

エアロゾル中の鉄の化学種および同位体比： 海洋への水溶性鉄の供給に関連して

栗栖 美菜子*・高橋 嘉夫*

1. はじめに

高栄養塩・低クロロフィル (HNLC) 海域における、生物一次生産の制限要因の一つとして溶存鉄の不足が挙げられる (Martin and Fitzwater, 1988; Martin et al., 1994; de Baar et al., 1995). 表層海水の条件下では鉄は非常に溶けにくく、また、外洋では供給源も限られているためである。生物一次生産に利用可能な溶解性の高い鉄が供給されることは、炭素循環や気候変動にも影響を及ぼすことから、海洋における鉄の循環や、供給源、溶解性についての研究が盛んに行われている。

外洋域において主要な水溶性鉄の供給源と考えられているのは、熱水 (Tagliabue et al., 2010)、沿岸堆積物の溶解 (Lam and Bishop, 2008)、そして大気から供給されるエアロゾル (特に土壌) (Jickells et al., 2005) などである。エアロゾル中の鉄は、最も重要な供給源とされており、過去のエアロゾルの量の変動が気候変動と相関しているという報告例もある (Martinez-Graciae et al., 2011)。

一方、近年では新たな供給源として、エアロゾルの中でも人為起源鉄への関心が高まっている。人為起源鉄とは工場や焼却場などから燃焼を経て発生する鉄のことである。人為起源鉄の排出量は土壌由来粒子よりはるかに少ないが、水への溶解性が高いことが知られている (Sedwick et al., 2007; Schroth et al., 2009; Sholkovitz et al., 2009; Takahashi et al., 2013)。例えば、Takahashi et al. (2013) は、つくば市で採取されたエアロゾルに対して X 線吸収微細構造 (XAFS) 法を適用し、

月ごとの鉄化学種の違いと溶解性の関係を探った。硫酸濃度や、重油燃焼のトレーサーとして知られるニッケルやバナジウムの濃度の高さから、人為的な影響が大きいと考えられる夏季の試料は、他の季節には検出されない 3 価の硫酸鉄が検出され、溶解率も他の季節に比べて高いことが分かった。起源の違いにより鉄化学種が異なり、その結果溶解性にも変化がもたらされることを示した例である。

このようなことから、エアロゾル中の人為起源鉄の海洋表層への寄与は無視できない可能性がある。人為起源鉄の寄与の程度はこれまで明らかになっていないが、解明のための有効なツールとなり得るのが、鉄安定同位体比である。

Conway and John (2014) は、供給源ごとの鉄安定同位体比の端成分をもとにして、北大西洋における鉄の供給源別の寄与を推定している。彼らは、すべての鉄の供給源のうち、エアロゾルの寄与が 71~87%、北アメリカ沖の堆積物の非還元的溶解による寄与が 10~19%、アフリカ沖の堆積物の還元的溶解による寄与が 1~4%、熱水からの寄与が 2~6% あると報告した。しかし、ここにはまだ人為起源鉄が組み込まれていない。それは、人為起源鉄について同位体の観点から研究した例が少ないことが原因の一つと考えられる (Majestic et al., 2009, Mead et al., 2013)。

我々は、エアロゾルを粒径 7 分画して採取し、鉄安定同位体比の分析に加えて化学種に関する情報を得ることで、人為起源鉄の生成過程や同位体比の違いについて理解することを目的として研究

*東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

を行った (Kurisu et al., 2016a). 以下にその研究成果について述べる.

2. 東広島で採取したエアロゾル試料

2.1. 試料採取

エアロゾル試料は広島大学東広島キャンパス屋上 (34.40°N, 132.71°E, 高さ約 10 m) で 2012 年 9 月から 2014 年 3 月にかけて採取を行った. ハイボリウムエアサンプラー (Kimoto, MODEL-123SL) にカスケードインパクト (Tisch Environmental Inc., Series 230) を装着し, 粒径を 7 分画してフィルター上に採取した (> 10.2 μm, 4.2-10.2 μm, 2.1-4.2 μm, 1.3-2.1 μm, 0.69-1.3 μm, 0.39-0.69 μm, 0.39 μm >). フィルター含有鉄の濃度は 0.1 μg/g (Tisch Environmental Inc., TE-230WH; 最小粒径以外のフィルター), 0.4 μg/g (Whatman 41; 最小粒径のフィルター) でありこれらは実際の試料の濃度に対して十分に小さい. 後方流跡線解析 (Stein et al., 2015) の結果から, 大陸の砂漠地帯からの影響が大きいと予測される春季 (2013 年 3 月) に採取された試料と, 大陸からの影響が比較的少なく人為的な影響の現れやすい夏期 (2013 年 8 月) に採取された試料の 2 種類を用いた.

