



# 鉄安定同位体比を用いた、 エアロゾル中の起源の異なる鉄の 海洋表層への寄与推定に関する研究

栗 栖 美菜子\*

## 1. はじめに

鉄 (Fe) は、あらゆる生物にとっての必須元素である。海洋中に存在する植物プランクトンも鉄を必要とするが、外洋域では鉄の供給が限られている上に、現在の酸化的な海洋環境では鉄はほとんど溶存しないため、植物プランクトンが利用できる鉄が限られている。そのため、北太平洋亜寒帯域や南極海などでは、主要な栄養塩である窒素やリンが豊富に存在するにも関わらず、主に鉄の不足によって植物プランクトンによる一次生産が制限されている (Martin and Fitzwater, 1988; Moore et al., 2013)。海洋の一次生産は大気中の二酸化炭素を有機炭素として固定する役割を持ち、気候変動とも密接に関わるため (Ciais et al., 2014; Martínez-García et al., 2014)、その生産性を左右する要因のひとつである鉄について多くの研究が行われてきた。

中でも重要な未解明点の一つは、「生物が利用できる鉄がどこからどの程度供給されるのか」ということである。外洋域への主要な鉄供給源として、(i) エアロゾル、(ii) 沿岸堆積物の溶解、(iii) 熱水活動などが挙げられる (図1)。エアロゾルのうち、鉱物粒子などに代表される自然起源エアロゾルはひとつの重要な供給源であると考えられている (Jickells et al., 2005)。一方、工場などでの燃焼によって発生する燃焼起源エアロゾル中の鉄は、自然起源鉄に対して発生量は少ないものの、溶解性が高いことから、生物が利用しやすい可溶性鉄の重要な供給源である可能性が示唆されている (Sedwick et al., 2009; Sholkovitz et al., 2009)。

供給源を区別する方法として、鉄安定同位体比を指標にする方法が挙げられる。鉄は  $^{54}\text{Fe}$ 、 $^{56}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{58}\text{Fe}$  を安定同位体として持ち、主に  $^{56}\text{Fe}$  と  $^{54}\text{Fe}$  の比を用いて  $\delta^{56}\text{Fe} = ((^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{試料}} /$

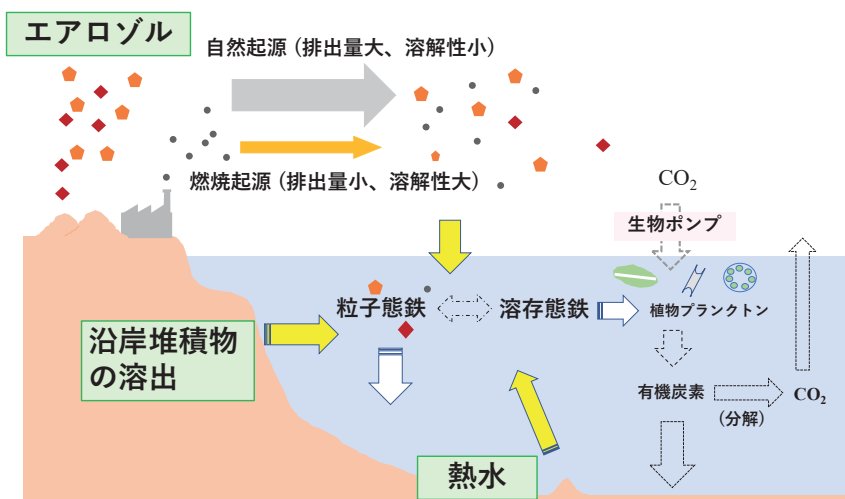


図1. 外洋域の表層海洋への鉄供給源。

\*海洋研究開発機構研究員

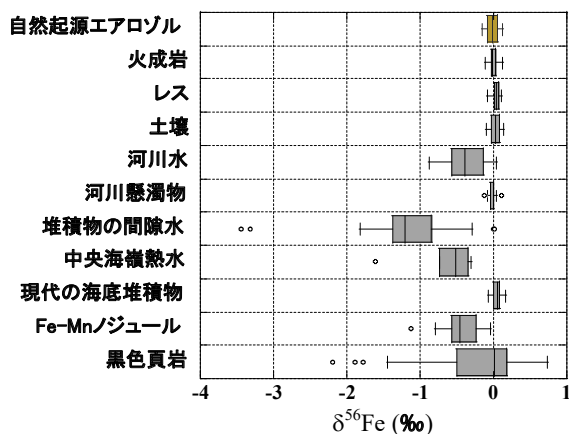


図2. 天然における鉄安定同位体比の範囲 (e.g. Rouxel et al., 2003; Dauphas et al., 2017).

