

地球化学 47, 221-236 (2013)

Chikyukagaku (Geochemistry) 47, 221-236 (2013)

報 文

熊野泥火山における間隙水の起源

土岐 知弘^{*,†}・比嘉 良作^{*}・棚原 朗^{**}
井尻 暁^{***}・角 皆 潤^{****, #}・芦 寿一郎^{*****}

(2013年6月19日受付, 2013年10月18日受理)

Origin of pore water in Kumano mud volcanoes

Tomohiro TOKI^{*,†}, Ryosaku HIGA^{*}, Akira TANAHARA^{**}, Akira IJIRI^{***},
Ururu TSUNOGAI^{****, #} and Juichiro ASHI^{*****}

- * Department of Chemistry, Biology and Marine Science, Faculty of Science,
University of the Ryukyus,
1, Senbaru, Nishihara, Okinawa 903-0213, Japan
- ** Instrument Research Center, University of the Ryukyus,
1, Senbaru, Nishihara, Okinawa 903-0213, Japan
- *** Kochi Institute for Core Sample Research, JAMSTEC,
B 200 Monobe, Nankoku, Kochi 783-8502, Japan
- **** Earth and Planetary System Science, Faculty of Science, Hokkaido University,
N10W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0810, Japan
- ***** Department of Ocean Floor Geoscience,
Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo,
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8568, Japan
- # Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8601, Japan
- † Corresponding author (toki@sci.u-ryukyu.ac.jp)

We used push corers during manned submersible dives to take sediment samples to depths up to 40 cm from the third and eighth Kumano Knolls. Boron (B) concentrations in pore water extracted from the sediment samples from the cold seep site were higher than would be explained by organic matter decomposition, suggesting that the pore water at the site was influenced by B derived from smectite-illite alteration. Additionally, the pore water at the cold seep site on the Kumano mud volcano showed high Li concentrations and positive oxygen isotope of pore water. These facts suggest the origin of the pore water would be clay mineral dehydration occurring between 150-160°C. The end-member concentration of B and Li is estimated to be 23 ± 8 mmol/kg and 0.8 ± 0.3 mmol/kg, respectively. The B/Li ratio of the end-member is evaluated to be 29 ± 14 , suggesting these elements would be released from sediment below 200°C. Given the geothermal gradient in this area, this finding suggests that the supplied fluid originates from environment deeper than 3.5 km below the seafloor.

Key words: Origin, Pore water, Kumano, Mud volcano, Boron, Lithium, Oxygen isotope, Clay mineral dehydration

- * 琉球大学理学部海洋自然科学科
〒903-0213 沖縄県中頭郡西原町千原1
- ** 琉球大学機器分析支援センター
〒903-0213 沖縄県中頭郡西原町千原1
- *** 海洋研究開発機構高知コア研究所
〒783-8502 高知県南国市物部乙200
- **** 北海道大学大学院理学研究院自然史科学部門
地球惑星システム科学分野
〒060-0810 北海道札幌市北区北10条西8丁目

- ***** 東京大学大気海洋研究所海洋底科学部門
〒277-8564 千葉県柏市柏の葉5-1-5
- # 名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学
専攻大気水圏科学系
〒464-8601 愛知県名古屋市千種区不老町

1. イントロダクション

海底泥火山とは、海底下深部の堆積物が泥ダイアピルとして上昇し、海底に噴出して形成された小丘である (Milkov, 2000; Dimitrov, 2002; Kopf, 2002)。丘頂部あるいはその周辺において、バクテリアマットやチューブワームのコロニーといった化学合成生物群集が視認されることも多く、直下の間隙水中には CH_4 や H_2S などの溶存ガスが豊富に含まれている (Corselli and Basso, 1996; Olu *et al.*, 1997)。溶存ガスの他にも、海底表層では生成され得ない深部起源の物質が多く含まれており (Martin *et al.*, 1996; Godon *et al.*, 2004)、深部起源物質の特徴を利用した泥火山の起源深度の推定がなされてきている (Martin *et al.*, 1996; Dählmann and de Lange, 2003; Mazurenko *et al.*, 2003; Aloisi *et al.*, 2004; Haese *et al.*, 2006; Hensen *et al.*, 2007)。

南海トラフの熊野海盆にも、複数の泥火山が見つかっており (Morita *et al.*, 2004)、泥火山の丘頂部や周辺の海底において化学合成生物群集の存在が確認されている (Ijiri, 2003; Morita *et al.*, 2004; Miyazaki *et al.*, 2009)。熊野泥火山に分布する間隙水の起源について、これまでも水の酸素及び水素同位体比と Cl^- 濃度を用いた研究が行われており、粘土鉱物の脱水起源の流体が供給されていると考えられている (Ijiri, 2003)。これは、 Cl^- 濃度が海底堆積物表層では基本的に保存成分であること (Martin *et al.*, 1996)、水の同位体比も化学反応によって変化しにくいこと、起源によって特有の値をとることなどを利用している (Kastner *et al.*, 1991; Dählmann and de Lange, 2003; Mazurenko *et al.*, 2003; Hiruta *et al.*, 2009)。

本研究では、これらのデータに加えて、深部情報を最も顕著に示す B や Li も利用して間隙水の起源深度を推定する。B と Li の固液分配は、反応した系の温度に依存することが知られている (You and Gieskes, 2001)。高濃度の B や Li の分布は、泥火山の間隙水において報告されている (Aloisi *et al.*, 2004; Teichert *et al.*, 2005; Haese *et al.*, 2006; Hensen *et al.*, 2007; Reitz *et al.*, 2007)。間隙水で観測された高濃度 B の起源としては、有機物の続成過程の他、 $60\sim 160^\circ\text{C}$ で起こるスメクタイト→イライト変質反応が挙げられる (Brumsack *et al.*, 1992; You *et al.*, 1993; You *et al.*, 1996)。また、Li も 150°C 以上で堆積物から放出されることが知られている (You and Gieskes,

2001)。一般的な海底の地温勾配 ($50\sim 60^\circ\text{C}$) を考慮すると、いずれも海底下 1 km よりも深部で起こる反応であることから、表層堆積物中の B や Li の分布から深部起源の流体の影響が評価されてきている (Martin *et al.*, 1996; Aloisi *et al.*, 2004; Haese *et al.*, 2006)。

泥火山において観測される化学成分や堆積物からは、いまだに掘削によっても到達し得ない海底下深部の情報が得られる。泥火山に分布している間隙水の起源深度を把握することは、今後前弧海盆の発達史や海底下深部の微生物活動を知る上で極めて重要なことである。本研究では、熊野泥火山において採取した海底表層の間隙水の化学組成を基に、熊野泥火山における間隙水の起源深度を明らかにすることを目的としている。

2. 地質学的背景

南海トラフ沈み込み帯は、プレートテクトニクスによりフィリピン海プレートがユーラシアプレートの下に沈み込んでいる場所であり、東海沖から熊野沖、室戸沖、足摺沖を経て、日向沖まで続いている。沈み込むフィリピン海プレートの表層堆積物は剥ぎ取られて、陸側に押しつけられ付加体を形成している (Fig. 1a)。付加体は、付加体前縁部から付加体斜面を経て外縁隆起帯に至る。外縁隆起帯よりも陸側には、陸からの堆積物がせき止められて前弧海盆が形成されている。前弧海盆には、背斜構造に沿って第一熊野海丘から第八熊野海丘まで計8つの泥火山が見つかっている (Morita *et al.*, 2004)。このうち、いくつかの泥火山の丘頂部や斜面において、化学合成生物群集が視認されている (Ijiri, 2003; Morita *et al.*, 2004; Miyazaki *et al.*, 2009)。

3. サンプルングと分析方法

3.1 サンプルング

海洋研究開発機構 (Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology: JAMSTEC) の有する支援母船「よこすか」による YK06-03 Leg2航海 (2006.5.2~5.9) 及び YK08-04航海 (2008.4.4~4.10) において、Fig. 1a に示した第三及び第八熊野海丘で、潜水艇「しんかい6500」による潜航調査を行った。YK06-03 (第945~947次潜航) 及び YK08-04 (第1063次潜航) 航海において、サンプルを採取した場所を Table 1 に示した。合わせて、サンプルング地点

