堆積岩中の白金族元素定量法の開発

Development of Platinum Group Element analysis in sedimentary rocks

木村 純一[1], 井上 恵理子[2], 藤木 徹[3], 堀 利栄[4] # Jun-Ichi Kimura[1], Eriko Inoue[2], Toru Fujiki[3], Rie HORI S.[4]

- [1] 島根大・総合理工・地球資源, [2] 島根大・総合理工・地球資源環境, [3] 愛媛・理・地球, [4] 愛大・理・ 地球科学
- [1] Dept. Geosci., Shimane Univ., [2] Dept. Geoscience, Shimane Univ., [3] Earth Science, Ehime Univ., [4] Dept. Earth Science, Ehime Univ.

隕石衝突に伴うと考えられる生物大絶滅の証拠としては,遠洋性堆積物に含まれる白金族元素,特にイリジウムの異常濃縮が取り上げられている.堆積速度の遅い遠洋性堆積物は,通常の砕屑性粒子による希釈がないことから,ごく微量の地球外物質の濃縮を検出するのに適している.さらに,遠洋性堆積物の砕屑性フラックスとして混入する大気ダストは,上部地殻の平均的化学組成を代表すると考えられることから,その白金属元素濃度は著しく低く(C1 コンドライトの 10000~1000 分の 1),そのため,隕石衝突によるダストの混入シグナルを検出し易いという背景がある.これまでの報告では,白金属元素のうち,INAA(中性子放射化分析)によって測定しやすい,イリジウムがそのマーカーとして用いられてきた.一般に数 ppb のイリジウムバックグラウンド中で,100ppb を越える濃度が K/T 境界などで検出されている.

ところで,一連の白金属元素(Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)は,親銅元素であるため,地球上ではコア,マントル中のイオウ化合物や金属相に濃縮している.地球生成以来の大規模な元素分別によって,白金属元素の C1 コンドライト規格化パターンは,マントル岩でフラット,その部分融解相である玄武岩で重白金属元素に濃縮したパターンを示し,さらに,その分化物である地殻に置いては,よりエンリッチしたパターンを示す.もし隕石衝突で発生したダストが遠洋性堆積物に混入した場合,その元素パターンは上部地殻と隕石ダストフラックスの混合パターンを示し,白金属元素濃度の上昇のみでなく,よりフラットなパターンが得られると期待される.もしそれが確認されれば,地球外物質衝突の有力な証拠となる.

そこで,我々は犬山地域の三畳紀 / ジュラ紀 (T/J) 境界における遠洋性チャートの白金属元素測定を行うことを目的として,元素分析法の開発を行った.チャート中の白金属元素濃度は極めて低いため,ファイアアッセイ法で白金属元素を Nis ボタンとして濃縮して,テルル共沈法を行いて回収した.そして,その回収液を標準添加法を用いて,ICP-MS で分析した.この際,試料の SiO2 含有量が高いと,白金属元素の回収率はおよそ 50%程度しか達成されない事が明らかになった.白金属元素の標準試料である各種白金属鉱床の試料は全て塩基性であり,これらの回収率は 80-100%程度であるのに対して、チャートの場合は著しく低い.原因は,ファイアアッセイ中にアルカリ融解メルトの粘性が増加し,NiS ボタンの回収率が低下するためである事がわかった.この場合,回収率を上げることは困難なので,白金属元素のうち Rh 試薬をファイアアッセイ前に大量に添加し,回収率を測定して収率補正を行った.その結果,標準試料の分析値は 100%以上を達成することができ,収率補正を行えば,SiO2 濃度の高い試料も,正確に定量できることが明らかになった.定量下限は全ての白金属元素に対して 0.01ppbを達成している.この分析法の確立によって,チャート中における正確な白金属元素の分析が可能になった.

得られた測定結果は,Ir(0.01-0.08 ppb),Ru(0.1-0.3),Pt(0.1-1.7),Pd(0.4-1.9)の 100000-1000 分の 1 コンドライト濃度であり,負の異常を示す事のある Pt を除いて著しく重白金属元素に富んだパターンを示し,上部地殻の平均的組成とほぼ一致する.これは,陸源ダストフラックスの影響が大きいことを示している.Pt 負異常の原因は今のところ明らかでないが,海洋環境下あるいは深海底続成作用下における,硫化物やマンガン化合物との反応による選択的分別作用が働いている可能性がある.硫化物による Pt の異常挙動は,マントル岩においても報告されている.Pt の挙動についてはさらに検討が必要であるが,白金属元素分析は,遠洋性堆積物の供給源を知る上で有効な方法である.