2.2. 鉄の起源と溶解率

目的試料の粒径ごとの水溶性鉄の起源や溶解率について明らかにするため, 重金属元素濃度の分析, 抽出実験を行った.

重金属元素濃度は硝酸と弗酸による混酸分解のち, ICP 質量分析計, ICP 発光分光分析計を用いて測定した. 春季と夏季を比較するといずれの元素も春季に大気中濃度が高いことが分かる (図 1). これは春季における黄砂の影響であると考えられる.

起源について更に考察するため, Enrichment Factor (EF) を指標として用いた. EF は以下のように定義される:

$$EF = (M/Al)_{\text{aerosol}} / (M/Al)_{\text{dust}} \quad (1)$$

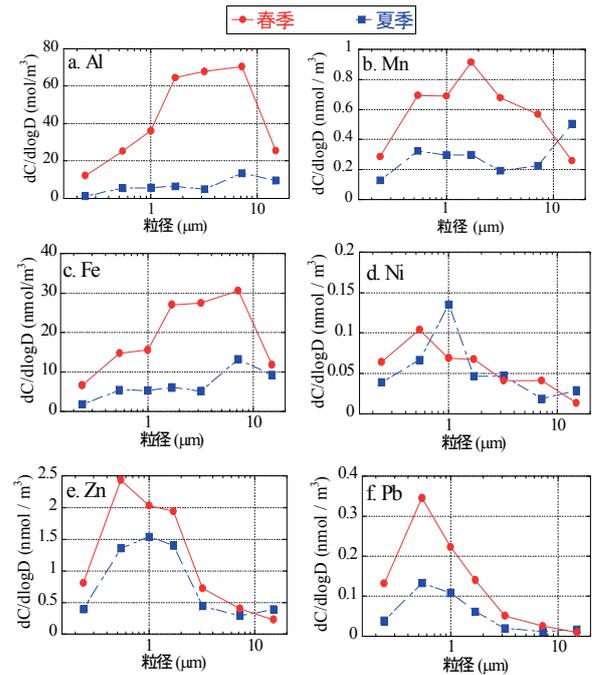


図 1. 各元素の粒径ごとの大気中濃度. a, アルミニウム; b, マンガン; c, 鉄; d, ニッケル; e, 亜鉛; f, 鉛

M は目的とする元素である. $(M/Al)_{\text{dust}}$ の値は Nishikawa et al. (2013) により報告されているゴビ砂漠由来のダストの値を用いた. 石炭・重油燃焼や精錬由来物質の指標となるニッケル, 亜鉛, 鉛等は (Nriag and Pacyna, 1988), 春季・夏季ともに微小粒子において 100 から 1000 と非常に高い値を示しており, 人為起源エアロゾルが微小粒子中に多く含まれていることが示唆される. 鉄やマンガンなど, 地殻中の主要な元素に関して, EF は 1 から 10 の範囲であるが, 微小粒子側では粗大粒子側に比べて高い値を示しており, ダスト以外の成分 (人為起源と考えられる) がより多く含まれていると考えられる.

人為的に排出された鉄の存在は SEM 像からも分かる (図 2). 粗大粒子中には鉱物粒子の存在が確かめられるのに対して, 微小粒子中には球形の鉄含有粒子が見られ, 高温燃焼を経て生成された粒子が含まれることが示唆される (Choël et al., 2007; Flament et al., 2008).

抽出実験では, 模擬海水 (0.70 M NaCl / 0.10 mM EDTA, pH 8) と模擬雨水 (0.020 M oxalic acid/ ammonium oxalate, pH4.7) を用いて抽出

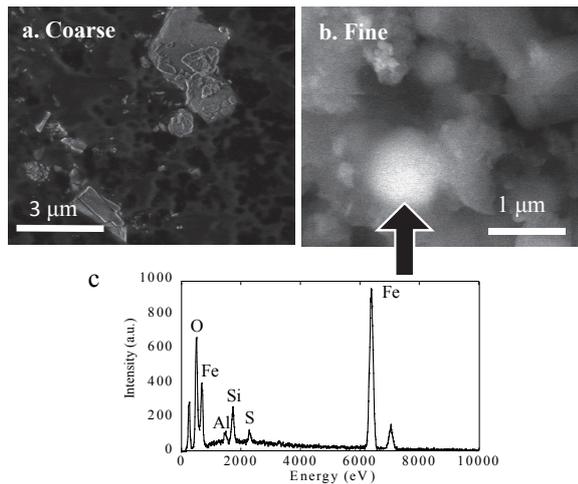


図2. SEM (Hitachi S-4500) による2次電子像 (加速電圧 15 kV). a, 粗大粒子 (Stage 2, 4.2-10.2 μm) ; b, 微小粒子 (Stage 6, 0.39-0.69 μm) ; c, 矢印の球状の粒子のEDS分析結果

