

齐宇轩,周杨.大气气溶胶中的铁及其溶解度研究综述[J].海洋气象学报,2021,41(2):1-13.  
QI Yuxuan, ZHOU Yang. A review of the iron and its solubility in atmospheric aerosols [J]. Journal of Marine Meteorology, 2021, 41(2):1-13. DOI:10.19513/j.cnki.issn2096-3599.2021.02.001. (in Chinese)

## 大气气溶胶中的铁及其溶解度研究综述

齐宇轩,周杨

(中国海洋大学海洋与大气学院,山东 青岛 266100)

**摘要:**生物活性铁(Fe)进入生物地球化学循环中能够调节碳循环,影响海洋初级生产力,间接影响全球气候变化。决定Fe生物可利用度的关键因子是可溶Fe含量,其中大气气溶胶的长距离传输是上层海洋获取生物可利用Fe的重要来源。近年来,对气溶胶中的Fe及溶解度的研究取得了重要进展,包括对不同区域Fe质量浓度和溶解度的观测以及对Fe溶解度影响因素的讨论。基于以上研究成果,汇总了近二十年全球部分陆地和海洋站点观测所得的不同粒径气溶胶颗粒物中的Fe质量浓度及其溶解度数据;重点介绍了气溶胶沉降入海洋前影响Fe溶解度的主要因素,包括Fe的来源、大气物理过程以及大气化学和传输混合过程等,并就各影响因素间的关联及相对重要性展开讨论;对未来气溶胶Fe的研究方向和方法提出建议。

**关键词:**可溶性Fe; Fe溶解度; 气溶胶; 大气过程; 海洋初级生产力; 碳循环

**中图分类号:** X513 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-3599(2021)02-0001-13

**DOI:**10.19513/j.cnki.issn2096-3599.2021.02.001

## A review of the iron and its solubility in atmospheric aerosols

QI Yuxuan, ZHOU Yang

(College of Oceanic and Atmospheric Science, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract** Bioavailable iron (Fe) can regulate the carbon cycle and affect the marine primary productivity once participates in the biogeochemical cycles, and indirectly influence global climate change. The key factor determining the bioavailability of Fe is the soluble Fe content, and the long-range transport of atmospheric aerosols is an important source of bioavailable Fe. Significant progress has been made to characterize the Fe and its solubility in different sources aerosols recently, including the observations of total and soluble Fe in distinct regions and the discussion on main factors controlling Fe solubility. Based on the above research results, we summarize the Fe mass concentrations and solubility data in different size-dependent particles at typical land and ocean sites around the world, and emphatically describe the main factors controlling Fe solubility in aerosols before depositing into the ocean, including the sources of Fe, atmospheric physical process, and atmospheric chemical and transport mixing process. The relationship and relative importance of various factors are further discussed. Finally we come up with some recommendations for future work of Fe in aerosols.

**Key words** soluble iron; iron solubility; aerosol; atmospheric process; marine primary productivity; carbon cycle

收稿日期:2021-03-20; 修订日期:2021-05-01

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(41605114)

第一作者:齐宇轩,女,硕士研究生,主要从事大气气溶胶研究,ybabys@163.com。

通信作者:周杨,女,博士,副教授,主要从事大气气溶胶研究,yangzhou@ouc.edu.cn。

## 引言

具有生物活性的 Fe 进入生物地球化学循环中能够改变固碳速率,影响海洋与大气的碳交换<sup>[1]</sup>;能被海洋浮游生物利用,在光合作用、呼吸作用和固氮中发挥作用,引起浮游生物量的增加,进而影响海洋初级生产力<sup>[2-5]</sup>。研究<sup>[3]</sup>表明,该现象在高营养盐、低叶绿素(HNLC)的海域尤为明显,而 HNLC 海域约占世界海洋的 30%。海洋中生物可利用的 Fe 具有丰富的来源,不仅包括大陆架沉积物的夹带与河流输入、海底热液与火山作用、冰川(冰盖)、冰山及海冰的释放,也包括大气的干湿沉降<sup>[6-8]</sup>。

大气气溶胶可通过直接散射或吸收太阳光影响大气辐射平衡,也可作为云凝结核或冰核影响云生命周期而间接影响全球气候<sup>[9-11]</sup>,包括自然排放的沙尘、海盐和火山灰等,也包括人为源气溶胶<sup>[12]</sup>。沙尘传输导致的沉降是以往研究的热点<sup>[13]</sup>,但近年来,更多研究者<sup>[14]</sup>开始关注复杂多样的 Fe 来源及其循环过程。人为排放的一次污染物会经过复杂的物理化学过程生成大气细颗粒物(空气动力学直径  $D_p \leq 2.5 \mu\text{m}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ ),通常有更长的大气寿命,能进行远程越境或洲际传输,并向偏远地区沉积<sup>[15]</sup>。

尽管 Fe 在大气颗粒物质量中占比很小,但其沉降入海后能影响海洋生态系统<sup>[5]</sup>,例如在我国近海,亚洲沙尘与污染气溶胶混合后,三价铁(Fe(III))可被二氧化硫( $\text{SO}_2$ )等还原成生物能直接利用的二价铁(Fe(II)),从而促进浮游植物生长<sup>[16]</sup>。目前普遍认为可溶性 Fe 被生物利用的概率较大<sup>[4, 17-18]</sup>,国内外对大气气溶胶中 Fe 及其溶解度(可溶部分浓度/总浓度 $\times 100\%$ )的研究取得了较多成果,但仍存在一些不足。

## 1 气溶胶中 Fe 的质量浓度

大量研究测定了沙尘、城市或海洋气溶胶中的总 Fe 质量浓度,图 1 总结了部分代表性站点或区域的结果<sup>[18-40]</sup>,在这些观测中,全球不同地区气溶胶中的总 Fe 质量浓度差异很大(0.77 ~ 4 168.00  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ),最大差距接近 4 个数量级。受沙尘影响显著的北非附近海域以及受沙尘和人为污染共同影响的东亚及其沿海地区 Fe 质量浓度较高,而偏远海域如中纬度大西洋、南大洋和东太平洋等地区 Fe 质量浓度较低,表明 Fe 的源区对其全球尺度上的质量浓度分布有重要影响。对北黄海气溶胶的研究

也发现近岸海域 Fe 质量浓度相对远海海域明显较高,说明陆源污染物对气溶胶中 Fe 的分布有较大影响<sup>[41]</sup>,即在较小的区域尺度上也与全球的空间分布有相似特征。从粒径角度分析,同一站点的粗粒子( $\text{PM}_{10}$ ,  $D_p \leq 10 \mu\text{m}$  的颗粒物或 TSP,总悬浮颗粒物)中的 Fe 含量明显高于细粒子,但差距不超过 1 个数量级,表明细粒子中的 Fe 含量不容忽视。

在部分海域的研究发现由于气溶胶来源不同,总 Fe 质量浓度具有明显的季节变化。例如北黄海不同季节的总 Fe 质量浓度在 326.5 ~ 2 111.0  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ,春季由于沙尘的发生<sup>[41]</sup>,矿物源 Fe 的质量浓度最高,夏季则由于降水对颗粒物的清除作用导致 Fe 质量浓度最低。东海气溶胶中的 Fe 具有类似特征,春秋两季受沙尘影响,Fe 质量浓度较高,而夏季受来自周围海域的清洁气团影响,Fe 含量最低<sup>[18, 42]</sup>。

## 2 气溶胶中 Fe 的溶解度

尽管来自非洲、亚洲、南美和澳大利亚干旱地区的矿尘的大气传输和沉降是向上层海洋提供可溶 Fe 的主要方式<sup>[43]</sup>,但近期越来越多的研究表明人为源排放的 Fe 溶解度更高,矿物中的不可溶 Fe 也能在传输过程中发生物理化学变化,从而向可溶性 Fe 转化。因此对大气气溶胶的研究不应局限于沙尘气溶胶,了解人为排放的细颗粒物中 Fe 质量浓度及溶解度也对认识 Fe 对海洋生态系统的影响至关重要。

以往的研究应用不同的浸出方案提取气溶胶膜样品中的可溶性 Fe,得到广泛的溶解度估计值(0.1% ~ 80.0%)<sup>[39]</sup>。通过比较大量结果,TRAPP et al.<sup>[44]</sup>和 SHOLKOVITZ et al.<sup>[43]</sup>都认为控制 Fe 溶解度的因子很大程度上是气溶胶自身的固有特性,而与浸出方案关系不大。但总结历史数据发现,不同类型的浸出液对所得的溶解度可能有明显影响<sup>[40]</sup>,例如 KADKO et al.<sup>[40]</sup>分别用超纯去离子水(以下简称“纯水”)和乙酸铵溶液做介质提取可溶性 Fe,所得的溶解度差别较大。关于这两种浸出方案,SHALLEY et al.<sup>[45]</sup>认为用纯水作浸出液得到的是溶解度的下限,它是保守的;而用乙酸铵作浸出液得到的是溶解度的上限,即元素潜在的最大可溶部分,两种方案相结合可以提供元素的“溶解度窗口”。海水作为另一种常用浸出液,其复杂的动力物理化学形态和微生物学在不同地区和季节之间差异很大,因此 PERRON et al.<sup>[46]</sup>建议使用纯水、弱

