

化学合成化石群集を伴う下部更新統小柴層中の 冷湧水性炭酸塩岩の有機地球化学的特徴

萩原成騎*

(2004年9月16日受付, 2005年1月24日受理)

Organic geochemical investigation of cold-seep carbonates accompanied with chemosynthetic community

Shigenori OGIHARA*

* Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science,
The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

Methane-derived carbonated rocks in Lower Pleistocene Koshiba Formation, Kazusa Group crop out in Sakae-ku, Yokohama City, are among the first described examples of carbonate rocks produced at fossil cold-seeps in Japan. The methane-related origin of these carbonates have been inferred from the occurrence of chemosymbiotic fossil community such as *Lucinoma*, *Conchocele*, *Acharax* and from the depletion of carbonate in ^{13}C .

The present work is focused on the distribution and ^{13}C values of biomarkers for Archaea associated with anaerobic methane oxidation. This carbonate rock contained ^{13}C depleted PME (pentamethyleicosane), but was lacking in crocetane. Acyclic and cyclic C_{40} -isoprenoid (biphytanes) released upon the cleavage of ether bonds in polar compounds from the carbonate were not depleted in ^{13}C . Carbon isotope variability among Archaeal biomarkers in this cold-seep carbonate suggests that Archaeal species were multiple and that only some were related to anaerobic methane oxidation.

Key words: anaerobic methane oxidation, biomarker, chemosynthetic community, cold-seep carbonate, pentamethyleicosane

1. 諸 言

海洋底拡大軸における熱水噴出とさまざまな地質環境下に見られる冷湧水, さらにそれらに伴う化学合成生物群集の発見は, 20世紀後半にもたらされた地球科学の興味深い発見のひとつであった。冷湧水にはメタン, 時にはメタンより炭素数の多い炭化水素が含まれる。このような冷湧水は, メタンや硫化水素をエネルギー源とする細菌, 古細菌と共生する底生の生物群集

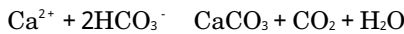
へエネルギーを提供している。これらの生物群集は, 高い個体生息密度, 化学合成細菌と共生した大型生物, 光合成に依存しない生態系を特徴としている (Gage and Tyler, 1991)。メタン湧出が生じている嫌氣的堆積物中では, 硫酸還元細菌による硫酸還元とメタン生成古細菌によるメタン酸化の組み合わせによって嫌氣的にメタン酸化が行われている (Ritger *et al.*, 1987; Paull *et al.*, 1992; von Rad *et al.*, 1996)。メタン生成古細菌は, 還元的な堆積物中において, 他の嫌氣性菌の発酵生産物, すなわち二酸化炭素, 水素, 蟻酸, および酢酸をメタンに変換している。これに対して, 嫌氣的環境でメタン生成古細菌が行うメタン酸化は, 本来のメタン生成とは逆の反応であり, “re-

* 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻
〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1
東京大学理学部1号館

verse reaction”または“back reaction”と呼ばれる。メタン生成古細菌はメタン分圧が高く硫酸還元細菌が水素分圧を低く保っている環境において、メタンを二酸化炭素と水素に変換している (Hoehler *et al.*, 1994)。硫酸還元細菌とメタン生成古細菌が栄養共生によって行うネットの反応は以下のように表される。



この反応はアルカリ度の上昇をもたらし、炭酸塩鉱物沈殿を妨害するイオンである間隙水中の硫酸イオンの減少は炭酸塩の沈殿を促進させるが、逆に二酸化炭素の発生は pH の低下などにより、炭酸塩を溶解に導く (i. e. Wallmann *et al.*, 1997)。



冷湧水炭酸塩の沈殿は微生物活動の結果であり、現世の海洋底における炭酸塩の沈殿は炭化水素を含む冷湧水に特徴的な現象である (Ritger *et al.*, 1987; Peckmann *et al.*, 1999b)。このような炭化水素を含む冷湧水を起源とする炭酸塩は中部デボン紀から現世まで知られている (Peckmann *et al.*, 1999a)。

本研究では、特に化学合成生物群集に関する古生物学的研究からメタン冷湧水起源と考えられている上総層群小柴層中の炭酸塩岩について、有機地球化学分析を行い、バイオマーカーによる特徴付けを行った。