実験を行った (Takahashi et al., 2011). 試料約 40 mg に対して 15 mL の模擬海水もしくは模擬雨水を使用し, 24 時間抽出させたのち 0.20 μm PTFE フィルターでろ過し, 鉄濃度を求めた. これらの条件は, 溶ける鉄を全て溶かすのに十分な時間, 濃度であることを確認している. EDTA や oxalic acid は配位子として鉄と作用し, 有機鉄錯体を形成して水酸化鉄の沈殿生成を抑制する. EDTA は実際の海洋にはほとんど存在しないが, 海洋に於いて腐食物質やシデロフォアと同様の安定度定数をとる (Takahashi et al., 1997; Kraemer et al., 2004).

本研究では溶解率は次のように定義した:

$$Fe_{sol} (\%) = ([Fe_s] / [Fe_{total}]) \times 100 \quad (2)$$

[Fe_s]: 抽出実験から求めた溶存鉄の濃度

[Fe_{total}]: 混酸分解によって求めた試料中の全鉄の濃度

分析の結果, いずれの試料・抽出溶媒においても微小粒子側ほど高い溶解率が得られた. これは, 微小粒子側に含まれている人為起源鉄の溶解率が高いことを示している. このことは, より人為的な影響が大きい夏季の試料が春季の試料よりも溶解率が高いことから分かる.

同様の結果は Sedwick et al. (2007) や Takahashi et al. (2011) 等でも報告されている. そのため,

人為起源鉄は, 自然起源に比べて供給量が少なくても, 可溶性の鉄の供給源としては重要である可能性が示唆される.

2.3. XAFS 法による鉄化学種解析

鉄化学種の情報は, エアロゾル中の鉄の生成過程や溶解性について推定するのに重要な役割を果たす. 本研究では XAFS 法を用いて鉄化学種の特定を行った. XAFS 法は目的元素の吸収端付近で連続的に X 線のエネルギーを変えながらその吸光度の変化を記録し, 価数や対称性, 原子間距離, 配位数などの情報を得る方法である. 本研究では主に X 線吸収端近傍構造 (XANES) と広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) のスペクトルを用い, 標準試料スペクトルで最小二乗フィッティングすることにより試料の化学種の特定を行った. 測定は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL12C 及び SPring-8 BL01B1 で行った. 図3に試料の K 吸収端 XANES スペクトルと標準試料のスペクトルを示す. 標準試料スペクトルから分かるように, 2 価の鉄を含む biotite 等の

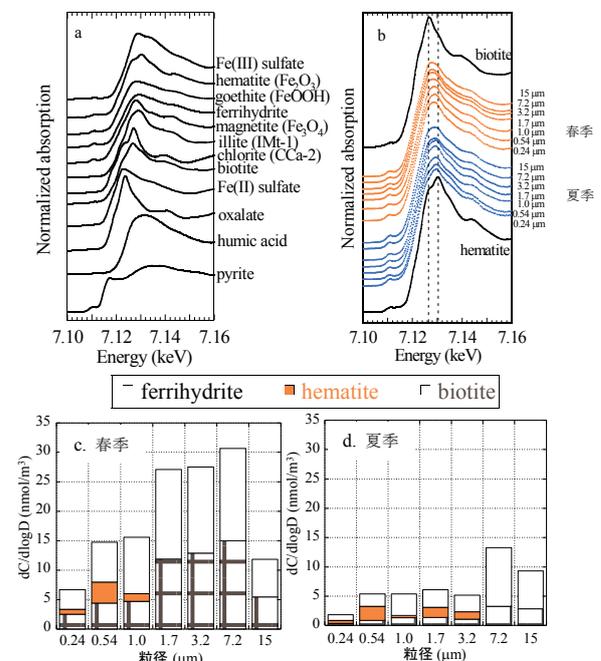


図3. Fe K 吸収端 XANES スペクトル. a, 標準試料スペクトル; b, エアロゾル試料スペクトル; c・d, フィッティング結果と ICPMS による元素濃度分析から求めた鉄化学種ごとの大気中濃度