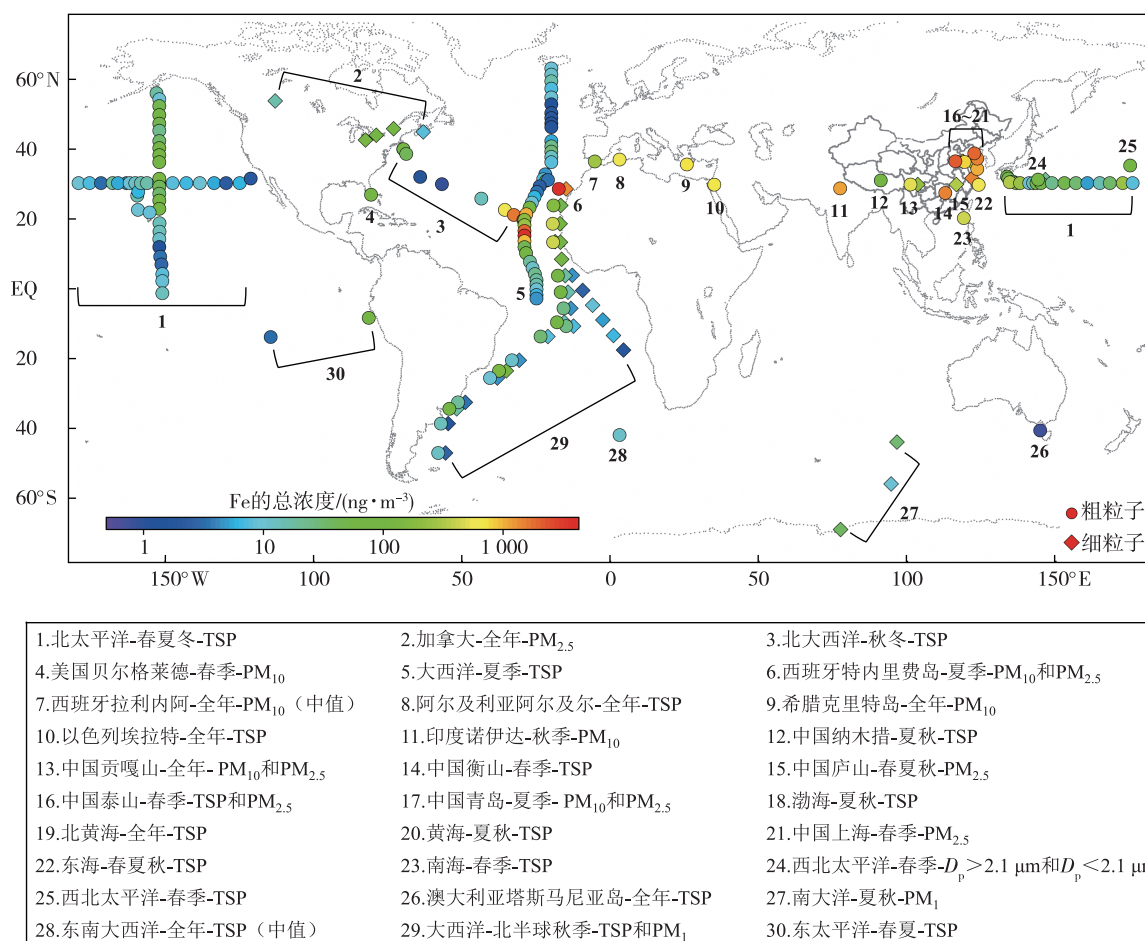


图 1 全球不同地区大气气溶胶中的 Fe 质量浓度分布 (色标,单位:  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ; 图下文本框为图中位置数字对应的观测地点-观测季节-样品类型<sup>[18-40]</sup>)

Fig.1 Distribution of total Fe mass concentrations (colorbar, units:  $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ) in atmospheric aerosols in global distinct regions (The textbox below the figure shows the observation location-season-aerosol type corresponding to the position numbers in the figure<sup>[18-40]</sup>)

碱或强酸而非海水浸出方案,以方便进行数据间的比较。图 2 为部分文献中全球不同区域的 Fe 溶解度分布,考虑到数据需要有较好的重现性及可比性<sup>[43]</sup>,在统计数据时,优先选择纯水作为浸出液所得的溶解度,其次选择乙酸铵作为浸出液所得的溶解度。

总体而言,Fe 溶解度的全球分布与总 Fe 质量浓度呈完全不同的趋势。由于撒哈拉沙尘是北大西洋盆地的主要矿尘来源<sup>[47]</sup>,因此北非附近的大西洋,Fe 溶解度很低(0.3%~1.5%),而人为污染严重的东亚等地区 Fe 溶解度明显上升(1.8%~10.4%)。在东南大西洋和南大洋附近观测到的溶解度最高(47%和 27%),但这些海域 Fe 溶解度的变化范围很大(0.3%~47.0%),与浸出方案、气溶胶的酸碱度、源区和传输路径等有关<sup>[21]</sup>。ZHUANG et al.<sup>[48]</sup>认为偏远海洋气溶胶中的 Fe 溶解度远高于

土壤源物质中的;SHI et al.<sup>[17]</sup>和 TRAPP et al.<sup>[44]</sup>发现在偏远海洋和污染区域,沙尘质量浓度较低时观测到较高的 Fe 溶解度。与总 Fe 质量浓度相反,同一站点的细颗粒中的 Fe 溶解度往往数倍于粗颗粒,例如,2011 年西班牙特内里费地区的粗粒子中的 Fe 溶解度为 1.54%,细粒子中的为 3.29%<sup>[23]</sup>;2004—2012 年东南大西洋粗粒子中的 Fe 溶解度中值为 7%,PM<sub>1</sub> 中的为 33%<sup>[38]</sup>。

目前对气溶胶 Fe 质量浓度及溶解度的研究更多地集中于粗粒子中,对细颗粒物研究较少。从沉降角度,陆源污染物中的细粒子更易长距离传输至远洋海域,且污染气团的酸性环境易使不溶 Fe 向可溶 Fe 转化。尽管在偏远地区进行巡航观测相对困难,但其对于记录和理解气溶胶的大气过程非常重要<sup>[51]</sup>,可通过加强陆地站点细粒子中可溶性 Fe 的观测对海洋数据进行预估。

