

— 2025 年度日本海洋学会岡田賞受賞記念論文 —

# 安定同位体と化学種分析を用いた大気・海洋間の鉄の供給過程に関する研究\*

栗栖 美菜子<sup>†</sup>

## 要 旨

鉄は海洋の生物生産の制限要因の一つとして、生態系や気候システムにも深く関わっている。鉄の供給源の一つとして大気エアロゾルが挙げられるが、そのうち人間活動に由来するものがどれほど海洋表層に寄与しているかは未解明だった。筆者らは人為起源鉄が高温燃焼過程の気化に伴う同位体分別により非常に低い鉄安定同位体比 ( $\delta^{56}\text{Fe}$ ) を示すことを見出し、鉄の起源推定の指標として応用できることを示した。北太平洋での観測から、夏季にはエアロゾル中に最大 50% 程度の人為起源鉄の寄与があることを初めて明らかにした。一方、海水中の鉄同位体比にはエアロゾルの  $\delta^{56}\text{Fe}$  はそのまま反映されず、生物の取り込み等に伴う同位体分別を考慮する必要性が示唆された。本稿では筆者らのこれまでの研究を中心に、鉄安定同位体比を用いた大気海洋の鉄循環に関する研究について、その動向と今後の展望を述べる。

キーワード：鉄安定同位体, 化学種分析, 大気エアロゾル, 海水, 人為起源

## 1. はじめに

1991 年の Martin の鉄仮説 (Martin *et al.*, 1994) によって海洋の生物生産の制限要因としての鉄 (Fe) の重要性が認識されて以来、海洋の鉄循環に関する研究が飛躍的に発展してきた。鉄は海水に非常に溶けにくく、外洋では供給量も少ないため、表層では 0.1 nmol/kg 程度の溶存鉄濃度しか存在せず、生物が利用できる鉄は限られている。特に北太平洋亜寒帯域や南大洋などの高栄

養塩・低クロロフィル (HNLC) 海域では鉄が生物生産の制限要因となっており、このような海域への鉄循環に関して大きな関心が寄せられている。

海洋への鉄の主要な供給源としては、大気エアロゾル、河川、堆積物の溶出、熱水などが挙げられる。このうち大気エアロゾルは、他の供給源からは到達しにくい外洋域において特に重要な鉄供給源とされている。例えば東アジア地域には世界でも有数の砂漠地帯、そして一大工業地帯があり、自然起源・人為起源エアロゾルが偏西風で運ばれることで北太平洋に鉄を多く供給している。

エアロゾルの海洋への供給を考える上で、鉄の溶解性は重要なファクターである。というのも、海洋で生物が利用しやすいのは溶存態の鉄であるためである。エアロゾルの鉄溶解性は、溶解率 (fractional Fe solubility,  $\text{Fe}_{\text{sol}}\%$ )

\* 2026 年 1 月 5 日受領 2026 年 2 月 8 日受理  
著作権：日本海洋学会, 2026 年

<sup>†</sup> 東京大学大気海洋研究所  
千葉県柏市柏の葉 5-1-5  
e-mail: minako-kurusu@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

として以下の式で表される。

$$\text{Fe}_{\text{sol}}(\%) = \frac{\text{CFe}_{\text{soluble}}}{\text{CFe}_{\text{total}}} \times 100 \quad (1)$$

ここで  $\text{CFe}_{\text{soluble}}$ ,  $\text{CFe}_{\text{total}}$  はそれぞれ可溶性鉄（超純水や海水などに溶けだした鉄）と全鉄の濃度である。本来は溶解度を用いるほうが明確であるが、エアロゾルは成分が不均質である上に、その場でどの程度の鉄が溶解できるかはエアロゾルの pH や酸性物質の有無などに大きく依存し、かつ非平衡であるため、より実用的な指標として溶解率を用いる。鉱物粒子を含む自然起源鉄は発生源付近では溶解率が1%以下と非常に低いのに対し、人為起源鉄は溶解率が高いことが多い（最大80%, Mahowald *et al.* 2018）ため、排出量は少ないものの海洋への重要な鉄供給源になると考えられている。しかし、自然起源鉄や他の供給源の鉄に対する人為起源鉄の寄与は明らかになっていなかった。寄与推定には溶解率 (Sholkovitz *et al.*, 2009) や他の微量元素 (Ying *et al.*, 2018), 大気化学輸送モデル (Ito *et al.*, 2021b; Myriokefalitakis *et al.*, 2018) などを用いた手法が取り入れられてきたが、質量分析計の高性能化, そして国際 GEOTRACES プロジェクトの進展と共に、鉄安定同位体を指標として用いた大気・海洋の研究が急激に発展してきた。

鉄安定同位体比 ( $\delta^{56}\text{Fe}$ ) は一般的に以下のような式で表される。

$$\delta^{56}\text{Fe}(\text{‰}) = \frac{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{sample}}}{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (2)$$

$(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{sample}}$  と  $(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{standard}}$  はそれぞれ目的試料と標準試料の同位体比である。標準試料として IRMM-014 (Institute for Reference Materials and Measurements) を用いることが多い。例えば鉱物粒子を含む自然起源エアロゾルは0.1‰程度の値でほぼ一定である一方、海水中の溶存鉄は-4‰から+2‰ほどの幅を持つ (Fig. 1)。供給源の同位体比が保存的に振る舞えば同位体比を指標とした起源ごとの割合の推定を行うことができる。逆に、反応によって同位体比が変動する場合は、その反応過程を検証することにも応用できる。本論文では鉄安定同位体を指標とした鉄起源の推定に関する自身の研究について、陸域・海洋上でのエアロゾル観測、ま

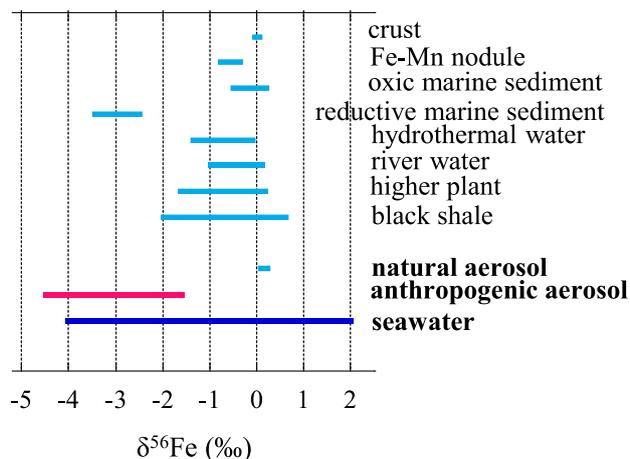


Fig. 1. Ranges of Fe stable isotope ratios (Beard *et al.*, 2003a; Fitzsimmons and Conway, 2023; Kurisu *et al.*, 2019; Kurisu *et al.*, 2016b; Rouxel *et al.*, 2003; Guelke and Von Blanckenburg, 2007; Wang *et al.*, 2022).

た海水の観測を主とした研究成果と、鉄の大気-海洋循環に関する研究の展望について述べる。

## 2. 研究手法

### 2.1. 大気エアロゾル観測

大気エアロゾルは、日本と北太平洋上で採取を行った。ハイボリウムエアサンプラー (KIMOTO, Model-120SL) を用いてフィルター上に採取を行った。特に外洋の超低濃度域でも汚染を最小限にして分析ができるよう、採取に用いるフィルターは PTFE フィルターを用い、酸洗浄を行った (Sakata *et al.*, 2018)。また、粒径を分けずにバルク粒子を採るだけでなく、カスケードインパクター (Tisch Environmental Inc., TE-235 もしくは TE-236) を用いて粒径を6もしくは7分画して採取した。これは、それぞれ粗大粒子と微小粒子に多く存在する自然起源・人為起源エアロゾルを予め区別するためである。自然起源エアロゾルは基本的には物理的な破碎によって形成するため、一般的に粒径が  $2.5 \mu\text{m}$  よりも大きいのに対し、人為起源エアロゾルの多くは燃焼・凝縮・凝集を経て形成し、粒径が  $2.5 \mu\text{m}$  よりも小さくなる傾向がある (Seinfeld and Pandis, 2006)。

船舶上で採取を行う際は、風向風速制御装置によって向かい風の時のみ採取を行うことで、自船由来の排気を吸わないようにした。各試料の採取期間はおよそ3日から1週間程度とした。

採取したフィルターは混酸を用いた全分解を行い、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) で鉄を含む微量元素の濃度分析を行った。また、可溶性鉄は、超純水または模擬海水・雨水を用いて抽出を行った。さらに、イオンクロマトグラフィーによる主要イオン濃度の分析等も行った。

## 2.2. 海水の採取と処理

海水は GEOTRACES のプロトコルに順じて、非汚染環境下での採取を行っている (Cutter *et al.*, 2017)。テフロンコートしたニスキン採水器を事前に酸洗浄し、CTD 採水システムに取り付けてベクトランアーマードケーブルにつないで採取を行った。海水採取後、ニスキン採水器をクリーンブース内に移動し、0.2  $\mu\text{m}$  フィルター (Acropak-200, Pall Corp.) でろ過した溶存態を、酸洗浄済みの容器に分取し、塩酸を添加して pH=2 の状態にして陸上に持ち帰った。

脱塩処理は Nobias PA-1 キレート樹脂 (Hitachi High Tech.) を用いて行った。1 L から 4 L の海水に約 2.5 mL の樹脂を添加し、1 日程度振盪させて、樹脂に鉄を含む金属元素を吸着させた。そののち、樹脂をろ過して取り出し、超純水で洗浄後に 3 mol/kg 硝酸で金属元素を溶出させた。

## 2.3. 同位体分析

同位体分析はマルチコレクター型 ICP-MS (MC-ICP-MS, Neptune plus, Thermo Fisher Scientific) を用いて行った。同位体分析のためには妨害元素を取り除く必要があるため、陰イオン交換樹脂 (AG-MP-1, 100-200 mesh, Bio-Rad laboratories Inc.) を用いた鉄の分離を行った。エアロゾル、海水試料はそれぞれ上記の処理後に溶液を乾固して 6 mol/kg 塩酸に再溶解させ、洗浄した陰イオン交換樹脂に流したのち、1 mol/kg 塩酸で鉄を溶出させた。その後乾固したのちに 0.3 mol/kg 硝酸に溶解させ、同位体分析の溶液とした。

陸で採取したエアロゾルは十分濃度が高いため、スプ

レーチャンバーで溶液を同位体分析装置に導入し、銅を外部標準として添加して装置内の分別補正を行った。その上で IRMM-014 標準試料をサンプルと交互に測定するブラケット法を適用して測定を行った (Kurisu *et al.*, 2016b)。

一方、洋上で採取したエアロゾルと海水は、非常に濃度が低いため、脱溶媒装置 (Aridus II, CETAC Tec., USA) で溶液を導入することで高感度化を行った。この場合、外部標準を用いた分別補正が難しいため、天然試料と同位体比が大きく異なる  $^{57}\text{Fe}$ - $^{58}\text{Fe}$  スパイク溶液を添加して分別補正を行うダブルスパイク法を適用した (Kurisu *et al.*, 2024)。これにより、最低約 20 ng の Fe で高精度な同位体分析が可能になった。

