

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 9 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18723

研究課題名（和文）組織解析・熱電特性評価に基づく海洋底p型半導体チムニーの探索

研究課題名（英文）Exploration of p-type semiconductor chimneys at seafloor based on microstructural analysis and thermoelectric characterization

研究代表者

岡本 敦 (Okamoto, Atsushi)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：40422092

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：海底熱水噴出孔は高温・還元的な熱水と低温・酸化的な海水が混合し、硫酸塩や硫化物からなるチムニーが形成される。硫化物は半導体であり、熱を電気に変換する熱電変換性能を持つが、海底硫化物チムニーに対して調べた研究は存在しない。本研究では、伊豆・小笠原海域から採取されたチムニーに対して、電気伝導度と熱起電力を測定した。その結果、チムニー形成初期は硫酸塩や電気伝導度が小さいZnSなどから構成され、熱電変換は機能しない。チムニーが成長・成熟するにつれて、高い電気伝導度・熱起電力を示すPbS、CuFeS<sub>2</sub>、FeS<sub>2</sub>などが流通孔周囲に形成し、深海底環境に電気エネルギーを放出するようになる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光の届かない深海底において、熱水噴出孔は生命圏への重要なエネルギー供給システムとして注目されている。これまでの研究は、主に熱水と海水の酸化還元状態の違いに注目されてきたが、本研究では、硫化物チムニーが持つ、熱を電気に変換する熱電変換が、エネルギー供給に大きな役割を果たすことを初めて示している。また、硫化物の導電体としての性質や熱電変換性能は定常的に存在するものではなく、チムニーの構造発達に伴い、ある特定の時期に自己組織化により発現することを示した点も高い独自性がある。本研究で示唆された硫化物チムニーは、新たな熱電材料、深海底でのエネルギー利用にとっても大きな可能性を秘めていると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Submarine hydrothermal vents mix hot, reducing hydrothermal fluids with cold, oxidizing seawater to form chimneys composed of sulfates and sulfides. Sulfides are semiconductors and have thermoelectric conversion performance, converting heat to electricity, but no studies have investigated submarine sulfide chimneys. In this study, electrical conductivity and thermal electromotive force were measured for chimneys collected from the Izu-Ogasawara region. As a result, the initial stage of chimney formation is composed of sulfate and ZnS, which has low electrical conductivity, and thermoelectric conversion does not function. As the chimney grows and matures, PbS, CuFeS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>, etc., which exhibit high electrical conductivity and thermal electromotive force, form around the distribution holes and release electrical energy to the deep-sea floor environment.

研究分野：岩石学

キーワード：硫化物チムニー 熱起電力 累帯構造 海底熱水噴出孔 半導体 熱電変換性能 伊豆・小笠原海域

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 海底の熱水噴出孔は、還元的で高温の熱水が酸化的で低温の海水と混合する特異な反応場であり、硫化物からなるチムニーを形成する。太陽光の届かない深海底において、熱水と海水の酸化還元電位の違いによる電子の移動は、生命圏への重要なエネルギー供給プロセスと考えられ、注目されている(Yamamoto et al. 2017)。

(2) 一方、硫化物は半導体であり、温度差そのものに起因して熱起電力が発生する。半導体は、不純物によって n 型 (高温から低温へキャリアである電子が移動) から p 型 (高温から低温へのキャリアである正孔が移動) へと容易に変化する。しかし、硫化物チムニーを系統的に調べた例は存在せず、n 型と p 型半導体チムニーどちらが卓越するか、また、成長によってどのように変化するかはよくわかっていない。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究では、現世と過去の熱水噴出孔のチムニー試料に対して、マルチスケールの組織解析と電気特性の評価、および熱水噴出孔条件での熱起電力測定を行い、チムニーの熱電特性(n 型、p 型、混合型)の多様性とその成因を明らかにする。その上で、岩石-熱水システムから海底生物圏へのエネルギー輸送についての新たな現象モデルの構築にチャレンジする。

### 3. 研究の方法

(1) 本研究は、研究代表者岡本 (組織解析、in situ 熱起電力測定) が、分担者佐藤 (電気特性評価)、および研究協力者の海洋研究開発機構の野崎達生主任研究員 (海洋底チムニー試料・情報提供)、東北大学の山田亮一学術研究員 (黒鉱試料・情報提供) および東北大学大学院生 1 名と共に進める。新第三紀中新世の海底熱水噴出孔であった黒鉱試料 (秋田県花岡鉱山、15 試料) と現世のチムニー試料 (伊豆・小笠原の海洋底試料 (明神海丘, ベヨネーズ海丘ほか)、20 試料) を中心に以下の課題を進める。2022 年 8 月に伊豆・小笠原における研究航海に参加し、チムニーを採取する。以下の 3 つの課題を進めることで、チムニーの構造と電気特性との関係を明らかにする。