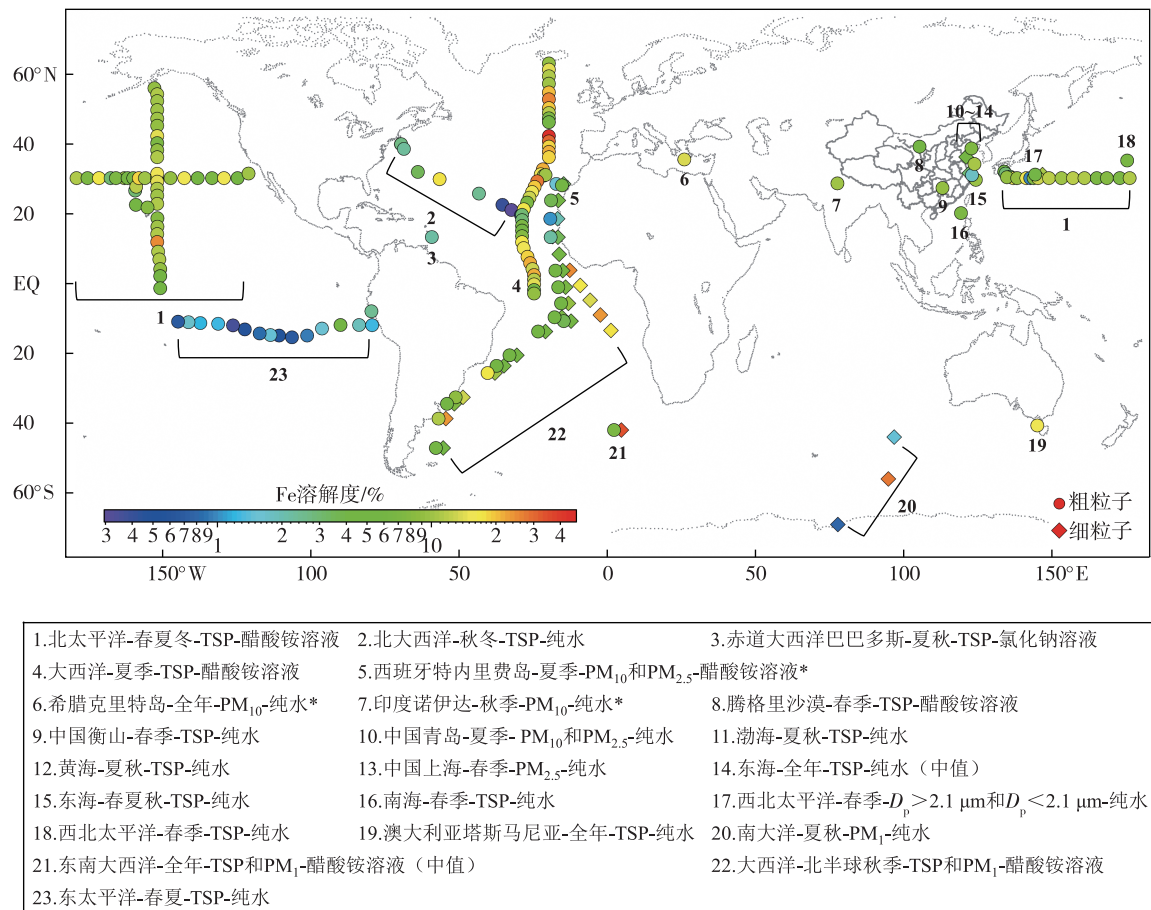


图2 全球不同地区大气气溶胶中的Fe溶解度测量值(色标,单位:%;图下文本框为图中位置数字对应的观测地点-观测季节-样品类型-浸出液<sup>[18,19,21,23,29,32,34-40,44,49-50]</sup>; \*溶解度为本文作者根据原文附录中的数据计算)

Fig.2 Distribution of Fe solubility (colorbar, units: %) in atmospheric aerosols in global distinct regions (The textbox below the figure shows the observation location-season-aerosol type-leaching methods corresponding to the position numbers in the figure<sup>[18,19,21,23,29,32,34-40,44,49-50]</sup>. \* Solubility is calculated by the author of this article based on the data from supporting information)

### 3 Fe溶解度的主要影响因素

影响气溶胶Fe溶解度的因素是多方面的,包括提取介质的pH、元素富集程度、溶液颗粒负载、气溶胶类型和粒径、光还原作用、云/老化过程、有机、酸性或碳质物质的存在及海水特性等<sup>[42,52]</sup>。BAKER et al.<sup>[39]</sup>提出气溶胶本身的特性和来源是主要控制因素。TRAPP et al.<sup>[44]</sup>将Fe溶解度差异归因于两种假设:其一关注物理差异,Fe溶解度大部分取决于颗粒表面或附近的Fe,粒径较小的颗粒具有较高的比表面积,可提取的Fe比大颗粒多;其二关注化学差异,认为气溶胶的初始组成才是控制Fe溶解度的因素,有研究发现化石燃料和生物质燃烧产生的气溶胶中Fe溶解度较高,支持了后一种假设<sup>[39,53-55]</sup>。杜志恒等<sup>[7]</sup>将主要控制因素概括为陆地传输过程、海洋过程和人类活动三方面。

本文将专注于气溶胶沉降到海洋之前的过程,从Fe的来源、大气物理过程,以及大气化学和传输混合过程三个方面总结Fe溶解度的影响因素。

#### 3.1 Fe的来源及气溶胶颗粒的矿物组成

Fe溶解度与气溶胶组分的来源和性质有关<sup>[44]</sup>。BAKER et al.<sup>[39]</sup>发现大西洋气溶胶中的Fe溶解度为1.4%~54.0%,随气团类型/气溶胶来源而发生明显变化,如源区为撒哈拉沙尘的Fe溶解度(中值1.7%)明显低于其他源区(中值5.2%)。DESBOEUF et al.<sup>[56]</sup>对不同类型气溶胶的云过程模拟发现,气溶胶的来源影响微量元素的溶解度,如Fe在飞灰中的可溶性比在黄土中高950倍。

沙尘是总Fe最主要的来源,但Fe的溶解度受到其矿物学特性的影响<sup>[57-59]</sup>,JOURNET et al.<sup>[58]</sup>把矿物Fe依据成键方式分为4类:具有强Fe-O(铁-氧)晶格键的由Fe、H和O组成的Fe的(氢)氧化

物,如针铁矿、赤铁矿等;由共价键结合在铝硅相晶格中的Fe,如绿脱石、贝得石等;取代Mg(镁)或K(钾)形成离子键而固定在晶格中的Fe,如正长石、伊利石和蒙脱石等;无定形游离Fe,如高岭石、奥长石等。研究发现无定形Fe溶解度最高,取代碱性元素形成离子键的Fe溶解度大于在晶格中取代Si(硅)和Al(铝)的Fe溶解度,Fe氧(氢)化物溶解度最低。黏土比石英具有相对更高的Fe溶解度,在长距离传输过程中沙尘矿物会从(粒径较大的)石英到(粒径较小的)黏土的转变,造成Fe溶解度的提高<sup>[58, 60]</sup>。尽管每年沉降到海洋表面的沙尘总通量在 $1.490 \sim 1.814 \times 10^{12}$  t,并且沙尘中的总Fe丰度达3.5%<sup>[44, 61-63]</sup>,主导了总Fe向全球海洋的输入<sup>[39]</sup>,但其中只有很小一部分是易于生物利用的可溶形式<sup>[14]</sup>,其溶解度通常仅在约1%或更低<sup>[43]</sup>,因此Fe的其他来源,尤其含有较多可溶性Fe的来源值得重视。

除了沙尘,全球大气还有约5%的Fe来自火山爆发、生物质燃烧和人为燃烧<sup>[64]</sup>,其中火山灰的表面生成过程和喷发羽流中的高低温非均相化学反应能对火山灰在大气传输期间的(光)化学反应产生影响,是火山灰Fe溶解度的控制因素<sup>[8]</sup>。WANG et al.<sup>[65]</sup>估算了1960—2007年煤炭、石油、生物燃料和生物质等燃烧源排放的Fe,发现其排放速率为 $0.2 \sim 9.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ; LIN et al.<sup>[66]</sup>的研究表明2007年燃煤飞灰排放的Fe为 $0.05 \sim 55.00 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。燃烧源还是可溶Fe的重要来源,在遥远的南大洋也是如此<sup>[37, 39, 52, 67]</sup>。ITO and FENG<sup>[68]</sup>计算了2001年东亚地区燃烧源排放的可溶Fe( $0.01 \sim 0.20 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),比LUO et al.<sup>[67]</sup>、WANG et al.<sup>[65]</sup>和CHEN et al.<sup>[69]</sup>计算的总Fe排放低近1~2个数量级。

GUIEU et al.<sup>[53]</sup>发现生物质燃烧是可溶性Fe向开放海洋传输的重要来源,其溶解度为2%。尽管从全球Fe收支来看生物质燃烧输入的Fe仅为沙尘输入的10%,但其能对局地造成显著影响。BOWIE et al.<sup>[6]</sup>发现亚南极地区的矿尘气溶胶中Fe溶解度在0.2%~2.5%,但生物质燃烧排放的颗粒中溶解度为17.7%。TRAPP et al.<sup>[44]</sup>测量出Fe溶解度最高(5.8%)的样品受非洲南部生物质燃烧的影响。ITO<sup>[70]</sup>通过模式估算发现来自生物质燃烧源的Fe溶解速率较快,对东南亚、非洲南部、澳大利亚和南美地区的热带和南部海洋下风处的可溶Fe贡献显著(40%~60%)。然而,生物质燃烧气溶胶中

Fe溶解度的范围很大,从0.5%~46.0%变化了2个数量级<sup>[53, 70-72]</sup>,ITO<sup>[70]</sup>认为可能与硫酸铁、无定形铁和稳定的铁有机络合物有关<sup>[72-74]</sup>,并通过优化全球气溶胶化学传输模式(IMPACT)证明森林火灾对可利用Fe的贡献很大,缺失源(如煤矿开采活动、火山爆发和二次生成)也有重要贡献<sup>[75]</sup>。

来自人为燃烧气溶胶的可溶Fe通量在向表层海洋输入的总可溶Fe中占比也较大,特别是在远离主要土壤尘源区的海域,如南大洋和南太平洋<sup>[76]</sup>。人为燃烧中燃油源Fe的溶解度(36%~81%)又明显高于燃煤源(0.2%~25.0%),尽管航运对Fe的贡献相对较小(约2%),但航运产生的Fe主要沉降在附近海洋中,是北半球偏远地区和赤道太平洋HNLC海区可溶性Fe的重要来源(达50%)<sup>[52, 70, 77-78]</sup>。模式结果也显示,虽然人为源Fe占全球总气溶胶Fe的比例小于5%,但在某些区域可能占到Fe沉降的50%<sup>[67]</sup>。与矿尘气溶胶相比,来自燃烧源的Fe更可溶,也更易在较细颗粒中发现<sup>[79]</sup>,因此细粒子中的Fe及其溶解度需要更多关注。