2. 試 料

2.1 産状

横浜市栄区の下部更新統上総層群小柴層中に非常に保存の良い *Lucinoma*, *Conchocele*, *Acharax* などの大型二枚貝で構成される冷湧水性化学合成生物群集が発見された (間島ほか, 1996)。この化石群集は、外側陸棚相の泥質砂岩中に産する群集である。露頭では上部層と下部層に分かれ、それぞれ上部は高さ約 3 m 幅約 6 m、下部は高さ約 4.5 m 幅約 9 m のレンズ状をなし、正月の鏡餅状の形態を呈する (館・間島, 1998)。化石の密集部と調和的に炭酸塩コンクリーション化が生じており、特に上部は厚さ 1 m の合弁個体からなる密集を炭酸塩がセメントしている (館・間島, 1998)。炭酸塩コンクリーションの炭酸塩炭素同位体組成は、非常に低い値 ($^{13}\text{C} = -55.06 \sim -20.40\text{‰}$) が得られている (館・間島, 1998)。本研究で用いた試料は、上部セメント化層準の風化を免れた最も保存の良い部分から採取した (Fig. 1)。この試

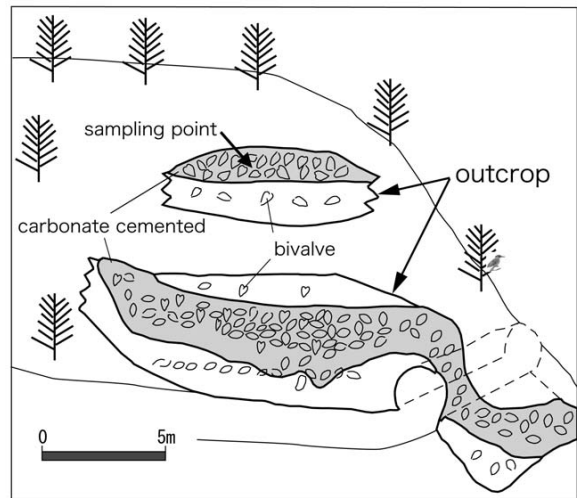


Fig. 1 Exposure sketch showing the sampling point from the carbonate rock of the Pleistocene Koshiba Formation, Yokohama City. (modified after Tate and Majima, 1998)

料は、炭酸塩セメントが緻密で、ハンマーを跳ね返す非常に硬質の炭酸塩岩である。

2.2 顕微鏡観察

この試料は、顕微鏡下では火山砕屑物を多量に含む凝灰質石灰岩であり、有孔虫殻を多量に含む。火山ガラスは、バブルウォール構造を示し、ほとんど侵食を被っていない (Fig. 2a)。また、ゼオライト化、粘土化作用などの続成作用も被っていない。少量の安山岩からデーサイト質石質岩片を含む。さらに自形未変質の普通輝石、斜長石を含み、不透明鉱物はチタン鉄鉱が散在する。含有化石は、有孔虫の他に珪藻殻と丸く円磨された貝殻片が含まれる。炭酸塩セメントは粒子間を細粒の高 Mg カルサイトが埋めており、空隙には放射状のアラゴナイトが成長し、その針状または柱状結晶間を埋める形で細粒の菱面体自形高 Mg カルサイトが沈殿している (Fig. 2b, c)。一部にはコロフォーム状のアラゴナイトが発達している (Fig. 2d)。少量のフィーカルベレット (糞石) および海緑石が認められる。また、フランボイダルパイライトが有孔虫の殻内部を中心に観察される (Fig. 2a)。

冷湧水を起源とする炭酸塩鉱物は Mg カルサイト、アラゴナイト、ドロマイトである (Hovland *et al.*, 1987; Robert *et al.*, 1993)。しかしながら、冷湧水を起源とする炭酸塩鉱物の種類を決定している物理化学的要因は、はっきりと解明されていない。本研究で扱った小柴層の化学合成化石群集を伴う炭酸塩岩は、

