが多く、級化単層の上部には黒色泥岩のパッチがみられる。これらの砂質岩類は、tectonic movementに伴う density current によって、neritic～bathyal 帯（岩本・新保, 1964）に沈積したものと考えられる。Flute cast から求めた古流系には SSE→NNW と SW→NE の2種が認められる。本層の砂質岩類は、新信濃川よりも南方の尼瀬背斜で厚く、かつ、粗粒になるが、中央油帯では逆に薄化する傾向にある。

本層堆積時の環境は、その有孔虫化石群集（内尾, 1963; 三梨・宮下, 1970）から、還元元的であったものとみられる。なお、前述した五百川および東山地区の場合と異なり、西山地区の本層中には火山岩類の発達は認められない。

2.3.3. 椎谷層

暗褐色～暗灰色泥岩と中粒～粗粒砂岩の互層からなり、いわゆる荒谷相（鯨岡, 1962）は発達しない。

椎谷層の砂岩は主としてB型およびC型であるが、A

型のものもしばしば夾在する。安山岩質火山岩類起源のA型砂岩（Sasaki & Ushijima, 1967; 佐々木・牛島, 1968）の単層数は、本地域の西から東に向かって、すなわち長岡平野側に増加する傾向にある。これらの砂岩の堆積構造は、いわゆる density current による沈積物の特徴をもつ。砂岩の熟成度が高いこと、古流系として NW→SE, SE→NW, NNE→SSW, SSE→NNE の4系列が認められること、等層厚線図（鯨岡, 1962; 片平, 1970）、岩相図（鯨岡, 1962; 河井ら, 1969）などから判断すると、砂岩の構成粒子が長岡平野*、柏崎東方の八石山などから西山地区へ直接供給されたのではなく、再移動、再沈積などの堆積作用がいく度くり返されたものと考えられる。

中央油帯における本層の泥質岩類は、西山油帯のものに較べて、安山岩質火山岩類起源とみられる碎屑粒子片を多量に含有する。

有孔虫化石の資料（岩本・新保, 1964）、自生黄鉄鉱の存在、岩相などの資料は、本層の泥質岩類は還元的な環境下で堆積したことを示している。

2.3.4. 西山層

西山地区における本層は、多くの場合、砂岩泥岩互層部層（下部）と青灰色泥岩部層（上部）とに分けられる。寺泊～石地間の西山油帯では、これらの部層の境界に粗粒凝灰質砂岩が発達する。

砂岩泥岩互層部層：灰色～青灰色の泥岩（3～5cm）と細粒～中粒凝灰質砂岩（0.5～5cm）の互層からなる。尼瀬背斜東翼では泥岩勝ちで、石英安山岩質凝灰質砂岩を不規則に夾む。一方、中央油帯における本層の砂岩は、西山油帯に較べてA型のものが増え、泥岩も安山

*長岡平野の地下に火山岩類の発達することは、池辺ら（1968）、河井ら（1969）、片平（1970）によって報告されている。

岩質火山砕屑物片を含む特徴を示す。

青灰色泥岩部層：青灰色塊状泥岩を主体とし、vitric tuff の薄層を夾在する。

西山層の下部は bathyal 帯（岩本・新保，1964）で堆積し、椎谷層堆積時からひきつづいた tectonic movement に支配されて、density current などによる粗粒砕屑物の集積をみた。試料採集ルートの少なくとも本層下部は、比較的還元的な環境下で堆積したと考えられる。

調査地域内の本層中には、火山岩類は認められないが、長岡平野の地下では、椎谷層堆積時からひきつづく火山砕屑岩類の存在が確認されている（池辺ら，1968；河井ら，1969；片平，1970）。

2.3.5. 灰爪層，魚沼層群，陣ヶ峯層

これらの諸層の地質については、試料を採集しなかったため、説明を省略する。

以上述べたように、西山地区の少なくとも寺泊層から西山層下部までの諸層は、五百川および東山地区に較べて火山活動の影響が少なく、また、相対的に還元的な環境下で堆積した海成層であると考えられる。これらの諸層に夾在する粗粒堆積物は、いわゆる density current により集積・沈積したものである。

3. 分析結果およびその青森・秋田・山形地域との比較

中越地域で得られた分析結果が第1，2，3表に示される。以下、これらの分析結果と青森県蟹田，秋田県五

Fig. 4. Average contents of nickel porphyrin, vanadyl porphyrins (A-type and B-type), polycyclic aromatics and extractable organic matter in the stratigraphic units, obtained from 271 samples of the Oil Tertiary rocks, Northeast Japan.