## 2.4. X線吸収微細構造法によるエアロゾルの鉄化学形態分析

鉄の化学形態は溶解性や変質過程、起源などを議論する上での様々な情報を持つ。そのため、X線吸収微細構造 (XAFS) 法によりエアロゾル粒子中の鉄の化学形態分析を行った。この手法では、元素ごとに特有の X線吸収エネルギー付近で、エネルギーを細かく変えながら X線を入射したときに得られる吸収スペクトルから、価数や対称性、隣接原子種、配位数などの情報を得ることができる。吸収端近傍スペクトル (XANES) は鉄物種ごとに特徴的なスペクトルをもつため、標準試料のスペクトルを用いて線形フィッティングすることにより、鉄物種の同定によく用いられる。X線回折 (XRD) などと違い、XAFS は非晶質の物質にも応用できる点が特徴のひとつである。

XAFS 分析は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory (PF, 茨城県つくば市) または SPring-8 (兵庫県佐用町) で行った。径の大きなビームを用いてエアロゾル粒子の平均的な化学種を分析する「バルク分析」は PF の BL-12C や BL-9A で行い、径の小さなビームを用いて元素マッピングや個別粒子分析を行う  $\mu$ -XRF-XAFS は PF の BL-4A や SPring-8 の BL-37XU で行った。海洋エアロゾルは量が少なく、分析時にビームラインで使われている材料に含まれる鉄が検出されてしまう問題があったため、X線の散乱を最小限にし、試料周辺の金属部品を樹脂製のものに変える等の工夫を施すことで、極

微量の粒子でも分析を可能にした。

### 3. 陸上エアロゾル観測による人為起源エアロゾルの鉄安定同位体比と溶解性

エアロゾル中の自然起源鉄の $\delta^{56}\text{Fe}$ はおおよそ0.1%で一定 (Fig. 1) であることが明らかになっているのに対して、人為起源エアロゾルの $\delta^{56}\text{Fe}$ に関する研究例はほとんどなかった。Mead *et al.* (2013) では北大西洋のバミューダ諸島で粒径を2分画したエアロゾルサンプリングを行い、微小粒子に人為起源の鉄が含まれ、低い $\delta^{56}\text{Fe}$ が検出されることを示した。しかし、その値は $-0.10 \pm 0.13\%$ で粗大粒子との差はそれほど顕著ではなかった。これを踏まえて、筆者らの研究では、人為起源エアロゾルの発生源近くでの観測を行うこと、また、粒径をさらに細かく7分画することで、より明確に人為起源エアロゾルの $\delta^{56}\text{Fe}$ のシグナルを捉えることを目指した。日本の郊外域の例として東広島 (Kurusu *et al.*, 2016b), また人為起源エアロゾルの排出源付近の例としてトンネル内や焼却所 (Kurusu *et al.*, 2016a), 千葉県千葉市の製鉄所付近 (Kurusu *et al.*, 2019), 栃木県小山市の渡良瀬遊水地での野焼きイベント (Kurusu and Takahashi, 2019) などでエアロゾルや飛灰などの分析を行った。

上記のうちいくつかの試料の粒径別の $\delta^{56}\text{Fe}$ をFig.2aに示す。全鉄(混酸分解によって得られた全成分)について、粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子ではほとんどが0.1%程度で地殻の平均値に近い値を示すのに対し、 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下では粒径が小さくなるにつれて $\delta^{56}\text{Fe}$ が減少し、その値は粒径2分画した先行研究よりもはるかに低かった。微小粒子中には自然起源エアロゾルに対して人為起源エアロゾルがより多く存在するものの、粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ 付近には両起源が混在する。そのため、粒径分画をさらに細分化することで、人為起源のみに近い $\delta^{56}\text{Fe}$ のシグナルが検出されたと考えられる。また、郊外域の東広島では、黄砂のイベント時に採取した春季の試料よりも、鉱物粒子の影響の少ない夏季のほうが低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示していた。さらに、東広島と製鉄所付近を比較すると、後者のほうが微小分画で低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示していた。人為起源エアロゾルの指標として用いられる鉛(Pb)の濃縮係数(Enrichment Factor,  $\text{EF}_{\text{Pb}} = (\text{Pb}/\text{Al})_{\text{試料}} / (\text{Pb}/\text{Al})_{\text{鉱物粒子}}$ )

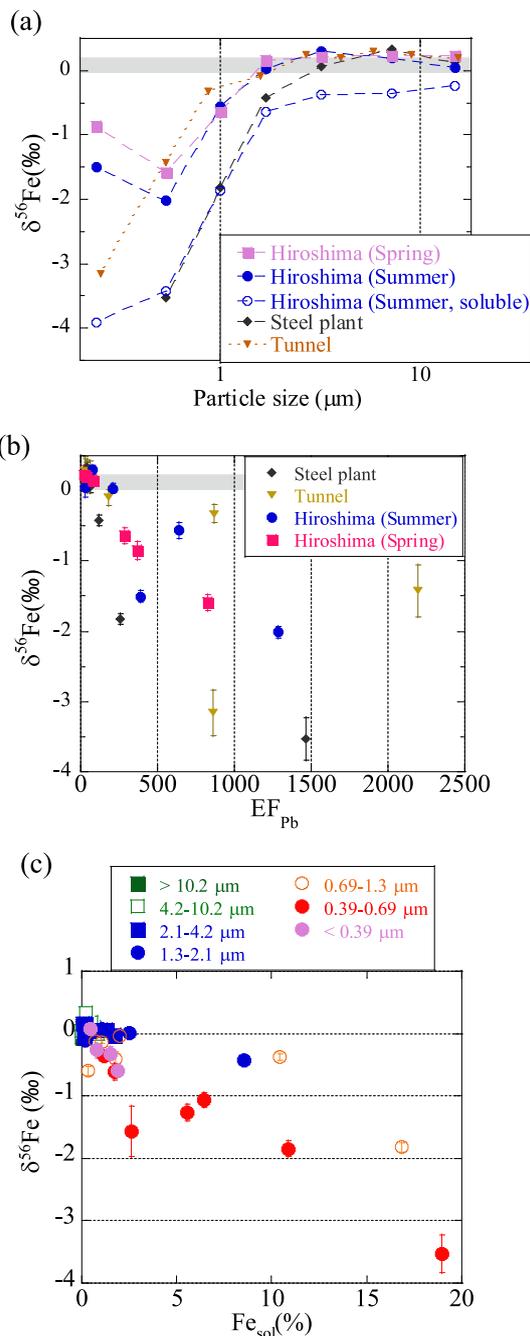


Fig. 2. (a) Size distribution of  $\delta^{56}\text{Fe}$  of aerosols collected in Higashi-Hiroshima, near a steel plant, and in a tunnel. (b) Scatter plot of  $\delta^{56}\text{Fe}$  and the enrichment factor of Pb. (c) Scatter plot of  $\delta^{56}\text{Fe}$  and fractional Fe solubility for aerosols collected in Higashi-Hiroshima, Oyama, and near a steel plant. Modified from Kurisu *et al.* (2016a, b, 2019) and Kurisu and Takahashi (2019).

と比較してみると、 $EF_{Pb}$ が高いほど $\delta^{56}Fe$ が低く、人為起源エアロゾルの存在が低い $\delta^{56}Fe$ の要因となっていることが確かめられた (Fig. 2b)。さらに、製鉄所のエアロゾルを例に透過型顕微鏡で観察すると、微小粒子 (0.39–0.69  $\mu m$ ) には Fig. 3 のように数 10 nm 程度の球形のナノ粒子の酸化鉄が多数存在しており、高温燃焼過程で気化・凝縮することで形成した粒子であることが示唆された。

また、東広島試料の可溶性成分の $\delta^{56}Fe$ は最小–3.9%程度で、全鉄よりも低くなっていることが分かった (Fig. 2a)。これは低い $\delta^{56}Fe$ を持つ人為起源鉄が高い溶解率を持ち、優先的に溶出したことによる結果だと考えられる。

排出源付近で採取されたエアロゾル試料の $\delta^{56}Fe$ と鉄溶解率の関係性を Fig. 2c に示す。微小粒子鉄において、 $\delta^{56}Fe$ が低いほど溶解率が高い傾向が見られており、人為起源鉄の存在が高い溶解率をもたらしていることが確かめられた。このように、海洋への可溶性鉄供給源としての人為起源鉄の重要性が示された。

人為起源鉄が低い $\delta^{56}Fe$ を示す要因としては、高温燃焼での気化の際に生じるレイリー蒸留に伴う同位体分別が原因だと考えられ、以下の式に従うと考えられる；

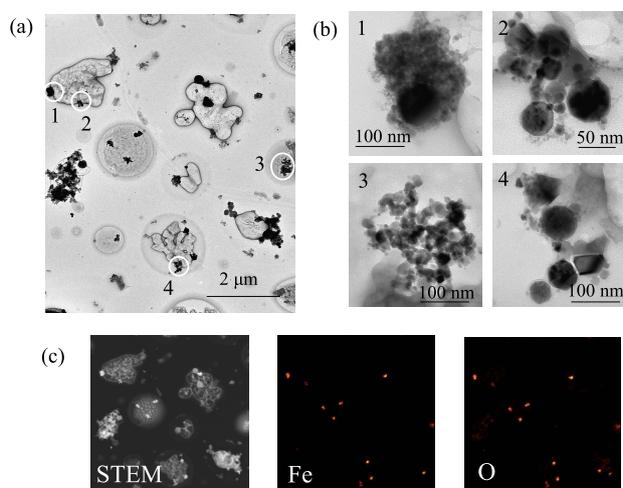


Fig. 3. (a, b) TEM and (c) STEM-EDS images of aerosol particles collected near a steel plant. (b) shows magnified TEM images of Fe oxide particles circled in (a). Tens of Fe oxide particles smaller than 100 nm occur as aggregates. (c) Distribution of Fe determined by STEM-EDS analysis. White particles in the STEM image are mostly Fe oxide. Figure from Kurisu *et al.* (2019).

$$\delta^{56}Fe (\%) = \left[ (1000 + \delta^{56}Fe_{\text{原料}}) \times \frac{(1-f^{1/\alpha})}{(1-f)} \right] - 1000 \quad (3)$$

ここで $\delta^{56}Fe$ は燃焼により気化したエアロゾルの平均的な同位体比、 $\delta^{56}Fe_{\text{原料}}$ は燃焼の原料となる物質の同位体比、 $f$ は固相中の鉄の残存率、 $\alpha$ は分別係数である (Fig. 4)。工場などの燃焼温度は 1,000–2,000°C程度であるのに対して、鉄の沸点は 2,800°C (金属鉄の場合) と高く、気化する割合はごくわずかである。そのため気化率は低く ( $f$ は 1 に近い)、この時に気化する成分は軽い鉄 ( $^{54}Fe$ ) に富んでおり、大きな同位体分別を引き起こすと考えられる。

