

[2024104101]

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)} Institute of Science Tokyo

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), which is scarce on the Earth's surface but 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 and FY2024. The natural standards (Allende meteorite, FC-1, and FC-2) and 46 K-Pg layers were neutron-irradiated with two standard samples (758-882 ppb and 119-137 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 45 K-Pg samples (0.18-7.9 ppb). These data exceed the limit of quantification value of 0.16 ppb, which was calculated by multiplying the standard deviation of the blank by ten.

Keyword: Iridium, 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^[1]。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^[2]、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^[3]、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(図 1)、放射化学分析(INAA, Instrumental Neutron Activation Analysis)によりイリジウムの定量を行った。

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)の分析も行った^[4]。

2024 年度は 3 ヶ年の研究計画の最終年度であった。そこで初年度に確立した手法により、対象とする全ての K-Pg 層についての定量分析を完了した。また、天然標準試料であるアエンデ隕石、FC-1、FC-2 の繰り返し定量も行った。

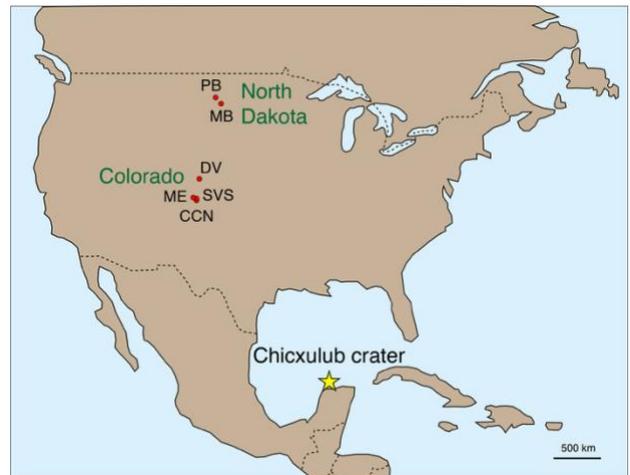


図 1. 試料採取地点と隕石衝突地点(Chicxulub crater)

2. 試料および分析方法

2.1 標準試料

2024 年度は、中性子照射および定量分析は 2024 年 5~6 月(1 回目)と 2024 年 6~7 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 882 ppb と 119 ppb、2 回目は 758 ppb と 137 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

図 2 は本研究対象の K-Pg 層を含む 6 地点の柱状図である。これら地層の中で、Denver Basin (DV) 層の 4 試料、Clear Creak North (CCN) 層の 2 試料、Madrid East (ME) 層の 3 試料、Stark Ville South (SVS) 層の 2 試料、Pyramid Butte (PB) 層の 34 試料、合計 45 試料を分析した。

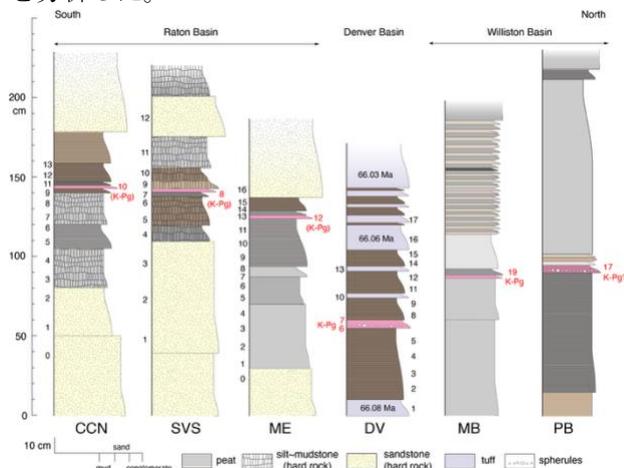


図 2. K-Pg 層を含む地層の柱状図

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 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-2 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 $^{191}\text{Ir} (n, \gamma) ^{192}\text{Ir}$ 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。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 882 ppb、2 回目は 758 ppb) を標準値とし、濃度の低い試料 (1 回目は 199

ppb、2 回目は 137 ppb) を未知試料として定量したところ、1 回目の試料は $194 \pm 0.5 \text{ ppb}$ 、2 回目の試料は $148 \pm 0.4 \text{ ppb}$ 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 3~8% の確度で定量されていると判断した。

アエンデ隕石について 6 回の繰り返し分析を行った結果、含有量は $732 \pm 64 \text{ ppb}$ であった。これは推奨値 ($740 \pm 90 \text{ ppb}^{[5]}$) と誤差内で一致する。

FC-1 と FC-2 についても、それぞれ 4 回の繰り返し分析を行い、定量値は先行研究^[6]と 4~7% の相対値の違いで定量できていることが確認された。

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。

本研究対象である 45 試料については、0.18~7.9 ppb という Ir の定量値が得られた。これら値はブランク試料の標準偏差を 10 倍して計算した定量下限 (0.16 ppb) より高い値であった。

参考文献

- [1] Sato, H., Ishikawa, A., Arenillas, I., Arz, J.A., Gilabert, V., Claeys, P., Goderis, S., Lowery, C.M., Gulick, S.P.S., Morgan, J.V., 2025. Prolonged $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ excursion implies hydrothermal influence after the Chicxulub impact in the Gulf of Mexico. *Nature Communications*, 16: 2901. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-58112-x>
- [2] L. W. Alvarez, W. Alvarez, F. Asaro, H. V. Michel, Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, **208**, 1095–1108, 1980.
- [3] P. Schulte, et al., The Chicxulub asteroid impact and mass extinction at the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science*, **327**, 1214–1218, 2010.
- [4] 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](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.07.010), 2019.
- [5] 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.
- [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 Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **25**, 167–171, 2001.