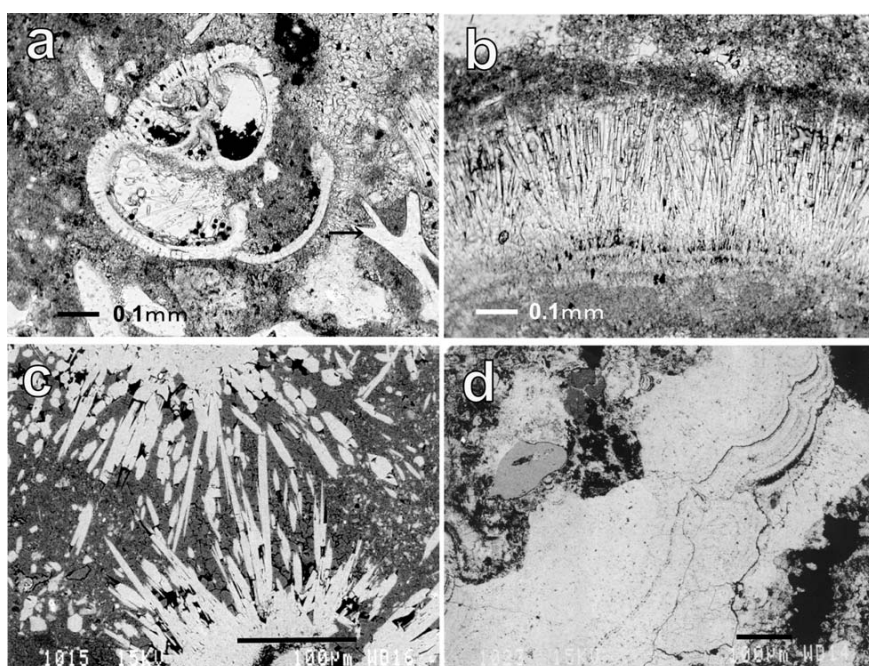


Fig. 2 Photomicrographs of thin-section (a) Carbonate cemented foraminifera in transmitted light. Pyrite (opaque mineral preserved within foraminifera) shows geopetal structure. The arrow indicates fresh volcanic glass. (b) Acicular aragonite crystals are filling the crack in transmitted light. (c) Void filling radical aragonite (light colored columnar crystals) and high Mg calcite (dark part) precipitated between aragonite. SEM back scattered image. (d) Colloform structure of aragonite. SEM back scattered image.

顕微鏡観察からアラゴナイト沈殿に引き続いて高 Mg カルサイトが沈殿しており、両者ともに嫌氣的メタン酸化の結果形成されたのか、またはどちらか一方なのか、顕微鏡観察のみでは明らかではない。

3. 分析方法

3.1 試料準備

実験室に持ち帰った炭酸塩試料は、ハンマーを用いて約 4 cm 程度に粗砕した。ここで風化面の付着していない塊を拾い上げた。これらの塊をジクロロメタン/メタノール (50/50) を満たした 100 ml ビーカー中に投入し、粒子表面を洗浄した。これをさらにハンマーにて 5 mm 以下に粉碎し、パイプレーションミルによって粉末化した。

3.2 有機地球化学分析

粉末試料約 30 g を正確に計り取り、250 ml テフロン製遠沈管にマグネチックスターラー攪拌子と共に投入し、 n ヘキサンにて洗浄した蒸留水 10 ml と溶媒 (ヘキサン/トルエン : 6/4) を加えた。ここでは、

粉末試料は水と混合して泥水状となり、溶媒はその上に載り二層に分離する。これをマグネチックスターラーで攪拌しながら、1 M 塩酸をゆっくりと加えた。発泡の収束を確認した後、遠心分離によって溶媒層と泥水層に分離した。抽出溶媒はロータリーエバポレーターによって濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって炭化水素画分、多環芳香族炭化水素画分、ケトン/エステル画分、極性画分に画分した。本研究では炭化水素画分について分析結果を報告する。さらに、極性画分については、HI/LiAlH₄処理によりエーテル結合を切断し、放出されるピフィタンについて分析を行った。この操作は、極性画分を乾固した後 1 ml の 55% ヨウ化水素酸を加え、100 °C にて 20 時間還流してエーテル結合を切り、炭化水素鎖をヨウ化アルキルにした。これを 50 ml のヘキサン/蒸留水中に投入し、ヘキサン相を取り乾固した。これに 20 mg 水素化リチウムアルミニウムを 1 ml テトラヒドロフラン (脱水) に溶解した溶液を加え 2 時間還流して炭化水素とし、再びシリカゲルカラムクロマトグラ

フィーによって炭化水素を精製し、分析に用いた。この分析操作は Thiel *et al.* (2001) を改良したものである。

分析に用いた GC/MS は ThermoQuest 社製 Voyager であり、注入口はオンカラム、使用カラムは HP-5 ms (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μm) である。分析条件は 40 $^{\circ}\text{C}$ で 1 分保持し、3 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 300 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温した後、30 分保持した。また、個別有機分子同位体分析には、Finnigan MAT 社製 Delta-Plus に HP 社製 6890 GC を取り付けた装置を用いた。この分析では外部標準 CO_2 ガスを用いて試料と内部標準試料の同位体組成を測定した後に、内部標準の測定値を用いて試料の同位体組成を補正した。用いた内部標準試料は $n\text{-C}_{24}\text{D}_{50}$ (n テトラコサン d_{50}) であ