なお、燃焼の代表例のひとつとして、野焼きがある。野焼きが行われる栃木県渡良瀬遊水地付近でもエアロゾル観測を行ったところ、微小粒子が粗大粒子よりも低い $\delta^{56}Fe$ を示す点は上述の観測と同様であったが、野焼き前よりも野焼き時のほうが微小粒子の $\delta^{56}Fe$ が高くなった (Kurisu and Takahashi, 2019)。この要因としては、野焼き時の燃焼の際に発生する上昇気流によって鉱物粒子の物理的な巻き上げが増加すること、また燃焼温度が 300–500°C と比較的低いため、燃焼によって気化する鉄が十分量存在しないことなどが挙げられる (Kurisu *et al.*, 2019)。以上のように、燃焼起源の鉄で低い $\delta^{56}Fe$ を示す条件は、鉄が高温燃焼を経ており、原料中に鉄が十分量含まれる場合に限られることが分かる。

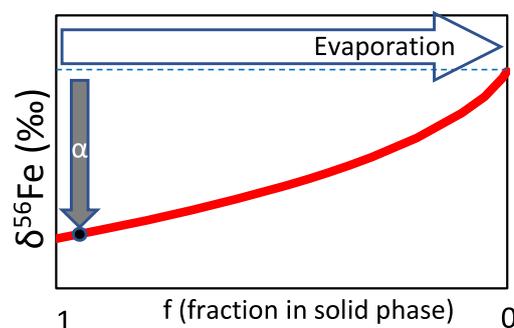


Fig. 4. Schematic illustration of isotope fractionation during Rayleigh distillation. When the fraction remaining in the solid phase  $f$  is close to 1, volatilization is limited, leading to a lower  $\delta^{56}Fe$  value in the emitted aerosol relative to the source material.

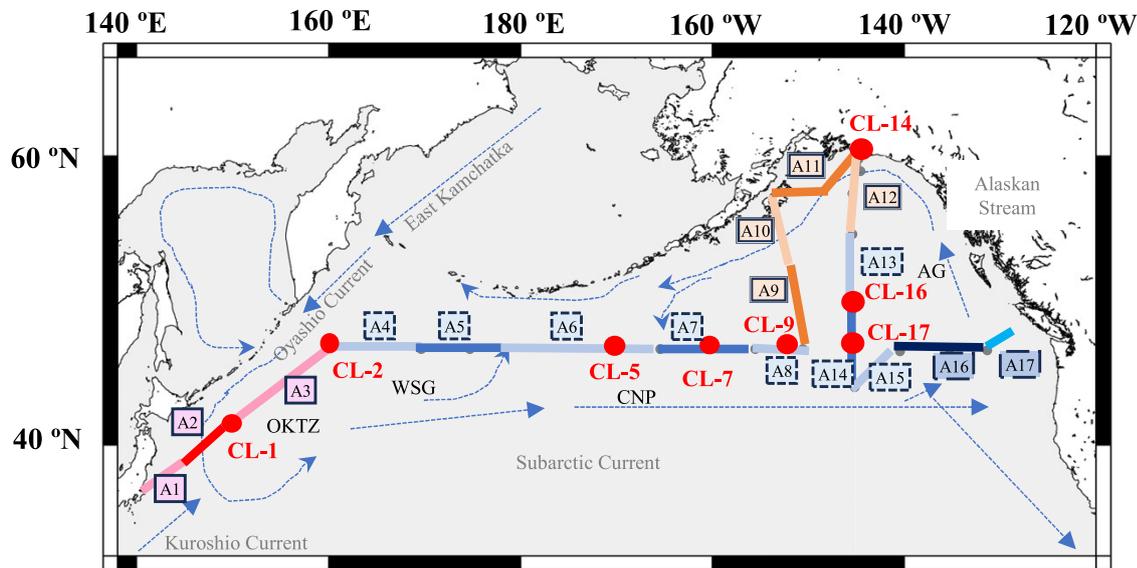


Fig. 5. Cruise track of the KH-17-3 cruise. A1 to A17 indicate aerosol sampling areas. Based on the sampling regions, the samples were categorized into four groups; East Asian coast (samples A1 to A3, pink); pelagic region (samples A4 to A8, and A13 to A15, light blue); Alaskan coast (samples A9 to A12, brown); and the western North American coast (samples A16 and A17, blue). Red circles are seawater sampling points (CL-1 to 17). Blue arrows indicate surface ocean currents. Figure from Kurisu *et al.* (2024).

製鉄所近傍の観測例では、濃度の逆数と $\delta^{56}\text{Fe}$ に相関が見られ、2成分の空気塊（気化成分と原料成分）の混合であることが示唆された。ここから気化成分の $\delta^{56}\text{Fe}$ を $-4.7 \pm 0.7\%$ と推定した。他にも筆者らが日本付近で観測した可溶性鉄の $\delta^{56}\text{Fe}$ の最小値が $-3.9\%$ であることを踏まえ、日本付近の空気塊に含まれる高温燃焼由来の鉄の $\delta^{56}\text{Fe}$ を $-4.3 \pm 0.4\%$ と推定して、海洋上での起源推定に応用した。

## 4. 海洋エアロゾル中の起源解析

### 4.1. 海洋上で採取されたエアロゾルの同位体比・化学種・溶解率

日本周辺のエアロゾルの観測から推定された高温燃焼由来の人為起源鉄の $\delta^{56}\text{Fe}$ を洋上のエアロゾルに適用し、海洋への起源別の鉄の供給量を推定するため、航海でエアロゾルのサンプリングを行った。これまでに、白鳳丸 KH-13-7, 14-3, 17-3, 22-7, 23-2, 25-3 次航海、みらい MR21-01, 23-05 など北太平洋を中心にサン

プリングを行ってきた。

KH-17-3 次航海（2017 年 7 月，Fig. 5 に航跡図を示す）の粒径別の鉄濃度（地域別に平均化）・可溶性鉄濃度・溶解率を見ると、粒径分布で粗大粒子領域に全鉄濃度の極大が示されるのに対し、可溶性鉄は微小粒子領域で極大を示し、この傾向は日本沿岸付近が顕著であった（Fig. 6）。溶解率は微小粒子のほうが明らかに高い傾向を示し、微小粒子が可溶性鉄の供給に果たす役割が大きかった。

$\delta^{56}\text{Fe}$ の結果を見ると、いずれの試料も粗大粒子では地殻平均値と同様の値を示すのに対し、東アジア付近の試料、北アメリカ付近の試料（Fig. 7a, d）では微小粒子で最小 $-3\%$ 程度と非常に低い値を示した。この傾向は東アジア付近で顕著であった。一方で外洋域（Fig. 7b）、アラスカ湾付近（Fig. 7c）では微小粒子でもほとんどが地殻平均値に近い値であった。また、陸域のエアロゾルと同様に、 $\text{EF}_{\text{pb}}$ が高いほど $\delta^{56}\text{Fe}$ が低い傾向を示した（Fig. 8a）。このことは洋上であっても、低い $\delta^{56}\text{Fe}$ が人為起源エアロゾル由来のものであることを示している。

東アジア付近と北アメリカ付近では、 $\delta^{56}\text{Fe}$ が低いほ

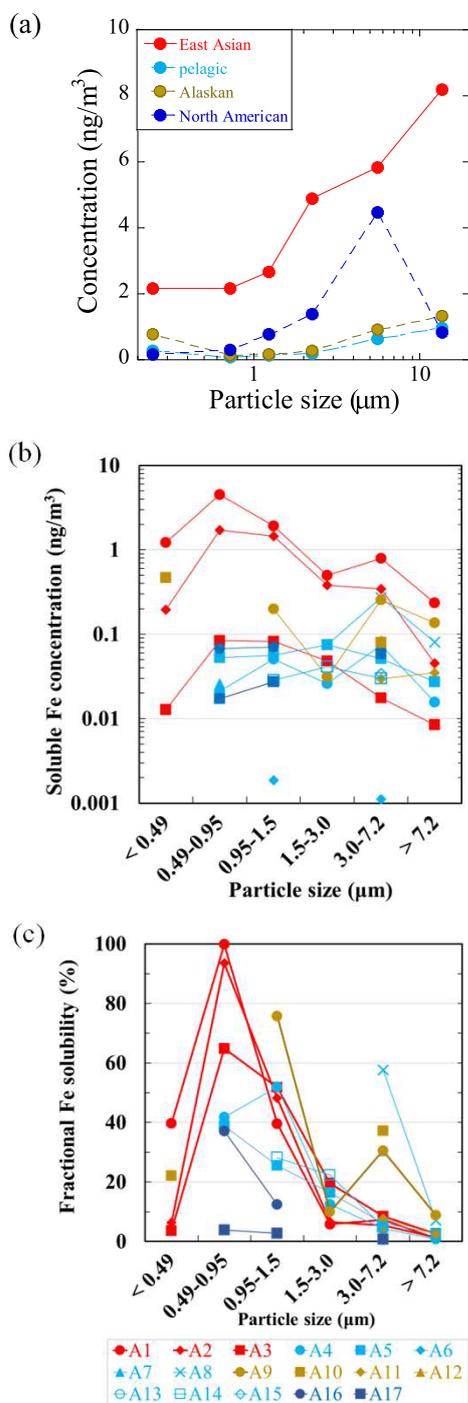


Fig. 6. Size distribution of (a) total Fe concentration, (b) soluble Fe concentration, and (c) fractional Fe solubility of KH-17-3 aerosol samples. Total iron concentrations are averaged for each regional classification. Figure from Kurisu *et al.* (2024).

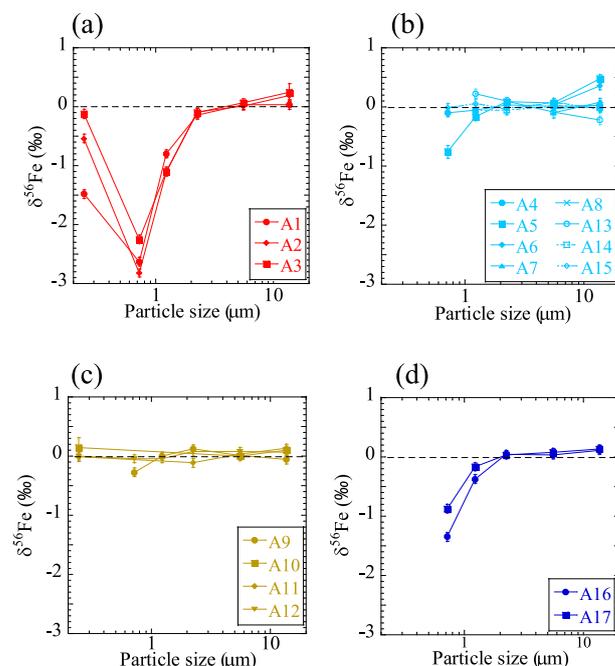


Fig. 7. Size distribution of total  $\delta^{56}\text{Fe}$  of KH-17-3 aerosols. Figure from Kurisu *et al.* (2024).