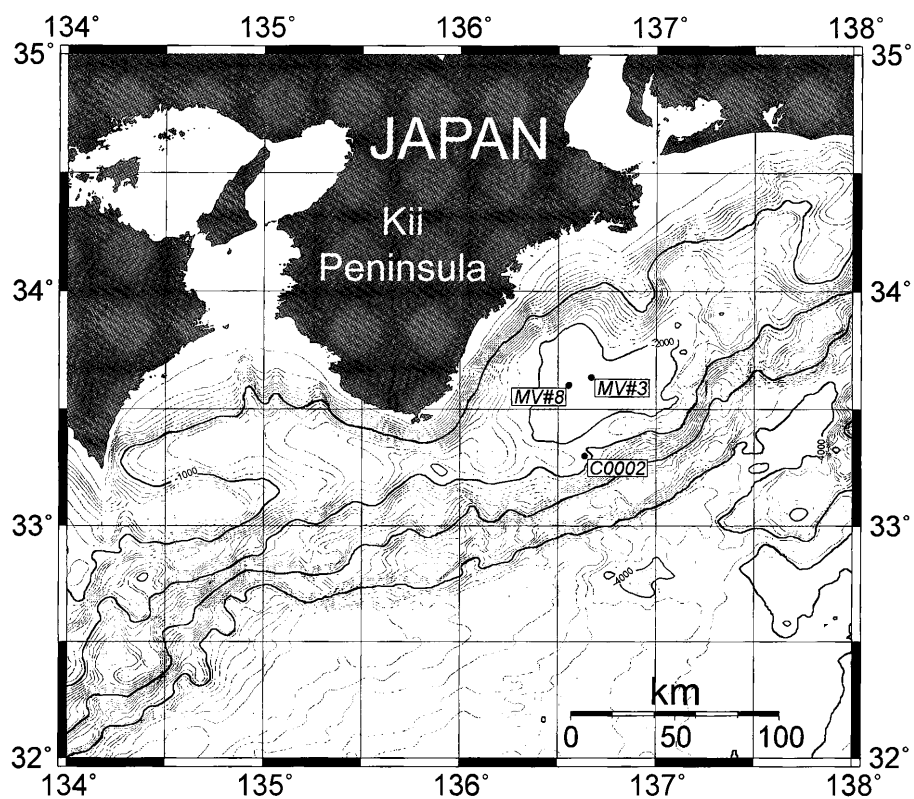


Fig. 1a A map of the Nankai Trough accretionary prism off Kumano with locations of the Kumano mud volcanoes and IODP Exp. 315 C0002 site.

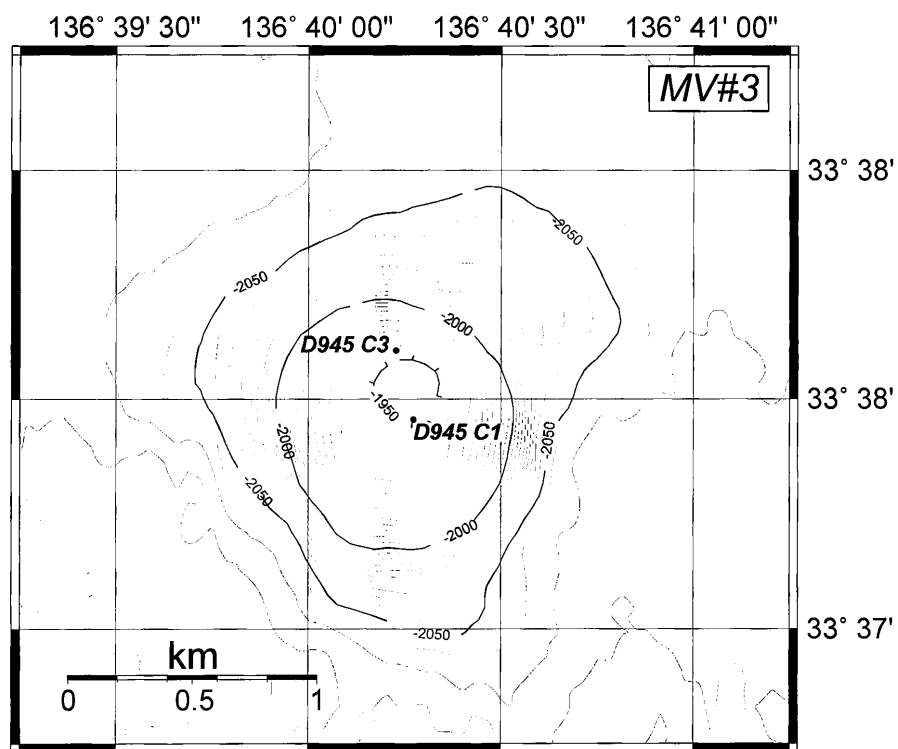


Fig. 1b Locations of the push cores collected at the Kumano mud volcano No. 3 during YK06-03.

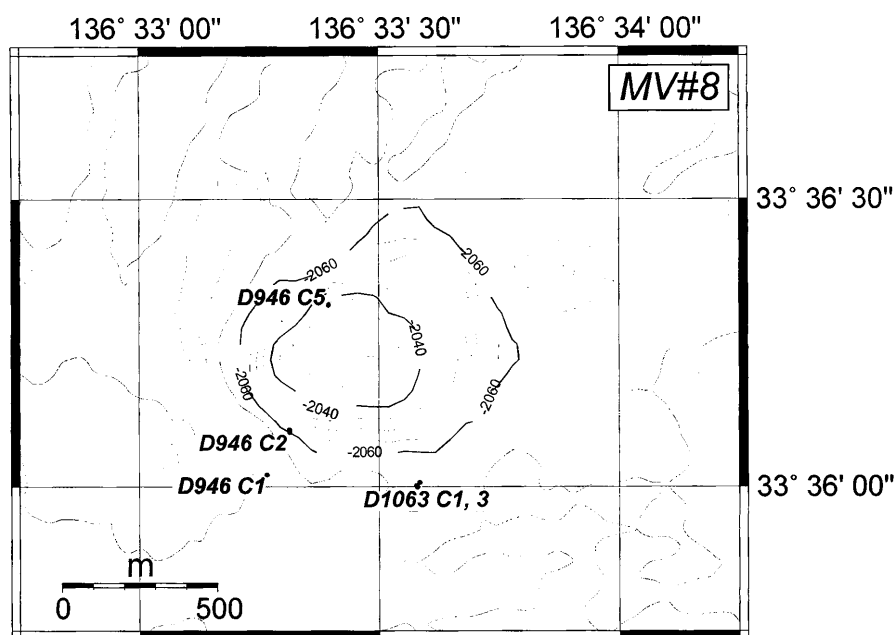


Fig. 1 c Locations of the push cores collected at the Kumano mud volcano No. 8 during YK06-03 and YK08-04.

の特徴を記してある。

YK06-03 Leg2航海では第三及び第八熊野海丘において、MBARI 式プッシュコアラを用いて、海底下約40 cm ほどの堆積物試料を採取した。揚収したプッシュコアラについて、揚収後直ちに、船上において上部のふたを開けて堆積物の直上水を採取した。続いて、プッシュコアラ内の堆積物を深さ5 cm おきにプラスチックシリンジを用いてくりぬき、万力で圧力をかけることにより間隙水試料を抽出した (Manheim, 1968)。YK08-04航海では第八熊野海丘において、YK06-03航海と同様に堆積物試料を採取し、遠心分離機を用いて間隙水試料を抽出した (Bufflap and Allen, 1995)。間隙水試料と海底直上の海水試料は、0.45 μ m のディスクフィルターを用いてろ過をして、化学成分分析のためポリ瓶に取り分けた。また、溶存ガス成分測定のために、予めアミド硫酸及び塩化第二水銀を入れて重量を測定した容量2 ml の褐色バイアル瓶に入れて持ち帰った。

3.2 分析方法

化学成分分析用の間隙水試料と海水試料について、船上において pH, 全アルカリ度 (Total Alkalinity: TA) と NH_4 ($= [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$) 濃度, Si ($= [\text{H}_4\text{SiO}_4] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$) 濃度を測定した (Gieskes, 1991)。また、陸上に持ち帰ってから、Mohr 法により Cl^- 濃度

を、イオンクロマトグラフィーにより SO_4^{2-} 濃度を測定した (Tsunogai and Wakita, 1995)。さらに、Zeeman 型原子吸光分析装置を用いて K 濃度を、ICP-AES を用いて Na, Mg, Ca, B ($= [\text{B}(\text{OH})_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-]$), Sr, Li 濃度を測定した (Murray *et al.*, 2000)。

溶存ガス成分測定用の間隙水試料については、同位体比質量分析計 (Finnigan MAT 252) を用いて CH_4 , C_2H_6 及び ΣCO_2 の濃度と炭素同位体比を測定した (Tsunogai *et al.*, 2002; Miyajima *et al.*, 1995)。また、水の酸素同位体比については、 NaHCO_3 との平衡を用いて測定した (Ijiri *et al.*, 2003)。それぞれの測定精度については Table 2 に示した。これらの値は準じた分析法の報告値であり、分析に際して標準物質を3回以上繰り返し測定して精度を確認してから試料の測定に臨んだ。

同位体比の表記法は、標準物質との相対比として表現する δ 表記を用いた。炭素同位体比の標準物質としては Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) を、酸素同位体比の標準物質としては Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) を用い、それぞれ以下の式で表した。

Table 1 Location of sampling points during the YK06-03 and YK08-04 cruises. The shaded area represents Kumano Basin.