( $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ )<sub>標準</sub>-1) × 1000 (‰) のように表現される。例えば火成岩や大陸地殻、自然起源エアロゾル（鉱物粒子）ではほとんどが0‰に近い値を示すが、その値は酸化還元反応などによって変動し、環境中では-2 ~ +1‰程度の範囲の値を示すものが多い（図2）。それに対して、燃焼起源鉄の $\delta^{56}\text{Fe}$ は報告例がほとんどなかった。Majestic et al. (2009) では粒径2分画したエアロゾルの分析から、粗大粒子 ( $\delta^{56}\text{Fe}=0.0\%$ ) に対して微小粒子が低い $\delta^{56}\text{Fe}$ （最小で-0.6‰）を示し、それが人為起源エアロゾルの影響によることを示唆したが、低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示す理由や、燃焼起源鉄が端成分としてどの程度低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示すかについては明らかでなかった。

このような背景から、筆者は燃焼起源鉄を中心とした各起源の鉄の海洋表層における寄与を明らかにすることを目指して、鉄安定同位体比と重金属元素濃度分析・形態分析・鉄化学種解析などを組み合わせて研究を進めてきた。本論では、これまで筆者が進めてきた研究結果と、現在進めている研究の概要を述べる。

## 2. 燃焼起源エアロゾルの鉄安定同位体比の解明

筆者らはまず、燃焼起源鉄がどの程度の $\delta^{56}\text{Fe}$ を示すのかを明らかにするため、日本の郊外環境の例として、東広島においてエアロゾルの採取を

行った (Kurisu et al., 2016b)。試料採取にはハイボリウムエアサンプラー (123-SL, KIMOTO) を用いた。エアロゾルは生成過程によって粒径が異なり、一般に燃焼起源エアロゾルは自然起源エアロゾルよりも粒径が小さい (Willeke and Whitby, 1975)。そのため、サンプラーにカスケードインパクター (TE-230, Tisch Environmental) を装着し、粒径を7分画することで、大まかに起源を区別して試料を採取した。フィルター上に採取されたエアロゾルは、混酸分解または水抽出を行った後、微量金属元素の濃度を誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS, Agilent 7700, Agilent) で測定した。さらに、陰イオン交換樹脂 (AG-MP-1, Bio-rad) を用いて鉄を分離したのち、鉄安定同位体分析をマルチコレクター型 ICP-MS (MC-ICP-MS, Neptune plus, Thermo Fisher Scientific) で行った。また、X線吸収微細構造 (XAFS) 法を用いた鉄化学種解析も併せて行った。この手法は、元素特有の吸収端付近のX線吸収が元素の周囲の構造や価数によって変化することを用いており、標準試料と比較することで、測定試料中の鉄の化学種ごとの割合を同定することができる。

同位体分析の結果、粗大粒子 (> 1 μm) は地殻の平均値 (0.00 ± 0.05‰, Beard et al., 2003) に近い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示す一方、微小粒子 (< 1 μm) は粗大粒子に対して最大で2.0‰程度低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示した (図3, bulk)。人為起源物質の指標となる亜鉛や鉛の濃度が微小粒子で高く、燃焼起源鉄に多く見られる(水)酸化鉄の割合が高くなることから、微小粒子には燃焼起源鉄が含まれ、低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示すことが分かった。さらに、可溶性成分は最小で-3.9‰とさらに低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示すことが明らかとなった (図3, soluble)。このことは、低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を持つ燃焼起源鉄が選択的に溶出したことを示唆している。粒径を細かく分けることにより、燃焼起源鉄はMajestic et al. (2009) の報告値よりも非常に低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示すことが初めて明らかとなった。

この結果を踏まえて、燃焼起源鉄の $\delta^{56}\text{Fe}$ の代

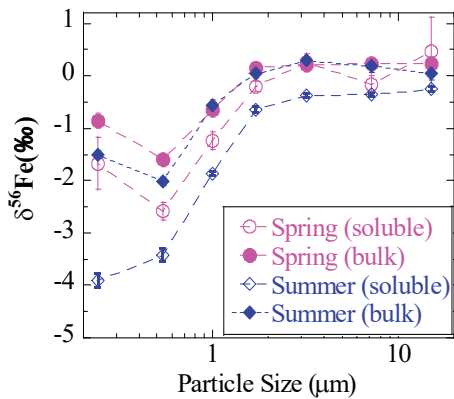


図3. 東広島で採取されたエアロゾル（春季，夏季）の粒径別の鉄安定同位体比。

表値の推定と，低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示す理由の解明を目指し，起源の明らかな試料として，自動車，焼却場（飛灰・焼却灰），製鉄所，野焼きなど，燃焼起源鉄の排出源付近でエアロゾルの採取を行った。