アルミノケイ酸塩鉱物よりも、3価の鉄を含む ferrihydrite や hematite 等のスペクトルのピークがより高エネルギー側に位置している。エアロゾル試料では、粒径が小さくなるにつれてピーク位置が高エネルギー側にシフトしていることが分かり、3価の鉄を含む化学種の割合が増えたことが示唆される。最小二乗フィッティングの結果、粗大粒子側には biotite 等のアルミノケイ酸塩鉱物が多く含まれるのに対して、微小粒子側には ferrihydrite や hematite などの（水）酸化鉄が粗大粒子と比べて大きな割合で含まれることが分かった。（水）酸化鉄は天然においても多量に存在しているため、（水）酸化鉄が必ずしも人為起源であるとはいえないが、人為起源鉄の多くは（水）酸化鉄として存在していることを示唆している。これは、(i) Schroth et al. (2009) が同様に ferrihydrite の存在を示唆していること、(ii) ferrihydrite がケイ酸塩鉱物に比べて海水に溶けやすいこと (Takahashi et al., 2011) などとも整合的である。

2.4. 鉄安定同位体比 ($\delta^{56}\text{Fe}$)

鉄安定同位体比 ($\delta^{56}\text{Fe}$) は多重検出器型 ICPMS (Neptune plus; Thermo Fisher Scientific) を用いて測定を行った。鉄安定同位体比は以下の式で示される：

$$\delta^{56}\text{Fe} (\text{‰}) = \left(\frac{\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{IRMM-014}}} - 1 \right) \times 1000$$

天然における存在度の高い ${}^{56}\text{Fe}$ と ${}^{54}\text{Fe}$ を用いて同位体比を求めた。標準試料は Institute for Reference Material and Measurements (IRMM) の提供する IRMM-014 を用いた。 ${}^{54}\text{Cr}$ 等による同位体干渉を防ぐため、陰イオン交換樹脂 (AG MP-1, Bio-rad, 100-200 mesh) による鉄の単離を行った後測定を行った。Exponential law を用いた質量差別効果の補正のために、外部標準として Cu^{2+} を添加した (Albarède et al., 2004)。

全分解した鉄について、まず粒径ごとの違いを

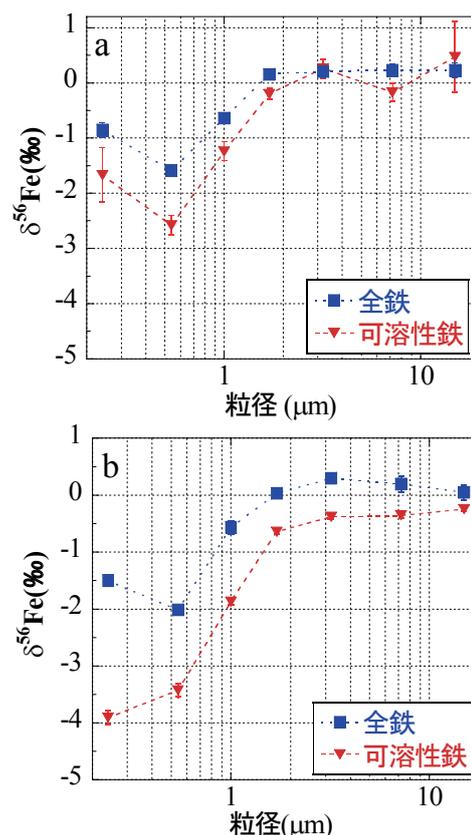


図4. 全鉄 (■) と可溶性鉄 (▼) の粒径別の鉄安定同位体比 ($\delta^{56}\text{Fe}$). a, 春季試料; b, 夏季試料.

見ると、1 μm 以上の粗大粒子は +0.04 ~ +0.30% の範囲の値を示している (図4)。これらは広島風化花崗岩の値 ($+0.18 \pm 0.22\%$) と標準偏差 (2S.D.) の範囲で一致しており、自然起源の鉄の値を示していることが分かる。これは、起源解析や XAFS による化学種解析の結果から自然起源の鉄が多く含まれたこととも整合的である。一方で、1 μm 以下の微小粒子側は -2.01 ~ -0.56% の範囲の値であり、粗大粒子側に対して有意に低い値を示すことが分かった。これは微小粒子側に含まれる人為起源鉄が低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を持っていることを示していると考えられる。また、得られた値は Majestic et al. (2009) や Mead et al. (2013) による 2.5 μm で粒径2分画したエアロゾル試料の微小粒子の $\delta^{56}\text{Fe}$ の値よりも低かった。小さな粒径をより細分化して分画したことで今回のような低い値が得られたと考えられる。

季節による違いを見ると、微小粒子側において、夏季の方が春季よりも値が低いことが分かった。

一般に夏季の方が人為起源鉄の影響が大きいので、この結果もまた人為起源鉄が低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を持つことを示している。