り、内部標準試料の外部標準 CO_2 ガスに対する測定値の標準偏差は 0.63% であった。

4. 結 果

横浜市栄区の下部更新統上総層群小柴層中の化学合成生物群集を伴う石灰岩中の炭化水素画分の分析結果 (TIC; トータルイオンクロマトグラム) を Fig. 3 に示す。このクロマトグラムでは、 $n\text{-C}_{13}$ から $n\text{-C}_{35}$ の範囲の n アルカンが分布する。 n アルカンはバイモーダルな分布を示し、 $n\text{-C}_{17}$ および $n\text{-C}_{18}$ 頂点を持ち奇数偶数優位性を示さない ($\text{CPI}_{13-21} = 0.91$) 低炭素数側と、 $n\text{-C}_{31}$ に頂点を持ち、弱い奇数優位性を示す ($\text{CPI}_{25-33} = 2.70$) 高炭素数側から構成される。また、低炭素数領域にハンプが認められた。特徴的化合

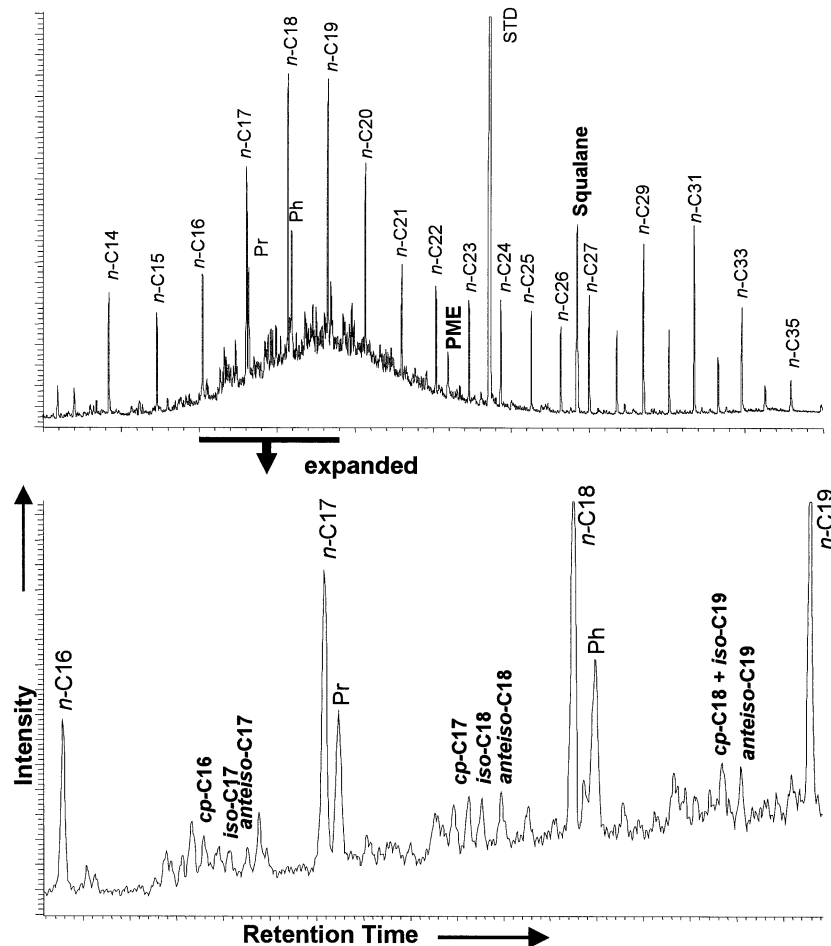


Fig. 3 Total ion chromatogram of hydrocarbon fraction isolated from the carbonate rock from Lower Pleistocene Koshihara Formation, Kazusa Group. PME = pentamethyleicosane, *iso*-, *anteiso*- = 2-, and 3-methyl branched alkanes of the respective carbon number. *cp*- = alkylcyclopentane, Pr = pristane, and Ph = phytane.