Site	Date	Cruise	Sample No.	Latitude	Longitude	Depth	Description
Kumano MV #8	2006. 5. 03	YK06-03	D946 C5	33° 36.3171' N	136° 33.3950' E	2,023 m	Inside of a bacterial mat
	2006. 5. 03	YK06-03	D946 C2	33° 36.0954' N	136° 33.3129' E	2,059 m	Inside of a bacterial mat
	2008. 4. 09	YK08-04	D1063 C1	33° 35.9990' N	136° 33.5792' E	2,056 m	Inside of a tube worm colony
	2008. 4. 09	YK08-04	D1063 C3	33° 36.0015' N	136° 33.5776' E	2,056 m	Inside of a tube worm colony
	2006. 5. 03	YK06-03	D946 C3	33° 36.0992' N	136° 33.3129' E	2,058 m	Outside of a bacterial mat
	2006. 5. 03	YK06-03	D946 C6	33° 36.3171' N	136° 33.3950' E	2,023 m	Outside of a bacterial mat
	2006. 5. 04	YK06-03	D947 C1	33° 36.4752' N	136° 33.4668' E	2,056 m	Outside of a bacterial mat
	2008. 4. 09	YK08-04	D1063 C2	33° 36.0069' N	136° 33.5841' E	2,056 m	Outside of a tube worm colony
	2006. 5. 03	YK06-03	D946 C1	33° 36.0204' N	136° 33.2659' E	2,060 m	Reference
	2006. 5. 02	YK06-03	D945 C1	33° 37.9563' N	136° 40.2733' E	1,943 m	Reference
Kumano MV #3	2006. 5. 02	YK06-03	D945 C3	33° 38.1063' N	136° 40.2276' E	1,945 m	Reference

$$\delta^{13}\text{C} = [((^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}) - 1] \quad (\text{‰VPDB}) \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O} = [((^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{VSMOW}}) - 1] \quad (\text{‰VSMOW}) \quad (2)$$

4. 結果と考察

YK06-03及びYK08-04航海において採取した間隙水中のpH, アルカリ度, 塩分, Cl^- , Na, Mg, SO_4^{2-} , K, Ca, B, Si, Sr, Li, NH_4^+ 濃度をTable 3aに, さらに溶存 CH_4 , 溶存 C_2H_6 及び溶存 ΣCO_2 濃度とその炭素同位体比(それぞれ $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$, $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$), また水の酸素同位体比($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$)をTable 3bに示した。また, 各成分の鉛直分布をFig. 2に示した。Fig. 2では, 特にサンプリング時にバクテリアマットやチューブワームがいた場所など, 湧水の影響が見られた場所のデータについてはプロットした点を線で結んで区別してある(Fig. 2)。これらの場所を, 今後は「湧水域」と記述することとする。一方, 海底面にバクテリアマットやチューブワームが視認されなかった場所については, 今後は「リファレンスサイト」として記述することとする。

4.1 間隙水の化学組成の鉛直分布

湧水域とリファレンスサイトでは間隙水の化学組成が著しく異なっていた(Fig. 2)。湧水域ではリファレンスサイトと比較して CH_4 濃度が極めて高く, 採取深度よりも深い堆積物中から CH_4 を多く含んだ流体が移動してきていることが示唆された。また, SO_4^{2-} 濃度が著しく減少しており, ΣCO_2 濃度が極めて高いことから, 高濃度の CH_4 に促進された嫌氣的メタン酸化が起きていると考えられる(式3)。



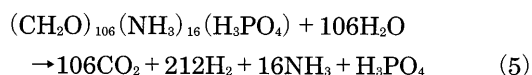
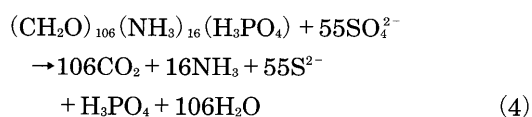
また, 表層を除いてMgやCa, Srが減少していることから, 高濃度の ΣCO_2 に促進された自生炭酸塩の形成が進んでいることが示唆された。これらの成分が, 海底下40 cmよりも深い場所で変化したものが運ばれてきたものか, 現場で反応によって変化したものであるかは, これらの成分だけを見ても判別することはできない。

第八熊野海丘の丘頂部に位置するD946 C5サイトから採取した間隙水は, 他の湧水域と比べても, さらにNa及び Cl^- 濃度が低く, B濃度が高く, NH_4^+ 濃度

Table 2 Analytical methods and errors for the measurement of chemical components in the pore water.

Component	Analytical method	Analytical error (1 σ)
pH (25°C, 1atm)	Potentiometry	0.2%
TA	Potentiometric titration	1.2%
NH ₄ ⁺	Colorimetry	7.5%
Si	Colorimetry	1%
Cl ⁻	Titration	1%
SO ₄ ²⁻	Ion chromatography	4%
K	Atomic absorption spectrometry	3%
Na	ICP-AES	7%
Ca	ICP-AES	4%
Mg	ICP-AES	1.2%
B	ICP-AES	3%
Sr	ICP-AES	3.5%
Li	ICP-AES	6%
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$	Mass spectrometry	0.3‰
$\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	Mass spectrometry	0.3‰
$\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$	Mass spectrometry	0.3‰
$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	Mass spectrometry	0.1‰

も高い。NH₄⁺は有機物の分解で生成されるので（式4あるいは5）、リファレンスサイトにおいても深さに応じて増加しているが、D946 C5サイトの増加はリファレンスサイトよりも多い。このことは、より分解が進んだ深部からのNH₄⁺の供給が行われていたことを示唆している。



また、海底表層における温度圧力条件では、NaやCl⁻、Bは化学反応には関与しないと考えられている（e.g., Kastner *et al.*, 1991）。実際、D946 C5サイト以外のほとんどのサイトにおいて、これらの濃度異常は検出されていない（Fig. 2）。これらの成分の濃度を変化させることができる化学反応が起こるとすれば、少なくとも海底下40 cmよりも深部であると考えられる。このことから、D946 C5サイトにおいては、他の湧水域よりもより有意に湧水活動の影響があると

言える。また、D946 C5サイト及びD1036 C1サイトはLi濃度も高い。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ は、D946 C5サイトでは正の値を示した。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ が正の値を示し、Cl⁻濃度が負の異常を示す原因は、メタンハイドレートの崩壊起源の流体か、あるいは粘土鉱物の脱水起源の流体の流入と考えられている（e.g., Kastner *et al.*, 1991）。

湧水域のメタンの炭素同位体比（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ ）は-60 ‰程度であり、CH₄/C₂H₆比は100~3,000程度の値を示した（Table 3）。このことから、微生物起源のCH₄の他に、有機物の熱分解起源のCH₄が混合していると考えられる（Bernard *et al.*, 1978）。 $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ は-25 ‰を下回るものが多く、Suess and Whiticar (1989) が示したように嫌氣的メタン酸化が起きていることを裏付けるものであると考えられる。

4.2 B及びLiから推定される温度履歴

熊野泥火山の湧水域の間隙水中において、高濃度のBが検出された。Bの供給源は、主に有機物の分解（You *et al.*, 1993; Brumsack *et al.*, 1992）と、スメクタイト→イライト変質反応が挙げられる（You *et al.*, 1996）。有機物の分解反応では、BはNH₄⁺とよい相関を示し、NH₄⁺が10 mmol/kgに増加するとBが1 mmol/kgまで増加することが知られている（Fig. 3;