次に、模擬雨水抽出を行い可溶性の鉄のみについて測定した結果を見る。一般に人為起源鉄は自然起源の鉄よりも溶けやすいことから、抽出により、より人為起源のみに近い成分を見ることができると考えられる。その結果、いずれの粒径でも全鉄よりも低い値を示し、特に微小粒子側においては $-3.91 \sim -1.87\%$ という非常に低い値を示すことが分かった。

3. 鉄安定同位体比と鉄化学種の関連性

$\delta^{56}\text{Fe}$ の粒径ごとの違いを説明するために、XAFS法から明らかにしたそれぞれの鉄化学種に対して、測定値に一致するように化学種ごとに $\delta^{56}\text{Fe}$ をあてはめた。biotiteは地殻由来の自然起源物質であるので 0% とした(Beard et al., 2003a)。

化学種ごとの $\delta^{56}\text{Fe}$ を全粒径同一の値として当てはめたところ、微小粒子側では測定値と計算値とが一致しなかった。一方で、粒径 $1 \mu\text{m}$ を境にして粗大粒子と微小粒子に分けて、別々に $\delta^{56}\text{Fe}$ をあてはめたところ、測定値に近い値を示すことが分かった。最適化された化学種ごとの $\delta^{56}\text{Fe}$ は、粗大粒子はhematite・ferrihydriteともに正の値をとるのに対して、微小粒子は負の値をとった。これらの結果は、同一の鉄化学種であっても粗大粒子と微小粒子とでは異なる $\delta^{56}\text{Fe}$ を持っており、起源が異なることを示唆している。

4. 非常に低い安定同位体比を持つ鉄の由来

本研究で得られた微小粒子中の鉄、特に溶解性鉄の非常に低い $\delta^{56}\text{Fe}$ は、天然試料においてこれまでに報告されている $\delta^{56}\text{Fe}$ の範囲よりも低い(図5)。人為起源鉄が低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示す原因について、いくつかの可能性を考えた。

まず、可溶性の鉄の低い $\delta^{56}\text{Fe}$ については、抽出実験の際の部分的な溶解とその後の再沈殿によ

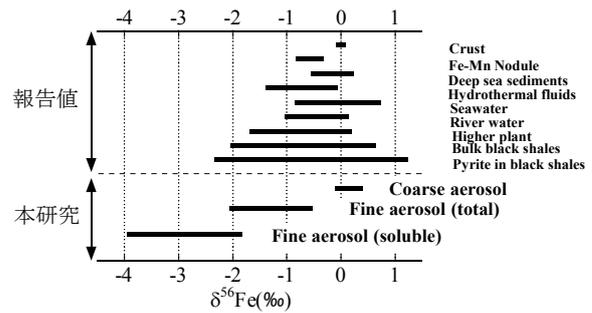


図5. 地球表層における試料の鉄安定同位体比と本研究で得られた粗大粒子($1 \mu\text{m}$ 以上)と微小粒子($1 \mu\text{m}$ 以下)の鉄安定同位体比の範囲. crust (Beard et al., 2003a), Fe-Mn nodule (Zhu et al., 2000), deep sea sediments (Rouxel et al., 2003), hydrothermal fluids (Beard et al., 2003b), seawater (Conway and John, 2014), river water (Fantle et al., 2004), higher plant (Guelke et al., 2007), bulk black shales and pyrite in them (Dauphas and Rouxel, 2006)

る分別の可能性が考えられる。しかし、模擬雨水中のシュウ酸は配位子を作る能力のある鉄(例えば、ferrihydriteなど)を全て溶かせるほど十分な濃度となっている上、配位子が鉄と錯生成することにより再沈殿を防ぐため、上記のことが原因とは考えにくい。

また、人為起源鉄の排出源となる物質がもともと低い値を持っていることも考え得る。Mead et al. (2013)は、エアロゾル中の低い $\delta^{56}\text{Fe}$ の原因が、発生源と考えられるバイオマス燃焼において植物がもともと低い値を持っていたためという可能性を示唆している。同様に人為起源鉄の発生する燃焼過程において燃焼前物質が低い値を持っており、それをそのまま反映していることが考えられる。しかし、本研究で得られている最小で -3.9% という低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を説明することのできる、人為起源鉄の燃焼前の物質となるような天然の物質は存在しないので、燃焼前物質の $\delta^{56}\text{Fe}$ のみでは説明できないことが分かる。

最後に、これまでの結果を踏まえて、燃焼過程における同位体分別を考えた。亜鉛に関しては燃焼過程での同位体分別に関する報告例がいくつかある(Mattielli et al., 2009; Black et al., 2014)。Mattielli et al. (2009)は、精錬所付近で採取さ