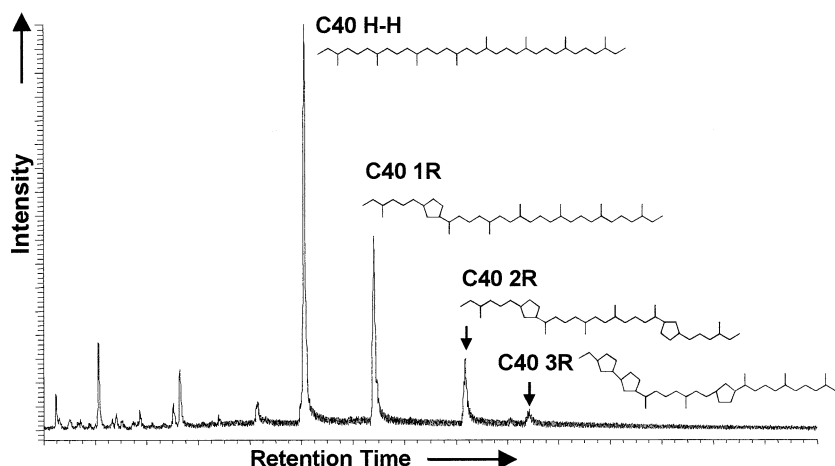


Fig. 4 Total ion chromatogram of polar fraction after HI/LiAlH₄ treatment.

物は、尾尾型結合を持つ“irregular”非環状イソプレノイド炭化水素である PME (2, 6, 10, 15, 19 pentamethyleicosane) とスクアラン (2, 6, 10, 15, 19, 23 hexamethyltetracosane) であり, *n* アルカンと比較して相対的に少量検出された。Pr/Ph 比 (プリスタン/フィタン比) は, 0.74であった。

フィタンとメタン生成古細菌を特徴付ける化合物の一つであるクロセタン (2, 6, 11, 15 tetramethylhexadecane) とは, 通常分析条件において湧出時間が一致するため, 両者の識別はマススペクトルを用いる。すなわち, フィタンのマススペクトルは, イソプレノイド炭化水素を特徴付ける *m/z* 183が *m/z* 155および *m/z* 169に対して相対的に強い強度を示すのに対して, クロセタンは左右対称の構造を持つことから *m/z* 169が *m/z* 183に比べて強い強度を示す。本研究で得られた化合物は, *m/z* 183が *m/z* 169に比べ卓越するため, フィタンと同定した。また, 低炭素数領域には, *iso* アルカン, *anteiso* アルカンおよびアルキルシクロペンタンが検出された。アルキルシクロペンタンは, C₁₅から C₂₆の範囲で C₁₇を頂点とする分布が認められた。それぞれの濃度は *n* アルカンと比較して相対的に少量であった。また, ホパノイド, ステロイドなどのバイオマーカーについては, 顕著なピークは見出せなかった。

HI/LiAlH₄処理によって極性画分から抽出したエーテル結合性脂質については, フィタンと4種のビフィタンが検出された。Fig. 4に4種のビフィタンの分布 (TIC) を示す。相対的濃度は, フィタン > C₄₀H-H > C₄₀1R > C₄₀2R > C₄₀3R であり, 含まれるシクロペ

Table 1 Carbon isotopic compositions of biomarkers isolated from carbonate rock collected from Koshiba Formation.

Compound	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Hydrocarbon fraction	
<i>n</i> -Alkanes and isoprenoid H.C.	
<i>n</i> -C ₁₇	-28.9
<i>n</i> -C ₁₈	-29.8
<i>n</i> -C ₁₉	-30.2
<i>n</i> -C ₂₀	-29.9
<i>n</i> -C ₂₁	-30.4
<i>n</i> -C ₂₂	-29.2
<i>n</i> -C ₂₃	-27.4
<i>n</i> -C ₂₄	-29.4
<i>n</i> -C ₂₅	-27.9
<i>n</i> -C ₂₆	-28.9
<i>n</i> -C ₂₇	-28.9
<i>n</i> -C ₂₉	-30.3
PME	-78.0
Squalane	-28.8
Ether bond lipids	
Phytane	-29.2
Biphytanes	
C ₄₀ H-H	-29.4
C ₄₀ 1R	-25.3
C ₄₀ 2R	-28.0

ンタン環数の増加に伴って, 含有量は減少した。

Table 1に検出されたバイオマーカーの個別炭素同位体組成を示した。*n* アルカンは -30.4‰から -27.4‰の範囲に分布し, 炭素数と同位体組成の間に相関は見られなかった。スクアランについては -28.8‰で *n* アルカンの同位体組成の範囲に入った。これに対して, PME については -78.0‰と低い値を示した。この値は, *n* アルカンと比べて約50‰軽い値であり,

