

[22022]

## 放射化分析による恐竜絶滅 K-Pg 層のイリジウム定量

### Determination of Iridium content in K-Pg layer by Instrumental Neutron Activation Analysis

佐野貴司<sup>#,A)</sup>, 佐藤峰南<sup>B)</sup>, 石川晃<sup>C)</sup>,  
Takashi Sano<sup>#,A)</sup>, Honami Sato<sup>B)</sup>, Akira Ishikawa<sup>C)</sup>

<sup>A)</sup> National Museum of Nature and Science, <sup>B)</sup> Kyushu University, <sup>C)</sup> Tokyo Institute of Technology

#### Abstract

At the end of Cretaceous, dust spreading caused by impact of a large bolide (diameter >10 km) is suggested to be major cause of extinctions of dinosaurs and ammonites. This suggestion is based on a fact that Cretaceous-Paleogene (K-Pg) boundary layers in world-wide have high content of iridium (Ir) that is little in near the Earth's surface but is concentrated in iron and chondritic meteorites. In order to evaluate mechanism of the dust spreading, we will determine Ir content in K-Pg layers from six sections in Colorado and North Dakota states, USA.

It is well known that Ir is quantify with Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA), but we had no experience of the analysis. Since FY2022 is the first year of three proposed our research years, our aim of this year was establishment of the analytical method. We have prepared the Ir standards that made by additions of platinum group element solutions to pure silica powders. The standards were irradiated by neutron with natural standard (Allende meteorite) and selected K-Pg layers and analyzed. Analytical results show that Ir contents in Allende meteorite ( $691.0 \pm 1.5$  ppb) are within a recommended value ( $\sim 740 \pm 90$  ppb) and those in ten K-Pg layer samples were detectable (0.56-4.6 ppb).

**Keyword:** Iridium, INAA, K-Pg, Allende

#### 1. はじめに

地球の歴史において、およそ 6600 万年前に起きた恐竜絶滅の原因は大きな謎の 1 つであり、博物館展示や一般図書では最も注目されているイベントである。恐竜絶滅の原因として最も有力な説はメキシコのユカタン半島沖に落下した巨大隕石の影響である。この理由は恐竜絶滅の記録を保持している地層 (K-Pg 層) にイリジウムが検出されたからであり<sup>[1]</sup>、イリジウムは地球表層付近の地層からは検出されず、隕石に濃集しているからである。これまでに世界中の K-Pg 層からイリジウム検出の報告があるが<sup>[2]</sup>、各地層の濃集度の違いについては、ほとんど知られていない。

隕石が衝突したメキシコから離れるに従ってイリジウム濃度や濃集層の厚さは変化している可能性があり、これが分かれば、隕石衝突イベントを再現するための基礎データとなり得る。そこで北米のコロラド州とノースダコタ州の 6 地点の陸成層から採取した K-Pg 層を対象とし、放射化学分析 (INAA, Instrumental Neutron Activation Analysis) によりイリジウムの定量を行う。

また、K-Pg 層の堆積層としての種類を同定するための基礎情報として、INAA により定量が可能な希土類元素をはじめとする複数の微量元素 (Sc, Cr, Co, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Th) の分析も行う<sup>[3]</sup>。

2022 年度は 3 ヶ年の研究計画の初年度であり、これまでに我々は INAA による Ir 定量の経験がないので、まずは定量方法を確立することを目的とした。

#### 2. 試料および分析方法

##### 2.1 標準試料

標準試料としてイリジウム濃度の異なる 2 種類を準備した。それぞれの標準試料は、二酸化けい素 [沈降性、非晶質] (関東化学、製品番号 37049-30) に白金族元素 ICP 汎用混合液 (SPEC CertiPrep、製品番号 XSTC-7) 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  (10 ppm) を添加し、468 ppb と 81 ppb の濃度とした。なお、この白金族元素 ICP 汎用混合液には、10 元素 (Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te) が含まれている。また、天然標準試料として Ir の推奨値が報告されているアエンデ隕石 (USNM 3529, Spl 10, pos 23) も用意した。

希土類等の微量元素の定量の標準試料としては、岩石標準試料 (JB-1a, JR-2) を用いた。そして定量確度を確認するために推奨値が報告されている別の岩石標準試料 (JB-3) も準備した。

##### 2.2 試料

米国の 6 地点では、厚さ 1~2 cm の K-Pg 層を挟んだ、上下約 10 cm~1 m の地層を採取した。各地層は 1~2 cm 間隔で 12-34 層を採取してあり、合計で約 130 層が手元に存在する。2022 年度は、まずこの中で、各地点の K-Pg 層および K-Pg 層の直上・直下の層から選んだ合計 10 層を対象とした。

##### 2.3 分析方法

各試料はポリエチレン容器 (Bel-Art サンプルバイアル 0.13 ml、製品番号 F17570-0000) に 70~270 mg を詰めて融封した。これをポリエチレン袋に入れて融封したものを中性子照射した。

中性子照射は日本原子力研究開発機構東海研究所の JRR-3M 炉の気送管 PN-1 下段で  $5.2 \times 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup>・

[22022]

s の熱中性子で 20 分間行った。これを 2 週間冷却し、東京大学大学院工学系研究科原子力専攻（大学開放研）に設置されている INAA 分析装置を用いて定量を行った。定量は、2 週間後と 1 ヶ月後の 2 回行った。