Numbers on the solid bars indicate the per cent positive indications.

城目および矢島、山形県新庄の各地域の資料(田口, 1968; Taguchi, Sasaki *et al.*, 1969; 田口・佐々木・遠藤・佐藤, 1970; 田口・佐々木・牛島, 1970) との比較検討を、第4図に基づいて考察する。

3.1. ニッケルポルフィリン

五百川地区では、ニッケルポルフィリンの平均含有量は、津川層 (1.780ppm), 七谷層 (0.909ppm), 寺泊層 (0.366ppm) の順に減少する。東山地区では、寺泊層の平均含有量が0.121ppm という極端に低い値を示すことを除くと、七谷層より西山層へとその平均含有量は、やはり順次、より上位に向かって減少する傾向を示している。一方、西山地区では、七谷層よりも寺泊層の平均含有量が高いが、この点を除くと、やはりその平均含有量は順次上位層に向かって減少している。

中越地域におけるニッケルポルフィリンの平均含有量を地層毎に比較すると、七谷層では五百川>西山>東山の順に、寺泊層では西山>五百川>東山の順に低くなる。

中越地域の七谷層におけるニッケルポルフィリンの平均含有量は、青森・秋田・山形地域の女川層相当層に比べてほぼ同じかあるいはやや高いが、寺泊層においては、東山地区のものを除くと、他地域の船川層相当層より格段と高く、とくに西山地区の寺泊層は1.741ppm で、他地域のものに比較して極端に高い値を示している。しかしながら、この事実は、新潟地域の七谷層、寺泊層が、それぞれ秋田地域の西黒沢層、女川層の同期層であるという最近の研究結果(米谷・新保・低藤・一の関, 1971) に注目するときは、すなわち、寺泊層の大部分が女川層に対比されるとするならば、本地域のニッケルポルフィリンの層位学的分布は、むしろよく秋田地域と符合するとみることが可能である(田口, 1972a)。ただ、西山地区では、第3表にみられるように、露出の関係から七谷層の十分な試料は得られてなく、七谷層、寺泊層間のポルフィリン類の相対的量比の問題には、なお検討の余地が残されている。

東山地区における寺泊層のニッケルポルフィリン平均含有量が、五百川および西山地区に比較して極端に低いこと、また、椎谷層との相対的量比関係が他地域と相違している点は、後述するように、東山地区が堆積盆地の縁辺部という特別な場所に位置している事実により説明が可能である。

ニッケルポルフィリンの検出率については、中越地域においても、従来とりあつかった各地域におけると同様にきわめて高く(99%)、この傾向は、東北日本油田新第三系の一般的な特徴であることが再確認された。

3.2. ヴァナジールポルフィリン

中越地域の新第三系に含まれるヴァナジールポルフィ

リンも、既報(Taguchi, Sasaki *et al.*, 1969) のようにA型とB型とに分けてとりあつかうと、層位学的、堆積学的にきわめて特徴的な分布傾向を示す。

五百川地区におけるヴァナジールポルフィリンA型は、津川層から寺泊層まで上位層ほど減少する傾向にある。東山地区では、寺泊層、椎谷層中・下部から特徴的に検出されるが、西山層からは未検出である。西山地区の七谷層および寺泊層からはA型が例外なく検出され、その含有量は上位に向かって漸次減少する。椎谷・西山両層においては、椎谷層の1試料から検出されただけである。

ヴァナジールポルフィリンA型の出現する層準は、五百川地区と西山地区とは異なるけれども、下位層から上位層に向かって含有量が低くなるという傾向は両地区について共通的であり、また、この傾向は青森・秋田・山形地域の場合と同じである。