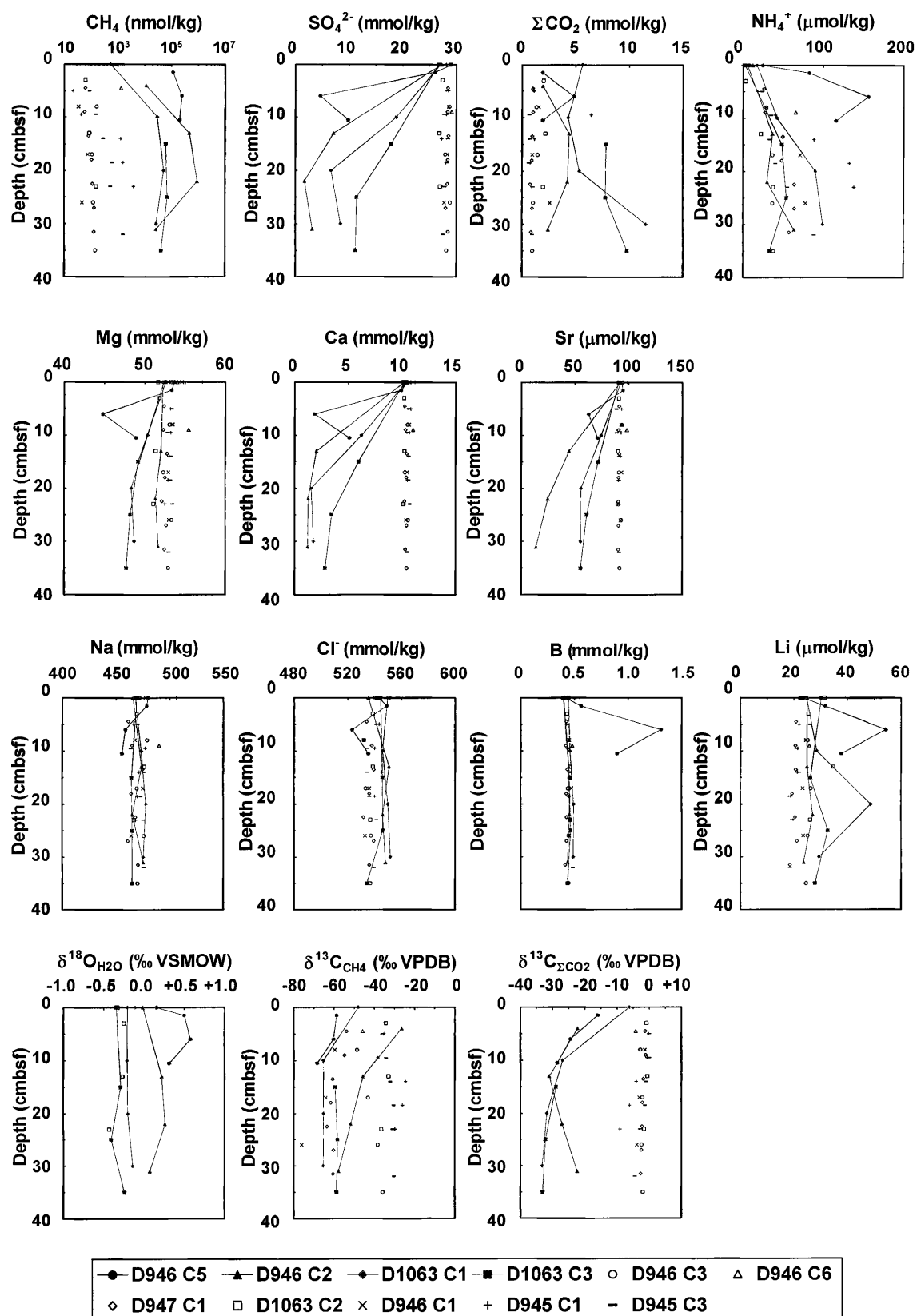


Fig. 2 Vertical profiles of chemical compositions of pore water from sediment in the Kumano mud volcanoes.

Table 3 a Chemical and isotopic compositions of pore water and bottom seawater.

Area	Dive	Type	Sample	No.	Depth cmbsf	pH	TA mmol/kg	Salinity ‰	Cl ⁻ mmol/kg	Na mmol/kg	Mg mmol/kg	SO ₄ ²⁻ mmol/kg	K mmol/kg	Ca mmol/kg	B μmol/kg	Si μmol/kg	Sr μmol/kg	Li μmol/kg	NH ₄ ⁺ μmol/kg	
Kumano MV #3	945	MBARI-Short Black	C1	0	0	8.0	2.0	35	N.A.	506	57.2	28.9	10.8	11.2	449	34	98.7	21.9	0	
				1	5	7.5	2.7	35	543	466	53.2	28.5	10.4	10.8	427	345	93.5	22.0	18	
				2	10	7.4	2.6	35	540	477	53.2	28.2	10.7	10.7	435	330	93.1	21.5	41	
				3	14	7.5	2.9	35	545	471	53.0	27.2	10.9	10.6	451	470	92.4	21.4	88	
				4	19	7.5	3.1	35	540	470	52.9	28.1	10.8	10.5	445	470	90.8	18.9	133	
	5	23			35	538	469	52.5	27.4	10.9	10.2	467	450	89.9	19.7	138				
	MBARI-Long Green	C3	0	0	7.6	1.9	32	N.A.	434	50.8	25.7	9.5	9.9	364	129	84.6	17.9	3		
			1	5	7.5	2.6	35	541	470	53.4	28.3	10.7	10.6	434	269	88.5	26.0	24		
			2	10	N.A.	N.A.	35	534	464	52.9	27.7	10.6	10.5	449	300	88.9	21.0	35		
			3	14	7.5	2.7	35	534	476	53.2	28.4	10.8	10.6	458	389	91.3	21.9	33		
			4	19	N.A.	N.A.	35	536	473	53.2	28.2	10.7	10.6	449	455	91.0	18.5	41		
			5	23	N.A.	N.A.	35	541	476	53.5	27.9	10.8	10.7	462	538	91.0	19.3	55		
			6	28	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	
			7	32	N.A.	N.A.	35	539	476	53.0	27.5	10.9	10.5	486	605	91.2	18.5	88		
			946	MBARI-Short Green	C1	0	0	8.0	1.8	36	540	477	54.6	28.8	10.2	10.7	401	58	91.8	23.3
2						8	7.6	2.4	36	532	468	53.5	28.6	11.0	10.7	453	608	93.3	24.5	29
4	17	7.3				N.A.	36	536	475	53.0	28.3	11.1	10.5	472	752	93.5	23.3	71		
6	26	7.5				2.7	36	533	464	53.0	27.7	10.9	10.4	451	704	92.7	23.4	78		
Kumano MV #8	MBARI-Long Black	C2	0	0	7.6	2.1	35	535	466	52.2	27.3	10.2	10.2	402	143	91.9	24.9	6		
			1	4	N.A.	N.A.	35	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	
			3	13	7.8	19.3	N.A.	551	474	52.0	7.1	11.2	2.0	448	323	44.6	24.9	37		
			5	22	7.9	23.0	N.A.	546	465	51.4	1.7	11.1	1.3	454	341	24.8	27.0	30		
			7	31	7.8	22.8	N.A.	548	476	51.7	3.2	11.2	1.2	437	318	13.9	23.6	63		
	MBARI-Long White	C3	0	0	7.7	2.0	36	541	472	53.3	28.8	10.4	10.4	405	171	94.3	24.7	8		
			2	8	7.5	2.3	35	532	479	53.1	28.7	11.0	10.5	440	591	93.6	25.2	29		
			4	17	7.4	2.4	35	533	470	52.3	27.9	10.9	10.3	441	599	91.2	26.4	37		
			6	26	7.4	N.A.	36	537	476	53.3	28.8	11.1	10.6	447	625	93.1	25.1	37		
			8	35	7.5	2.4	35	537	470	52.9	28.1	11.0	10.4	446	618	91.7	24.6	38		
	MBARI-Short Blue	C5	0	0	7.8	2.6	35	543	480	53.7	29.1	10.3	10.3	418	177	93.6	23.4	24		
			1	2	8.1	5.3	35	549	478	53.3	26.1	10.7	9.9	562	404	94.7	31.7	82		
			2	6	7.8	19.8	33	523	459	44.8	4.6	10.8	1.9	1305	706	62.8	54.3	156		
			3	11	N.A.	N.A.	34	535	456	48.9	9.8	10.9	5.1	897	556	71.1	37.7	116		
MBARI-Short Red	C6	0	0	8.1	2.0	N.A.	541	468	54.0	28.8	10.0	10.5	400	5	91.5	22.3	12			
		1	5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.		
		2	9	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	490	55.5	29.1	12.2	11.0	480	234	98.5	25.7	66			

N.A.: Not analyzed
N.D.: Not detected

Table 3a (continued)