### 3. 結果

まず、Ir の定量のために  $(n, \gamma)^{192}\text{Ir}$  により生成した  $^{192}\text{Ir}$  が 73.83 日の半減期で崩壊する際に放出したガンマ線の 296.0 keV, 308.5 keV, 316.5 keV, 467.9 keV のエネルギー強度を調べた。この中で 316.5 keV の感度が最も高く、K-Pg 層中の Ir ピークも確認できた（図 1）。一方、その他のエネルギーでは、Ir 濃度の高い標準試料やアエンデ隕石ではピークが確認できたが、濃度の低い K-Pg 層試料では確認できなかった。

希土類等の微量元素の定量は、JB-3 が分析誤差内で推奨値と一致したので、未知試料の定量は問題ないことが分かった。

### 4. 考察とまとめ

標準試料（Ir 濃度が 468 ppb）との 316.5 keV の強度比を用いてアエンデ隕石と K-Pg 層の定量を試みた。316.5 keV のピークを用いた定量の際、高エネルギー側のバックグラウンドにクロム（Cr）の 320.0 keV のピークが存在し、これが妨害となる。そこで、高エネルギー側のバックグラウンドは 320.0 keV よりも高エネルギー側を使用することにした（図 1）。また、低エネルギー側のバックグラウンドには 312 keV のトリウム（Th）のピークが存在する場合があるので、この妨害ピークを避けてバックグラウンドに使用するチャンネル数を決めるようにした（図 1）。

このような手法により計算したところ、アエンデ隕石の Ir 含有量は  $691.0 \pm 1.5$  ppb（誤差はカウント数の統計誤差のみ）という結果になった。これは推奨値（ $\sim 740 \pm 90$  ppb<sup>[4]</sup>）と誤差内で一致する。また、K-Pg 層の 10 試料全てにおいて、Ir の 316.5 keV のピークが確認でき、0.56-4.6 ppb という定量値が得られた。

つまり、今後の Ir 定量に必要な分析方法が確立されたと考えられる。今後は、INAA で得られる Ir 定量値を ICPMS で得られる定量値<sup>[5]</sup>と比較することによっても定量精度の確認を行う予定である。

### 参考文献

- [1] L. W. Alvarez, W. Alvarez, F. Asaro, H. V. Michel, Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, **208**, 1095–1108, 1980
- [2] P. Schulte, et al., The Chicxulub asteroid impact and mass extinction at the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science*, **327**, 1214–1218, 2010
- [3] T. Sano, S. Yamashita, Evolution, hydrothermal assimilation, and ascent of magma inferred from volatile contents in MORB glasses: An example from thick lava pile at IODP Site 1256. *Lithos*, **346-347**, 105143. doi:10.1016/j.lithos.2019.07.010, 2019

- [4] E. Jarosewich, R. S., Clarke, Jr., J. B. Barrows, The Allende Meteorite Reference Sample. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences*, **27**, Smithsonian Institution Press, 1–49, <https://doi.org/10.5479/si.00810274.27.1>, 1987
- [5] A. Ishikawa, R. Senda, K. Suzuki, C. W., Dale, T. Meisel, Re-evaluating digestion methods for highly siderophile element and  $^{187}\text{Os}$  isotope analysis: Evidence from geological reference materials. *Chemical Geology*, **384**, 27–46, 2014

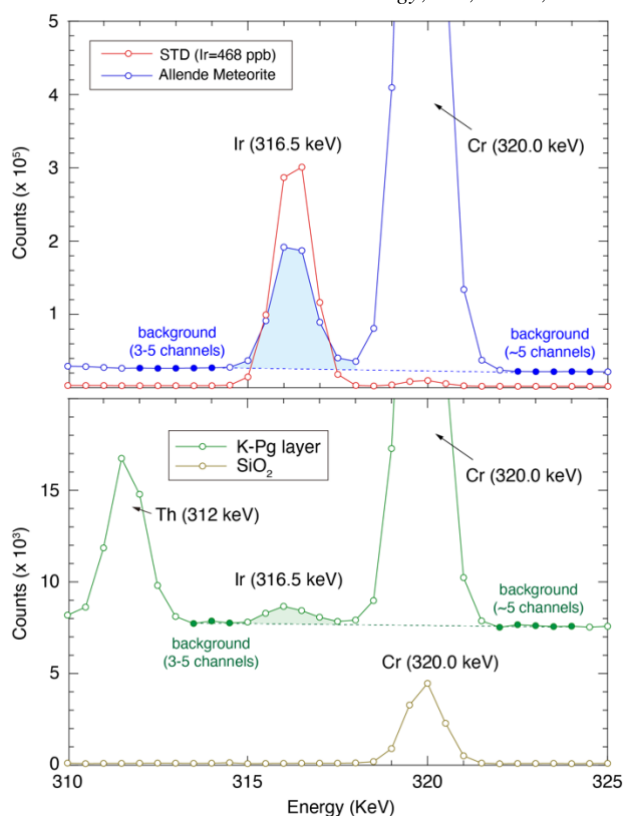


Figure 1. Gamma peaks of iridium, Ir (316.5 keV), chromium (320.0 keV) and thorium (312 keV) for standard (Ir, 468 ppb), Allende Meteorite, K-Pg layer, and SiO<sub>2</sub> (background sample). The shaded areas of Allende Meteorite and K-Pg layer samples were integrated for the Ir peaks.