トンネルや製鉄所付近で採取された試料は，粗大粒子や原料物質が地殻と同様の値（0.0‰）を示したのに対して，微小粒子が3-4‰程度低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示し，東広島のエアロゾルよりもさらに低い値であった（図4a）．透過型電子顕微鏡やXAFS法による分析から，微小粒子中には酸化鉄のナノ粒子の凝集体が多数存在しており（図5），これらは1000℃を超えるような高温燃焼過程で気化を経て排出されたと考えられる（Guézennec et al., 2004; Sanibondi, 2015）．このことから，燃焼起源鉄は高温燃焼の気化の過程で生じる同位体分別により低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示すことが示唆された．さらに，粒径別の濃度の逆数と $\delta^{56}\text{Fe}$ には負の相

関が見られ，各試料中の鉄は異なる $\delta^{56}\text{Fe}$ を持つ2成分の混合，つまり，0.0‰程度の $\delta^{56}\text{Fe}$ を持つ原料成分と，低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を持つ気化成分の混合であることが示された（図4b）．この関係と，鉄の濃縮係数（ $[\text{Fe}/\text{Al}]_{\text{試料}} / [\text{Fe}/\text{Al}]_{\text{地殻}}$ ）から推定したおよその燃焼起源鉄の割合をもとに，燃焼起源鉄の端成分としての $\delta^{56}\text{Fe}$ は， $-4.4 \pm 0.6\%$ と推定された．この値は他の天然物質の $\delta^{56}\text{Fe}$ と比較しても非常に低い値であり，トレーサーとしての利用可能性を示している（Kurisu et al., 2019, 2016a）．

今回見られた気化による同位体分別は他の元素でも起こるが，例えば亜鉛では鉄ほど大きな分別は見られていない（Mattielli et al., 2009）．鉄で大きな同位体分別が見られたのは，鉄の揮発性が亜鉛よりも低く，1000℃程度の条件ではわずかな割合しか気化しないため，より選択的に軽い鉄が大気に放出されるためだと考えられる．

野焼き由来のエアロゾルについても検討を行った．野焼きは燃焼起源鉄の発生源のひとつであり，特に南半球ではエアロゾル中の鉄に占める野焼きの割合が大きいことが示唆されている（Ito and Shi, 2016; Perron et al., 2020）．野焼きに対しても $\delta^{56}\text{Fe}$ を指標とすることが可能かどうかを調べるため，栃木県の渡良瀬遊水地でのヨシ焼きの前後にかけてエアロゾルの採取を行った（Kurisu and Takahashi, 2019）．野焼き前後と野焼き時とのエアロゾルの微小粒子の $\delta^{56}\text{Fe}$ を比較すると，いず

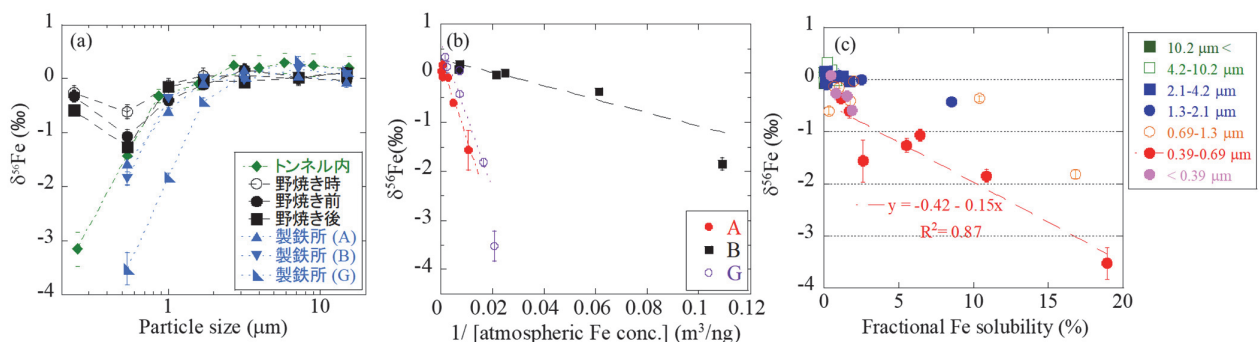


図4. (a) 燃焼起源エアロゾルの排出源付近（製鉄所，トンネル，野焼き）の鉄安定同位体比の粒径分布．3つの製鉄所試料は，それぞれ異なる期間に採取した試料を表し，風向きによって値が変動した．(b) 製鉄所で採取された粒子の大気中鉄濃度の逆数と $\delta^{56}\text{Fe}$ の関連性（ミキシングプロット）．(c) 排出源付近で採取されたエアロゾルの鉄溶解率と $\delta^{56}\text{Fe}$ の関連性．