Area	Dive	Type	Sample	No.	Depth cmbsf	pH	TA mmol/kg	Salinity ‰	Cl ⁻ mmol/kg	Na mmol/kg	Mg mmol/kg	SO ₄ ²⁻ mmol/kg	K mmol/kg	Ca mmol/kg	B μmol/kg	Si μmol/kg	Sr μmol/kg	Li μmol/kg	NH ₄ ⁺ μmol/kg
Kumano MV #8	947	MBARI-Long Blue	C1	0	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				1	5	7.4	2.3	35	534	461	52.4	28.4	10.6	10.3	425	516	91.2	20.8	26
				2	9	7.3	2.3	35	538	465	52.3	28.4	10.5	10.3	421	546	90.7	20.6	27
				3	14	7.3	2.3	35	539	475	52.8	28.5	10.6	10.4	434	551	91.2	20.7	50
				4	18	7.4	2.7	35	536	464	52.5	28.4	10.1	10.4	427	554	90.8	19.4	48
				5	23	7.4	2.6	35	532	468	52.1	28.3	10.5	10.2	428	549	90.6	20.4	64
				6	27	7.4	2.6	35	539	461	52.7	28.0	10.3	10.4	427	553	90.8	21.1	64
Kumano MV #8	1063	MBARI-Long Yellow	C1	7	32	7.5	2.6	35	536	471	52.4	28.4	10.8	10.3	415	526	90.5	18.5	57
				0	0	N.A.	N.A.	N.A.	552	469	53.1	28.1	9.8	10.3	400	N.A.	91.7	23.8	1
				1	0	N.A.	N.A.	34	550	468	52.3	27.0	10.4	10.4	444	N.A.	92.7	24.8	18
				2	5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				3	10	N.A.	N.A.	35	546	473	50.3	18.8	11.6	6.2	459	N.A.	74.4	28.5	43
				4	15	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				5	20	N.A.	N.A.	34	550	478	48.3	6.7	11.5	1.6	494	N.A.	55.8	48.7	90
		MBARI-short black	C2	6	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				7	30	N.A.	N.A.	N.A.	552	476	48.7	8.4	11.3	1.8	489	N.A.	55.3	29.3	99
				0	0	N.A.	N.A.	36	544	470	51.6	26.8	9.9	10.1	445	N.A.	90.8	31.5	3
				1	3	N.A.	N.A.	N.A.	539	469	51.8	27.4	10.6	10.2	432	N.A.	90.8	25.4	3
				2	8	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				3	13	N.A.	N.A.	N.A.	539	476	51.3	26.8	11.6	10.2	459	N.A.	90.2	34.6	22
				4	18	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
		MBARI-Long Red	C3	5	23	N.A.	N.A.	N.A.	537	467	51.1	26.9	11.6	10.1	460	N.A.	90.1	26.1	38
				0	0	N.A.	N.A.	36	544	469	52.6	26.7	9.7	10.2	394	N.A.	90.6	30.2	3
				1	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				2	5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				3	10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				4	15	N.A.	N.A.	N.A.	546	464	49.2	17.8	11.7	6.0	456	N.A.	71.6	26.2	48
				5	20	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	11.5	3.5	464	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				6	25	N.A.	N.A.	34	546	465	48.2	11.4	11.5	3.5	464	N.A.	61.1	32.6	54
				7	30	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				8	35	N.A.	N.A.	34	534	465	47.7	11.2	11.8	2.8	438	N.A.	55.3	27.9	33

N.A.: Not analyzed
N.D.: Not detected

Table 3b Chemical and isotopic compositions of pore water and bottom seawater.

Area	Dive	Type	Sample	No.	Depth cmbsf	ΣCO_2 mmol/kg	CH_4 nmol/kg	C_2H_6 nmol/kg	$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$	$\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ ‰VPDB	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ ‰VPDB	$\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ ‰VPDB	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ‰VSMOW
Kumano MV #3	945	MBARI-Short Black	C1	0	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				1	5	1.1	21	N.D.	N.D.	-0.2	-35.2	N.D.	N.A.
				2	10	6.5	43	N.D.	N.D.	-0.6	-38.2	N.D.	N.A.
				3	14	1.2	1,270	N.D.	N.D.	-4.0	-24.4	N.D.	N.A.
				4	19	0.8	1,570	N.D.	N.D.	-6.1	-26.0	N.D.	N.A.
				5	23	0.9	3,830	N.D.	N.D.	-9.1	-29.7	N.D.	N.A.
		MBARI-Long Green	C3	0	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				1	5	1.1	87	N.D.	N.D.	0.0	-36.0	N.D.	N.A.
				2	10	0.7	150	N.D.	N.D.	0.0	-34.1	N.D.	N.A.
				3	14	0.8	281	N.D.	N.D.	-1.0	-32.1	N.D.	N.A.
				4	19	0.6	608	N.D.	N.D.	-1.3	-30.4	N.D.	N.A.
	946	MBARI-Short Green	C1	5	23	1.0	531	N.D.	N.D.	-2.8	-30.9	N.D.	N.A.
				6	28	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				7	32	1.0	1,560	N.D.	N.D.	-4.5	-30.3	N.D.	N.A.
		MBARI-Long Black	C2	0	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	-0.01
				1	4	2.0	11,100	80	138	-22.3	-26.4	-26.8	N.A.
				3	13	4.4	466,000	452	1,030	-31.0	-45.6	-26.8	0.22
		MBARI-Long White	C3	5	22	4.2	910,000	490	1,860	-27.1	-51.7	-26.6	0.26
				7	31	2.4	26,700	234	114	-22.4	-57.8	-26.2	0.07
		MBARI-Short Blue	C5	0	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.16
				1	2	1.9	113,000	35	3,190	-16.0	-58.8	-31.3	0.50
				2	6	4.8	240,000	102	2,360	-24.4	-60.2	-30.9	0.58
				3	11	1.9	202,000	169	1,190	-28.6	-68.3	-20.9	0.31
		MBARI-Short Red	C6	0	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				1	5	1.0	1,310	N.D.	N.D.	-4.2	-45.8	N.D.	N.A.
				2	9	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

N.A.: Not analyzed

N.D.: Not detected

Teichert *et al.*, 2005)。本研究で観測された D946 C5 サイトでは、 NH_4^+ が $156 \mu\text{mol/kg}$ に増加した深さで、B 濃度は 1.3 mmol/kg まで上昇しており、有機物の分解では説明できない量の B の供給がなされていたと考えられる (Fig. 3)。このことから、D946 C5 サイトには、スメクタイトーイライト変質反応由来の B が供給されていた可能性が考えられる。

D946 C5 サイトでは、B だけでなく Li 濃度も高い (Fig. 2)。Li の供給源は、主に 150°C 以上で起こる堆積物からの放出であると考えられている (You and Gieskes, 2001)。B から示されたスメクタイトーイライト変質反応も $60\sim 160^\circ\text{C}$ で起きると考えられており (Kastner *et al.*, 1991)、D946 C5 サイトに供給されている流体は $150\sim 160^\circ\text{C}$ 程度の温度を経験していると考えられる。こういった温度履歴の結果は、 80°C 以上で生成する有機物の熱分解起源のメタ

ンが D946 C5 サイトに分布していることと整合的であると言える。

4.3 熊野泥火山の湧水域に供給されている流体の起源

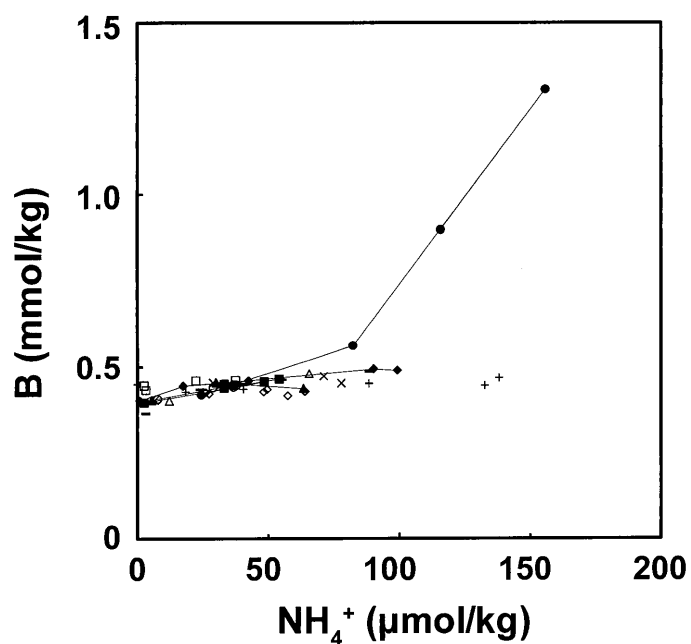
Fig. 4には、D946 C5 サイトから採取した間隙水中の Cl^- 濃度に対する水の酸素同位体比の関係を示した。合わせて、本研究で採取した海水の平均値及びリファレンスサイトの平均値をそれぞれ実線及び点線の四角で示してある (Fig. 4)。これによると、D946 C5 サイトの水の酸素同位体比の異常は小さいけれども、有意に正の異常を示している (Fig. 4)。海水とは異なる化学組成及び同位体組成を持つ流体の端成分は、 Cl^- 濃度を 0 mmol/kg に外挿した切片の水の酸素同位体比 $+15.8 \pm 9.1\%$ として求められる (Fig. 4)。ここでは、データ数が少ないために、見積もられた端成分の水の酸素同位体比 ($+15.8 \pm 9.1\%$) は大きな不確