### 3.2 大气物理过程

Fe的不同来源意味着含Fe颗粒物的粒径不同,在重力作用下产生不同的沉降速率,较大的颗粒优先沉降去除。已有研究<sup>[80]</sup>证明Fe溶解度是颗粒物粒径的函数,传输过程中沙尘颗粒浓度随行进时间或距离呈指数下降<sup>[81]</sup>,颗粒平均模态粒径逐渐减小<sup>[54]</sup>,该现象主要发生在距离源的前1000 km内<sup>[82]</sup>。因而当气团传输到开阔大洋时,沙尘浓度降低,沙尘颗粒的比表面积增加,使更多Fe位于接近颗粒表面的位置,易被提取而溶解<sup>[44]</sup>。

BAKER and CROOT<sup>[83]</sup>发现沙尘浓度和Fe溶解度呈反比关系,可验证上述假说。SHOLKOVITZ et al.<sup>[43]</sup>归纳了上千个气溶胶样品数据,发现Fe溶解度随总Fe负荷的变化在全球呈现基本一致的双曲线趋势。但粒径大小并非造成这种反比关系的唯一原因,因为矿物气溶胶浓度的降低多为大气传输的作用,所以传输中的其他过程也可能导致这种Fe溶解度趋势<sup>[83]</sup>,如较细的沙尘颗粒( $\leq 3 \mu\text{m}$ )中可溶性Fe质量浓度的增加可能是大气传输过程中与酸性硫酸盐气溶胶相互作用的结果<sup>[84]</sup>。MAHOWALD et al.<sup>[52]</sup>用一个简单一维羽流模型说明了这种反比关系是由于不同来源和大气过程造成的。事实上,Fe溶解度的变化可能是大气物理过程、大气化学过程与传输混合过程综合作用的

结果<sup>[85]</sup>。

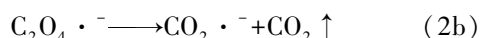
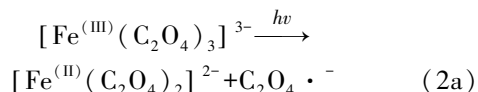
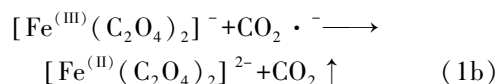
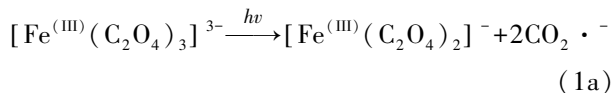
### 3.3 大气化学与传输混合过程

气溶胶传输过程中还会发生大气化学与传输混合过程。HSU et al.<sup>[42]</sup>发现沙尘粒径的减小导致有更多的表面积作为酸性成分的汇,导致Fe等沙尘源元素溶解度增加,表明大气物理和化学过程相互关联。但大气化学过程增加Fe溶解度的反应机理尚未达成共识。一种可能是发生了Fe的还原反应,Fe(II)高度可溶,Fe溶解度的主要变化受来自人为源的Fe(II)驱动;Fe(III)的溶解度更稳定,受人为源和浸出方法的影响较小,导致的Fe溶解度变化也较小<sup>[44]</sup>,而在大气水的凝结和蒸发循环期间,酸性无机和有机物种(尤其是人为的SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>(氮氧化物)及其氧化产物)和/或光照可促进Fe(III)向Fe(II)转化<sup>[43, 83, 86-88]</sup>。另一种可能是发生了非还原性溶解过程<sup>[89]</sup>,如酸过程和云过程都可通过生成溶解形式的Fe(III)而使Fe溶解度增加。本文将主要化学过程归纳为:光化学过程、酸过程和云过程。

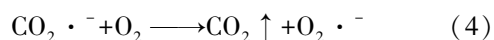
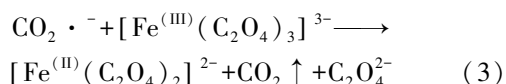
#### 3.3.1 光化学过程

20世纪有研究<sup>[90]</sup>表明,日光照射和草酸盐的添加有利于海洋气溶胶Fe(II)质量浓度增加,尽管该研究认为光致还原作用并未明显促进沙尘矿物基质中Fe(III)的溶解,但CHEN and SIEFERT<sup>[91]</sup>的实验对比了添加化学还原剂与太阳光照射对Fe溶解的影响,证明光致还原作用可以明显促进Fe溶解。相对难溶的Fe(III)转化为更易溶的Fe(II),而草酸盐等有机物会促进这种还原反应<sup>[89]</sup>。BAKER and CROOT<sup>[83]</sup>也认为有机配体如甲酸盐、乙酸盐和草酸盐与Fe(III)可以在颗粒表面形成络合物,作为电子供体,通过光还原促进Fe(II)生成并释放到溶液中。草酸盐等有机酸能充当还原剂和“桥梁”,既为颗粒物上的Fe(III)转移电子,又与新生成的Fe(II)络合,使其从颗粒物表面释放到溶液中<sup>[92-93]</sup>。CHEN and GRASSIAN<sup>[94]</sup>对沙尘和燃煤颗粒中的Fe用不同种类的酸进行浸提,发现草酸盐浸提效率最高,光照会促进Fe的溶解。

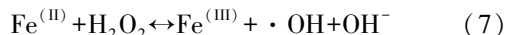
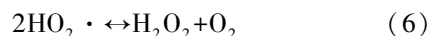
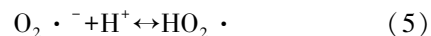
Fe(III)-草酸盐的光降解机制的反应过程概括如下:[Fe<sup>(III)</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>的初始路径有两种方式,通过Fe(III)-O键的断裂(反应(1a)、(1b))<sup>[59, 95-96]</sup>,或者发生分子内电子的转移生成C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·<sup>-</sup>(反应(2a))并发生C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·<sup>-</sup>的降解(反应(2b))生成二氧化碳(CO<sub>2</sub>)<sup>[97-100]</sup>。



两种路径都会生成具有较强还原性的Fe(II)和CO<sub>2</sub>·<sup>-</sup>,同另一个[Fe<sup>(III)</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>发生还原反应(3),将氧气(O<sub>2</sub>)降解为O<sub>2</sub>·<sup>-</sup>(反应(4))。



生成的O<sub>2</sub>·<sup>-</sup>可同氢离子(H<sup>+</sup>)反应生成HO<sub>2</sub>·(反应(5)),HO<sub>2</sub>·在酸性环境下发生自反应生成过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(反应(6)),H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>又会氧化Fe(II)生成·OH(反应(7)),完成这个氧化还原循环过程。



该过程不仅影响草酸盐丰度,同时生成了大量H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>·<sup>-</sup>、O<sub>2</sub>·<sup>-</sup>和HO<sub>2</sub>·等活性氧自由基(ROS),可以改变大气氧化性从而影响大气化学过程。目前很多大气模式未加入该过程,导致高估草酸盐的丰度<sup>[101-102]</sup>,但基于对该过程的实验室模拟构建的模式,如CAPRAM 3.0i(液相化学自由基机制)等,又明显高估该过程的影响<sup>[103]</sup>,表明实验室模拟和真实大气环境状况存在差别。单颗粒质谱仪的引入可从单个颗粒物的角度分析含Fe颗粒物的混合状态,ZHOU et al.<sup>[104]</sup>发现含草酸盐和Fe的颗粒物浓度在日出后明显降低,表明二者络合物的光解,光化学过程生成大量ROS促进单个颗粒上硫酸盐的生成。进一步发现,人为源尤其是工业源排放的草酸盐-Fe颗粒物的降解速率最高,沙尘和生物质燃烧源次之,垃圾焚烧源排放的含草酸盐-Fe颗粒物几乎没有光学活性。生物质燃烧排放的草酸盐相当一部分是通过二次氧化生成的,ROS促进硫酸盐生成的同时也促进草酸生成并提高Fe溶解度,因此,生物质燃烧源Fe的溶解度虽较高,但其含草酸盐Fe颗粒物的降解速率并非最高。这些研究表明真实大气环境的颗粒物混合状态复杂多变,也会对其光化学过程产生影响。

#### 3.3.2 酸过程

有研究<sup>[56]</sup>提出,液相pH能控制气溶胶溶解

度;酸化过程是控制微量元素溶解度变化的主因<sup>[105-106]</sup>;LI et al.<sup>[107]</sup>观测到沙尘期间微量元素溶解度明显下降,提出碱性物质导致气溶胶酸度降低,抑制元素溶解。酸溶解过程往往伴随着传输混合过程,强调自然和人为排放的无机物、有机物及内外混合作用对溶解度的影响<sup>[7]</sup>。矿物气溶胶经过人为污染严重的区域时,能与SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>等无机物种混合并发生非均相反应,颗粒物表面溶液变成强酸性,高浓度的质子(H<sup>+</sup>)破坏铁氧化物(如Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,氧化铁)中的Fe-O键的稳定性,从而促进低pH条件下Fe的溶解<sup>[79, 89, 108]</sup>。生成的硝酸盐和硫酸盐吸湿性较强<sup>[109-111]</sup>;气溶胶传输至海洋上空时与海盐气溶胶混合,与Cl<sup>-</sup>(氯离子)发生非均相反应生成CaCl<sub>2</sub>(氯化钙),同样具有较强的吸湿性<sup>[111-114]</sup>,进而增大颗粒表面的反应面积,促进Fe溶解。单位体积空气中颗粒物的表面积越大,酸性表面反应造成的Fe的溶解效率就越高<sup>[115]</sup>。

