

[2023104101]

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^{#A)}, 佐藤峰南^{B)}, 石川晃^{C)},
Takashi Sano^{#A)}, Honami Sato^{B)}, Akira Ishikawa^{C)}

^{A)} National Museum of Nature and Science, ^{B)} Kyushu University, ^{C)} 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. To evaluate the mechanism of dust spreading, we will determine the Ir content in K-Pg layers from six sections in Colorado and North Dakota states, USA.

In FY2022, we have established to quantify the Ir concentrations with Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA), and this method was applied in FY2023. The natural standards (Allende meteorite, FC-1, and FC-2) and 18 K-Pg layers (PB01-PB18) were neutron-irradiated with two standard samples (839-1156 ppb and 134-367 ppb) and analyzed. Analytical results show that the Ir contents in the Allende meteorite are within a recommended value and those in FC-1 and FC-2 are similar to previously reported values within ~10 % differences. We also obtained Ir concentrations in the 18 K-Pg samples (0.2-1.2 ppb).

Keyword: Iridium, Gold, INAA, K-Pg, Allende, FC-1, FC-2

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解明されていない謎の 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。恐竜絶滅の原因として最も有力な仮説はメキシコのユカタン半島沖に落下した巨大隕石(直径>10 km)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^[1]、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^[2]、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。そして金 (Au) の定量も試みる。

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, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Ta, Th) の分析も行う^[3]。

2023 年度は 3 ヶ年の研究計画の 2 年目である。本年度は 1 年目に確立した手法を用い、対象とする K-Pg 層の定量分析を行った。なお、産業技術総合研究所の三浦勉博士から K-Pg 層の天然標準試料である FC-1 と FC-2 の提供を受けた。そこで、これら試料

の定量も行った。

2. 試料および分析方法

2.1 標準試料

中性子照射および定量分析は 2024 年 1~2 月 (1 回目) と 2024 年 2~3 月 (2 回目) の 2 回行い、1 回目も 2 回目も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 mg/mL (10 ppm) を添加して作製した。1 回目は 1156 ppb と 367 ppb、2 回目は 839 ppb と 134 ppb の濃度の標準試料を準備した。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 FC-1 と FC-2 とは別に 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) を用意した。

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-1, 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

6 地点の K-Pg 層の中で、Pyramid Butte (PB) と名付けられたノースダコタ州の地層を対象とした。最下位の PB01 層から K-Pg 層 (PB17) の 1 つ上位層である PB18 層までの合計 18 層についての定量を行った。

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

[2023104101]

アル 0.13 ml、製品番号 F17570-0000) に 57~247 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 1 回目も 2 回目も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 $4.7 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ の熱中性子で 20 分間行った。これを 1 週間冷却し、東京大学大学院工学系研究科原子力専攻(大学開放研究室)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、1 週間後(各試料 2 時間の分析)と 1 ヶ月後(各試料 8 時間の分析)の 2 回行った。

Ir の定量は $^{191}\text{Ir}(\text{n}, \gamma) ^{192}\text{Ir}$ により生成した ^{192}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 316.5 keV のエネルギー強度を用いた。これは 2022 年度に確立した手法を適用した。Au の定量には $^{197}\text{Au}(\text{n}, \gamma) ^{198}\text{Au}$ により生成した ^{198}Au が 2.7 日の半減期で崩壊する際に放出したガンマ線の 411.8 keV のエネルギー強度を調べた。

希土類を含む微量元素の定量に関し、Sc, Cr, Co, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Ta は JB-1、Rb, Cs, Yb, Lu, Hf, Th は JR-2 を標準試料として未知試料の定量を行った。

3. 結果および考察

Ir 定量は濃度の異なる 2 種類の標準試料の中で濃度の高い試料の濃度(1 回目は 1156 ppb、2 回目は 839 ppb)を標準値とし、濃度の低い試料(1 回目は 367 ppb、2 回目は 134 ppb)を未知試料として定量したところ、1 回目の試料は $380 \pm 0.9 \text{ ppb}$ 、2 回目の試料は $149 \text{ ppb} \pm 0.4 \text{ ppb}$ という結果が得られた(ここで示した誤差はカウント数の統計誤差のみ)。つまり、相対誤差が 4~11% の確度で定量されていると判断した。