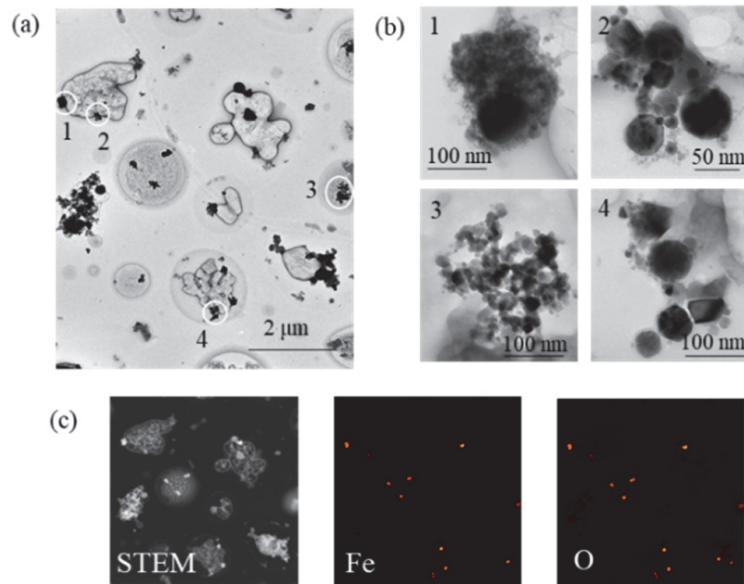


図5. (a) 製鉄所付近で採取したエアロゾル粒子のSTEM-EDS分析後のTEM画像. (b) (a)内の酸化鉄粒子の拡大画像. (c) STEM-EDS分析による、鉄と酸素の分布 (Kurisu et al., 2019a).

れも地殻平均値の0.0%よりは低いが、野焼き前後（最小-1.5%）よりも野焼き時（最小-0.6%）のほうが高い値を示した（図4a）。野焼き時に鉄の濃縮係数が1に近くなる（=地殻と同様のFe/Al比をもつ）ことや、全鉄に占める鉄含有ケイ酸塩鉱物の割合が高くなることから、野焼き時には土壌由来の鉄の巻き上げによって微小粒子にも鉱物粒子が多く含まれて、 $\delta^{56}\text{Fe}$ が通常時よりも地殻平均値に近い値を示したと考えられる。さらに、野焼きの燃焼温度は製鉄所などの燃焼よりも低く（300-500℃）、エアロゾル中の全鉄に占める気化を経た鉄の量が極端に少ないことも、低い $\delta^{56}\text{Fe}$ が観測されなかった一因として考えられた。

上記のように様々な排出源付近のエアロゾルの分析から、エアロゾル中の鉄は高温過程で気化を経た場合にのみ低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示し、燃焼起源鉄の指標として利用可能であることが示された。

また、海洋における生物利用性を評価する上では溶解率（全鉄に占める水溶性鉄の割合）が重要となるが、排出源付近においては $\delta^{56}\text{Fe}$ が低いほど溶解率が高い傾向が見られた（図4c）。このことから、発生源付近においては、鉄の溶解性を決める一因として低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示す燃焼起源鉄の存在が重要であることも示唆された。

### 3. 西部太平洋域におけるエアロゾル中の燃焼起源鉄の寄与の推定

陸上での分析結果から、 $\delta^{56}\text{Fe}$ を指標とすることでエアロゾル中の高温燃焼由来の鉄の寄与を推定できることが分かった。これをもとに、実際に海洋上で燃焼起源鉄の寄与がどの程度あるのかを明らかにするため、学術研究船白鳳丸KH-13-7・KH-14-3次航海（西部太平洋域）で粒径2分画（2.5 μmで分画）して採取されたエアロゾル試料を用いて分析を行った（Kurisu et al., 2021）。

後方流跡線解析の結果から、空気塊はユーラシア大陸上を輸送されたものと、太平洋上（主に東方・北方）を輸送されたものとに大別された。太平洋上を輸送された試料は鉄濃度が低く、粗大粒子・微小粒子ともに地殻に近い $\delta^{56}\text{Fe}$ （0.0-0.4%）を示した。一方、ユーラシア大陸由来の空気塊を得た試料は鉄濃度が高く、微小粒子が粗大粒子に対して0.5-2.0%程度低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示した（図6a, b）。低い $\delta^{56}\text{Fe}$ と、人為起源物質の指標となる鉛やバナジウムの濃縮係数との間に相関があることや、他に低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示す起源物質が考えられないことから、微小粒子中の低い $\delta^{56}\text{Fe}$ が燃焼起源鉄由来であることが明らかとなった。