青森・秋田・山形地域におけるこのA型は西黒沢層・女川層相当層から集中的に検出されるが、船川層相当層からは検出される時とそうでない時があり、また北浦層相当層からは未検出である。しかしながら、中越地域においては、北浦層相当層である椎谷層からもかなり高い検出率を示して検出されている点が注目される。

一方、ヴァナジールポルフィリンB型は、五百川地区では、A型に富む津川層、七谷層から検出されず、A型に乏しい寺泊層中上部から検出されている。東山地区でも、A型が検出されない七谷層、寺泊層上部、椎谷層上部から集中的に検出される。西山層においてはA型と同様に未検出である。西山地区では七谷層の1試料にだけ認められる。

ヴァナジールポルフィリンB型は、青森・秋田・山形地域では、西黒沢層・女川層相当層よりも船川層・北浦層相当層から多量に検出される傾向にあった——すなわちB型の出現層準はA型のそれよりやや上位にあった——が、中越地域では、このような傾向は必ずしも認められない。

女川層・船川層相当層におけるヴァナジールポルフィリンB型の平均含有量が各地域ではほぼ同程度であること、西黒沢層・女川層相当層におけるB型の含有量がA型のそれより一般に低い(東山地区の七谷層を除く)ということは、中越地域をも含めた東北日本油田地域の特徴的な傾向であろう。

3.3. ペリレン類

五百川地区におけるペリレン類の含有量について、七谷層と寺泊層とを平均値で較べると、後者は前者の約10倍にも達する。東山地区の七谷層における平均含有量は0.509 ppmで、研究地域内で最高である。寺泊層、椎谷

層下部では含有量が一般に低いが、椎谷層上部、西山層では再び高くなる。西山地区においては、七谷層～寺泊層中部よりも寺泊層中～上部で高い含有量を示し、椎谷層、西山層ではこれよりもやや低い。

中越地域におけるペリレン類の平均含有量は、七谷層では東山＞五百川＞西山の順に、また、寺泊層では五百川＞西山＞東山の順に低くなる。

中越地域におけるペリレン類の分布については、蟹田地域の磯山層（女川層相当層）～塩越層（北浦層相当層）と同様に、その検出率が100%であること、東山地区の七谷層における含有量が他地域の女川層相当層におけるものと比べて異常に高いことが指摘される。東山地区の七谷層の平均含有量が異常に高い事実は、後述するよう

に、東山地区の特殊性から説明される。

4. ニッケルポルフィリン-ヴァナジールポルフィリン-ペリレン類相対量の層位学的分布

第5図から明らかなように、五百川・東山・西山の3地区とも、巨視的にみるときは、上位層ほどペリレン類が相対的に増え、これに伴って、金属ポルフィン類が減る傾向を示している。しかしながら、東山地区では、下位の七谷層でペリレン類が再び多くなっており、五百川および西山地区とは異なっている。

第6図に示した NiP-VOP-Pe 三角ダイアグラムの意義については、すでに報告(Taguchi & Sasaki, 1970; 田口・佐々木, 1971) したところであるが、本地域内の

Fig. 5 Stratigraphic distribution of relative contents of nickel and vanadyl porphyrins and polycyclic aromatics, and extractable organic matter contents in the Neogene Tertiary muddy rocks, Niigata Prefecture, Japan.

の東縁辺部に位置しているという事実により、もっともよく説明することができる。著者ら(田口・佐々木, 1971)は、先に、海底堆積物に含まれるペリレン類の含有量は、陸成起源有機物質の混入度を示すとみてよいことを指摘したが、東山地区の七谷層は、既述したように、他地域の同期層よりもはるかに多量にこの物質を含んでいて、上記の指摘とよい一致をみせている。東山型トレンドの他地域との相違が、主として3成分におけるペリレン類の相対的含有量の差に基づいていることは、第6図から明らかである。ただ東山地区の寺泊層のペリレン含有量の少ないのは、上記のような地理的条件下にあったにもかかわらず、その岩質が凝灰質、粗粒であるため、ペリレン類の含有量がみかけ上著しく小さくなっているものと解される。東山地区の寺泊層は抽出性有機物量、有機炭素量にも著しく乏しい(佐藤・佐々木・田口, 1972)。