BAKER and CROOT<sup>[83]</sup>认为在酸增强Fe溶解度的背景下,气溶胶酸性组分和矿尘组分的内混是必要的先决条件,酸增强溶解度的速率取决于沙尘和(游离)酸性物种的内混速率。碱性沙尘与含铁矿物质的混合状态的变化可能导致较小的沙尘颗粒产生更多的可溶Fe,该混合状态是粒径的非线性函数<sup>[79]</sup>。此外,酸化过程中的有机络合能显著提高Fe溶解度<sup>[77]</sup>,比起硫酸和乙酸,草酸能更大程度上促进Fe溶解<sup>[94]</sup>,其在含Fe颗粒物表面形成有机配位体,使Fe-O变得不稳定以至于断裂,产生溶解形式的Fe(III)来增加Fe溶解度<sup>[57, 89]</sup>。PARIS et al.<sup>[116]</sup>的浸出实验显示,pH值=4.7时,草酸可使非洲沙尘中的Fe溶解度从0.003%增至0.250%。LUO and GAO<sup>[117]</sup>的模式研究表明,草酸可使沙尘中的Fe溶解度增加1%~3%。JOHNSON and MESKHIDZE<sup>[118]</sup>的模式结果显示,与仅考虑质子促进Fe溶解的情况相比,在模式中加入草酸盐和芬顿化学反应使预测的全球海洋可溶Fe的年沉降量增加了约75%,但该模式未考虑Fe化学在草酸盐形成中的作用。ITO<sup>[70]</sup>的模式模拟也得出类似的结论,草酸盐的添加使从燃烧源沉降到全球海洋中的可溶Fe增加了1倍以上。

酸过程对可溶性Fe增加的作用和机制已有许多实验室和模式模拟,但很少观测到酸浓度(如硫酸盐)和Fe溶解度间的相关<sup>[52]</sup>。KUMAR et al.<sup>[119]</sup>和SRINIVAS et al.<sup>[120]</sup>基于Fe溶解度和非海盐硫酸盐之间的显著相关关系,认为酸溶解能使气溶胶Fe

溶解度增加,但非海盐硫酸盐浓度高的气溶胶可能与燃烧排放有关,而这些燃烧气溶胶固有的Fe溶解度本身就高于沙尘,所以这种相关性并不意味着酸和Fe溶解度间一定存在机制上的关联<sup>[43]</sup>。不过最近LI et al.<sup>[121]</sup>的单颗粒分析发现,富Fe颗粒在大气中停留1~2 d后会覆盖酸性的厚硫酸盐层,Fe以可溶形式存在于其中,随老化程度(涂层厚度)增加而增加,证明酸性条件确能促进Fe溶解。

### 3.3.3 云过程

云过程可导致气溶胶酸化和Fe溶解度升高<sup>[39]</sup>其机理与酸过程类似;还可使草酸盐促进Fe溶解的影响增强<sup>[70]</sup>。LI et al.<sup>[107]</sup>发现云中和云后气溶胶中微量元素溶解度明显提高,云过程中生成更多二次离子,尤其是SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(硫酸根离子),溶解的过渡金属离子如Fe(III)等能进一步催化SO<sub>2</sub>的非均相氧化及O<sub>3</sub>(臭氧)和有机污染物的转化,增加云滴酸度,促进颗粒相中微量元素的溶解。

此外,云中pH值较高时,Fe的溶解趋于停止,溶解的Fe以纳米颗粒的形式沉淀<sup>[122]</sup>。而颗粒物成云后经过太阳光照射,表面水分蒸发,只残留一层薄水膜,其pH值比云水更低(低至2以下),这些颗粒被称为湿气溶胶<sup>[123-124]</sup>。在湿气溶胶阶段,新形成的纳米颗粒Fe迅速再溶解,而原本难溶的Fe也逐渐溶解并在颗粒物表面累积。在颗粒物传输过程中,成云与蒸发过程会循环数次,随着pH不断发生周期性变化,有更多颗粒态的含Fe矿物在颗粒物表面溶解,使Fe溶解度提高的模式研究证明,云过程期间撒哈拉沙尘中Fe溶解度的增加是由无定形Fe纳米颗粒的形成引起的;LI et al.<sup>[30]</sup>也观测到云残留物中含有球形的、大比表面积的纳米粒径的Fe颗粒物,有更高的吸收强度和更复杂的表面化学性质,能与酸性阴离子(如SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等)形成表面络合物,提高Fe的溶解速率,因此气溶胶-云相互作用对金属颗粒形态或络合态的改变有助于溶解度的增加。

### 3.4 各影响因素间的相对重要性

基于对Fe溶解度控制因子的认识,许多研究探讨了各因子的相对重要性。总体而言,无法确定某个单个过程可作为Fe溶解度的主导控制因子,根据地区和季节的不同,各因素的协同效应更为重要<sup>[52]</sup>。BAKER et al.<sup>[39]</sup>的实验室研究表明,颗粒物浓度效应对Fe溶解度的影响较小,酸过程可以提高Fe溶解度,但该过程的重要性无法确定。HSU et al.<sup>[42]</sup>认为各控制因子的重要性排序可能为:酸过程

(大气过程) > 化学形态 ≈ 初始组分(来源) > 沙尘负载, 并且大气过程对溶解的影响对于地壳元素比人为元素更重要。SHI et al.<sup>[85]</sup> 通过实验室和模式研究证明, 重力沉降虽能导致沙尘中 Fe 溶解度增加, 但其增加比起在热带和亚热带大西洋观测到的低 1 个数量级, 由此认为一旦撒哈拉沙尘到达大西洋, Fe 溶解度增加的主要机制就不再是物理的重力沉降, 而是颗粒物的化学反应和/或与人为气溶胶的混合等大气过程。SHOLKOVITZ et al.<sup>[43]</sup> 总结, 大气化学过程造成的土壤尘 Fe 溶解度的增幅多在 1% ~ 5%, 而全球数据显示大部分 Fe 溶解度 > 10%, 由此认为大气化学过程和气溶胶来源(尤其是燃烧气溶胶的排放)都是导致低气溶胶 Fe 负载下溶解度升高的原因, 二者的相对重要性因区域而异, 但在全球尺度上后者最为重要。因此, 在分析 Fe 溶解控制因子间的相对重要性时, 要综合考虑季节、地区和空间尺度等要素, 并将实验室和模式模拟数据与实测数据进行对比分析。

#### 4 结论

根据上述讨论, 我们有以下发现:

1) Fe 溶解度各控制因子的相对重要性是可变的<sup>[42]</sup>, 可能和季节、距气溶胶源地的距离、研究区域、空间尺度或其他因素有关, 研究时要具体情况具体分析。

2) Fe 溶解度各控制因子之间相互关联。颗粒物发生重力沉降的速率与其来源和矿物组成有关; 云过程和酸过程可以促进非光化学反应中的非均相反应; 云过程和大气物理过程都可以促进酸过程; 大气物理过程和气溶胶的老化、云和酸过程等大气化学过程都与传输混合有关。可见这些过程都不能轻易与彼此区分开<sup>[42, 83]</sup>。

未来关于气溶胶 Fe 的研究可以更加关注以下方面:

1) 关注海洋气溶胶 Fe 及其他微量元素, 包括总质量浓度、可溶部分质量浓度及溶解度的控制因素, 建立更多的长期观测来研究气溶胶 Fe 及其对海洋的影响<sup>[52]</sup>。

2) 细模态中含离子的矿物形态对于研究不同粒径颗粒的 Fe 溶解度很重要, 目前关于矿尘 Fe 对海洋生产力的作用的研究多关注较大的颗粒<sup>[79]</sup>, 也需要更加关注陆源或细颗粒物中的 Fe 以及海洋气溶胶中由船只排放或石油开采等活动排放的 Fe。

3) 应结合粒径分级矿物学, 研究不同粒径模态

的气溶胶中 Fe 的大气过程<sup>[79]</sup>。

4) 基于全样气溶胶的分析无法将不同来源的含 Fe 颗粒物区分开, 而含 Fe 气溶胶发生的物理化学过程可能由于单颗粒混合状态的不同而有所区别, 需将其混合状态与可溶 Fe 的分布及其与酸性化合物的关系联系起来<sup>[121]</sup>, 将单颗粒分析与全样分析相结合开展更为综合的观测研究。