(2) 課題 1 チムニー組織解析: チムニー断面のマクロな縞状構造 (鉱物分布、マイクロ XRF) と、硫化物粒子のミクロな成長累帯構造 (不純物分布、EPMA) により、マルチスケールで組織解析により特徴量を抽出する。2022 年度は主に黒鉱について分析し、2023 年度には現世のチムニー試料の解析を行う。

(3) 課題 2 硫化物チムニーの電気伝導度 ( $\sigma$ ) と熱起電力 ( $S_w$ ) の測定 熱起電力測定では、試験片の両端に温度差をつけて電圧を測定して、常温でのゼーベック係数 (温度差で規格化した熱起電力,  $S_w$ ) を決定する。チムニー内部構造ごとに測定し、p 型と n 型とを測定する。2022 年前半は、測定システムを構築する。2022 年度後半は代表的な硫化物試料について測定し、2023 年度にはチムニー試料の解析を行う。

(3) 課題 3 電気特性と組織発達の関係 熱電変換性能を Power factor (PF) (ゼーベック係数と電気伝導度から求められる) を用いて評価し、チムニー組織と対応させ、海洋底チムニーの構造形成に伴う、熱電変換性能の変遷について考察するとともに、n 型、p 型のどちらが卓越し、深海底のエネルギー供給にどのような影響を与えるかを検討する。

### 4. 研究成果

(1) チムニーの累帯構造に沿った熱起電力を系統的に測定する装置を構築した。板状に整形した試料を 2 つのペルチェ素子の上に置き、両端に温度差をかけて金メッキプローブの間の電位差を測定する。温度差はサーモカメラによって非接触で計測している。

(2) チムニーの累帯構造 硫酸塩にとむ若いチムニーは白っぽい色をしている。主に、板状のバライト ( $BaSO_4$ ) からなり、閃亜鉛鉱と方鉛鉱の微粒子を一部含んでいる。このような若いチムニーの空隙率

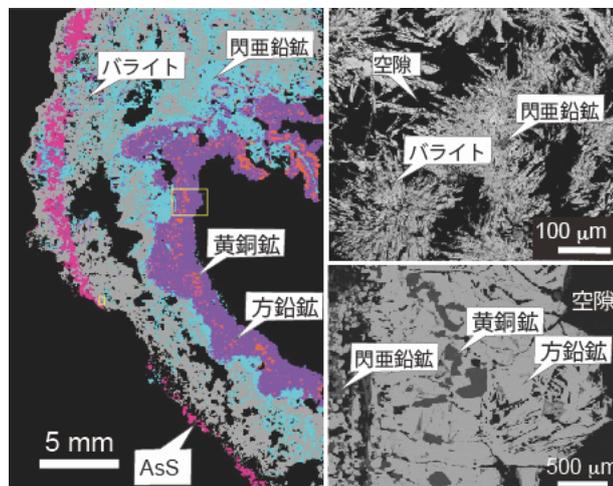


図 1 伊豆・小笠原海域から採取されたチムニーの累帯構造。

は30-50%と非常に大きい。やや熟成してくるとチムニーはやや緻密化し、閃亜鉛鉱に富むようになる。この中には、球状の黄鉄鉱が色々な割合で存在している。チムニーには複数の流通孔が存在しており、その内壁に粗粒の黄鉄鉱または方鉛鉱の置換組織、結晶成長組織が観察される。

(2) 代表的な硫化鉱物の電気特性 まず、海底のチムニーを構成する代表的な硫化鉱物である黄鉄鉱(FeS<sub>2</sub>)、黄銅鉱(CuFeS<sub>2</sub>)、方鉛鉱(PbS)、閃亜鉛鉱(ZnS)、ウルツ鉱(ZnS)について、熱起電力と電気伝導度の測定を行った。黄鉄鉱は、n型とp型のどちらも存在し、S<sub>w</sub>は-10から10 mV/Kの値をとる。黄銅鉱と方鉛鉱の挙動は似てn型であり、S<sub>w</sub>の絶対値は小さく0から-5 mV/Kである。一方、閃亜鉛鉱とウルツ鉱はn型であるが、どちらも非常に大きなS<sub>w</sub>の絶対値(-20から-200 mV/K)をとる。電気伝導度は同じ硫化鉱物であっても大きな違いがある。黄鉄鉱(10<sup>0</sup>-10<sup>2</sup> S/cm)、方鉛鉱(10<sup>-1</sup>-10<sup>0</sup> S/cm)、黄銅鉱(10<sup>-2</sup>-10<sup>-1</sup> S/cm)は典型的な半導体の値を示すのに対し、閃亜鉛鉱とウルツ鉱は10<sup>-11</sup> S/cm以下の値で絶縁体領域である。これは閃亜鉛鉱とウルツ鉱のバンドギャップが非常に大きいという既存の研究と調和的である。