五百川地区が巨視的には柳下(1962)の東辺隆起帯に属しているにもかかわらず、どちらかといえば矢島型トレンドを示す事実は、恐らく、この地域が角田・弥彦・新津・加茂を結ぶ北西-南東方向の構造(河井ら, 1969)に支配された大きな湾入地域であったことによるものと解釈される。

5. 多環芳香族炭化水素類の吸収波長変化ならびにヴァナジールポルフィリンの相対量について

5.1. 多環芳香族炭化水素類の吸収波長変化

Hodgson, Hitchon, Taguchi *et al.*, (1968)は、多環芳香族炭化水素類としたものを、その吸収波長位置に基づいて、type I から type IV までに分類しているが、本邦の試料についてのこのような吟味、またさらには、個々の化合物に関するより一層詳しい吟味については近い将来に報告することとし、本報告ではこれらについて触れない。ただ、著者らは、これとは別に、これら化合物の吸収波長位置の変化をヒストグラムにより表現すると、ある程度、地区によりその分布型に特徴の存在することに気づいた。この事実はもちろん含まれる多環芳香族炭化水素類の種類、その数に規制されている。

第7図に五百川・東山・西山地区の試料から得た結果が示される。東山地区と五百川・西山地区とでは、その分布に差異のあることが明瞭である。第8図に田川炭田、新庄炭田、その他の地域の夾炭層試料から得られる多環芳香族炭化水素類の吸収波長の分布変化が示される。第7図と第8図の比較から、東山地区の分布型が、炭田地域のそれによく類似していることが明らかである。このことは、東山地区の諸層に含まれる多環芳香族

Fig. 7. Histogram showing spectral variations in wavelengths of absorption peaks for polycyclic aromatics (Pe), nickel porphyrin (NiP) and vanadyl porphyrin (VOP) in the study areas.

Fig. 8. Histograms showing spectral variations in wavelengths of absorption peaks for polycyclic aromatics in coals and coaly sediments.

A; Tagawa coal field (early Miocene), B; Shinjo coal field (late Miocene-Pliocene), C; Coal bearing formations of Sendai, Oga Peninsula and other areas (Miocene-Pliocene).

炭化水素類の形成が、石炭類の場合と類似した条件下でおこなわれたことを暗示するものと考えられる。

5.2. ヲァナジールポルフィリン高含有量泥岩とその産出状態

青森・秋田・山形地域を研究した際、ニッケルポルフィリン-ヴァナジールポルフィリン-ペリレン類の相対量比において、ヴァナジールポルフィリンを相対的に多く含む地層の近くには、多くの場合、火山岩類の発達する事実を指摘した(田口・佐々木・牛島, 1970)。田口(1972b)は、この事実を volcanic knoll との関連性において検討すべき重要性を指摘した。ところが、中越地域の新第三系についても、同様な事実の認められることが明らかになった。

地質の項でも述べたように、五百川地区の津川・七谷・寺泊層の泥質岩類は南および北に向かって火山砕屑岩類へと急激に移化し、東山地区の寺泊層、椎谷層下部の

火山碎屑岩類は、五百山—鋸山—猿倉岳を中心に厚く発達している。西山地区の七谷層堆積時には弥彦山を中心とした火山活動がみられる。これらの諸層におけるヴァナジールポルフィリンの相対量は他の地層に較べて明らかに高い(第5図)。

本報告では、国上山に発達する酸性火山岩類を、斎藤ら(1962)の資料に基づいて椎谷層堆積時のものとした。しかしながら、最近著者の1人佐々木は、国上山南麓を再調査し、この火山岩類の近くに淡緑色酸性凝灰岩が発達することを認めた。これらの火山碎屑岩類の関係は明らかでないが、国上山の酸性火山岩類は、津川—七谷層堆積時のものに相当する可能性がある。七谷層堆積時の火山活動の中心が国上山付近に推定されるならば、ヴァナジールポルフィリンの分布はより良く理解される。