Au に関しても濃度の高い試料の濃度(Ir と同様に 1 回目は 1156 ppb、2 回目は 839 ppb)を標準値として濃度の低い試料(Ir と同様に 1 回目は 367 ppb、2 回目は 134 ppb)を未知試料として定量したところ、1 回目の試料は $389 \pm 2 \text{ ppb}$ 、2 回目の試料は $145 \text{ ppb} \pm 1 \text{ ppb}$ という結果が得られた(ここで示した誤差もカウント数の統計誤差のみ)。そして相対誤差が 6~8% の確度で定量されていると判断した。

アエンデ隕石の Ir 含有量は $804 \pm 2 \text{ ppb}$ および $762 \pm 2 \text{ ppb}$ という結果が得られた(誤差はカウント数の統計誤差のみ)。これは推奨値($740 \pm 90 \text{ ppb}^{[4]}$)と誤差内で一致する。またアエンデ隕石の Au 含有量は $168 \text{ ppb} \pm 3 \text{ ppb}$ および $137 \text{ ppb} \pm 3 \text{ ppb}$ という結果が得られた。こちらは推奨値($150 \pm 10 \text{ ppb}^{[4]}$)と誤差内で一致しなかったが、12% 以内の相対誤差で定量されていることが分かった。なお、最近の報告値($131 \pm 8 \text{ ppb}^{[5]}$)とは誤差内で一致した。

K-Pg 層の天然試料である FC-1 と FC-2 については Ir の 316.5 keV のピークが明瞭に確認でき(図 1)、定量値は先行研究^[6]と 7~10% の相対値の違いで定量できていることが確認された。また、これまでに報

告されていない Au の定量値も得られた。

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と判断した。

PB01~PB18 の 18 試料については、0.2~1.2 ppb という Ir の定量値が得られた。今後は、INAA で得られた Ir 定量値を ICPMS で得られる定量値^[7]と比較することによっても定量確度の確認を行う。

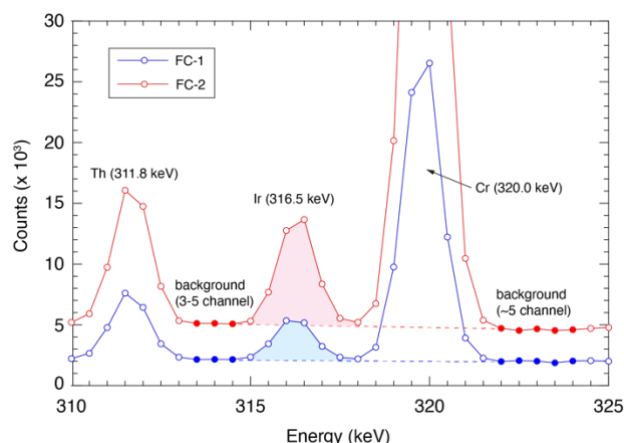


Figure 1. Gamma peaks of iridium, Ir (316.5 keV), chromium (320.0 keV) and thorium (311.8 keV) for FC-1 and FC-2. The shaded areas were integrated for the Ir peaks.

謝辞

FC-1 と FC-2 は三浦勉博士から頂きました。この試料は、今後の分析確度の確認用に使用し、一部は国立科学博物館の登録資料として保管致します。

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] R. Fujita, S. Nakano, T. Yokoyama, A. Ishikawa, Applicability of quartz tube digestion for the determination of highly siderophile and volatile chalcophile element abundances with Os isotopic compositions using ICP-MS/MS and N-TIMS. *Geochemical Journal*, **58**, 9–27, 2024.
- [6] X. Mao, X. Hou, C. Li, H. Ouyang, Z. Chai, Determination of platinum-group elements and forty two other elements in two candidate Danish Cretaceous-Tertiary boundary clay reference materials by INAA, ENAA and RNAA, *The*

[2023104101]

Journal of Geostandards and Geoanalysis, 25, 167–171,
2001.

- [7] A. Ishikawa, R. Senda, K. Suzuki, C. W., Dale, T. Meisel,
Re-evaluating digestion methods for highly siderophile
element and ^{187}Os isotope analysis: Evidence from geological
reference materials. *Chemical Geology*, **384**, 27–46, 2014.