突出して低い値である。

エーテル結合性脂質については、フィタンが - 29.2 ‰, 3種のピフィタンについては - 29.4 ‰から - 25.3 ‰の値が得られ、*n* アルカンと比べてやや高い値を示した。ピフィタンについては、シクロペンタン環数と炭素同位体組成の間に相関は見られなかった。

5. 考 察

これまでの研究で記載された冷湧水炭酸塩について、冷湧水炭酸塩と認定した根拠は、(1)炭酸塩の低い¹³C値と(2)局所的に分布する特殊な無脊椎動物化石群集 (Cambell *et al.*, 1993) および(3)著しく希釈された¹³C値 (- 100 ‰以下)を持つ古細菌バイオマーカーおよびバクテリアマーカー (たとえば Thiel *et al.*, 2001) などである。炭酸塩岩形成に関与したメタンを含む冷湧水中の古細菌群集認定に重要なバイオマーカーは PME とクロセタンである (Brassell *et al.*, 1981; Elvert *et al.*, 1999)。特に飽和および不飽和 PME は、培養した *Methanlobus bombayensis* および *Methanosarcina mazei* から検出されており (Schouten *et al.*, 1997)、古細菌の一群であるメタン生成古細菌を強く特徴付けるバイオマーカーである。これに対して、クロセタンは培養された試料については、陸性のメタン生成古細菌である *Methanosphaera* からの報告が一例あるのみで (Jones and Holzer, 1991)、海性のメタン生成古細菌から検出されたことがない。しかしながら、PME との構造的な類似および冷湧水環境で検出される事実から、クロセタンもメタン生成古細菌を強く特徴付けるバイオマーカーとされている (Pancost *et al.*, 2001)。小柴層中の化学合成生物群集を伴う炭酸塩岩から得られた低い炭素同位体組成を持つ PME は “reverse reaction” を行ったメタン生成古細菌を示すバイオマーカーであり、炭酸塩沈殿に嫌氣的メタン酸化が重要な役目を担っていたことが示唆される。しかしながら、小柴層からは得られた嫌氣的メタン酸化を示すバイオマーカーは PME のみであり、クロセタンを欠く。これまでの研究では冷湧水炭酸塩岩と認定された試料から検出される PME とクロセタンの量比は一定ではない。冷湧水炭酸塩のバイオマーカー分析例では、(1)PME とクロセタンが共に卓越する炭酸塩岩 (Marmorito carbonate, Peckmann *et al.*, 1999b; Mediterranean mud dome-Napoli crust, Pancost *et al.*, 2001; 北海道白亜系石灰岩, 荻原, 2004), (2)PME は含まれるが

クロセタンは含まれないか微量しか含まれない炭酸塩 (Eel River Basin, Orphan *et al.*, 2004; Beauvoisin carbonate, Peckmann *et al.*, 1999b), (3)クロセタンが卓越するが PME は僅かしか含まれない炭酸塩岩 (Black Sea carbonate, Thiel *et al.*, 2001), (4)PME とクロセタンのどちらも含まれない炭酸塩 (黒島海丘炭酸塩クラスト, 荻原ほか, 2002) が報告されており、PME とクロセタンの量比は一様ではない。

還元環境でメタン酸化を行っている古細菌の大部分は、16S rDNA 解析に基づいた分類によって、ANME 1 と ANME 2 に分類される (たとえば Mills *et al.*, 2003)。Blumenberg *et al.* (2004) は、ANME 1 と ANME 2 がそれぞれ卓越する海洋堆積物の有機地球化学分析を行った。その結果、ANME 1 の炭化水素画分からはクロセタンと飽和および不飽和 PME, エーテル結合性脂質からはフィタンのみでピフィタンは検出されなかった。ANME 2 については、炭化水素画分から飽和および不飽和 PME のみでクロセタンを含まず、エーテル結合性脂質からはフィタンと3種のピフィタンが検出された。本研究で分析した小柴層中の炭酸塩岩から得られた特徴は、嫌氣的メタン酸化を示すバイオマーカーは PME のみでクロセタンを欠くこと、エーテル結合性脂質についてはフィタンと複数のピフィタンを含むことであり、Blumenberg *et al.* (2004) が分析した ANME 2 の特徴と一致する。