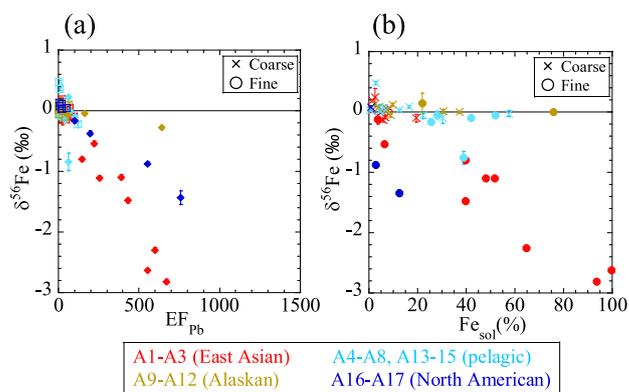


Fig. 8. Scatter plots of  $\delta^{56}\text{Fe}$  and (a) enrichment factor of Pb and (b) fractional Fe solubility of KH-17-3 aerosols. Figure from Kurisu *et al.* (2024).

ど溶解率が高い傾向が見られ、陸域と同様に人為起源鉄の存在によって高い鉄溶解率もたらされたことが分かった (Fig. 8b)。これは、XAFS 法による鉄化学種分析の結果にもあらわれている (Fig. 9)。粗大粒子 ( $>7.2 \mu\text{m}$ ) ではアルミノケイ酸塩鉱物 (hornblende や illite, chlorite) と水酸化鉄 (ferrihydrite) が多くの割合を占めて

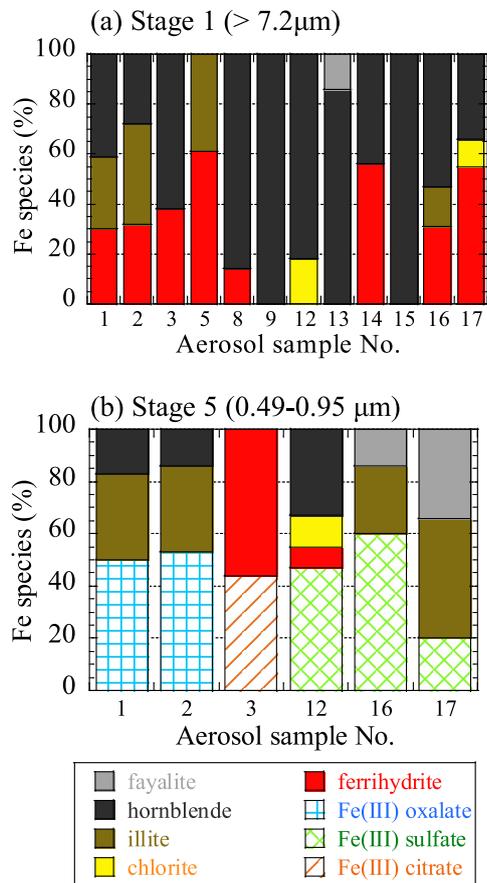


Fig. 9. Fraction of each Fe species in (a) coarse (> 7.2 μm) and (b) fine (0.49–0.95 μm) aerosol particles from the KH-17-3 cruise estimated by XANES analysis. Figure from Kurisu *et al.* (2024).

いるのに対し、微小粒子 (0.49–0.98 μm) ではシュウ酸鉄や硫酸鉄などのような溶解度の高い塩の状態が存在するものが5割近くを占めていた。このような化学種は、人為起源鉄の発生時からこの形態でいたものに加えて (Schroth *et al.*, 2009), 人為的な燃焼で鉄酸化物などが大気中に排出された後に、同時に発生した硫酸やシュウ酸などの酸性物質と反応することで形成したと考えられ、大気中でこれらが高い溶解率に寄与していると考えられる。一方で、外洋域・アラスカ湾付近では、溶解率と $\delta^{56}\text{Fe}$ との間には相関性がなく (Fig. 8b), 自然起源鉄が高い溶解率を示す場合もあった。これは人為起源鉄の存在だけが溶解率を支配する要因ではないことを示している。非海塩性の硫酸に対する鉄の濃度の比と鉄溶

解率との間には弱い相関があることから、大気中で自然起源鉄が長距離輸送される過程で鉄の可溶化が進んだと考えられる。

これまでに海洋観測で得られたエアロゾルの全粒径中の全鉄濃度 (Fig. 10a), 可溶性鉄濃度 (Fig. 10b), 粗大粒子と微小粒子の $\delta^{56}\text{Fe}$  (Fig. 10c, d) を示す。ほとんどが夏に採取された試料であることに注意されたい。濃度は全粒径で $0.3\text{--}53\text{ ng m}^{-3}$ の範囲を示し、陸域由来の空気塊の影響を受けた沿岸域で高く、外洋域では低い傾向であった。これらは陸域のエアロゾルに比べて2–3桁低い濃度であった。溶存鉄濃度の分布は基本的には全鉄と同様であり、 $0.1\text{ ng m}^{-3}$ 以下から $5\text{ ng m}^{-3}$ 程度の低い範囲で変動した。

粗大粒子の $\delta^{56}\text{Fe}$ は、全ての海域で0–0.5‰程度の値を示し、平均地殻と同様もしくはやや高い値であった (地殻平均値よりも高い値については、他の起源の鉄や輸送過程での分別の可能性があるが、原因は未解明である)。一方で、微小粒子は、日本や北アメリカ大陸から3,000 km程度の範囲で低い値を示した。このように、海洋上に人為起源鉄が存在することを同位体比から初めて示すことができた。

洋上のエアロゾル中の鉄に対して、人為起源鉄の寄与を推定するために、以下のマスバランス式を用いた：

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sample}} = \delta^{56}\text{Fe}_{\text{anthro}} \times f_{\text{anthro}} + \delta^{56}\text{Fe}_{\text{nat}} \times (1 - f_{\text{anthro}}) \quad (4)$$

$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{anthro}}$ と $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{nat}}$ はそれぞれ人為起源・自然起源の $\delta^{56}\text{Fe}$ の代表値で、 $-4.3 \pm 0.4\text{‰}$  (Kurisu *et al.*, 2019),  $0.1\text{‰}$  (Beard *et al.*, 2003b)と仮定した。 $f_{\text{anthro}}$ は人為起源鉄の割合である。これにより推定された全鉄中 (全粒径, 微小粒子) の人為起源鉄の割合を Fig. 10e, fに示す。沿岸域において、全粒径では最大約10%, 微小粒子中では最大約50%の寄与が見られた。また、一部の試料の全粒径の可溶性鉄の $\delta^{56}\text{Fe}$ を用いて、同様にマスバランス計算を適用した結果、全粒径でも可溶性鉄中で最大45%程度の人為起源鉄の寄与があることが分かった。一方で、外洋域, アラスカ湾付近では人為起源鉄の寄与はほとんどないことが分かった。

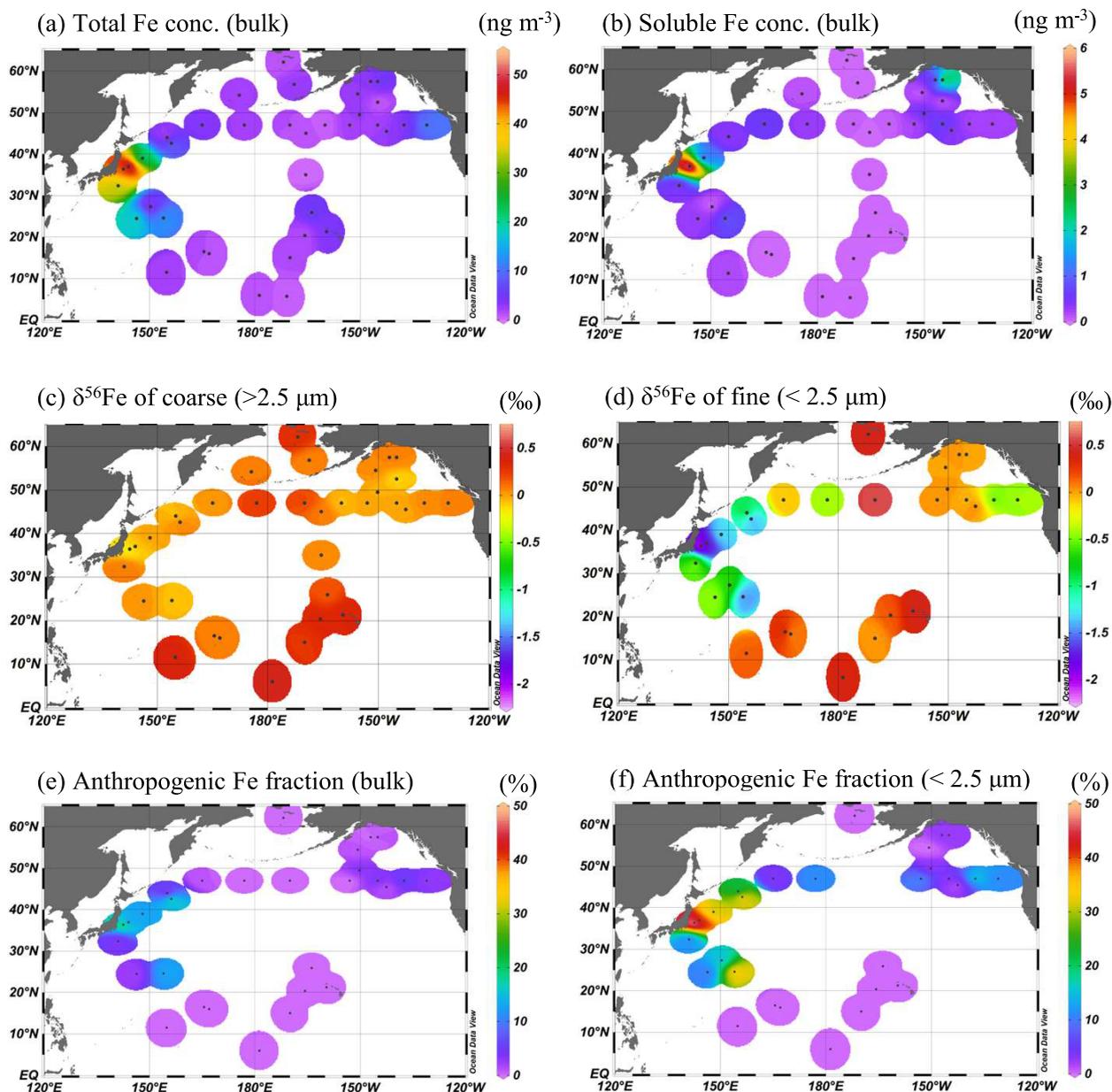


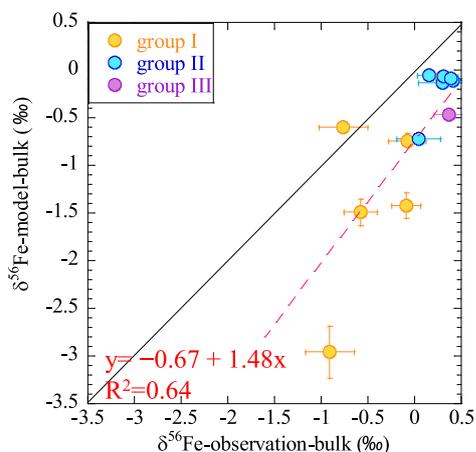
Fig. 10. Distribution of (a) total Fe concentration in bulk aerosols, (b) soluble Fe concentration in bulk aerosols, (c)  $\delta^{56}\text{Fe}$  of coarse (>2.5  $\mu\text{m}$ ) aerosols, (d)  $\delta^{56}\text{Fe}$  of fine (<2.5  $\mu\text{m}$ ) aerosols, (e) anthropogenic Fe fraction in bulk aerosols, and (f) anthropogenic Fe fraction in fine (<2.5  $\mu\text{m}$ ) aerosols. Data modified from Kurisu *et al.* (2021, 2024).