Table 3b (continued)

Area	Dive	Type	Sample	No.	Depth cmbsf	ΣCO_2 mmol/kg	CH_4 nmol/kg	C_2H_6 nmol/kg	$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$	$\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ ‰VPDB	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ ‰VPDB	$\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ ‰VPDB	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ‰VSMOW
Kumano MV #8	947	MBARI-Long Blue	C1	0	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				1	5	1.0	62	N.D.	N.D.	-1.3	-53.8	N.D.	N.A.
				2	9	1.0	57	N.D.	N.D.	-1.1	-54.7	N.D.	N.A.
				3	14	1.0	82	N.D.	N.D.	-1.8	-60.6	N.D.	N.A.
				4	18	0.9	106	N.D.	N.D.	-2.1	-61.5	N.D.	N.A.
				5	23	0.8	115	N.D.	N.D.	-2.2	-63.4	N.D.	N.A.
				6	27	0.9	130	N.D.	N.D.	-2.5	-60.3	N.D.	N.A.
Kumano MV #8	1063	MBARI-Long Yellow	C1	7	32	0.9	127	N.D.	N.D.	-2.7	-60.5	N.D.	N.A.
				0	0	N.A.	N.A.	N.D.	N.D.	N.A.	N.A.	N.D.	-0.11
				1	0	5.6	532	N.D.	N.D.	-6.2	-48.0	N.D.	-0.20
				2	5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				3	10	4.3	29,500	85	347	-26.9	-65.2	-21.9	-0.21
				4	15	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				5	20	5.3	51,100	142	361	-31.8	-65.1	-31.5	-0.20
				6	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				7	30	11.5	26,700	N.D.	N.D.	-33.2	-65.4	N.D.	-0.14
		MBARI-short black	C2	0	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	-0.33
				1	3	2.0	62	N.D.	N.D.	-0.9	-34.3	N.D.	-0.25
				2	8	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				3	13	2.2	87	N.D.	N.D.	-0.6	-33.0	N.D.	-0.27
				4	18	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
		MBARI-Long Red	C3	5	23	2.0	156	N.D.	N.D.	-1.6	-36.5	N.D.	-0.43
				0	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	-0.34
				1	0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				2	5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				3	10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				4	15	7.8	61,000	197	309	-28.9	-59.4	-30.8	-0.29
				5	20	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				6	25	7.8	69,700	229	305	-32.2	-58.3	-25.9	-0.41
				7	30	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
				8	35	9.8	40,300	136	297	-33.1	-58.7	-26.8	-0.24

N.A.: Not analyzed

N.D.: Not detected

Fig. 3 Correlation between NH_4^+ and B concentrations in pore water from the Kumano mud volcanoes.

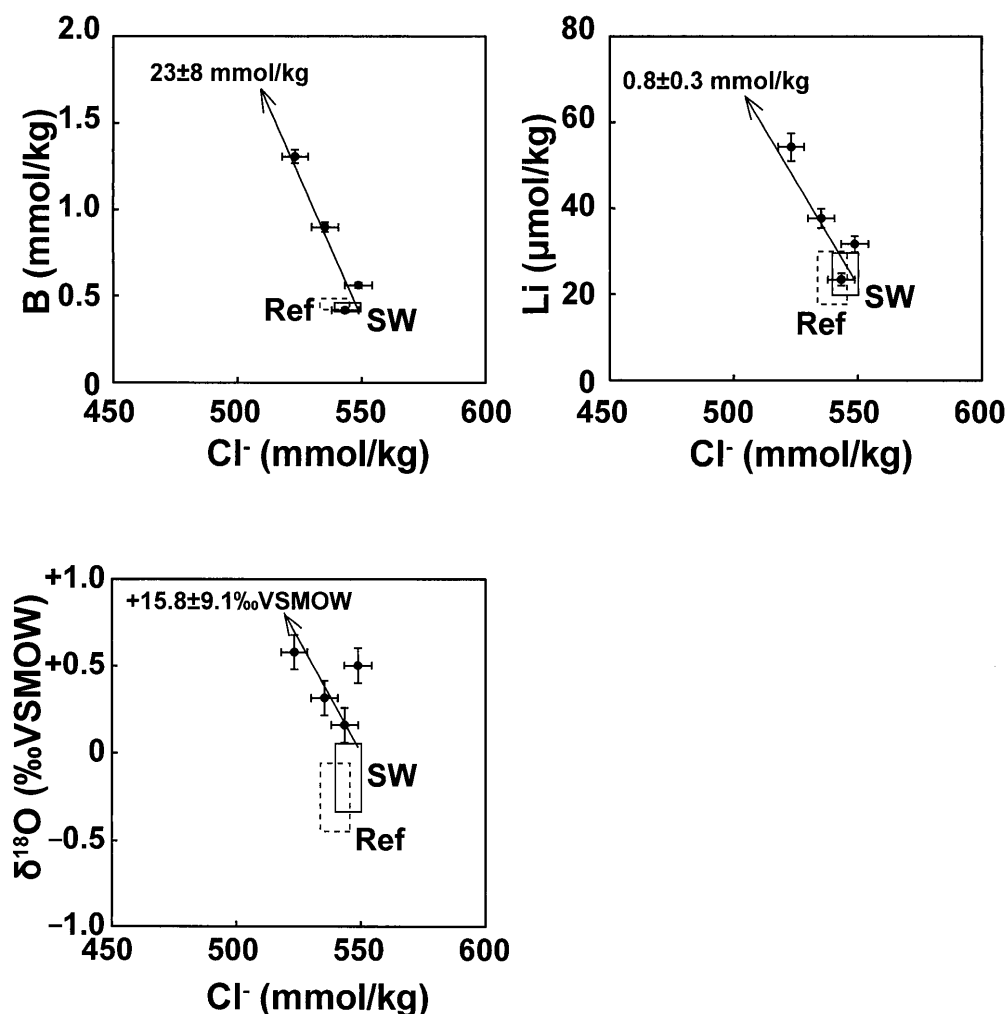


Fig. 4 Correlation of B, Li, and $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ with Cl^- for samples at the cold seep site in the Kumano mud volcanoes. The box of a solid line represents the average of these values of seawater samples, and the box of a dotted line represents the average of these values of pore water samples from the reference sites.