れたエアロゾル ($\delta^{66}\text{Zn} = -0.67 \pm 0.10\%$) と、起源物質である鉱石 ($\delta^{66}\text{Zn} = +0.13\%$) の同位体分別を以下の様なレイリー-蒸留の式を用いて議論した：

$$\delta^{66}\text{Zn}(\%) = [(1000 + \delta^{66}\text{Zn}_i) \times \frac{(1-f^{1/\alpha})}{(1-f)}] - 1000$$

$\delta^{66}\text{Zn}$ ：気相中の亜鉛の安定同位体比

$\delta^{66}\text{Zn}_i$ ：分別前の安定同位体比

α ：分別係数

f：固相中に残った亜鉛の割合

鉄は、亜鉛よりも沸点が高く、気化しにくいので分別は起こらないように思えるが (Allégre et al., 2001)、難揮発性であることは、わずかに気化することで、非常に大きな分別を引きおこし得る。また鉄は天然における存在量が非常に多いため、気化した成分の割合が小さくても十分に検出できる量であるため、同様の議論が鉄にも応用できると考えられる。

鉄の燃焼過程における同位体分別が起こっていることを確かめるため、人為起源エアロゾルの発生源と考えられる場所において燃焼前後の物質の $\delta^{56}\text{Fe}$ を比べたところ、自動車由来のエアロゾルや焼却炉の飛灰について、燃焼前の物質 (ガソリン等) や燃え残りの残渣 (焼却灰) よりも低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示すことが分かった (Kurusu et al., 2016b)。これらのことから、微小粒子中の鉄の低い $\delta^{56}\text{Fe}$ は、燃焼の気化の過程における同位体分別が大きな原因だと考えられる。

5. 海洋エアロゾル

エアロゾル中の人為起源鉄が実際に海洋に到達しているかどうかを知るために、海洋エアロゾルの分析を行った。東広島試料の分析結果をもとにすると、エアロゾル中の鉄が低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示した場合、人為起源鉄が輸送されていると考えられる。

試料は白鳳丸 KH-14-3 次研究航海 (2014 年 6 月～8 月) の際に採取したもののうち、鉄の濃度の高い沿岸域の 2 試料を使用した (図 6)。ハイ

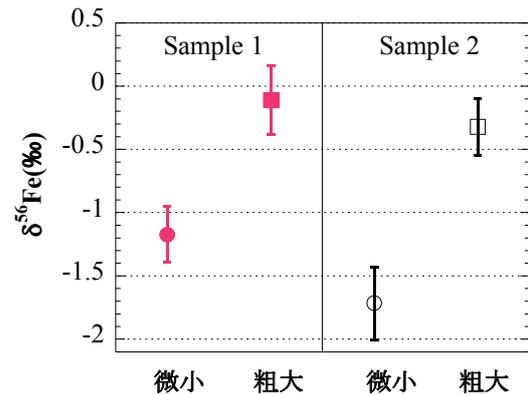
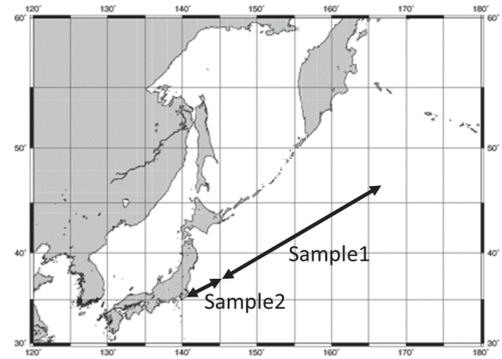


図 6. 海洋エアロゾル試料採取地点と、微小粒子 (2.5 μm 以下)・粗大粒子 (2.5 μm 以上) の鉄安定同位体比。

ドリウムエアサンプラー (Kimoto, Model AS-9) を用いて、2.5 μm で粒径 2 分画して PTFE フィルター (ADVANTEC, PF040, 90 mm Φ) 状に採取した。

同位体分析を行った結果、図 6 のように 2.5 μm 以上の粗大粒子は地殻の値 (0.0%; Beard et al., 2003a) とほぼ等しい値をとるのに対して、2.5 μm 以下の微小粒子は粗大粒子よりも有意に低い値を示した。また、より沿岸に近い Sample 2 は、Sample 1 よりも低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示した。

これらの結果は、例えば火山や船舶由来のプリウム、などといった東広島とは異なる起源のもの $\delta^{56}\text{Fe}$ を反映している可能性も考えられるものの、燃焼によって発生した人為起源鉄の影響を示していると考えられる。Sample 2 の微小粒子が特に低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を持つのは、人為的な排出源の影響をより強く受けていることが原因であると考えられる。また、Sample 1 は Sample 2 よりも高い値であるが、地殻の値よりは低く、ここでも