5) 将外场观测、实验室研究和模式模拟等多种研究手段结合, 包括三维建模和综合工作<sup>[52]</sup>, 注重源清单的建立, 在模式中应全面考虑热源/燃烧源和成岩源/沙尘源的含 Fe 气溶胶<sup>[127]</sup>, 以准确预测生物可利用 Fe 的沉降通量并对各种 Fe 溶解度影响因素的作用进行量化。

应指出, 本文讨论的 Fe 溶解度多数是实验室分析的估算值, 关注气溶胶沉降至海洋前的过程。但实际上, 气溶胶沉降在海洋表面后, 所含 Fe 和其他微量元素的溶解度和生物可利用度还受海洋过程的影响, 包括多种物理、化学及生物因素, 如海水 pH、停留时间、有机配体、光化学作用、超氧化、掠食和吞噬作用等<sup>[70, 83, 128-129]</sup>。因此, 需综合考虑气溶胶本身性质、大气过程及海洋过程, 将多学科、多种研究方法和手段结合, 以深入了解 Fe 的整个生物地球化学循环过程及其影响<sup>[7]</sup>。

#### 参考文献:

- [1] MARTIN J H. Glacial-interglacial CO<sub>2</sub> change: The iron hypothesis[J]. *Paleoceanography*, 1990, 5(1): 1-13.
- [2] FALKOWSKI P G, BARBER R T, SMETACEK V V. Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production[J]. *Science*, 1998, 281(5374): 200-207.
- [3] BOYD P W, WATSON A J, LAW C S, et al. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization[J]. *Nature*, 2000, 407(6805): 695-702.
- [4] 贲孝宇. 青岛大气气溶胶中微量元素溶解度及其影响因素[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [5] MOREL F M M, PRICE N M. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans [J]. *Science*, 2003, 300(5621): 944-947.
- [6] BOWIE A R, LANNUZEL D, REMENYI T A, et al. Biogeochemical iron budgets of the Southern Ocean south of Australia: Decoupling of iron and nutrient cycles in the subantarctic zone by the summertime supply [J]. *Global Biogeochem Cy*, 2009, 23(4): GB4034.
- [7] 杜志恒, 效存德, 李向应. 生物活性元素 Fe 来源及其溶解度影响因素研究综述[J]. *地球科学进展*, 2013,



- 28(5):597-607.
- [8] AYRIS P, DELMELLE P. Volcanic and atmospheric controls on ash iron solubility: A review [J]. *Phys Chem Earth Parts A/B/C*, 2012, 45/46:103-112.
- [9] RAMANATHAN V, RAMANA M V, ROBERTS G, et al. Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption [J]. *Nature*, 2007, 448(7153):575-578.
- [10] CHOUBARI O A, ZAWAR-REZA P, STURMAN A. The global distribution of mineral dust and its impacts on the climate system: A review [J]. *Atmos Res*, 2014, 138:152-165.
- [11] HUANG J P, WANG T H, WANG W C, et al. Climate effects of dust aerosols over East Asian arid and semiarid regions: Climate effects of East Asian dust [J]. *J Geophys Res Atmos*, 2014, 119(19):11398-11416.
- [12] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [13] JICKELLS T D, AN Z S, ANDERSEN K K, et al. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate [J]. *Science*, 2005, 308(5718):67-71.
- [14] TAGLIABUE A, BOWIE A R, BOYD P W, et al. The integral role of iron in ocean biogeochemistry [J]. *Nature*, 2017, 543(7643):51-59.
- [15] MAHOWALD N. Aerosol indirect effect on biogeochemical cycles and climate [J]. *Science*, 2011, 334(6057):794-796.
- [16] 陈莹, 庄国顺, 郭志刚. 近海营养盐和微量元素的大气沉降 [J]. *地球科学进展*, 2010, 25(7):682-690.
- [17] SHI Z B, KROM M D, JICKELLS T D, et al. Impacts on iron solubility in the mineral dust by processes in the source region and the atmosphere: A review [J]. *Aeolian Res*, 2012, 5:21-42.
- [18] 仇帅. 我国近海大气气溶胶中 Fe 的溶解度及其影响因素 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
- [19] BUCK C S. Aerosol iron solubility: Observations from the Atlantic and Pacific oceans [D]. Tallahassee, Florida State: The Florida State University, 2008.
- [20] JEONG C-H, MCGUIRE M L, HEROD D, et al. Receptor model based identification of PM<sub>2.5</sub> sources in Canadian cities [J]. *Atmos Pollut Res*, 2011, 2(2):158-171.
- [21] INGALL E D, FENG Y, LONGO A F, et al. Enhanced iron solubility at low pH in global aerosols [J]. *Atmosphere*, 2018, 9(5):201.
- [22] SEVIMOĞLU O, ROGGE W F. Seasonal variations of PM<sub>10</sub>—Trace elements, PAHs and Levoglucosan; Rural sugarcane growing area versus coastal urban area in Southeastern Florida, USA. Part II: Elemental concentrations [J]. *Particuology*, 2019, 46:99-108.
- [23] RAVELO-PÉREZ L M, RODRÍGUEZ S, GALINDO L, et al. Soluble iron dust export in the high altitude Saharan air layer [J]. *Atmos Environ*, 2016, 133:49-59.
- [24] 李继伟. 西班牙南部工业区 2005—2014 年时段 PM<sub>10</sub> 来源贡献变迁 [D]. 济南: 山东大学, 2018.
- [25] BOUHILA Z, MOUZAI M, AZLI T, et al. Investigation of aerosol trace element concentrations nearby Algiers for environmental monitoring using instrumental neutron activation analysis [J]. *Atmos Res*, 2015, 166:49-59.
- [26] CHEN Y, PAYTAN A, CHASE Z, et al. Sources and fluxes of atmospheric trace elements to the Gulf of Aqaba, Red Sea [J]. *J Geophys Res Atmos*, 2008, 113(D5):D05306.
- [27] CONG Z Y, KANG S C, LIU X D, et al. Elemental composition of aerosol in the Nam Co region, Tibetan Plateau, during summer monsoon season [J]. *Atmos Environ*, 2007, 41(6):1180-1187.
- [28] YANG Y J, WANG Y S, WEN T X, et al. Elemental composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at Mount Gongga in China during 2006 [J]. *Atmos Res*, 2009, 93(4):801-810.
- [29] 周洁. 衡山大气颗粒物及云雾化学元素特征研究 [D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [30] LI T, WANG Y, LI W J, et al. Concentrations and solubility of trace elements in fine particles at a mountain site, southern China: Regional sources and cloud processing [J]. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15(15):8987-9002.
- [31] DENG C, ZHUANG G, HUANG K, et al. Chemical characterization of aerosols at the summit of Mountain Tai in Central East China [J]. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11(14):7319-7332.
- [32] 李鹏志, 李茜, 石金辉, 等. 夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量 [J]. *环境科学*, 2018, 39(7):3067-3074.
- [33] WANG L, QI J H, SHI J H, et al. Source apportionment of particulate pollutants in the atmosphere over the Northern Yellow Sea [J]. *Atmos Environ*, 2013, 70:425-434.
- [34] FU H B, SHANG G F, LIN J, et al. Fractional iron solubility of aerosol particles enhanced by biomass burning and ship emission in Shanghai, East China [J]. *Sci Total Environ*, 2014, 481:377-391.
- [35] YANG T J, CHEN Y, ZHOU S Q, et al. Solubilities and deposition fluxes of atmospheric Fe and Cu over the Northwest Pacific and its marginal seas [J]. *Atmos Environ*, 2020, 239:117763.