#### 4.2. 大気化学輸送モデルとの比較

KH-13-7, 14-3 次航海の観測結果については、大気化学輸送モデルとの比較も行った (Kurisu *et al.*, 2021). Integrated Massively Parallel Atmospheric Chemical

Transport (IMPACT) model では、鉄の起源を鉱物ダスト、重油燃焼 (主に船舶)、陸域の人為起源 (主に石炭燃焼)、野焼きの 4 つに分類し、粒径別に排出量・輸送中の化学反応・輸送・沈着を再現している (Ito *et al.*, 2021a; Rotman *et al.*, 2004)。各分類に対して、鉱物ダストと

(a) bulk (fine + coarse)



(b) Fine

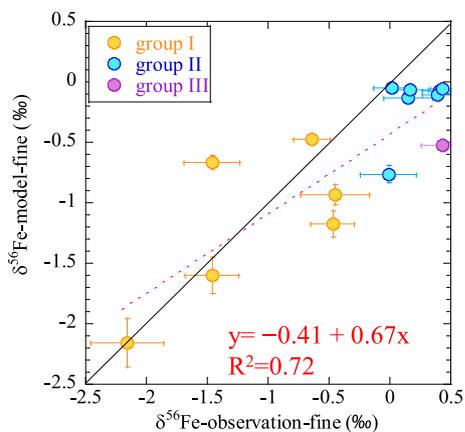


Fig. 11. Comparison of observed  $\delta^{56}\text{Fe}$  and estimated  $\delta^{56}\text{Fe}$  by the IMPACT model for (a) bulk and (b) fine aerosols from KH-13-7 and 14-3. Plot colors indicate different air mass sources: Group I (yellow) from East Asia, Group II (blue) from the central/eastern North Pacific, and Group III (purple) from the northern North Pacific. Figure from Kurisu *et al.* (2021).

野焼きは 0.1‰, 重油・陸域人為起源鉄は  $-4.3 \pm 0.4\%$  (3節) をあてはめて,  $\delta^{56}\text{Fe}$  を再現し, 観測結果と比較したのが Fig. 11 である。微小粒子 ( $< 2.5 \mu\text{m}$ ) では, 概ね観測の  $\delta^{56}\text{Fe}$  が再現されている一方, 粒径を分けずにバルクで比較すると, モデルのほうが  $\delta^{56}\text{Fe}$  を低く推定している傾向が見られた。このことは, 微小粒子では人為起源エアロゾルの寄与がモデルでも正しく推定されているが, 粗大粒子ではモデルが人為起源エアロゾルを

過大評価していることを示す。この理由として, 単純にモデルが人為起源の量を実際よりも多く見積もっている, もしくは鉄物粒子の輸送量を過小評価していることも考えられるが, それぞれの推定に含まれている“人為起源鉄”の定義の違いも原因のひとつとして考えられる。というのも, 観測では, 3節で述べた通り高温燃焼によって気化を経た成分のみを対象としている一方, モデルでは, 高温燃焼を経っていないと考えられる粒子も人為起源として含んでおり, そのような粒子は粗大粒子側に多い。  $\delta^{56}\text{Fe}$  の結果をモデルによる起源推定に応用する場合には, このような差異を認識して改良する必要があり, 粒径別の観測の重要性も示している。

#### 4.3. 海洋表層へのエアロゾル供給と他の供給源との比較

海洋表層へのエアロゾル由来の可溶性鉄のフラックスは, 以下の式で簡易的に推定することができる:

$$F = C \times V \quad (5)$$

F はフラックス, C は大気中の可溶性鉄濃度, V は沈降速度である。本稿では V は乾性沈着と湿性沈着をあわせた沈降速度として北太平洋で推定されている  $1,764 \pm 261 \text{ m day}^{-1}$  を用いた (Marsay *et al.*, 2022)。KH-13-7, 14-3, 17-3 次航海の結果から, 日本から約 3,000 km 以内では自然起源鉄が  $11\text{--}129 \text{ nmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ , 人為起源鉄が  $1.6\text{--}58 \text{ nmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ , 外洋域では自然起源鉄が  $0.1\text{--}96 \text{ nmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ , 人為起源鉄が  $0\text{--}1.0 \text{ nmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$  の範囲で変動した。

この結果を他の供給源の鉄のフラックスと比較した。海洋表層には, エアロゾル以外にも, 海の中深層から鉛直混合によって表層に到達する鉄もある。特に西部北太平洋では, 縁辺海から供給される鉄を豊富に含んだ中層水が存在し, 冬季混合によって表層に到達している。KH-17-3 次航海において水深 100 m 以浅に到達した下層からの鉄フラックスは, Nishioka *et al.* (2020) で  $0.1\text{--}17 \text{ nmol Fe m}^{-2} \text{ day}^{-1}$  と報告されており, 外洋域ではおおよそ同程度, 沿岸域ではエアロゾル由来のほうが多くなることが分かった。そして, 人為起源エアロゾルも大きな寄与を占めることが推定された。ただし, 今回の比較結果は夏季についてであり, 冬季から春季には下層からのフラックスが増えるので結果が変わることに注意

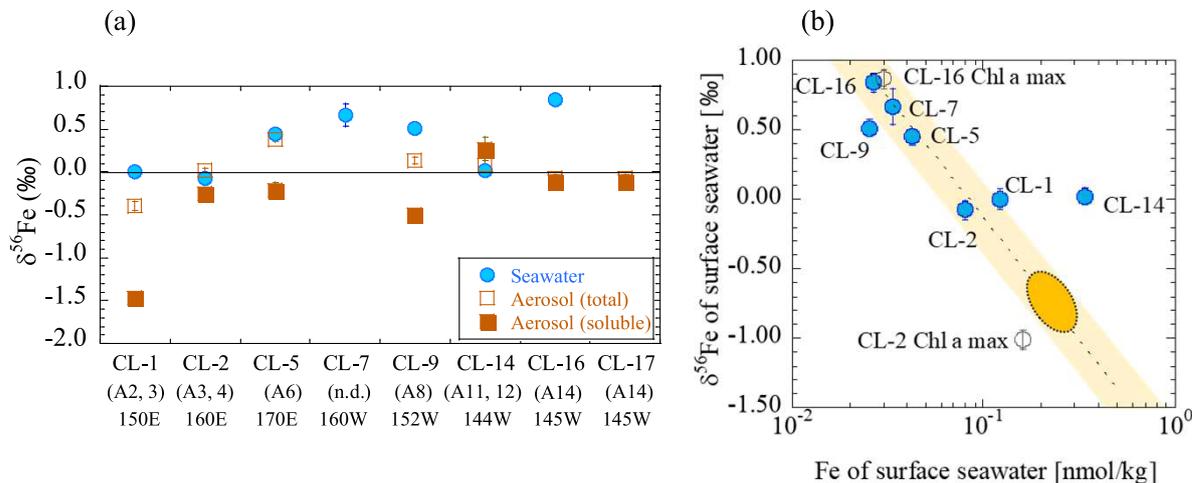


Fig. 12. (a) Comparison of the  $\delta^{56}\text{Fe}$  of dissolved Fe in the surface seawater and bulk aerosol particles collected during KH-17-3 cruise. (b) Scatter plot of the concentration and the  $\delta^{56}\text{Fe}$  of dissolved Fe of the surface seawater (blue, 10 m) and Chl. a maximum (gray). The yellow range and the orange circle indicate the error range of the scatter ( $2\sigma$ ) and the estimated original Fe composition before the biological uptake, respectively. Figure from Kurisu *et al.* (2024).

が必要である。

## 5. エアロゾルと海水の比較による、海洋へのエアロゾルの寄与の評価

エアロゾルの沈着が海洋表層への鉄供給源として大きな寄与を占める場合、エアロゾル中の $\delta^{56}\text{Fe}$ が表層海水にも反映されている可能性がある。そのため、KH-17-3次航海ではエアロゾルと表層海水（船の汚染の影響がない10 m深度）を同時に採取し、エアロゾルの可溶性鉄と海水の溶存態鉄の $\delta^{56}\text{Fe}$ の比較を行った。その結果をFig. 12aに示す。エアロゾルの可溶性鉄はほとんどが負の値を示すのに対し、表層海水の溶存態鉄は正の値を示しており、その変動パターンも全く異なる。このことから、少なくともこの観測が行われた夏季においてはエアロゾルの $\delta^{56}\text{Fe}$ は海水に反映されていないことが分かる。

では、何が海水の $\delta^{56}\text{Fe}$ を決めていたのだろうか。可能性としては (i) 海洋内部から他の鉄の供給があること、(ii) 表層で同位体分別が起きていることが考えられる。このことを考察するために、西部 (CL-2, 47°N, 160°E)・東部 (CL-16, 50°N, 145°W) の観測点において溶存鉄の濃度と $\delta^{56}\text{Fe}$ の大きな深度分布も明らかにした (Fig. 13)。い

ずれの測点も、濃度は表層で低く ( $0.03\text{--}0.08\text{ nmol kg}^{-1}$ ) 中深層で高く (最大  $1.41\text{ nmol kg}^{-1}$ )、 $\delta^{56}\text{Fe}$ は表層で高く ( $-0.08\text{--}+0.84\text{‰}$ ) 中深層で低い傾向 (最小  $-1.36\text{‰}$ ) を示したが、西部のほうがより深層の濃度が高く、 $\delta^{56}\text{Fe}$ が低くなった。西部北太平洋亜寒帯域では、オホーツク海やベーリング海の沿岸堆積物から還元的に溶出した鉄が長距離輸送され、中層水を介して外洋にも鉄が供給されていることが分かっている (Nishioka and Obata, 2017; Nishioka *et al.*, 2021)。この影響により東部よりも西部で濃度が高くなっていることが分かる。西部の中層付近 (200–1,000 m) の低い $\delta^{56}\text{Fe}$  ( $-1.25\text{--}-1.36\text{‰}$ ) は、堆積物から軽い鉄 ( $^{54}\text{Fe}$ ) が優先的に還元溶出することに起因し、そのシグナルが長距離にわたって保持されたものだと考えられる (Homoky *et al.*, 2009; John *et al.*, 2012)。堆積物由来の中層の高濃度鉄が表層にも供給されている場合、その $\delta^{56}\text{Fe}$ が反映されると考えられるが、今回の結果の場合、表層海水は高い $\delta^{56}\text{Fe}$ を示しているので、説明できないことが分かる。そのため、(i) の可能性は除外され、(ii) の表層での同位体分別が有力な可能性として考えられる。