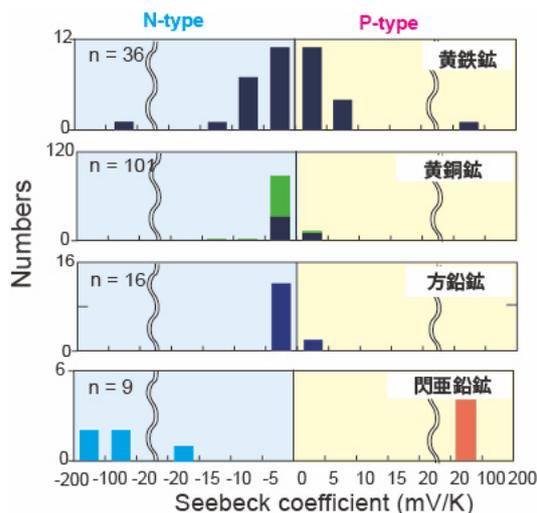


図2 代表的な硫化鉱物のゼーベック係数。

(3) 伊豆・小笠原海域でのチムニーの電気特性 伊豆・小笠原海域の明神礁カルデラおよび明神海丘から採取されたチムニーの熱起電力と電気伝導度の測定を行った。熱電変換性能  $zT$  は、 $zT = S_w^2 \sigma T / \kappa$  で表される。熱伝導率  $\kappa$  は今回は測定できなかったために、Power factor (PF =  $S_w^2 \sigma$ ) によって評価した。バライト(BaSO<sub>4</sub>)に富み閃亜鉛鉱の粒子を含むような空隙の大きい若いチムニーでは、ゼーベック係数は大きい、電気伝導度は10<sup>-11</sup> S/cm以下で非常に小さい。このため、PFは10<sup>-20</sup>程度の非常に小さい値を取る。複数の若いチムニーでは、抵抗が大きすぎるために熱起電力の測定は不可能であった。一方、よりチムニーが成熟してくると閃亜鉛鉱に富む、球状黄鉄鉱を含むチムニーでは、ゼーベック係数は同じであるが、電気伝導度が10<sup>-7</sup> S/cm程度まで上昇してくる。これにより、PFも10<sup>-10</sup>程度まで上昇してくる。また、成熟したチムニーの熱水流通孔内壁部分(黄銅鉱や方鉛鉱からなる)では、電気伝導度は10<sup>-1</sup> S/cmから10<sup>1</sup> S/cm程度と高くなる一方で、ゼーベック係数の絶対値は小さくなる。しかし、熱電変換性能として考えると、10<sup>-2</sup>-10<sup>0</sup>程度まで上昇する。

(4) 海底チムニーの構造発達と熱電変換性能に関する検討 以上の観察と測定をふまえると、海底チムニーは常に導電体であるわけでも、熱電性能を持つわけでもなく、チムニーの成長とともに大きく変化することが明らかになった。チムニー形成初期は硫酸塩に富み、空隙率も大きいために絶縁体であり、熱起電力も発生しない。いわゆる、黒鉱のような閃亜鉛鉱に富むようになる場合、内部の黄鉄鉱の割合などが増えてくると電気伝導度も高くなり、熱電変換性能も上昇する。そして、内部に黄銅鉱や方鉛鉱の内壁ができるようになると、突如、導電性も跳ね上がり、熱電変換性能も発現する。多くのチムニーはn型であるために、酸化還元による電子の移動と同じ方向で、チムニー壁での酸化反応、還元反応により熱水側から海水側へと電子を放出させる。チムニー内外の流体の温度差が200-300°Cと仮定すると、この熱起電力は100-600mVにもなり、酸化還元電位差にも匹敵する。すなわち、自己組織化するチムニーは海底に大きなエネルギーを供給する可能性がある。