人為起源鉄の影響が及んでいることが考えられる。

6. おわりに

本研究で粒径7分画してエアロゾル中の鉄について、溶解性と化学種、安定同位体比の観点から研究を行ってきた。その結果、微小粒子中に含まれる人為起源鉄は水に溶けやすく、(水)酸化鉄として存在し、自然起源鉄に比べて非常に低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示すことが明らかとなった。特に微小粒子中の溶解性鉄が最小で-4%ほどの低い値を示すことを初めて明らかにした。これは天然における鉄の $\delta^{56}\text{Fe}$ と比べても低い値であり、その原因として人為起源鉄の発生する燃焼の過程における同位体分別が考えられる。これは人為起源鉄の発生源付近で採取されたエアロゾル試料と燃焼前物質の分析により燃焼前よりも燃焼後に $\delta^{56}\text{Fe}$ が低いことから支持された。

このように特徴的に低い $\delta^{56}\text{Fe}$ は、人為起源鉄のトレーサーとして利用することが可能だと考えられる。粒径分画して採取した海洋エアロゾルの微小粒子が低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示したことから、沖合には人為起源鉄が到達していることが示唆された。

今後は、人為起源鉄の同位体分別のメカニズムを詳細に明らかにするとともに、さらに海洋エアロゾルの試料採取・分析を進めていくことで、人為起源鉄の海洋表層への寄与を明らかにし、海洋や生物生産性への影響についてさらに研究を進めていく必要があると考えている。

謝辞

今回執筆の機会を与えて下さった宗林由樹教授(京大)をはじめとする関係者の皆様に感謝いたします。また、試料をご提供くださった植松光夫教授(東大海洋研)、坂田昂平博士、分析の際にご指導くださいました飯塚毅准教授(東大)、サンプリングを行っていただいた皆様に感謝いたします。

引用文献

- Albarède, F., Telouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agranier, A., Nelson, B., 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2725–2744. doi:10.1016/j.gca.2003.11.024
- Beard, B.L., Johnson, C.M., Skulan, J.L., Neelson, K.H., Cox, L., Sun, H., 2003. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chem. Geol.* 195, 87–117. doi:10.1016/S0009-2541(02)00390-X
- Beard, B.L., Johnson, C.M., Von Damm, K.L., Poulson, R.L., 2003. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. *Geology* 31, 629–632. doi:10.1130/0091-7613
- Black, J.R., John, S.G., Kavner, A., 2014. Coupled effects of temperature and mass transport on the isotope fractionation of zinc during electroplating. *Geochim. Cosmochim. Acta* 124, 272–282. doi:10.1016/j.gca.2013.09.016
- Choël, M., Deboudt, K., Flament, P., Aimo, L., Mériaux, X., 2007. Single-particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel: Influence of steel works on iron apportionment. *Atmos. Environ.* 41, 2820–2830. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.11.038
- Conway, T.M., John, S.G., 2014. Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic Ocean. *Nature* 511, 212–215. doi:10.1038/nature13482
- De Baar, H.J.W., de Jong, J.T.M., Bakker, D.C.E., Löscher, B.M., Veth, C., Bathmann, U., Smetacek, V., 1995. Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean. *Nature*. doi:10.1038/373412a0
- Fantle, M.S., DePaolo, D.J., 2004. Iron isotopic