- [36] BUCK C S, LANDING W M, RESING J A, et al. Aerosol iron and aluminum solubility in the northwest Pacific Ocean: Results from the 2002 IOC cruise [J]. *Geochem Geophys Geosys*, 2006, 7(4): Q04M07.
- [37] WINTON V H L, BOWIE A R, EDWARDS R, et al. Fractional iron solubility of atmospheric iron inputs to the Southern Ocean [J]. *Mar Chem*, 2015, 177 (Part 1): 20-32.
- [38] CHANCE R, JICKELLS T D, BAKER A R. Atmospheric trace metal concentrations, solubility and deposition fluxes in remote marine air over the south-east Atlantic [J]. *Mar Chem*, 2015, 177 (Part 1): 45-56.
- [39] BAKER A R, JICKELLS T D, WITT M, et al. Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean [J]. *Mar Chem*, 2006, 98(1): 43-58.
- [40] KADKO D, AGUILAR-ISLAS A, BUCK C S, et al. Sources, fluxes and residence times of trace elements measured during the U. S. GEOTRACES East Pacific Zonal Transect [J]. *Mar Chem*, 2020, 222: 103781.
- [41] 金川, 祁建华, 刘苗苗, 等. 北黄海大气气溶胶中金属元素的季节分布[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2009, 39(增刊): 151-158.
- [42] HSU S C, WONG G T F, GONG G C, et al. Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea [J]. *Mar Chem*, 2010, 120(1/2/3/4): 116-127.
- [43] SHOLKOVITZ E R, SEDWICK P N, CHURCH T M, et al. Fractional solubility of aerosol iron: Synthesis of a global-scale data set [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 89: 173-189.
- [44] TRAPP J M, MILLERO F J, PROSPERO J M. Trends in the solubility of iron in dust-dominated aerosols in the equatorial Atlantic trade winds: Importance of iron speciation and sources [J]. *Geochem Geophys Geosys*, 2010, 11(3): Q03014.
- [45] SHELLEY R U, LANDING W M, USSHER S J, et al. Regional trends in the fractional solubility of Fe and other metals from North Atlantic aerosols (GEOTRACES cruises GA01 and GA03) following a two-stage leach [J]. *Biogeosciences*, 2018, 15(8): 2271-2288.
- [46] PERRON M M G, STRZELEC M, GAULT-RINGOLD M, et al. Assessment of leaching protocols to determine the solubility of trace metals in aerosols [J]. *Talanta*, 2020, 208: 120377.
- [47] SHELLEY R U, MORTON P L, LANDING W M. Elemental ratios and enrichment factors in aerosols from the US-GEOTRACES North Atlantic transects [J]. *Deep-Sea Res Pt II: Top Stud Oceanogr*, 2015, 116: 262-272.
- [48] ZHUANG G S, YI Z, DUCE R A, et al. Chemistry of iron in marine aerosols [J]. *Global Biogeochem Cy*, 1992, 6(2): 161-173.
- [49] 罗云汉. 我国源区沙尘铁溶解性特征与铁化学形态的联系[D]. 西安: 中国科学院大学, 2016.
- [50] GUO L, CHEN Y, WANG F J, et al. Effects of Asian dust on the atmospheric input of trace elements to the East China Sea [J]. *Mar Chem*, 2014, 163(7): 19-27.
- [51] KANAKIDOU M, MYRIOKEFALITAKIS S, TSIGARIDIS K. Aerosols in atmospheric chemistry and biogeochemical cycles of nutrients [J]. *Environ Res Lett*, 2018, 13(6): 063004.
- [52] MAHOWALD N M, HAMILTON D S, MACKEY K R M, et al. Aerosol trace metal leaching and impacts on marine microorganisms [J]. *Nat Commun*, 2018, 9: 2614.
- [53] GUIEU C, BONNET S, WAGENER T, et al. Biomass burning as a source of dissolved iron to the open ocean? [J]. *Geophys Res Lett*, 2005, 32(19): L19608.
- [54] BAKER A R, JICKELLS T D. Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility [J]. *Geophys Res Lett*, 2006, 33(17): L17608.
- [55] AGUILAR-ISLAS A M, WU J F, REMBER R, et al. Dissolution of aerosol-derived iron in seawater: Leach solution chemistry, aerosol type, and colloidal iron fraction [J]. *Mar Chem*, 2010, 120(1): 25-33.
- [56] DESBOEUF K V, LOSNO R, COLIN J L. Factors influencing aerosol solubility during cloud processes [J]. *Atmos Environ*, 2001, 35(20): 3529-3537.
- [57] CWIERTNY D M, BALTRUSAITIS J, HUNTER G J, et al. Characterization and acid-mobilization study of iron-containing mineral dust source materials [J]. *J Geophys Res Atmos*, 2008, 113(D5): D05202.
- [58] JOURNET E, DESBOEUF K V, CAQUINEAU S, et al. Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility [J]. *Geophys Res Lett*, 2008, 35(7): L07805.
- [59] SCHROTH A W, CRUSIUS J, SHOLKOVITZ E R, et al. Iron solubility driven by speciation in dust sources to the ocean [J]. *Nature Geosci*, 2009, 2(5): 337-340.
- [60] GLACCUM R A, PROSPERO J M. Saharan aerosols over the tropical North Atlantic: Mineralogy [J]. *Mar Geology*, 1980, 37(3/4): 295-321.
- [61] MAHOWALD N M, BAKER A R, BERGAMETTI G, et al. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean [J]. *Global Biogeochem Cy*, 2005, 19(4): GB4025.
- [62] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. The continental crust: Its composition and evolution: An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks [M].

- Oxford: Blackwell Scientific, 1985:57-72.
- [63] TRAPP J M, MILLERO F J, PROSPERO J M. Temporal variability of the elemental composition of African dust measured in trade wind aerosols at Barbados and Miami [J]. *Mar Chem*, 2010, 120(1/2/3/4): 71-82.
- [64] MAHOWALD N M, ENGELSTAEDTER S, LUO C, et al. Atmospheric iron deposition: Global distribution, variability, and human perturbations [J]. *Annu Rev Mar Sci*, 2009, 1: 245-278.
- [65] WANG R, BALKANSKI Y, BOUCHER O, et al. Sources, transport and deposition of iron in the global atmosphere [J]. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15(11): 6247-6270.
- [66] LIN Y C, CHEN J P, HO T Y, et al. Atmospheric iron deposition in the northwestern Pacific Ocean and its adjacent marginal seas: The importance of coal burning [J]. *Global Biogeochem Cy*, 2015, 29(2): 138-159.
- [67] LUO C, MAHOWALD N, BOND T, et al. Combustion iron distribution and deposition [J]. *Global Biogeochem Cy*, 2008, 22(1): GB1012.
- [68] ITO A, FENG Y. Role of dust alkalinity in acid mobilization of iron [J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10(19): 9237-9250.
- [69] CHEN C Q, HUANG L, SHI J H, et al. Atmospheric outflow of anthropogenic iron and its deposition to China adjacent seas [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 750(3): 141302.
- [70] ITO A. Atmospheric processing of combustion aerosols as a source of bioavailable iron [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2015, 2(3): 70-75.
- [71] PARIS R, DESBOEUF K V, FORMENTI P, et al. Chemical characterisation of iron in dust and biomass burning aerosols during AMMA-SOP0/DABEX: Implication for iron solubility [J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10(9): 4273-4282.
- [72] OAKES M, INGALL E D, LAI B, et al. Iron solubility related to particle sulfur content in source emission and ambient fine particles [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(12): 6637-6644.
- [73] FU H B, LIN J, SHANG G F, et al. Solubility of iron from combustion source particles in acidic media linked to iron speciation [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(20): 11119-11127.
- [74] TAKAHAMA S, GILARDONI S, RUSSELL L M. Single-particle oxidation state and morphology of atmospheric iron aerosols [J]. *J Geophys Res Atmos*, 2008, 113(D22): D22202.
- [75] ITO A, PERRON M M G, PROEMSE B C, et al. Evaluation of aerosol iron solubility over Australian coastal regions based on inverse modeling: Implications of bushfires on bioaccessible iron concentrations in the Southern Hemisphere [J]. *Prog Earth Planet Sci*, 2020, 7: 42.
- [76] SEDWICK P N, SHOLKOVITZ E R, CHURCH T M. Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea [J]. *Geochem Geophys Geosys*, 2007, 8(10): Q10Q06.
- [77] ITO A, SHI Z. Delivery of anthropogenic bioavailable iron from mineral dust and combustion aerosols to the ocean [J]. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16(1): 85-99.
- [78] DESBOEUF K V, SOFIKITIS A, LOSNO R, et al. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(2): 195-203.
- [79] ITO A, YAN F. Iron mobilization in North African dust [J]. *Proced Environ Sci*, 2011, 6(6): 27-34.
- [80] BUCK C S, LANDING W M, RESING J A. Particle size and aerosol iron solubility: A high-resolution analysis of Atlantic aerosols [J]. *Mar Chem*, 2010, 120(1/2/3/4): 14-24.
- [81] MESKHIDZE N, CHAMEIDES W L, NENES A. Dust and pollution: A recipe for enhanced ocean fertilization? [J]. *J Geophys Res Atmos*, 2005, 110(D3): D03301.
- [82] DUCE R A. Sources, distributions, and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate [C]// CHARLSON R J, HEINTZENBERG J. *Aerosol Forcing of Climate: Report of the Dahlem Workshop on Aerosol Forcing of Climate*, Berlin 1994, April 24-29. Berlin: John Wiley & Sons, 1995: 43-72.
- [83] BAKER A R, CROOT P L. Atmospheric and marine controls on aerosol iron solubility in seawater [J]. *Mar Chem*, 2010, 120(1/2/3/4): 4-13.
- [84] BAKER A R, LI M P, CHANCE R. Trace metal fractional solubility in size - segregated aerosols from the tropical Eastern Atlantic Ocean [J]. *Global Biogeochem Cy*, 2020, 34(6): e2019GB006510.
- [85] SHI Z B, WOODHOUSE M T, CARSLAW K S, et al. Minor effect of physical size sorting on iron solubility of transported mineral dust [J]. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11(16): 8459-8469.
- [86] BREITBARTH E, ACHTERBERG E P, ARDELAN M V, et al. Iron biogeochemistry across marine systems: Progress from the past decade [J]. *Biogeosciences*, 2010, 7(3): 1075-1097.
- [87] BLIGH M W, WAITE T D. Formation, reactivity, and