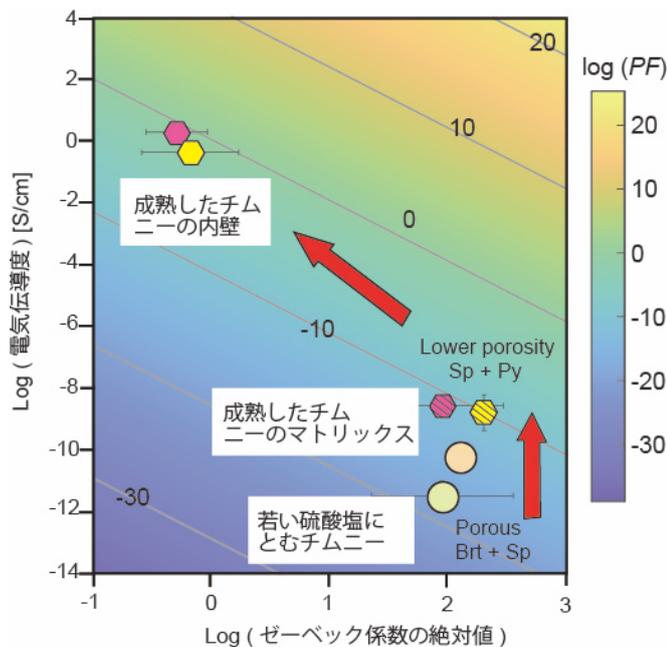


図3 代表的なチムニーの電気伝導度とゼーベック係数。熱電変換性能(PF)は等高線で表している

<引用文献>

- ① Yamamoto M, Nakamura R, Kasaya T, Kumagai H, Suzuki K, Takai K (2017) Spontaneous and widespread electricity generation in natural deep-sea hydrothermal fields. *Angewandte Chemie, International Edition*, 56, 5725-5728.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 高橋美咲, 岡本敦, 山田亮一, 佐藤義倫, 野崎達生
2. 発表標題 海底熱水噴出孔の硫化物チムニー組織形成に伴う深海発電ポテンシャル
3. 学会等名 変成岩などシンポジウム (Metamorphic rock symposium)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松野哲士, 宇野正起, 岡本敦
2. 発表標題 海洋底変質に伴う定量的な元素移動量とその支配パラメーター：北西太平洋と南太平洋の元素移動形態の相違
3. 学会等名 日本地質学会 (GSJ)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Satoshi Matsuno, Masaoki Uno, Atsushi Okamoto
2. 発表標題 Precise evaluation of element transfer in metabasalt with sample-based predictive uncertainty estimation using machine-learning
3. 学会等名 International Joint Workshop on Slow-to-Fast Earthquakes (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Misaki Takahashi, Atsushi Okamoto, Ryoichi Yamada, Yoshinori Sato, Tatsuyoshi Nozaki
2. 発表標題 Semiconducting properties of the sulfide chimneys at seafloor hydrothermal vents
3. 学会等名 Water-Rock Interaction WRI-17 (国際学会) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高橋美咲, 岡本敦, 山田亮一, 佐藤義倫, 野崎達生
2. 発表標題 熱水噴出孔の硫化物チムニーの累帯組織と熱起電力分布 深海発電現象への考察
3. 学会等名 日本地質学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岡本敦, 高橋美咲, 佐藤義倫, 山田亮一, 野崎達生
2. 発表標題 海洋底硫化物チムニーの 組織と熱電変換性能
3. 学会等名 変成岩などシンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 岡本敦
2. 発表標題 濃瘍リソスフェアの変質作用：元素移動とエネルギー生成について
3. 学会等名 海底拡大系観測から探る地球内部と表層のリンケージ ~ InterRidge-Japan研究集会 ~ (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Misaki Takahashi, Atsushi Okamoto, Ryoichi Yamada, Yoshinori Sato, Tatsuyoshi Nozaki
2. 発表標題 The linkage of zonal structure of sulfide chimney and its semiconducting properties at the seafloor hydrothermal vents
3. 学会等名 Earth, Sea and Sky : International Joint Graduate Program Workshop in Earth and Environmental Sciences ( (国際学会) )
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

岡本・宇野研究室  
<https://geo.kankyo.tohoku.ac.jp/gme12/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐藤 義倫  (Sato Yoshinori)  (30374995)	東北大学・環境科学研究科・准教授   (11301)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	山田 亮一  (Yamada Ryoichi)		
研究協力者	野崎 達生  (nozaki Tatsuo)  (10553068)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・海洋機能利用部門(海底資源センター)・グループリーダー代理   (82706)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------

オランダ	ユトレヒト大学			
中国	中国地質大学			
米国	オレゴン大学			