ここで、航海で採取した表層海水全ての鉄濃度と $\delta^{56}\text{Fe}$ の関係性をプロットすると、陸に近いCL-14を

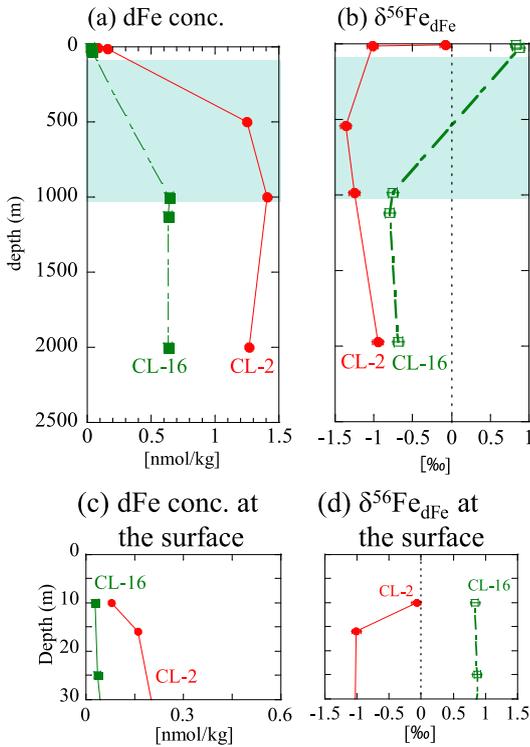


Fig. 13. Depth profiles at stations CL-2 and CL-16. (a) Dissolved Fe concentrations and (b)  $\delta^{56}\text{Fe}$ . Expanded plots of the same data as in parts (a) and (b) are shown in (c) and (d). The blue-colored depth is the 26.6–27.5  $\sigma_\theta$  range at Station CL-2. Figure from Kurisu *et al.* (2024).

除いて良い相関が見られ、濃度が低いほど $\delta^{56}\text{Fe}$ が高くなっている傾向が見られた (Fig. 12b)。このことは、夏季の北太平洋亜寒帯域の表層海水は、(i) 一つの同位体分別効果によって支配されていたこと、(ii) 夏季は外部からの鉄供給は限定的であったことを示している。(i) に関して、最表層でクロロフィル濃度が最大であることを考えると、植物プランクトンによる取り込みの影響が最も大きいと考えられる。近似直線式から推定される同位体分別係数 $\alpha$ は $0.9993 \pm 0.0001$ で、過去に植物プランクトンの取り込みに伴う同位体分別係数として報告された値とも近かった (Ellwood *et al.*, 2020; Sieber *et al.*, 2021; Tian *et al.*, 2023)。北太平洋亜寒帯域の広い範囲でこの関係性が成り立つことは特筆すべきことであり、鉄制限海域において生物が鉄の濃度と同位体変動に果たす役割の大きさを示している。(ii) に関して、4.3

節で夏季にはエアロゾルの供給量が海水の下層（中層水）からの供給量と同程度になると議論したが、その量は海水の濃度や $\delta^{56}\text{Fe}$ を変えるほど大きくないことを示している。一方で、冬季・春季には表層の鉄濃度が $0.2\text{--}0.3 \text{ nmol kg}^{-1}$ まで高くなることを考えると (Nishioka *et al.*, 2007)、鉄供給は恐らく冬季や春季に起きていたと考えられる。仮にこの春季の濃度 ( $0.2\text{--}0.3 \text{ nmol kg}^{-1}$ ) を仮定して、Fig. 12b のレイリー式に外挿すると、対応する $\delta^{56}\text{Fe}$ は $-0.6\text{‰}$ から $-0.9\text{‰}$ と推定され、これはエアロゾル（相対的に高い $\delta^{56}\text{Fe}$ ）と中層水（相対的に低い $\delta^{56}\text{Fe}$ ）の混合によって得られると予想される。この予想をもとに、現在は季節別の表層海水の $\delta^{56}\text{Fe}$ の変動の検出を進めている。

## 6. 鉄安定同位体に関する世界の研究の動向と、今後の展望

筆者が研究を始めた 2014 年以降、大気 - 海洋間の鉄供給過程に関して鉄安定同位体を用いた研究は飛躍的に発展してきた。本節では世界の研究の動向と、それを受けた自身の研究の展望について述べる。

### 6.1. 人為起源エアロゾルの $\delta^{56}\text{Fe}$ エンドメンバーの推定

人為起源鉄の $\delta^{56}\text{Fe}$ に関する研究は東アジア域や太平洋を中心として報告が増えつつあり、Wang *et al.* (2022) や Wei *et al.* (2024) などにまとめられている。洋上も含め、人為起源エアロゾルの影響があれば微小粒子中に低い $\delta^{56}\text{Fe}$ が顕著に見られる点で一致しているが、起源推定に人為起源鉄の $\delta^{56}\text{Fe}$ をどう仮定するか、という点については議論が分かれている現状がある。

筆者らの研究では、日本付近で観測した高温燃焼で排出される人為起源エアロゾルの $\delta^{56}\text{Fe}$ を $-4.3 \pm 0.4\text{‰}$ と推定した。Hsieh and Ho (2024) や Shuai *et al.* (2025) による東アジアでの観測からも、筆者らと同様に $-4.0\text{‰}$ から $-4.5\text{‰}$ 程度の値をエンドメンバーとして推定している。一方 Conway *et al.* (2019) では、北大西洋上で粒径 2 分画したエアロゾルの観測を行い、北アメリカやヨーロッパ由来の空気塊をもつエアロゾルの微小粒子の可溶性鉄の最小値の $-1.6\text{‰}$ をエンドメンバーと推定し、起源推定に用いている。推定方法の違いの可能性も

あるが、地域によってエンドメンバーが異なる可能性が考えられる。

また、人為起源鉄の中には、高温燃焼での気化を伴う鉄（低い $\delta^{56}\text{Fe}$ を持つ）だけでなく、気化を経ずに排出される成分（「非燃焼成分」と表現する）、例えば石炭燃焼の灰（燃焼残渣）や、道路粉塵なども含まれる。石炭灰は0.0%から0.75%程度の値を示す報告があり（Li *et al.*, 2022; Mead *et al.*, 2013）、道路粉塵に含まれるタイヤの摩耗成分も0.2%から0.6%（Majestic *et al.*, 2009）程度と、重い値を示すものがあることも分かっている。上記を踏まえて近年では、高温燃焼由来の低い $\delta^{56}\text{Fe}$ に加えて、重い値をエンドメンバーのひとつに加えてマルチソースの解析を行っている例もある（Wang *et al.*, 2022; Wei *et al.*, 2024）。しかしこれらの知見はまだまだ少なく、人為起源鉄の $\delta^{56}\text{Fe}$ についての研究例は限られているため、エンドメンバーの地域による違いの原因や、各排出源ごとの $\delta^{56}\text{Fe}$ がどのように決まるのか、などをより定量的に明らかにしていく必要がある。

Kurisu *et al.* (in revision) では、人為起源エアロゾルの一大発生地である中国の下流に位置する福江島で冬から春にかけてエアロゾルの $\delta^{56}\text{Fe}$ の観測を行い、東アジア由来の人為起源鉄のエンドメンバーとその決定要因について議論を行った。結果としては、人為起源鉄のエンドメンバーは $-3.3 \pm 1.2\%$ となり、筆者らが製鉄所で推定した高温燃焼の気化により発生するエアロゾルの $-4.7\%$ よりもやや高い値となった。IMPACT モデルによる人為起源鉄の内訳を見ると、高温燃焼で発生する鉄に加えて、特に道路粉塵などの非燃焼鉄がある程度混ざることによって、全体として高い値になったことが推定された。さらに、モデルで推定された鉱物粒子・高温燃焼鉄・非燃焼鉄の全球的な大気中濃度の割合を比較すると、東アジアでは高温燃焼由来の割合が非燃焼鉄よりも高く、北アメリカやヨーロッパでは非燃焼鉄の割合が高い傾向が見られた。この差は現在見られている、北大西洋地域のほうが人為起源鉄の $\delta^{56}\text{Fe}$ のエンドメンバーが高いことを説明する結果である。

上記のように $\delta^{56}\text{Fe}$ を用いた人為起源エアロゾルの寄与と推定に関しては、日本に限らず様々な地域や排出源付近での観測と、モデルと組み合わせた解析がますます重要になると考えられる。

## 6.2. 海洋での鉄安定同位体を用いた研究の動向と課題

GEOTRACES プロジェクトを中心に、全球的に海水中の鉄濃度だけでなく同位体の分布が明らかになりつつあり、自由にデータにアクセスできる状況にある（<https://www.geotraces.org/>）。海洋の鉄同位体に関する研究の動向は Fitzsimmons and Conway (2023) に詳細にまとめられている。海水中の $\delta^{56}\text{Fe}$ の分布は、濃度分布だけでは見えないダイナミックな鉄の動きを示しており、鉄の起源を探る上で重要な情報を提供している。特筆すべき点として、5節も述べたように、堆積物から溶出した鉄や熱水由来の鉄がその $\delta^{56}\text{Fe}$ のシグナルをある程度保ちながら長距離輸送されている点が挙げられる。今までは、外洋域ではエアロゾルが主要な鉄供給源と考えられていたが、他の供給源からの寄与も考慮する必要があることを物語る結果である。本来であれば粒子態としてすぐに除去されるはずの鉄がなぜ長距離輸送されるかは未解明であるが、同時に供給される溶存有機物の存在や、粒子態と溶存態が交換反応しながら輸送される可逆スキャベンジといったメカニズムが考えられている（Yamashita *et al.*, 2020; Misumi *et al.*, 2021; Kondo *et al.*, 2021）。また、表層では鉄供給源の違いだけでは説明できない高い $\delta^{56}\text{Fe}$ が外洋域を中心に見られていることも特筆すべき点である。5節で述べた生物の取り込みに伴う同位体分別の他にも、錯体形成に伴う同位体分別や吸脱着に伴う同位体分別など、海洋内部での分別過程を考慮する必要性を示している。最近では、鉄の供給源として人為起源鉄も加味した上で、海洋内部での同位体分別を解析した研究なども増えている（König *et al.*, 2022; Hawco *et al.*, 2025）。

このような中で、海洋表層への鉄供給源をより詳細に評価するためには、(i) 季節による変化を捉えること、そして (ii) 海洋内部の鉄循環を定量的に理解することが重要だと考える。

(i) の季節変化については、現在西部北太平洋亜寒帯域の地点 K2 (47°N 160°E) で観測を進めている。海洋研究船「みらい」MR21-01 航海で春季に観測を行った結果からは、予想通り夏よりも鉄濃度が上昇し、 $\delta^{56}\text{Fe}$ が減少しており、エアロゾルと海洋深部からの供給が起きていることが見えてきた。今後データを充実させて定