また、PME の不飽和度が、嫌氣的メタン酸化の活動度さらにはメタンフラックス量の指標として有効性を指摘されている (Elvert *et al.*, 2000)。これまでの研究では、PME / クロセタン量比は PME の不飽和度との相関は認めないことから、PME / クロセタン量比は嫌氣的メタン酸化の活動度さらにはメタンフラックス量を反映しているとは考え難い。今後の研究では、メタン生成古細菌の種類や共生する硫酸還元細菌との関係を含めて、PME とクロセタンの量比の差異をもたらす地球化学的、生物学的要因を明確に解明する必要がある。そのためには、クロセタンの起源を明らかにすることが重要である。

古細菌のバイオマーカーとして、GDGT (グリセロール ジアルキル グリセロール テトラエーテル) の分解生成物であるピフィタンについての重要性も指摘されており、これらを用いて古細菌の対比が行われている (De Rosa *et al.*, 1986)。小柴層から検出されたピフィタンの炭素同位体は、- 29.4 ‰から - 25.3 ‰であり、嫌氣的メタン酸化とは無関係な古細菌

を起源とすることを示している。このようにピフィタンについてメタン酸化を行っているメタン生成古細菌のバイオマーカーとして用いる場合には、炭素同位体組成の測定が不可欠である。

6. ま と め

横浜市栄区の下部更新統上総層群小柴層中に産出する冷湧水性化学合成生物化石群集をセメントする炭酸塩岩について有機地球化学分析を行った。分析に用いた炭酸塩岩は、顕微鏡下では有孔虫化石を多量に含む凝灰質石灰岩であり、柱状または針状アラゴナイトの結晶粒間を細粒の高 Mg カルサイトが埋めている。有機地球化学分析の結果、嫌氣的メタン酸化を示すバイオマーカーは低 ^{13}C 値 (- 78.0‰) を持つ PME のみで、クロセタンは検出されなかった。エーテル結合性脂質からは、フィタンと 4 種のピフィタンが検出されたが低 ^{13}C 値を持たないことから、嫌氣的メタン酸化に関わった古細菌を起源とするバイオマーカーではない可能性が強い。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、横浜国立大学教育人間科学部間島隆一教授には、貴重なご意見を頂きました。また、小論を査読頂いた北海道大学大学院地球環境科学研究科山本正伸助教授および匿名の査読者からは、貴重なご助言を頂きました。記して厚く感謝致します。

文 献

- Blumenberg, M., Seifert, R., Reitner, J., Pape, T. and Michaelis, W. (2004) Membrane lipid patterns typify distinct anaerobic methanotrophic consortia. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 11111-11116.
- Brassell, S. C., Wardroper, A. M. K., Thomson, I. D., Maxwell, J. R. and Eglinton, G. (1981) Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature* **290**, 693-696.
- Cambell, K. A., Carson, C. and Bottjer, D. J. (1993) Fossil cold seep limestones and associated chemosynthetic macroinvertebrate faunas, Jurassic-Cretaceous Great Valley Group, California. In: *Advances in the sedimentary geology of the Great Valley Group, Sacramento Valley, California* (eds. Graham, S. A. and Lowe, D. R.). Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Pacific Section, Book **73**, pp. 37-50.
- De Rosa, M., Gambacorta, A. and Gliozzi, A. (1986) Structure, biosynthesis, and physicochemical properties of aechaebacterial lipids. *Microbiol. Rev.* **50**, 70-80.
- Elvert, M., Suess, E. and Whiticar, M. J. (1999) Anaerobic methane oxidation associated with marine gas hydrates: Superlight C-isotopes from saturated and unsaturated C_{20} and C_{25} irregular isoprenoids. *Naturwissenschaften* **86**, 295-300.
- Elvert, M., Suess, E., Greinert, J. and Whiticar, M. J. (2000) Methane-oxidizing archaea in deep-sea sediments and authigenic carbonates at cold seeps of eastern Aleutian subduction zone. *Org. Geochem.* **37**, 1175-1187.
- Gage, J. D. and Tyler, P. A. (1991) Deep-Sea Biology: A natural history of organisms at deep-sea floor. Cambridge University Press, pp. 504.
- Hoehler, T. M., Alperin, M. J., Albert, D. B. and Martens, C. S. (1994) Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediments: Evidence for a methanogen-sulfate reducer consortium. *Global Biogeochem. Cycles* **8**, 451-463.
- Hovland, M., Talbot, M., Qvale, H., Olausson, S. and Aasberg, L. (1987) Methane-related carbonate cements in pockmarks of the North Sea. *J. Sediment. Petrol.* **57**, 881-892.
- Jones, W. J. and Holzer, G. U. (1991) The polar and neutral lipid composition of *Methanosaera stadtmanae*. *System. Appl. Microbiol.* **14**, 130-134.
- 間嶋隆一, 館由紀子, 柴崎琢自 (1996) 横浜市の上総層群から発見された現地性化学合成貝化石群集. *化石* **61**, 47-54.
- Mills, H. J., Hodges, C., Wilson, K., MacDonald, I. R. and Sobocky, P. A. (2003) Microbial diversity in sediments associated with surface-breaching gas hydrate mounds in the Gulf of Mexico. *FEMS Microbiol. Ecol.* **46**, 39-52.
- 荻原成騎 (2004) 冷湧水炭酸塩岩中の嫌氣的メタン酸