また、可溶性鉄は全鉄に対して低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示

し、特に微小粒子のうち全鉄の  $\delta^{56}\text{Fe}$  が低い試料ではその差が大きかった。さらに、ユーラシア大陸由来の試料について、全鉄の  $\delta^{56}\text{Fe}$  と溶解率との間には負の相関がみられた。これらの結果は、低い  $\delta^{56}\text{Fe}$  を持つ燃焼起源鉄が選択的に溶出したことを示唆しており、可溶性鉄の起源として燃焼起源鉄が重要であることを示す結果である。

自然起源鉄と燃焼起源鉄の  $\delta^{56}\text{Fe}$  を仮定して、以下のような同位体マスバランス式から燃焼起源鉄の寄与 (f) の推定を行った。

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{エアロゾル}} = \delta^{56}\text{Fe}_{\text{燃焼起源鉄}} \times f + \delta^{56}\text{Fe}_{\text{自然起源鉄}} \times (1-f)$$

その結果、微小粒子中では最大 50%、全粒径中では最大 21% の燃焼起源鉄の寄与があること

が推定された (図 6c, d)。また、可溶性鉄については、燃焼起源鉄の割合は全鉄の最大 2 倍程度になると推定された。

同位体分析から得られた燃焼起源鉄の寄与の推定結果を大気化学輸送モデル (Integrated Massively Parallel Atmospheric Chemical Transport model; IMPACT) による推定結果と比較した (Ito et al., 2021; Rotman et al., 2004)。微小粒子では、燃焼起源鉄の寄与は同位体と大気化学輸送モデルとでおよそ一致していたが、粗大粒子では、大気化学輸送モデルのほうが寄与を大きく見積もる傾向がみられた。これは、両者の推定に含まれる「燃焼起源鉄」の性質の違いによるものと考えられる。同位体による推定では、主に微小粒子に含まれる、低い  $\delta^{56}\text{Fe}$  を示す燃焼起