6. ま と め

中越油田地域の五百川・東山・西山各地区の新第三系について、詳細な岩相変化と、含有される金属ポルフィリン類、ベリレン類とを調べた。その結果、これらの有機物の層位学的分布の傾向は、秋田・山形地域におけるものと大体において一致することが明らかになった。しかしながら、東山地区のものは、青森県蟹田地域と同様、他地域のものとは、いくつかの点で異なっていることが判明した。

NiP-VOP-Pe 三角ダイアグラムによる比較から、五百川および西山地区は“矢島型”(田口・佐々木・遠藤・佐藤, 1970)に属すること、東山地区は“東山型”として独自のトレンドを示すことがわかった。多環芳香族炭化水素類の吸収波長の分布型に注目すると、東山地区の独自性がより強調される。

結果的に、中越地域におけるこれらの有機物の分布は、新潟堆積盆地の sedimentary tectonics をよく反映しているものとして説明される。

参 考 文 献

- Hodgson, G.W., Hitchon, B., Taguchi, K., Baker, B. L. and Peack, E. (1968), Geochemistry of porphyrins, chlorins and polycyclic aromatics in soils, sediments and sedimentary rocks: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 32, p.737-772.
- 池辺 穂, 石和田靖章, 河井興三, 山田陽一, 加藤正和 (1968), 新潟平野の地下地質: 石技誌, 33 巻, 198—208頁。
- 片平忠実(1970), 新潟県長岡平野とその周辺地域の地質発達史: 石技誌, 35巻, 59—66頁。
- 河井興三他(探鉱問題研究委員会, 裏日本小委員会), 東北裏日本地域。日本の石油・天然ガス資源: 天然ガス鉱業会。
- 鯨岡 明(1962), 荒谷相の意味するもの: 石技誌, 27巻 519—556頁。
- 米谷盛寿郎, 新保久弥, 佐藤富人, 一の関鉄郎(1971), 裏日本含油第三系の浮遊性有孔虫層序: 石技誌, 36巻 221頁。
- 三梨 昂, 宮下美智夫(1970), 日本油田・ガス田図(9), 七谷: 地質調査所。
- 望月 央(1962), 新潟県下の第三系の石油地質学的考察: 石技誌, 27巻, 557—586頁。
- 野田浩司(1969), 椎谷層の化石, とくに *Turricula* について: 化石, 17巻, 22—28頁。
- 斎藤正次, 西田彰一, 今井直哉, 牧山鶴彦, 鯨岡 明, 百武松兒編(1962), 新潟県地質鉱産図(20万分の1): 新潟県。
- Sasaki, K. and Ushijima, N. (1967), Sedimentation of graded sandstones in the Shiya and Nishiyama Formations, Higashiyama Oil Belt, Niigata Prefecture, Japan: *Sci. Rep., Tohoku Univ., 3rd Ser.*, vol.10, p. 1-19.
- 佐々木清隆, 牛島信義(1968), 新潟県東山油帯の椎谷層および西山層の砂岩の重鉱物組成: 岩鉱, 59巻, 84—90頁。
- 佐々木清隆(1972), 新潟県五百川地域の新第三系に含まれるアミノ酸類の堆積学的研究: 地質雑(投稿中)。
- 佐藤俊二, 佐々木清隆, 田口一雄(1972), 秋田・新潟地域油田新第三系の有機炭素量と抽出性有機物量—燃焼法による有機炭素分析法の検討に言及して: 地質雑, 78巻, 643-651頁。
- 田口一雄(1968), 本邦産堆積岩に含まれる *n*-アルカン, メタルポルフィリン, 多環芳香族化合物の堆積学的並びに石油地化学的研究: 地質雑, 74巻, 385—398頁。
- Taguchi, K., Sasaki, K. and Ushijima, N. (1969), Geochemical significance of porphyrin pigments in the stratigraphic correlation of the Neogene Tertiary rocks. 1. Yashima oil field, Akita Prefecture, Japan: *Sci. Rep., Tohoku Univ., 3rd Ser.*, vol.10, p.333-348.
- 田口一雄, 佐々木清隆, 遠藤宣哉, 佐藤俊二(1970), 青森県蟹田および秋田県五城目油田の新第三系に含まれるポルフィリン類—油田新第三系に含まれるポルフィリン類の堆積学的研究(2)—: 地質雑, 76巻, 477—491頁。
- 田口一雄, 佐々木清隆, 牛島信義(1970), 山形県新庄油

田地区の新第三系に含まれるポルフィリン類—油田新第三系に含まれるポルフィリン類の堆積学的研究(3)—：地質雑，76巻，559—566頁。

Taguchi, K. and Sasaki, K. (1970), Organogeochemistry and its relation to the geology of petroleum accumulation in Japan: Publication in the proceeding of the international symposium on hydrogeochemistry and biogeochemistry, 1970 (in press).