かさを伴っているが、正の値であることは間違いない (Fig. 4)。Sheppard and Gilg (1996) は、スメクタイトと流体の間の酸素同位体の分別を調べ、スメクタイトの脱水反応が起こる温度において同位体平衡が成立すれば、流体の酸素同位体比はスメクタイトの酸素同位体比に比べて ^{18}O に富むことを示した。湧水の影響により海水より ^{18}O に富む流体があるという本研究の観測事実はその傾向と矛盾しない。このことは、深部で粘土鉱物との反応を経た流体の寄与があることの一つの裏付けとなると考えられる。実際に、熊野海盆の海底堆積物中には、海底下1,052 mまでイライト及びスメクタイトが共に約20%で推移している様子が示されている (Guo and Underwood, 2012)。こう

いったスメクタイトが60~160°Cといった温度環境において脱水反応を起こし、海水より ^{18}O に富む流体を形成している可能性が考えられる。スメクタイト→イライト変質反応をはじめとする粘土鉱物の脱水反応によって形成される水が熊野泥火山の湧水の起源であることは、これまでの研究によっても示されている (Ijiri, 2003)。第三熊野海丘から得られたピストンコア試料中の間隙水の化学分析から、 Cl^- 濃度を0 mmol/kgに外挿した水の同位体は酸素 $+13.7 \pm 0.4\%$ 、水素 $-40.7 \pm 3.4\%$ であると報告されている (Ijiri, 2003)。本研究において見積もられた水の酸素同位体比 $(+15.8 \pm 9.1\%)$ は、これらの結果と整合的であると言える。

D946 C5サイトに供給されている深部起源のBについて、 Cl^- 濃度を0 mmol/kgに外挿して求められる端成分は 23 ± 8 mmol/kgと見積もられる (Fig. 4)。D946 C5サイトに供給されているLiについても、 Cl^- 濃度を0 mmol/kgに外挿した値は 0.8 ± 0.3 mmol/kgと見積もられる (Fig. 4)。これらの端成分について、Li濃度に対するB濃度の比(B/Li比)は 29 ± 14 といった値を取る。このようなBとLiの比は、カディス湾や黒海、地中海の泥火山で観測されている値の範囲に一致する (Hensen *et al.*, 2007)。これは、実験室での結果では 200°C よりも低い温度で加熱された堆積物において見られる値であり (You and Gieskes, 2001), D946 C5サイトには 200°C よりも低い温度環境を起源とする流体が供給されていることを示唆している。このことは、先に示した流体の起源温度である $150 \sim 160^\circ\text{C}$ という見積もりと、整合的であると言える。

4.4 熊野泥火山に供給されている流体の起源深度

熊野泥火山の間隙水について、スメクタイトーイライト変質反応由来と考えられるBの供給が示唆され、 200°C 程度で加熱された堆積物から放出されたと考えられる高濃度Liも検出された。こういったB及びLi濃度の異常から、 $150 \sim 160^\circ\text{C}$ を経験した流体が供給されていることが示唆された。こういった温度条件を提示できる環境は、熊野海盆を掘削したExp. 315 C0002サイトの地温勾配 $43 \sim 44^\circ\text{C}/\text{km}$ (Ashi *et al.*, 2009), 海底直上の深層水の温度 $1.674 \pm 0.004^\circ\text{C}$ (Toki *et al.*, 2011) から見積もると、海底下約3.5 kmと推定される。なお、実際の地温は、深部に行くにつれて間隙水が減るために熱伝導率が低くなり、直線的には増えない。熊野海盆で長期モニタリングを行っているC0010サイトでは、1,000 mでは 38°C あるものの、2,000 mにおいても 50°C しかないことが明らかとなっている (荒木私信)。したがって、 $150 \sim 160^\circ\text{C}$ という温度環境は、海底下3.5 kmよりもさらに深い場所ということが推定される。熊野海盆を満たしている堆積物の厚さは、約2 km程度と考えられていることから (Morita *et al.*, 2004), 海盆充填堆積物よりも下部の古い付加体堆積物中で形成された流体が供給されていることが示唆された。

熊野泥火山の頂部で得られる深部起源の堆積物は、放射性炭素及び火山灰による起源深度推定によると海盆充填堆積物であることが明らかになっている (Sawada *et al.*, 2002)。このことは、流体だけが海

盆充填堆積物よりも深い古い付加体堆積物中から供給されていることを示唆している。噴出している堆積物よりも深い流体が湧出している事例は、他の泥火山においても指摘されており (Dähmann and de Lange, 2003), 深部からの流体の集積は泥火山が噴出するために必要な堆積物中における密度の逆転にとって重要な鍵を握っている要素と言える。

実際の掘削では、統合深海掘削計画 (Integrated Ocean Drilling Program: IODP) のExp. 315航海において、熊野海盆北縁部を1,052 mまで掘削したが (C0002サイト), これまでのところB源やLi源と見積もられた深さ (3.5 km以上) までは到達していない (Ashi *et al.*, 2009; Screatton *et al.*, 2009)。実際にC0002サイトで検出されたBの最大値は659 mにおいて $367 \mu\text{mol}/\text{kg}$ であり、Liでは895 mにおいて $256 \mu\text{mol}/\text{kg}$ であった (Ashi *et al.*, 2009)。すなわち、今回示された熊野泥火山で推定されてきたB及びLiの端成分濃度 23 ± 8 mmol/kg及び 0.8 ± 0.3 mmol/kgに達するほどの高濃度は検出されていない。海底下1,052 mよりも深い場所でBやLiが生成しているかどうかは、今後のより深い掘削によって明らかにされるだろう。

このように海底表層堆積物中の間隙水の化学組成及び同位体組成から、深部由来の化学成分あるいは同位体比が検出され、海底下深部を起源とする流体が供給されていることが示されることは、泥火山の活動度の評価や形成に関わる地殻変動の活動史、あるいは海底下における地殻の弱線といった地殻構造を知るための指標となる可能性がある。特に、陸に近い堆積盆地における地殻変動イベントは、規模によっては沿岸地域への被害も生じる恐れもあることから、今後はさらに多くの測点とより細かい時間分解能の海底表層堆積物中の間隙水の化学組成及び同位体組成データを集める必要があるだろう。

5. ま と め

(1) 熊野泥火山の間隙水中において、第三熊野海丘からは特に異常は見つからなかったものの、第八熊野海丘の丘頂部から採取した間隙水にのみ海底下深部を起源とする化学物質の濃度異常が見られた。このことは、第八熊野海丘が現在も活動的な泥火山であることを示している。一方で、第三熊野海丘は、現在はそれほど活発な活動をしていないことを示唆している。

- (2) 第八熊野海丘の丘頂部から得られた間隙水中には、イライトースメクタイト変質反応由来と考えられる高濃度の B が検出された。また、高濃度の Li も検出された。間隙水の酸素同位体比からも、粘土鉱物の脱水反応による正の異常が示された。粘土鉱物の脱水反応や堆積物からの Li の放出が起きる反応温度は、150~160°C 程度と考えられる。
- (3) B 及び Li の端成分濃度は、それぞれ 23 ± 8 mmol/kg 及び 0.8 ± 0.3 mmol/kg と見積もられた。B/Li 比は 29 ± 14 と見積もられ、この値は世界中の泥火山で観測されている値とほぼ同じ範囲内にあり、200°C よりも低い温度環境で堆積物から放出されたことが示唆された。150~160°C 程度といった温度環境は、地温勾配を考慮すると海底下 3.5 km 以深を起源とする流体が供給されていると考えられる。

謝 辞

本研究では、YK06-03及びYK08-04航海において、調査船「よこすか」の船長を初めとする船員の皆様及び「しんかい6500」の司令を初めとするオペレーションチームの皆様には継続的かつ献身的なご協力を頂いた。また、本研究は比嘉良作の修論を基に作成されている。比嘉良作の修論の主査と務めてくださった大出茂教授、並びに副査を務めてくださった大森保琉球大学名誉教授及び松本剛教授には、原稿の改訂に関して貴重なコメントを頂いた。本研究の遂行に当たっては、科学研究費補助金新学術領域「超深度海溝掘削 (KANAME)」による研究費の支援を給わった。最後に、石橋純一郎准教授及び西尾嘉朗研究員、並びに高橋嘉夫編集長には大変丁寧な査読をして頂いた。これらの方々及び関係機関に、この場を借りて感謝の意を表する。