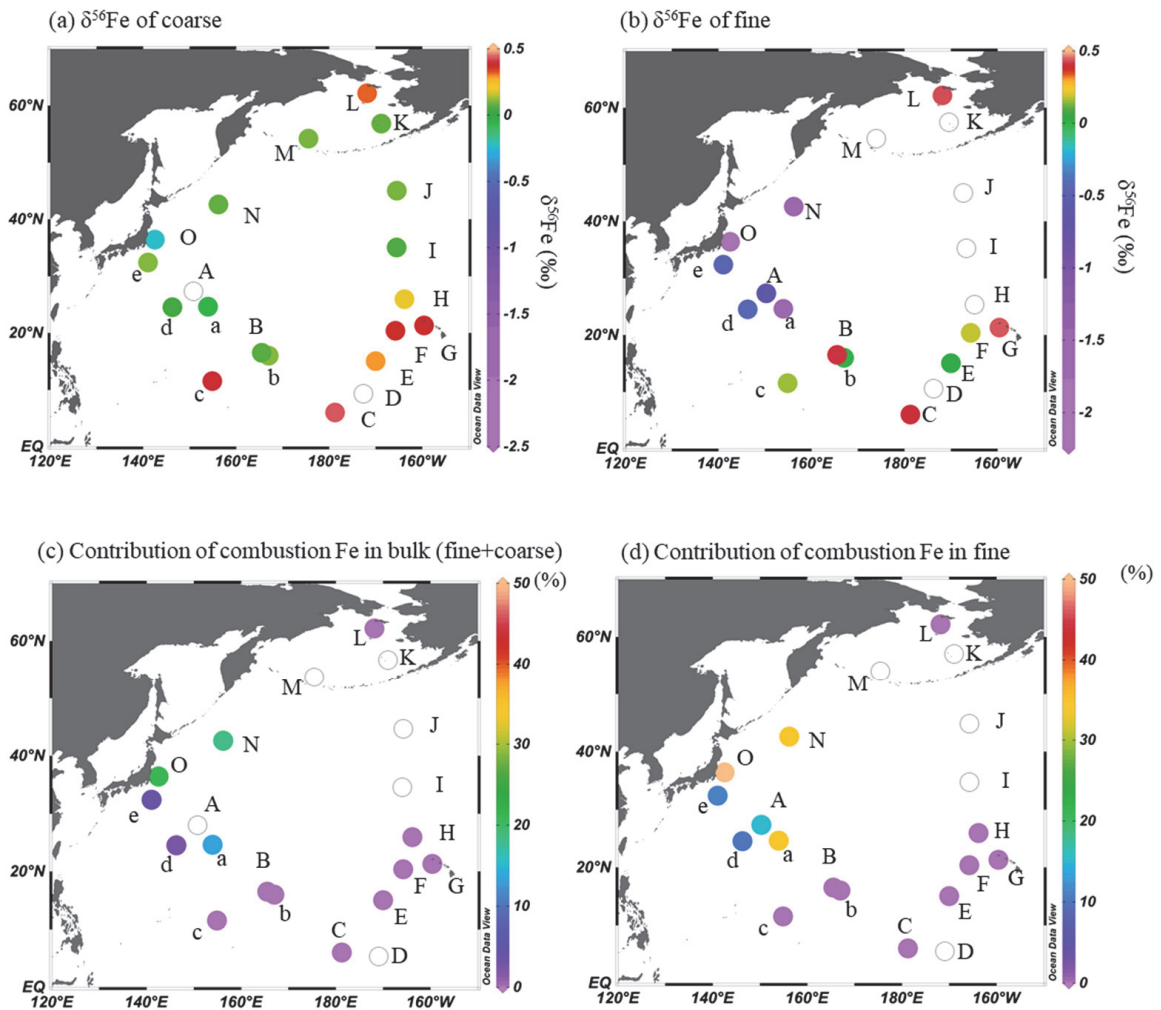


図 6. (a) 粗大粒子 (> 2.5 $\mu\text{m}$ ) と (b) 微小粒子 (< 2.5 $\mu\text{m}$ ) の  $\delta^{56}\text{Fe}$ . (c) 全粒径中と (d) 微小粒子中の燃焼起源鉄の割合 (Kurisu et al., 2021).

源鉄のみを加味するが、大気化学輸送モデルでは、燃焼起源エアロゾルの排出源から発生するすべての鉄（例えば融解・凝固を経た粒子や破碎された粒子などで、粗大粒子にも含まれる）を加味するため、違いが生じたと考えられる。大気化学輸送モデルの確度向上の観点からは、上記の性質の違いを踏まえて、粒径別の同位体データを用いることが重要であることを示唆している。また、これまでの結果を踏まえると、同位体は溶解率の高い燃焼起源鉄の割合を推定する上で有効であると考えられる。

今回得られたエアロゾルの大気中鉄濃度と鉄溶解率、起源別の寄与をもとに、沈着速度を仮定して海洋表層への溶存鉄のフラックス推定を行った。その結果、ユーラシア大陸由来の空気塊を得た試料について、自然起源・燃焼起源の溶存鉄のフラックスはそれぞれ平均  $2.9 \text{ nmol/m}^2/\text{d}$ 、 $1.4 \text{ nmol/m}^2/\text{d}$  と見積もられ、燃焼起源鉄がエアロゾルの鉄フラックス全体の約 33% を占めることが推定された。この結果は、燃焼起源鉄の排出量は自然起源鉄に対して少ないにも関わらず溶存鉄の供給源として重要であることを示している。一方で、太平洋由来の空気塊を得た試料では、燃焼起源鉄の寄与はなく、自然起源鉄のフラックスが  $0.2$  から  $0.4 \text{ nmol/m}^2/\text{d}$  と推定された。西部北太平洋の外洋域における鉄供給源のひとつである、北太平洋中層水を介して供給される鉄のフラックスは  $0.5\text{--}35 \text{ nmol/m}^2/\text{d}$  程度であり (Nishioka et al., 2007; Nishioka et al., 2020)、場所や季節によっては燃焼起源鉄を含めてエアロゾルの寄与が大きくなると考えられる。今回採取した試料は夏と冬に採取されたものであり、燃焼起源鉄の影響は日本の沿岸  $3000 \text{ km}$  程度に限られ、それよりも東側では影響が見られなかったが、大陸由来のエアロゾルの飛来の卓越する春季などにはその影響がより東方まで広がる可能性があるため、今後季節変化も明らかにしていきたい。

#### 4. 海洋表層におけるエアロゾル由来の鉄の寄与の評価

海洋における鉄の寄与を推定する上でも、 $\delta^{56}\text{Fe}$  が有効になる (Conway and John, 2014)。エアロゾルが海洋表層に沈着した場合、その  $\delta^{56}\text{Fe}$  が反映されると考えて、KH-17-3 次航海（北太平洋亜寒帯域北緯  $47$  度線、夏季）ではエアロゾルと表層海水の同時採取を行った。これらの試料は濃度が非常に低いため、低汚染下でのエアロゾル採取法を適用したほか (Sakata et al., 2018)、同位体分析の際にダブルスパイク法を適用し、高精度分析を行った。

エアロゾル中の鉄濃度は日本沿岸で高いが、以東では非常に低かった。 $\delta^{56}\text{Fe}$  は日本沿岸と北米西岸のみでやや低い値（最小  $-0.5\%$  程度）を示し、燃焼起源鉄の存在が示唆されたが、いずれの海域でも自然起源鉄の影響が支配的だった。