田口一雄，佐々木清隆(1971)，羽越地向斜堆積物の有機堆積学的研究—特に，多環芳香族炭化水素類の堆積学的意義に言及して—：地質学論集，6号，59—66頁。

田口一雄 (1972 a)，油田新第三系の基盤構造と積成区

の発達—とくに石油母層の岩相変化に関連して：岩鉱67巻，91—92頁。

田口一雄 (1972 b)，Volcanic knoll の再提唱とその火山碎屑堆積学的ならびに鉱床学的意義：鉱山地質，22巻，251—263頁。

高橋 脩 (1970)，弥彦周辺の地質について：石技誌，35巻，214頁。

内尾高保(1963)，新潟油田の有孔化石層序の基礎的研究：石技誌，29巻，188頁。

柳下秀晴(1955)，新潟県東山油田の凝灰岩の粘土化について：資源研彙報，37号，103—113頁。

柳下秀晴(1962)，新潟含油新第三系堆積岩中の炭化水素：石技誌，27巻，265—296頁。

Table 1 Extractable organic matter, nickel and vanadyl porphyrins and polycyclic aromatics contents in muddy rocks from the Imokawa area (in ppm of rocks)

Formation	Sample number	Extractable organic matter	Nickel porphyrin	Vanadyl porphyrin (A-type)	Vanadyl porphyrin (B-type)	Polycyclic aromatic
TERADOMARI FORMATION	iTe 1	1240	0.160	—	0.043	0.469
	iTe 2	770	0.175	—	0.021	0.004
	iTe 3	1230	0.655	—	0.030	0.243
	iTe 4	1640	0.649	0.004	0.021	1.462
	iTe 5	980	0.193	0.009	—	0.040
FORMATION	iNa 1	630	0.625	0.070	—	0.008
	iNa 2	700	0.835	0.062	—	0.018
	iNa 3	1210	1.011	0.080	—	0.105
	iNa 4	840	1.264	0.082	—	0.111
	iNa 5	1130	2.253	0.134	—	0.058
	iNa 6	480	1.950	0.117	—	0.010
	iNa 7	590	0.860	0.064	—	0.029
	iNa 8	280	0.028	0.012	—	0.002
	iNa 9	1230	1.186	0.144	—	0.058
	iNa 10	1120	0.770	0.123	—	0.058
NANATANI	iNa 11	730	1.014	0.160	—	0.052
	iNa 12	840	0.969	0.190	—	0.056
	iNa 13	700	0.983	0.242	—	0.064
	iNa 14	510	0.628	0.197	—	0.023
	iNa 15	470	0.235	0.158	—	0.036
	iNa 16	500	0.419	0.201	—	0.164
	iNa 17	970	0.380	0.400	—	0.042
	iNa 18	580	0.708	0.164	—	0.005
	iNa 19	760	1.529	0.290	—	0.015
	iNa 20	550	0.527	0.158	—	0.010
TSUGAWA FORMATION	iTu 1	450	1.202	0.246	—	0.021
	iTu 2	490	2.357	0.352	—	0.014

— : Below detection limits

Table 2 Extractable organic matter, nickel and vanadyl porphyrins and polycyclic aromatics contents in muddy rocks from the Higashiyama area (in ppm of rocks)