量的な解析を進めていく。

(ii) の海洋内部の循環の理解のためには、粒子態鉄との相互作用・同位体分別が重要な鍵を握ると考えている。粒子態鉄の中には生物態・鉱物粒子・自生粒子（海水中で鉄イオンが水酸化鉄のコロイド粒子になることで形成される）が含まれ、これらと溶存態鉄との相互作用によりそれぞれ同位体分別が生じるが、その詳細はそれほど明らかになっていない。そのため、現在は XAFS 法や逐次抽出を用いた粒子態鉄の化学形態の分類と、溶存態・粒子態鉄の同位体分析を行うことで、分類ごとに同位体分別を加味した起源別の鉄の寄与の定量評価を目指している。生物取り込みに伴う分別については、珪藻を用いた室内培養実験も併せて取り組んでいる。

### 6.3. 過去と未来の環境変化を捉える

人間が引き起こしてきた、地球温暖化や環境汚染などどのように海洋の鉄循環や生態系に影響を及ぼしてきたか、これから変化していくかを解明することは、非常に重要な課題である。大気・海洋における鉄循環の変化については、主にモデルを用いた予測が行われてきた。エアロゾルに関しては人為起源鉄の増加や鉄溶解率の増加などが論じられている (Ito and Shi, 2016; Hamilton *et al.*, 2020b)。また海洋へのエアロゾル由来の鉄沈着量の変化が地域的には生物生産性や窒素固定の程度を変化させる可能性も示されている (Hamilton *et al.*, 2020a; Myriokefalitakis *et al.*, 2020)。

このような中で筆者らは、大気環境の過去から現在にかけての変化を観測的に知るツールとして、アイスコアに着目している。特に、グリーンランド南東部は涵養量が大きく、2021年に採掘された SE-Dome II アイスコアは、産業革命以降の環境変動を季節レベルの時間分解能で保持している (Kawakami *et al.*, 2023; Iizuka *et al.*, 2021)。含有する微量金属元素の濃度、安定同位体比、水溶性、化学形態を高時間分解能で復元し、排出源別の各元素のフラックス・化学形態の変化と、それに伴う大気海洋の環境変化の考察を進めている。

また、地球温暖化の影響が顕著に見えつつある海域として、南極での研究にも取り組んでいる。東南極は西南極と比較すると氷床の融解が進みにくいと考えられていたが、トッテン氷河域を中心に氷床の融解損失が進み、

それに伴い物質循環や海洋生態系にも変化が起きている。鉄制限海域である南大洋で、このような氷床融解がどのように鉄循環を変動させ、生態系に影響を与えているのかを明らかにするために、第66次南極地域観測隊に参加し、「しらせ」での初の海水の鉄の観測を行った。第67次でも観測が行われる予定であり、今後これらの結果を解析して、鉄がどこからどのように供給されているのかを明らかにしていく。

## 7. 謝 辞

この度は2025年度日本海洋学会岡田賞というすばらしい賞をいただき、大変光栄に思うと同時に、気の引き締まる思いです。推薦・選考・承認をしていただいた皆様に感謝申し上げます。今後日本の海洋学の更なる発展に微力ながら貢献していく所存です。

私のこれまでの研究は、本当にたくさんの方々をサポートがなければ成し遂げることができませんでした。東京大学大学院理学系研究科の高橋嘉夫博士には、卒業論文から博士論文に至るまで、指導教員として研究の基礎、楽しさ、苦しさ、あらゆることを教えていただきました。「元素の動きと系統性を理解する」という根本的な興味をもとに、様々な系・フィールドを統一的な観点で見ているらっしゃる高橋先生の考え方に魅了され、目指す研究者像の一つになっています。本賞の推薦をくださった、東京大学大気海洋研究所の原田尚美博士には、海洋研究開発機構のポスドク時代からお世話になりました。南極地域観測隊長を始めとして、研究プロジェクトなど大きなチームを引っ張るお姿は本当にかっこよく、同じ女性として憧れです。また、海洋研究開発機構の海底資源センターの研究員時代には鈴木勝彦博士、柏原輝彦博士にも大変お世話になりました。自身の進めてきた大気-海洋研究を違う視点で考えるきっかけをいただきました。まだ形にはできていませんが、新しい視点で研究を実現させていきたいと考えています。現在の所属である東京大学大気海洋研究所の海洋無機化学グループの小畑元博士、乙坂重嘉博士、漢那直也博士にも大変お世話になりました。日本の GEOTRACES 研究をまとめる中核の研究室として、常にテキパキと大変な仕事をこなし、研究成果も挙げているお三方の姿に、自分はま

だまだ周りが見えていないと反省しつつ、もっと成長したいと思う日々です。また、北海道大学低温科学研究所の西岡純博士には、様々なプロジェクトに参加するきっかけをいただき、航海での観測でも多大なるサポートをいただきました。他にも大学院時代にお世話になった先生方・先輩・同期・後輩、海洋研究開発機構の地球表層システム研究センター・海底資源センターの皆様、東京大学大気海洋研究所の皆様、航海など観測でお世話になった研究者・乗組員の皆様、そして家族に感謝申し上げます。

なお、本研究の成果は文部科学省科学研究費補助金(17J06716, 20K23369, 21K17886, 24K20927)にご支援いただきました。放射光での実験はPFの共同利用課題(2016G632, 2018G575, 2018G089, 2019G093, 2021G123), SPring-8の共同利用課題(2016B1723, 2017A1798)により行われました。