- 化を示すバイオマーカー . 地球化学 . **38** , 45 55 .
 荻原成騎, 武内里香, 松本良, 町山栄章 (2002) 黒島海丘におけるカーボネートチムニーの成因 . JAMSTEC 深海研究 . **21** , 13 17 .
- Orphan, V. J., Ussler, W. III., Naehr, T. H., House, C. H., Hinrichs, K. -U. and Paull, C. K. (2004) Geological, geochemical, and microbiological heterogeneity of the seafloor around methane vents in the Eel River basin, offshore California. *Chemical Geology*. **205**, 265 289.
- Pancost, R. D., Hopmans, J. S., Sinninghe Damste and The MEDINAUT Shipboard Scientific Party (2001) Archaeal lipids in Mediterranean cold seep: Molecular proxies for anaerobic methane oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1611 1627.
- Peckmann, J., Walliser, O. H., Riegel, W. and Reitner, J. (1999a) Signatures of hydrocarbon venting in a Middle Devonian carbonate mound (Hollard Mound) at the Hamar Laghdad (Anti-atlas, Morocco). *Facies*. **40**, 281 296.
- Peckmann, J., Theil, V., Michaelis, W., Clari, P., Gaillard, C., Martire, I. and Reitner, J. (1999b) Cold seep deposit of Beauvoisin (Oxfordian; Southeastern France) and Marmoto (Miocene; Northern Italy): Microbially induced authigenic carbonates. *Int. Journ. Earth. Sciences* **88**, 60 75.
- Paull, C. K., Chanton, J. P., Neumann, A. C., Coston, J. A., Martens, C. S. and Showers W. (1992) Indicators of methane-derived carbonates and chemosynthetic organic carbon deposits: Examples from Florida Escarpment. *Palaios*. **7**, 361 375.
- Ritger, S., Carson, B. and Suess, E. (1987) Methene-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin. *Geol. Soc. Am. Bull.* **98**, 147 156.
- von Rad, U., Rosch, H., Berner, U., Geyh, M., Marchig, V. and Schulz, H. (1996) Authigenic carbonates derived from oxidized methane vented from Makran accretionary prism off Pakistan. *Marine Geology*. **136**, 55 77.
- Roberts, H. H., Aharon, P. and Walsh, M. M. (1993) Cold-seep carbonates of Louisiana continental slope-to-basin floor. In: *Carbonate Microfabris* (eds. Rezal, R. and Lavoie, D. L.), Springer-Verlag, Berlin, pp. 95 104.
- Schouten, S., va der Maarel, M. J. E. C., huber, R. and Sinninghe Damste, J. S. (1997) 2, 6, 10, 15, 19-Pentamethylicosanes in *Methanobolus bombayensis*, a marine methanogenic archaeon, and in *Methanosarcina mazei*. *Org. Geochem.* **26**, 409 414.
- 館由紀子, 間嶋隆一 (1998) 外側陸棚相の冷湧水性化学合成群集 下部更新性上総層群小柴層の例 . 地質学雑誌 , **104** , 24 41 .
- Thiel, V., Peckmann, J., Richnow, H. H., Luth, U., Reitner, J. and Michelis, W. (2001) Molecular signals for anaerobic methane oxidation in Black Sea seep carbonates and microbial mat. *Mar. Chem.* **73**, 97 112.
- Wallmann, K., Linke, P., Suess, E., Bohrmann, G., Sahling, H., Schluter, M., Dahlmann, A., Lammers, S., Greinert, J. and von Mirbach, N. (1997) Quantifying fluid flow, solute mixing, and biogeochemical turnover at cold vents of the eastern Aleutian subduction zone. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5209 5219.

Appendix