Formation	Sample number	Extractable organic matter	Nickel porphyrin	Vanadyl porphyrin (A-type)	Vanadyl porphyrin (B-type)	Polycyclic aromatic
NISHIYAMA FORMATION	Ni 1	210	0.010	—	—	0.170
	Ni 2	300	0.005	—	—	0.126
	Ni 3	200	0.004	—	—	0.113
	Ni 4	140	0.008	—	—	0.084
	Ni 5	190	0.016	—	—	0.146
	Ni 6	170	0.018	—	—	0.194
	Ni 7	190	0.006	—	—	0.162
	Ni 8	270	0.014	—	—	0.181
	Ni 9	190	0.019	—	—	0.188
	Ni 10	150	0.028	—	—	0.206
SHIYA FORMATION	Si 1	190	0.054	—	0.006	0.175
	Si 2	220	0.093	—	0.006	0.124
	Si 4	1140	0.454	0.012	—	0.221
	Si 5	660	0.560	0.012	—	0.361
	Si 6	660	0.042	0.011	—	0.009
	Si 7	640	0.218	0.022	—	0.032
	Si 9	730	0.087	0.019	—	0.007
	Si 10	130	0.108	—	0.019	0.004
TERADOMARI FORMATION	Te 1	390	0.054	—	0.012	0.020
	Te 2	200	0.124	0.019	—	0.019
	Te 3	230	0.050	0.010	0.011	0.016
	Te 4	100	0.053	0.009	—	0.010
	Te 6	420	0.325	0.327	—	0.226
NANATANI FORMATION	Na 1	1340	0.192	—	0.008	0.330
	Na 2	40	0.005	—	0.001	0.037
	Na 3	660	0.582	—	0.025	0.624
	Na 4	640	0.399	—	0.016	0.644
	Na 5	830	0.463	—	0.015	0.641
	Na 6	1590	0.579	—	0.014	0.775

—: Below detection limits

Table 3 Extractable organic matter, nickel and vanadyl porphyrins and polycyclic aromatics contents in muddy rocks from the Nishiyama area (in ppm of rocks)

Formation	Sample number	Extractable organic matter	Nickel porphyrin	Vanadyl porphyrin (A-type)	Vanadyl porphyrin (B-type)	Polycyclic aromatic
NISHIYAMA FORMATION	nNi 1	1410	0.010	—	—	0.300
	nNi 2	690	0.005	—	—	0.090
	nNi 3	1160	0.011	—	—	0.144
	nNi 4	710	0.006	—	—	0.142
	nNi 5	310	—	—	—	0.029
SHIYA FORMATION	nSi 1	140	0.007	0.009	—	0.061
	nSi 2	260	0.008	—	—	0.176
	nSi 3	380	0.011	—	—	0.118
	nSi 4	320	0.009	—	—	0.111
	nSi 5	280	0.006	—	—	0.135
FORMATION TERADOMARI	nTe 1	870	1.151	0.034	—	0.939
	nTe 2	550	0.270	0.023	—	0.300
	nTe 3	680	0.277	0.026	—	0.512
	nTe 4	640	1.707	0.054	—	0.343
	nTe 5	590	0.550	0.026	—	0.494
	nTe 6	560	0.615	0.024	—	0.319
	nTe 7	570	0.543	0.049	—	0.349
	nTe 8	1030	0.452	0.034	—	0.491
	nTe 9	580	0.271	0.069	—	0.192
	nTe 10	2120	2.554	0.382	—	0.709
	nTe 11	1220	3.554	0.115	—	0.125
	nTe 12	810	1.265	0.077	—	0.185
	nTe 13	420	4.713	0.174	—	0.158
	nTe 14	1350	2.073	0.039	—	0.006
	nTe 15	1290	1.331	0.038	—	0.020
	nTe 16	2810	4.067	0.122	—	0.097
	nTe 17	150	0.025	0.033	—	0.003
	nTe 18	2520	5.451	0.214	—	0.004
	nTe 19	850	1.129	0.032	—	0.060
	nTe 20	600	1.894	0.120	—	0.028
	nTe 21	490	1.163	0.032	—	0.027
	nTe 22	1190	1.709	0.224	—	0.001
	nTe 23	1040	2.776	0.132	—	0.041
NANATANI FORMATION	nNa 1	1470	0.096	0.078	—	0.001
	nNa 2	1950	0.568	0.213	0.030	0.001
	nNa 3	3040	0.759	0.522	—	0.033

—: Below detection limits