表層海水の溶存鉄の  $\delta^{56}\text{Fe}$  は、西部北太平洋域やアラスカ湾沿岸では低く、中央太平洋・東部太平洋域では高い傾向が見られた。今回採取した試料では表層海水とエアロゾルの  $\delta^{56}\text{Fe}$  の値や傾向は一致せず、生物の取り込み時に同位体分別が起きていることや、エアロゾル以外の供給源からの寄与が示唆された。

他の供給源としては、上述したように北太平洋中層水を介して輸送された沿岸堆積物由来の溶存鉄が重要と考えられる。西部北太平洋域 ( $47^\circ\text{N}$ ,  $160^\circ\text{W}$ ) の深度別の海水の溶存鉄の濃度と同位体比の比較から、北太平洋中層水には  $-1.4\%$  程度の低い  $\delta^{56}\text{Fe}$  を示す高濃度の鉄が含まれ、表層にも鉄を供給していることが示唆された。表層混合層の鉄が自然起源エアロゾルと中層水由来であることと、生物の取り込みによる同位体分別を仮定して、ボックスモデルからそれぞれのフラックスを求めると、エアロゾル（今回の場合自然起源）の寄与が  $7\text{--}36\%$  程度であることが推定された。今回の結果は一地点のみの結果であり、生物の取り込みによる同位体分別など未解明のプロセスを詳細に理解する必要があるが、同位体比を用いるこ

とで、海洋表層での鉄供給過程についてより定量的な議論が可能になると期待される。

## 5. おわりに

筆者は、地球表層での元素の循環や、人間活動が地球環境に及ぼす影響に興味を持ち研究を進めてきた。エアロゾル中の燃焼起源鉄が発生し、大気中で輸送され、海洋表層へ沈着するまでを追う中で、起源の指標として鉄安定同位体比を利用可能であることを明らかにした一方で、まだまだ解決すべき点が多い。気化による同位体分別機構のより定量的な理解（温度や元素による違い）や、エアロゾルが沈着した後の海洋中での挙動、生物の応答やその長期的変化、さらには海洋表層から除去されたエアロゾルの沈降過程での役割など、一つ一つの現象を丁寧に理解した上で、マクロな現象の理解につなげていきたい。

## 6. 謝辞

この度、海洋化学奨励賞の受賞に際してお世話になりました選考委員の皆様にご挨拶申し上げます。また、推薦者の原田尚美先生、大学院での指導教員の高橋嘉夫先生に深く感謝申し上げます。様々な知識や経験を得ることができた上に、研究者としての生き様を見せていただきました。大学院では、板井啓明准教授や坂田昂平博士、宮本千尋博士をはじめとして、皆様から多くの刺激とサポートをいただきました。大変お世話になりました。現所属の海洋研究開発機構では、多様な分野の研究者の皆様に囲まれて、日々多くのことを学ぶことができています。感謝申し上げます。また、共同研究や航海でお世話になったすべての皆様にご挨拶申し上げます。

## 参考文献

Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., DeFries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Quéré, C. Le, Myneni, R.B., Piao, S., Thornton, P.,

2014. "Carbon and other biogeochemical cycles." *Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.015>

Conway, T.M., John, S.G., 2014. Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic Ocean. *Nature* 511, 212–215. <https://doi.org/10.1038/nature13482>

Dauphas, N., John, S.G., Rouxel, O., 2017. Iron isotope systematics. *Rev. Mineral. Geochemistry* 82, 415–510. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.11>

Guézenec, A.G., Huber, J.C., Patisson, F., Sessieq, P., Birat, J.P., Ablitzer, D., 2004. Dust formation by bubble-burst phenomenon at the surface of a liquid steel bath 44, 1328–1333. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.1328>

Ito, A., Shi, Z., 2016. Delivery of anthropogenic bioavailable iron from mineral dust and combustion aerosols to the ocean. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 85–99. <https://doi.org/10.5194/acp-16-85-2016>

Ito, A., Ye, Y., Baldo, C., Shi, Z., 2021. Ocean fertilization by pyrogenic aerosol iron. *npj Clim. Atmos. Sci.* 4. <https://doi.org/10.1038/s41612-021-00185-8>

Kurusu, M., Adachi, K., Sakata, K., Takahashi, Y., 2019. Stable Isotope Ratios of Combustion Iron Produced by Evaporation in a Steel Plant. *ACS Earth Sp. Chem.* 3, 588–598. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00171>

Kurusu, M., Sakata, K., Miyamoto, C., Takaku, Y., Iizuka, T., Takahashi, Y., 2016a. Variation of iron isotope ratios in anthropogenic