引用文献

- Aloisi, G., Drews, M., Wallmann, K. and Bohrmann, G. (2004) Fluid expulsion from the Dvurechenskii mud volcano (Black Sea): Part I. Fluid sources and relevance to Li, B, Sr, I and dissolved inorganic nitrogen cycles. *Earth and Planetary Science Letters*, **225**, 347-363.
- Ashi, J., Lallemand, S., Masago, H. and the Expedition 315 Scientists (2009) Expedition 315 summary, In: *Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program* (eds. M. Kinoshita, H. Tobin, J. Ashi, G. Kimura, S. Lallemand, E. J. Screaton, D. Curewitz, H. Masago, K. T. Moe and the Expedition 314/315/316 Scientists), Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc., Washington, D.C.
- Bernard, B. B., Brooks, J. M. and Sackett, W. M. (1978) Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. *Journal of Geophysical Research*, **83**, 4053-4061.
- Brumsack, H. J., Zuleger, E., Gohn, E. and Murray, R. W. (1992) Stable and radiogenic isotopes in pore waters from Leg 127, Japan Sea, In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, Vol. 127/128, Part 1 (eds. K. A. Pisciotto, J. C. Ingle, Jr., M. T. von Breymann, J. Barron, *et al.*), Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp. 635-650.
- Bufflap, S. E. and Allen, H. E. (1995) Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: A review. *Water Research*, **29**, 165-177.
- Corselli, C. and Basso, D. (1996) First evidence of benthic communities based on chemosynthesis on the Napoli mud volcano (Eastern Mediterranean). *Marine Geology*, **132**, 227-239.
- Dählmann, A. and de Lange, G. J. (2003) Fluid-sediment interactions at Eastern Mediterranean mud volcanoes: a stable isotope study from ODP Leg 160. *Earth and Planetary Science Letters*, **212**, 377-391.
- Dimitrov, L. I. (2002) Mud volcanoes-the most important pathway for degassing deeply buried sediments. *Earth-Science Reviews*, **59**, 49-76.
- Gieskes, J. M., Gamo, T. and Brumsack, H. (1991) Chemical methods for interstitial water analysis aboard JOIDES Resolution. *Ocean Drilling Program Texas A&M University Technical Note*, **15**, 1-60.
- Godon, A., Jendzejewski, N., Castrec-Rouelle, M., Dia, A., Pineau, F., Boulégué, J. and Javoy, M. (2004) Origin and evolution of fluids from mud volcanoes in the Barbados accretionary complex. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 2153-2165.
- Guo, J. and Underwood, M. B. (2012) Data report: clay mineral assemblages from the Nankai Trough accretionary prism and the Kumano Basin, IODP Expeditions 315 and 316, NanTroSEIZE Stage 1, In: *Proceedings of Integrated Ocean Drilling Program* (eds. M. Kinoshita, H. Tobin, J. Ashi, G. Kimura, S. Lallemand, E. J. Screaton, D. Curewitz, H. Masago, K. T. Moe and the Expedition 314/315/316 Scientists), Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc., Washington, D.C..
- Haese, R. R., Hensen, C. and de Lange, G. J. (2006) Pore water geochemistry of eastern Mediterranean mud volcanoes: Implications for fluid transport and fluid origin. *Marine Geology*, **225**, 191-208.
- Hensen, C., Nuzzo, M., Hornibrook, E., Pinheiro, L. M., Bock, B., Magalhães, V. H. and Brückmann, W. (2007) Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz -indications for hydrothermal imprint. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 1232-1248.
- Hiruta, A., Snyder, G. T., Tomaru, H. and Matsumoto, R.

- (2009) Geochemical constraints for the formation and dissociation of gas hydrate in an area of high methane flux, eastern margin of the Japan Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, **279**, 326–339.
- Ijiri, A. (2003) Stable isotopic studies on fluid and gas migration in forearc sediments, Department of Science. Hokkaido University, Sapporo, pp. 100.
- Ijiri, A., Tsunogai, U. and Gamo, T. (2003) A simple method for oxygen-18 determination of milligram quantities of water using NaHCO_3 reagent. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **17**, 1472–1478.
- Kastner, M., Elderfield, H. and Martin, J. B. (1991) Fluids in convergent margins: what do we know about their composition, origin, role in diagenesis and importance for oceanic chemical fluxes? *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, **335**, 243–259.
- Kopf, A. J. (2002) Significance of mud volcanism. *Reviews of Geophysics*, **40**, 1005.
- Manheim, F. T. (1968) Disposable syringe techniques for obtaining small quantities of pore water from unconsolidated sediments. *Journal of sedimentary petrology*, **38**, 666–668.
- Martin, J. B., Kastner, M., Henry, P., Le Pichon, X. and Lallement, S. (1996) Chemical and isotopic evidence for sources of fluids in a mud volcano field seaward of the Barbados accretionary wedge. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 20325–20345.
- Mazurenko, L. L., Soloviev, V. A., Gardner, J. M. and Ivanov, M. K. (2003) Gas hydrates in the Ginsburg and Yuma mud volcano sediments (Moroccan Margin): results of chemical and isotopic studies of pore water. *Marine Geology*, **195**, 201–210.
- Milkov, A. V. (2000) Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates. *Marine Geology*, **167**, 29–42.
- Miyajima, T., Yamada, Y., Handa, Y. T., Yoshii, K., Koitabashi, T. and Wada, E. (1995) Determining the stable-isotope ratio of total dissolved inorganic carbon in lake water by GC/C/IRMS. *Limnology and Oceanography*, **40**, 994–1000.
- Miyazaki, J., Higa, R., Toki, T., Ashi, J., Tsunogai, U., Nunoura, T., Imachi, H. and Takai, K. (2009) Molecular characterization of potential nitrogen fixation by anaerobic methane-oxidizing archaea in the methane seep sediments at the No. 8 Kumano Knoll in the Kumano Basin, offshore of Japan. *Applied and Environmental Microbiology*, **75**, 7153–7162.
- Morita, S., Ashi, J., Aoike, K. and Kuramoto, S. (2004) Evolution of Kumano Basin and sources of clastic ejecta and pore fluid in Kumano mud volcanoes, eastern Nankai Trough. *Proceedings of Prism Fluid*, **2004**, 92–99.
- Murray, R. W., Miller, D. J. and Kryc, K. A. (2000) Analysis of major and trace elements in rocks, sediments, and interstitial waters by Inductively Coupled Plasma -Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). *Ocean Drilling Program Texas A&M University Technical Note*, **29**, 1–27.
- Olu, K., Lance, S., Sibuet, M., Henry, P., Fiala-Médioni, A. and Diné, A. (1997) Cold seep communities as indicators of fluid expulsion patterns through mud volcanoes seaward of the Barbados accretionary prism. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **44**, 811–819, 821–841.
- Reitz, A., Haeckel, M., Wallmann, K., Hensen, C. and Heeschen, K. (2007) Origin of salt-enriched pore fluids in the northern Gulf of Mexico. *Earth and Planetary Science Letters*, **259**, 266–282.
- Sawada, T., Ashi, J., Murayama, M., Aoike, K., Ujiie, Y., Kuramoto, S., Kinoshita, M. and Tokuyama, H. (2002) Surface geology and history of mud volcanoes in the Kumano Trough based on analysis of piston cores. *Fall Meeting 2002. American Geophysical Union, San Francisco*, pp. T11B–1249.
- Screaton, E. J., Kimura, G., Curewitz, D. and the Expedition 316 Scientists (2009) Expedition 316 summary, In: *Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program Expeditions* (eds. M. Kinoshita, H. Tobin, J. Ashi, G. Kimura, S. Lallement, E. J. Screaton, D. Curewitz, H. Masago, K. T. Moe, and the Expedition 314/315/316 Scientists), Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc., Washington, D.C..
- Sheppard, S. M. F. and Gilg, H. A. (1996) Stable isotope geochemistry of clay minerals. *Clay Minerals*, **31**, 1–24.
- Suess, E. and Whiticar, M. J. (1989) Methane-derived CO_2 in pore fluids expelled from the Oregon subduction zone. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **71**, 119–136.
- Teichert, B. M. A., Torres, M. E., Bohrmann, G. and Eisenhauer, A. (2005) Fluid sources, fluid pathways and diagenetic reactions across an accretionary prism revealed by Sr and B geochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, **239**, 106–121.
- Toki, T., Maegawa, K., Tsunogai, U., Kawagucci, S., Takahata, N., Sano, Y., Ashi, J., Kinoshita, M. and Gamo, T. (2011) Gas chemistry of pore fluids from Oomine Ridge on the Nankai accretionary prism, In: *Accretionary prisms and convergent margin tectonics in the northwest Pacific Basin* (eds. Y. Ogawa, R. Anma, Y. Dilek), Springer, pp. 247–262.
- Tsunogai, U. and Wakita, H. (1995) Precursory chemical changes in ground water: Kobe earthquake, Japan. *Science*, **269**, 61–63.
- Tsunogai, U., Yoshida, N. and Gamo, T. (2002) Carbon isotopic evidence of methane oxidation through sulfate reduction in sediment beneath cold seep vents on the seafloor at Nankai Trough. *Marine Geology*, **187**, 145–160.
- Yeh, H. W. (1980) D/H ratios and late-stage dehydration of

- shales during burial. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 341–352.
- You, C. F. and Gieskes, J. M. (2001) Hydrothermal alteration of hemi-pelagic sediments: experimental evaluation of geochemical processes in shallow subduction zones. *Applied Geochemistry*, **16**, 1055–1066.
- You, C. F., Spivack, A. J., Smith, J. H. and Gieskes, J. M. (1993) Mobilization of boron in convergent margins: Implications for the boron geochemical cycle. *Geology*, **21**, 207–210.
- You, C. F., Castillo, P. R., Gieskes, J. M., Chan, L. H. and Spivack, A. J. (1996) Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, **140**, 41–52.