最後に本稿の出版にあたり、「海の研究」編集委員長の久保川厚先生、査読をお引き受けいただいた的確なアドバイスを下さった大木淳之先生にお礼申し上げます。

## References

- Beard, B.L., C.M. Johnson, K.L. Von Damm, and R.L. Poulson (2003a): Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. *Geology*, **31**, 629–632.
- Beard, B.L., C.M. Johnson, J.L. Skulan, K.H. Nealson, L. Cox, and H. Sun (2003b): Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chem. Geol.*, **195**, 87–117.
- Conway, T.M., D.S. Hamilton, R.U. Shelley, A.M. Aguilar-Islas, W.M. Landing, N.M. Mahowald, and S.G. John (2019): Tracing and constraining anthropogenic aerosol iron fluxes to the North Atlantic Ocean using iron isotopes. *Nat. Commun.*, **10**, 1–10.
- Cutter, G., K. Casciotti, P. Croot, W. Geibert, L.E. Heimbürger, M. Lohan, H. Planquette, and T. van de Flierdt (2017): Sampling and sample-handling protocols for GEOTRACES cruises. Version 3, August 2017. 139 pp.
- Ellwood, M.J., R.F. Strzepek, P.G. Stratton, T.W. Trull, M. Fourquez, and P.W. Boyd (2020): Distinct iron cycling in a Southern Ocean eddy. *Nat. Commun.*, **11**, 1–8.
- Fitzsimmons, J.N., and T.M. Conway (2023): Novel insights into marine iron biogeochemistry from iron isotopes. *Ann. Rev. Mar. Sci.*, **15**, 383–406.
- Guelke, M., and F. Von Blanckenburg (2007): Fractionation of stable iron isotopes in higher plants. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1896–1901.
- Hamilton, D.S., J.K. Moore, A. Armeth, T.C. Bond, K.S. Carslaw, S. Hantson, A. Ito, J.O. Kaplan, K. Lindsay, L. Nieradzki, S.D. Rathod, R.A. Scanza, and N.M. Mahowald (2020a): Impact of changes to the atmospheric soluble iron deposition flux on ocean biogeochemical cycles in the anthropocene. *Global Biogeochem. Cycles*, **34**, 1–22.
- Hamilton, D.S., R.A. Scanza, S.D. Rathod, T.C. Bond, J.F. Kok, L. Li, H. Matsui, and N.M. Mahowald (2020b): Recent (1980 to 2015) trends and variability in daily-to-interannual soluble iron deposition from dust, fire, and anthropogenic sources. *Geophys. Res. Lett.*, **47**, 1–12.
- Hawco, N.J., T.M. Conway, S.N. Coesel, B. Barone, E.A. Seelen, S.-C. Yang, R.M. Bundy, P. Pinedo-Gonzalez, X. Bian, M. Sieber, N.T. Lanning, J.N. Fitzsimmons, R.K. Foreman, D. König, M.J. Groussman, J.G. Allen, L.W. Juraneck, A.E. White, D.M. Karl, E.V. Armbrust, and S.G. John (2025): Anthropogenic iron alters the spring phytoplankton bloom in the North Pacific transition zone. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **122**, 1–8.
- Homoky, W.B., S. Severmann, R.A. Mills, P.J. Statham, and G.R. Fones (2009): Pore-fluid Fe isotopes reflect the extent of benthic Fe redox recycling: Evidence from continental shelf and deep-sea sediments. *Geology*, **37**, 751–754.
- Hsieh, C.C., and T.Y. Ho (2024): Contribution of anthropogenic and lithogenic aerosol Fe in the East China Sea. *J. Geophys. Res. Ocean.*, **129**, 1–11.
- Iizuka, Y., S. Matoba, M. Minowa, T. Yamasaki, K. Kawakami, A. Kakugo, M. Miyahara, A. Hashimoto, M. Niwano, T. Tanikawa, K. Fujita, and T. Aoki (2021): Ice core drilling and the related observations at SE-Dome site, Southeastern Greenland ice sheet. *Bull. Glaciol. Res.*, **39**, 1–12.
- Ito, A., and Z. Shi (2016): Delivery of anthropogenic bioavailable iron from mineral dust and combustion aerosols to the ocean. *Atmos. Chem. Phys.*, **16**, 85–99.
- Ito, A., A.A. Adebisi, Y. Huang, and J.F. Kok (2021a): Less atmospheric radiative heating by dust due to the synergy of coarser size and aspherical shape. *Atmos. Chem. Phys.*, **21**, 16869–16891.
- Ito, A., Y. Ye, C. Baldo, and Z. Shi (2021b): Ocean fertilization by pyrogenic aerosol iron. *npj Clim. Atmos. Sci.*, **4**, 1–20.
- John, S.G., J. Mendez, J. Moffett, and J. Adkins (2012): The flux of iron and iron isotopes from San Pedro Basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **93**, 14–29.
- Kawakami, K., Y. Iizuka, M. Sasage, M. Matsumoto, and T. Saito (2023): SE-Dome II ice core dating with half-year precision: Increasing melting events from 1799 to 2020 in Southeastern Greenland. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **128**, 1–15.
- Kondo, Y., R. Bamba, H. Obata, J. Nishioka, and S. Takeda (2021): Distinct profiles of size-fractionated iron-binding ligands between the eastern and western subarctic Pacific. *Sci. Rep.*, **11**, 1–9.
- König, D., T.M. Conway, D.S. Hamilton, and A. Tagliabue (2022): Surface ocean biogeochemistry regulates the impact of anthropogenic aerosol Fe deposition on the cycling of iron and iron isotopes in the North Pacific. *Geophys. Res. Lett.*, **49**, 1–10.
- Kurusu, M., K. Sakata, C. Miyamoto, Y. Takaku, T. Iizuka, and Y. Takahashi (2016a): Variation of iron isotope ratios in anthropogenic materials emitted through combustion processes. *Chem. Lett.*, **45**, 970–972.
- Kurusu, M., Y. Takahashi, T. Iizuka, and M. Uematsu (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.
- Kurisu, M., and Y. Takahashi (2019): Testing iron stable isotope ratios as a signature of biomass burning. *Atmosphere*, **10**, 1–20.
- Kurisu, M., K. Adachi, K. Sakata, and Y. Takahashi (2019): Stable isotope ratios of combustion iron produced by evaporation in a steel plant. *ACS Earth Sp. Chem.*, **3**, 588–598.
- Kurisu, M., K. Sakata, M. Uematsu, A. Ito, and Y. Takahashi (2021): Contribution of combustion Fe in marine aerosols over the north-western Pacific estimated by Fe stable isotope ratios. *Atmos. Chem. Phys.*, **21**, 16027–16050.
- Kurisu, M., K. Sakata, J. Nishioka, H. Obata, T.M. Conway, H.R. Hunt, M. Sieber, K. Suzuki, T. Kashiwabara, S. Kubo, M. Takada, and Y. Takahashi (2024): Source and fate of atmospheric iron supplied to the subarctic North Pacific traced by stable iron isotope ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **378**, 168–185.
- Li, R., H. Zhang, F. Wang, Y. He, C. Huang, L. Luo, S. Dong, X. Jia, and M. Tang (2022): Mass fractions, solubility, speciation and isotopic compositions of iron in coal and municipal waste fly ash. *Sci. Total Environ.*, **838**, 1–11.
- Mahowald, N.M., D.S. Hamilton, K.R.M. Mackey, J.K. Moore, A.R. Baker, R.A. Scanza, and Y. Zhang (2018): Aerosol trace metal leaching and impacts on marine microorganisms. *Nat. Commun.*, **9**, 2614.
- Majestic, B.J., A.D. Anbar, and P. Herckes (2009): Elemental and iron isotopic composition of aerosols collected in a parking structure. *Sci. Total Environ.*, **407**, 5104–5109.
- Marsay, C.M., W.M. Landing, D. Umstead, C.P. Till, R. Freiberger, J.N. Fitzsimmons, N.T. Lanning, A.M. Shiller, M. Hatta, R. Chmiel, M. Saito, and C.S. Buck (2022): Does sea spray aerosol contribute significantly to aerosol trace element loading? A case study from the U.S. GEOTRACES Pacific meridional transect (GP15). *Global Biogeochem. Cycles*, **36**, 1–17.
- Martin, J.H., K.H. Coale, K.S. Johnson, S.E. Fitzwater, R.M. Gordon, S.J. Tanner, C.N. Hunter, V.A. Elrod, J.L. Nowicki, T.L. Coley, R.T. Barber, S. Lindley, A.J. Watson, K. Van Scoy, C.S. Law, M.I. Liddicoat, R. Ling, T. Stanton, J. Stockel, C. Collins, A. Anderson, R. Bidigare, M. Ondrusek, M. Latasa, F.J. Millero, K. Lee, W. Yao, J. Z. Zhang, G. Friederich, C. Sakamoto, F. Chavez, K. Buck, Z. Kolber, R. Greene, P. Falkowski, S. W. Chisholm, F. Hoge, R. Swift, J. Yungel, S. Turner, P. Nightingale, A. Hatton, P. Liss, and N. W. Tindale (1994): Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, **371**, 123–129.
- Mead, C., P. Herckes, B.J. Majestic, and A.D. Anbar (2013): Source apportionment of aerosol iron in the marine environment using iron isotope analysis. *Geophys. Res. Lett.*, **40**, 5722–5727.
- Misumi, K., J. Nishioka, H. Obata, D. Tsumune, T. Tsubono, M.C. Long, K. Lindsay, and J. K. Moore (2021): Slowly sinking particles underlie dissolved iron transport across the Pacific Ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, **35**, 1–20.
- Myriokefalitakis, S., A. Ito, M. Kanakidou, A. Nenes, M.C. Krol, N.M. Mahowald, R.A. Scanza, D.S. Hamilton, M.S. Johnson, N. Meskhidze, J.F. Kok, C. Guieu, A.R. Baker, T.D. Jickells, M.M. Sarin, S. Bikkina, R. Shelley, A. Bowie, M.M.G. Perron, and R.A. Duce (2018): Reviews and syntheses: The GESAMP atmospheric iron deposition model intercomparison study. *Biogeosciences*, **15**, 6659–6684.
- Myriokefalitakis, S., M. Gröger, J. Hieronymus, and R. Döschner (2020): An explicit estimate of the atmospheric nutrient impact on global oceanic productivity. *Ocean Sci.*, **16**, 1183–1205.
- Nishioka, J., T. Ono, H. Saito, T. Nakatsuka, S. Takeda, T. Yoshimura, K. Suzuki, K. Kuma, S. Nakabayashi, D. Tsumune, H. Mitsudera, W.K. Johnson, and A. Tsuda (2007): Iron supply to the western subarctic Pacific: Importance of iron export from the Sea of Okhotsk. *J. Geophys. Res.*, **112**, 1–15.
- Nishioka, J., and H. Obata (2017): Dissolved iron distribution in the western and central subarctic Pacific: HNLC water formation and biogeochemical processes. *Limnol. Oceanogr.*, **62**, 2004–2022.
- Nishioka, J., H. Obata, H. Ogawa, K. Ono, Y. Yamashita, K. Lee, S. Takeda, and I. Yasuda (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.
- Nishioka, J., T. Hirawake, D. Nomura, Y. Yamashita, K. Ono, A. Murayama, A. Shcherbinin, Y.N. Volkov, H. Mitsudera, N. Ebuchi, M. Wakatsuchi, and I. Yasuda (2021): Iron and nutrient dynamics along the East Kamchatka Current, western Bering Sea Basin and Gulf of Anadyr. *Prog. Oceanogr.*, **198**, 1–14.
- Rotman, D.A., C.S. Atherton, D.J. Bergmann, P.J. Cameron-Smith, C.C. Chuang, P.S. Connell, J.E. Dignon, A. Franz, K.E. Grant, D.E. Kinnison, C.R. Molenkamp, D.D. Proctor, and J.R. Tannahill (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.
- Rouxel, O., N. Dobbek, J. Ludden, and Y. Fouquet (2003): Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. *Chem. Geol.*, **202**, 155–182.
- Sakata, K., M. Kurisu, H. Tanimoto, A. Sakaguchi, M. Uematsu, C. Miyamoto, and Y. Takahashi (2018): Custom-made PTFE filters for ultra-clean size-fractionated aerosol sampling for trace metals. *Mar. Chem.*, **206**, 100–108.
- Schroth, A.W., J. Crusius, E.R. Sholkovitz, and B.C. Bostick (2009): Iron solubility driven by speciation in dust sources to the ocean. *Nat. Geosci.*, **2**, 337–340.
- Seinfeld, J.H., and S.N. Pandis (2006): *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1194 pp.
- Sholkovitz, E.R., P.N. Sedwick, and T.M. Church (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.
- Shuai, W., K. Zhang, T. Zhang, W. Zheng, Y. Liu, Y. Lang, P. Fu, Y. Feng, J. Peng, and J. Chen (2025): Unraveling the origin of atmospheric soluble iron during Asian dust storms. *Environ. Sci. Technol.*, **59**, 23962–23973.
- Sieber, M., T.M. Conway, G.F. de Souza, C.S. Hassler, M.J. Ellwood, and D. Vance (2021): Isotopic fingerprinting of biogeochemical processes and iron sources in the iron-limited surface Southern Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **567**, 1–12.

- Tian, H., M. van Manen, Z.B. Bunnell, J. Jung, S.H. Lee, T.-W. Kim, G. Reichart, T.M. Conway, and R. Middag (2023): Biogeochemistry of iron in coastal Antarctica: isotopic insights for external sources and biological uptake in the Amundsen Sea polynyas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **363**, 51-67.
- Wang, Y., L. Wu, W. Hu, W. Li, Z. Shi, R.M. Harrison, and P. Fu (2022): Stable iron isotopic composition of atmospheric aerosols: An overview. *npj Clim. Atmos. Sci.*, **5**, 1-13.
- Wei, T., Z. Dong, C. Zong, X. Liu, S. Kang, Y. Yan, and J. Ren (2024): Global-scale constraints on the origins of aerosol iron using stable iron isotopes: A review. *Earth-Science Rev.*, **258**, 1-13.
- Yamashita, Y., J. Nishioka, H. Obata, and H. Ogawa (2020): Shelf humic substances as carriers for basin-scale iron transport in the North Pacific. *Sci. Rep.*, **10**, 1-10.
- Ying, Q., M. Feng, D. Song, L. Wu, J. Hu, H. Zhang, M.J. Kleeman, and X. Li (2018): Improve regional distribution and source apportionment of PM 2.5 trace elements in China using inventory-observation constrained emission factors. *Sci. Total Environ.*, **624**, 355-365.

# Investigating atmospheric Fe supply to the ocean using stable isotope ratios and chemical speciation

Minako Kurisu<sup>†</sup>

## Abstract

Iron (Fe) is a key regulator of marine primary production and thus plays an important role in ocean ecosystems and climate. Atmospheric aerosols constitute a major source of Fe to the ocean; however, the contribution of anthropogenic emissions remains poorly constrained. Our studies demonstrate that anthropogenic Fe exhibits substantially lower stable Fe isotope ratios ( $\delta^{56}\text{Fe}$ ) than mineral dust, reflecting isotope fractionation during high-temperature vaporization processes. Exploiting this distinct isotopic signature as a tracer, we estimate that anthropogenic Fe can contribute up to 50% of total Fe in marine aerosols over the North Pacific during summer. In contrast,  $\delta^{56}\text{Fe}$  values measured in aerosols are not directly reflected to surface seawater, indicating that additional isotope fractionation processes occur during oceanic transport and internal cycling. This paper summarizes research on atmospheric and oceanic Fe cycling using stable Fe isotope ratios, focusing primarily on our previous studies, and outlines recent developments and future prospects.

**Key words:** Stable Fe isotopes, Fe chemical speciation, atmospheric aerosols, seawater, anthropogenic emissions

(Corresponding author's e-mail address: [minako-kurusu@g.ecc.u-tokyo.ac.jp](mailto:minako-kurusu@g.ecc.u-tokyo.ac.jp))

(Received 5 January 2026; accepted 8 February 2026)

(doi: [10.5928/kaiyou.kaiyou.35.2\\_49](https://doi.org/10.5928/kaiyou.kaiyou.35.2_49))

(Copyright by the Oceanographic Society of Japan, 2026)

---

<sup>†</sup> Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo, 5-1-5, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-8564, Japan  
e-mail: [minako-kurusu@g.ecc.u-tokyo.ac.jp](mailto:minako-kurusu@g.ecc.u-tokyo.ac.jp)