- materials emitted through combustion processes. *Chem. Lett.* 45, 970–972. <https://doi.org/10.1246/cl.160451>
- Kurusu, M., Sakata, K., Uematsu, M., Ito, A., Takahashi, Y., 2021. Contribution of combustion Fe in marine aerosols over the northwestern Pacific estimated by Fe stable isotope ratios. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 16027–16050. <https://doi.org/10.5194/acp-2021-460>
- Kurusu, M., Takahashi, Y., 2019. Testing iron stable isotope ratios as a signature of biomass burning. *Atmosphere (Basel)*. 10, 1–20. <https://doi.org/10.3390/atmos10020076>
- Kurusu, M., Takahashi, Y., Iizuka, T., Uematsu, M., 2016b. Very low isotope ratio of iron in fine aerosols related to its contribution to the surface ocean. *J. Geophys. Res. Atmos.* 121, 11119–11136. <https://doi.org/10.1002/2016JD024957>
- Martin, J.H., Fitzwater, S.E., 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/331341a0>
- Martínez-García, A., Sigman, D.M., Ren, H., Anderson, R.F., Straub, M., Hodell, D.A., Jaccard, S.L., Eglinton, T.I., Haug, G.H., 2014. Iron fertilization of the subantarctic ocean during the last ice age. *Science (80-. )*. 343, 1347–1350. <https://doi.org/10.1126/science.1246848>
- Mattielli, N., Petit, J.C.J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., Rimetz-Planchon, J., Weis, D., 2009. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery. *Atmos. Environ.* 43, 1265–1272. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.030>
- Moore, C.M., Mills, M.M., Arrigo, K.R., Berman-Frank, I., Bopp, L., Boyd, P.W., Galbraith, E.D., Geider, R.J., Guieu, C., Jaccard, S.L., Jickells, T.D., La Roche, J., Lenton, T.M., Mahowald, N.M., Marañón, E., Marinov, I., Moore, J.K., Nakatsuka, T., Oschlies, A., Saito, M.A., Thingstad, T.F., Tsuda, A., Ulloa, O., 2013. Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. *Nat. Geosci.* 6, 701–710. <https://doi.org/10.1038/ngeo1765>
- Nishioka, J., Ono, T., Saito, H., Nakatsuka, T., Takeda, S., Yoshimura, T., Suzuki, K., Kuma, K., Nakabayashi, S., Tsumune, D., Mitsudera, H., Johnson, W.K., Tsuda, A., 2007. Iron supply to the western subarctic Pacific: Importance of iron export from the Sea of Okhotsk. *J. Geophys. Res.* 112, C10012. <https://doi.org/10.1029/2006JC004055>
- Nishioka, J., Obata, H., Ogawa, H., Ono, K., Yamashita, Y., Lee, K., Takeda, S., Yasuda, I., 2020. Subpolar marginal seas fuel the North Pacific through the intermediate water at the termination of the global ocean circulation. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 117, 1–9. <https://doi.org/10.1073/pnas.2000658117>
- Perron, M.M.G., Proemse, B.C., Strzelec, M., Gault-Ringold, M., Boyd, P.W., Rodriguez, E.S., Paull, B., Bowie, A.R., 2020. Origin, transport and deposition of aerosol iron to Australian coastal waters. *Atmos. Environ.* 228, 117432. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117432>
- Rotman, D.A., Atherton, C.S., Bergmann, D.J., Cameron-Smith, P.J., Chuang, C.C., Connell, P.S., Dignon, J.E., Franz, A., Grant, K.E., Kinnison, D.E., Molenkamp, C.R., Proctor, D.D., Tannahill, J.R., 2004. IMPACT, the LLNL 3-D global atmospheric chemical transport model for the combined troposphere and stratosphere: Model



- description and analysis of ozone and other trace gases. *J. Geophys. Res. D Atmos.* 109, 1–42. <https://doi.org/10.1029/2002jd003155>
- Rouxel, O., Dobbek, N., Ludden, J., Fouquet, Y., 2003. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. *Chem. Geol.* 202, 155–182. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.08.011>
- Sakata, K., Kurisu, M., Tanimoto, H., Sakaguchi, A., Uematsu, M., Miyamoto, C., Takahashi, Y., 2018. Custom-made PTFE filters for ultra-clean size-fractionated aerosol sampling for trace metals. *Mar. Chem.* 206, 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.09.009>
- Sanibondi, P., 2015. Numerical investigation of the effects of iron oxidation reactions on the fume formation mechanism in arc welding. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 48, 1–13. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/34/345202>
- Willeke, K., Whitby, K.T., 1975. Atmospheric aerosols: size distribution interpretation. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 25, 529–534. <https://doi.org/10.1080/00022470.1975.10470110>