- aging of ferric oxide particles formed from Fe(II) and Fe(III) sources: Implications for iron bioavailability in the marine environment [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75(24):7741-7758.
- [88] RAISWELL R, CANFIELD D E. The iron biogeochemical cycle past and present [J]. *Geochem Perspect*, 2012, 1(1):1-2.
- [89] CWIERTNY D M, HUNTER G J, PETTIBONE J M, et al. Surface chemistry and dissolution of  $\alpha$ -FeOOH nanorods and microrods: Environmental implications of size-dependent interactions with oxalate [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(6):2175-2186.
- [90] ZHU X R, PROSPERO J M, SAVOIE D L, et al. Photoreduction of iron(III) in marine mineral aerosol solutions [J]. *J Geophys Res Atmos*, 1993, 98(D5):9039-9046.
- [91] CHEN Y, SIEFERT R L. Determination of various types of labile atmospheric iron over remote oceans [J]. *J Geophys Res Atmos*, 2003, 108(D24):4774.
- [92] FAUST B C, ZEPP R G. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: Roles in the chemistry of atmospheric and surface waters [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(12):2517-2522.
- [93] 商广凤. 大气气溶胶中铁的溶解机制研究[D]. 上海: 复旦大学, 2013.
- [94] CHEN H H, GRASSIAN V H. Iron dissolution of dust source materials during simulated acidic processing: The effect of sulfuric, acetic, and oxalic acids [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(18):10312-10321.
- [95] SHI Z B, KROM M D, BONNEVILLE S, et al. Formation of iron nanoparticles and increase in iron reactivity in mineral dust during simulated cloud processing [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(17):6592-6596.
- [96] FU H B, CWIERTNY D M, CARMICHAEL G R, et al. Photoreductive dissolution of Fe-containing mineral dust particles in acidic media [J]. *J Geophys Res Atmos*, 2010, 115(D11):D111304.
- [97] NADTOCHENKO V A, KIWI J. Dynamics of light-induced excited state quenching of ferrioxalate complexes by peroxides: Fast kinetic events and interaction with toxic pollutants [J]. *J Photoch Photobio A*, 1996, 99(2/3):145-153.
- [98] PARKER C A, HATCHARD C G. Photodecomposition of complex oxalates: Some preliminary experiments by flash photolysis [J]. *J Phys Chem*, 1959, 63(1):22-26.
- [99] MANGIANTE D M, SCHALLER R D, ZARZYCKI P, et al. Mechanism of ferric oxalate photolysis [J]. *ACS Earth Space Chem*, 2017, 1(5):270-276.
- [100] MULAZZANI Q G, D'ANGELANTONIO M, VENTURI M, et al. Interaction of formate and oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous solution: Methylviologen as a mechanistic probe [J]. *J Phys Chem*, 1986, 90(21):5347-5352.
- [101] ERVENS B, FEINGOLD G, CLEGG S L, et al. A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 2. Implications for cloud microphysics [J]. *J Geophys Res Atmos*, 2004, 109(D15):D15206.
- [102] CRAHAN K K, HEGG D, COVERT D S, et al. An exploration of aqueous oxalic acid production in the coastal marine atmosphere [J]. *Atmos Environ*, 2004, 38(23):3757-3764.
- [103] WELLER C, TILGNER A, BRÄUER P, et al. Modeling the impact of iron-carboxylate photochemistry on radical budget and carboxylate degradation in cloud droplets and particles [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(10):5652-5659.
- [104] ZHOU Y H, ZHANG Y J, GRIFFITH S M, et al. Field evidence of Fe-mediated photochemical degradation of oxalate and subsequent sulfate formation observed by single particle mass spectrometry [J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(11):6562-6574.
- [105] 孟亚, 李鹏志, 曹婉婉, 等. 青岛大气气溶胶中微量元素浓度及溶解度的粒径谱分布[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(3):851-858.
- [106] 朱敏, 石金辉, 贲孝宇, 等. 青岛大气气溶胶中微量元素溶解度及影响因素[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(11):3245-3252.
- [107] LI T, WANG Y, ZHOU J, et al. Evolution of trace elements in the planetary boundary layer in southern China: Effects of dust storms and aerosol-cloud interactions [J]. *J Geophys Res Atmos*, 2017, 122(6):3492-3506.
- [108] SULLIVAN R C, GUAZZOTTI S A, SODEMAN D A, et al. Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust [J]. *Atmos Chem Phys*, 2007, 7(5):1213-1236.
- [109] ZHANG D Z, SHI G Y, IWASAKA Y, et al. Mixture of sulfate and nitrate in coastal atmospheric aerosols: Individual particle studies in Qingdao (36° 04' N, 120° 21' E), China [J]. *Atmos Environ*, 2000, 34(17):2669-2679.
- [110] GENG H, HWANG H, LIU X, et al. Investigation of aged aerosols in size-resolved Asian dust storm particles transported from Beijing, China, to Incheon, Korea, using low-Z particle EPMA [J]. *Atmos Chem Phys*,

- 2014, 14(7):3307-3323.
- [111] TOBO Y, ZHANG D Z, MATSUKI A, et al. Asian dust particles converted into aqueous droplets under remote marine atmospheric conditions [J]. PNAS, 2010, 107(42):17905-17910.
- [112] TOBO Y, ZHANG D Z, NAKATA N, et al. Hygroscopic mineral dust particles as influenced by chlorine chemistry in the marine atmosphere[J]. Geophys Res Lett, 2009, 36(5):L05817.
- [113] ZHANG D Z, IWASAKA Y. Chlorine deposition on dust particles in marine atmosphere [J]. Geophys Res Lett, 2001, 28(18):3613-3616.
- [114] ZHANG D Z. Effect of sea salt on dust settling to the ocean [J]. Tellus B: Chem Phys Meteor, 2008, 60(4):641-646.
- [115] MCDANIEL M F M, INGALL E D, MORTON P L, et al. Relationship between atmospheric aerosol mineral surface area and iron solubility [J]. ACS Earth Space Chem, 2019, 3(11):2443-2451.
- [116] PARIS R, DESBOEUF K V, JOURNET E. Variability of dust iron solubility in atmospheric waters: Investigation of the role of oxalate organic complexation [J]. Atmos Environ, 2011, 45(36):6510-6517.
- [117] LUO C, GAO Y. Aeolian iron mobilisation by dust-acid interactions and their implications for soluble iron deposition to the ocean: A test involving potential anthropogenic organic acidic species [J]. Environ Chem, 2010, 7(2):153-161.
- [118] JOHNSON M S, MESKHIDZE N. Atmospheric dissolved iron deposition to the global oceans: Effects of oxalate-promoted Fe dissolution, photochemical redox cycling, and dust mineralogy [J]. Geosci Model Dev, 2013, 6(4):1137-1155.
- [119] KUMAR A, SARIN M M, SRINIVAS B. Aerosol iron solubility over Bay of Bengal: Role of anthropogenic sources and chemical processing [J]. Mar Chem, 2010, 121(1/2/3/4):167-175.
- [120] SRINIVAS B, SARIN M M, KUMAR A. Impact of anthropogenic sources on aerosol iron solubility over the Bay of Bengal and the Arabian Sea [J]. Biogeochemistry, 2012, 110(1/2/3):257-268.
- [121] LI W J, XU L, LIU X H, et al. Air pollution-aerosol interactions produce more bioavailable iron for ocean ecosystems [J]. Sci adv, 2017, 3(3):e1601749.
- [122] SHI Z B, KROM M D, BONNEVILLE S, et al. Atmospheric processing outside clouds increases soluble iron in mineral dust [J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(3):1472-1477.
- [123] FACCHINI M C, DECESARI S, MIRCEA M, et al. Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition [J]. Atmos Environ, 2000, 34(28):4853-4857.
- [124] TAN Y, CARLTON A G, SEITZINGER S P, et al. SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: Measurement and prediction of key products [J]. Atmos Environ, 2010, 44(39):5218-5226.
- [125] MESKHIDZE N, CHAMEIDES W L, NENES A, et al. Iron mobilization in mineral dust: Can anthropogenic SO<sub>2</sub> emissions affect ocean productivity? [J]. Geophys Res Lett, 2003, 30(21):2085.
- [126] SEINFELD J H, PANDIS S N. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change [M]. 2nd ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.
- [127] ITO A, MYRIOKEFALITAKIS S, KANAKIDOU M, et al. Pyrogenic iron: The missing link to high iron solubility in aerosols [J]. Sci Adv, 2019, 5(5):eaau7671.
- [128] BARBEAU K, MOFFETT J W. Laboratory and field studies of colloidal iron oxide dissolution as mediated by phagotrophy and photolysis [J]. Limnol Oceanogr, 2000, 45(4):827-835.
- [129] MILLERO F J, WOOSLEY R J, DITROLIO B, et al. Effect of ocean acidification on the speciation of metals in seawater [J]. Oceanography, 2009, 22(4):72-85.