- fractionation during continental weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 228, 547–562. doi:10.1016/j.epsl.2004.10.013
- Flament, P., Mattielli, N., Aimo, L., Choël, M., Deboudt, K., de Jong, J., Rimetz-Planchon, J., Weis, D., 2008. Iron isotopic fractionation in industrial emissions and urban aerosols. *Chemosphere* 73, 1793–8. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.08.042
- Guelke, M., Von Blanckenburg, F., 2007. Fractionation of stable iron isotopes in higher plants. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1896–1901. doi:10.1021/es062288j
- Jickells, T.D., 2005. Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate. *Science* 308, 67–71. doi:10.1126/science.1105959
- Kiczka, M., Wiederhold, J.G., Frommer, J., Kraemer, S.M., Bourdon, B., Kretzschmar, R., 2010. Iron isotope fractionation during proton- and ligand-promoted dissolution of primary phyllosilicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 3112–3128. doi:10.1016/j.gca.2010.02.018
- Kraemer, S.M., 2004. Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores. *Aquat. Sci.* 66, 3–18. doi:10.1007/s00027-003-0690-5
- Kurusu, M., Sakata, K., Miyamoto, C., Takaku, Y., Iizuka, T., Takahashi, Y., 2016. Variation of Iron Isotope Ratios in Anthropogenic Materials Emitted through Combustion Processes. *Chem. Lett.* 970–972. doi:10.1246/cl.160451
- Kurusu, M., Takahashi, Y., Iizuka, T., Uematsu, M., 2016. Very low isotope ratio of iron in fine aerosols related to its contribution to the surface ocean. *J. Geophys. Res. Atmos.* 121, 11119–11136. doi: 10.1002/2016JD024957
- Lam, P.J., Bishop, J.K.B., 2008. The continental margin is a key source of iron to the HNLC North Pacific Ocean. *Geophys. Res. Lett.* 35, 1–5. doi:10.1029/2008GL033294
- Martin, J.H., Coale, K.H., Johnson, K.S., Fitzwater, S.E., Gordon, R.M., Tanner, S.J., Hunter, C.N., Elrod, V. a, Nowicki, J.L., Coley, T.L., Barber, R.T., Lindley, S., Watson, a J., Van Scoy, K., Law, C.S., Liddicoat, M.I., Ling, R., Stanton, T., Stockel, J., Collins, C., Anderson, a, Bidigare, R., Ondrusek, M., Latasa, M., Millero, F.J., Lee, K., Yao, W., Zhang, J.Z., Friederich, G., Sakamoto, C., Chavez, F., Buck, K., Kolber, Z., Greene, R., Falkowski, P., Chisholm, S.W., Hoge, F., Swift, R., Yungel, J., Turner, S., Nightingale, P., Hatton, a, Liss, P., Tindale, N.W., 1994. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature* 371, 123–129.
- Martin, J.H., Fitzwater, S.E., 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature* 331, 341–343. doi:10.1038/331341a0
- Martínez-García, A., Rosell-Melé, A., Jaccard, S.L., Geibert, W., Sigman, D.M., Haug, G.H., 2011. Southern Ocean dust-climate coupling over the past four million years. *Nature* 476, 312–315. doi:10.1038/nature10310
- 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. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.11.030
- Mead, C., Herckes, P., Majestic, B.J., Anbar, A.D., 2013. Source apportionment of aerosol iron in the marine environment using iron

- isotope analysis. *Geophys. Res. Lett.* 40, 5722–5727. doi:10.1002/2013GL057713
- Nishikawa, M., Batdorj, D., Ukachi, M., Onishi, K., Nagano, K., Mori, I., Matsui, I., Sano, T., 2013. Preparation and chemical characterisation of an Asian mineral dust certified reference material. *Anal. Methods* 5, 4088. doi:10.1039/c3ay40435h
- Nriagu, J.O., Pacnya, J.M., 1988. Quantative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134–139. doi:10.1038/332141a0
- Rouxel, O., Dobbek, N., Ludden, J., Fouquet, Y., 2003. Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. *Chem. Geol.* 202, 155–182. doi:10.1016/j.chemgeo.2003.08.011
- Schroth, A.W., Crusius, J., Sholkovitz, E.R., Bostick, B.C., 2009. Iron solubility driven by speciation in dust sources to the ocean. *Nat. Geosci.* 2, 337–340. doi:10.1038/ngeo501
- Sedwick, P.N., Sholkovitz, E.R., Church, T.M., 2007. Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 8, 1–41. doi:10.1029/2007GC001586
- Sholkovitz, E.R., Sedwick, P.N., Church, T.M., 2009. Influence of anthropogenic combustion emissions on the deposition of soluble aerosol iron to the ocean: Empirical estimates for island sites in the North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 3981–4003. doi:10.1016/j.gca.2009.04.029
- Stein, a. F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., 2015. Noaa's hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 96, 2059–2077. doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1
- Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J.-C., Bowie, A.R., Chever, F., Jean-Baptiste, P., Bucciarelli, E., Lannuzel, D., Remenyi, T., Sarthou, G., Aumont, O., Gehlen, M., Jeandel, C., 2010. Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory. *Nat. Geosci.* 3, 252–256. doi:10.1038/ngeo818
- Takahashi, Y., Minai, Y., Ambe, S., Makide, Y., Ambe, F., Tominaga, T., 1997. Simultaneous determination of stability constants of humate complexes with various metal ions using multitracer technique. *Sci. Total Environ.* 198, 61–71. doi:10.1016/S0048-9697(97)05442-9
- Takahashi, Y., Furukawa, T., Kanai, Y., Uematsu, M., Zheng, G., Marcus, M. a., 2013. Seasonal changes in Fe species and soluble Fe concentration in the atmosphere in the Northwest Pacific region based on the analysis of aerosols collected in Tsukuba, Japan. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 7695–7710. doi:10.5194/acp-13-7695-2013
- Takahashi, Y., Higashi, M., Furukawa, T., Mitsunobu, S., 2011. Change of iron species and iron solubility in Asian dust during the long-range transport from western China to Japan. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 11237–11252. doi:10.5194/acp-11-11237-2011