

大気化学における鉱物ダストの役割

鈴木，一成
九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門

長嶺，篤
九州大学理学部地球惑星科学科

赤木，右
九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門

<https://doi.org/10.15017/13522>

出版情報：九州大学大学院理学研究院研究報告．地球惑星科学．22（3），pp.1-8，2009-03．九州大学大学院理学研究院
バージョン：
権利関係：

大気化学における鉱物ダストの役割

鈴木一成*・長嶺 篤**・赤木 右*

A review of the roles of mineral dust in atmospheric chemical reactions

Issei SUZUKI*, Atsushi NAGAMINE** and Tasuku AKAGI*

Abstract

A considerable amount of mineral dust is circulating in the atmosphere. The chemistry of mineral dust plays an important role in not only the transformation of the material in the atmosphere but also in its climatic influence. In this paper, the mineral dust is first described in terms of chemistry and then the recent advances in the study of chemical reactions involving mineral dusts in the atmosphere are reviewed. Carbonate dust is the most reactive and vulnerable to chemical attack. Carbonates provide the acidic pollution with neutralizing agents, and SO₂ with sites for oxidation reactions. Their surfaces become deliquescent with the absorption of nitrate. The step wise processes are displayed to show how other species are involved in the reactions. The reactions where by iron becomes more soluble are also reviewed. They are also important ones with respect to the climatic implication of dust.

Key words: mineral dust, atmospheric chemistry, calcium, nitrate, sulfate, iron

1. はじめに

ダストは鉱物粒子からなっている。IPCCによれば全球のダストの発生量は1,500~2,600 Tg yr⁻¹と推定されている（IPCC, 2007）。Tanakaほか（2005）の数値モデルの結果によれば、ダストの発生量はほとんどがサハラ砂漠の含む北アフリカ（全球の約50%）であり、東アジアでは約20%、中央アジアでは約10%をそれぞれ占めている。東アジアのダストは、黄砂としてよく知られている。黄砂はタクラマカン砂漠やゴビ砂漠、黄土高原から発生し、太平洋（Duce et al., 1980; Betzer et al., 1988）やアメリカ（Fairlie et al., 2007）、グリーンランド（Kang et al., 2003）へも輸送される。気象庁

のデータによれば、2002年に最も黄砂が多くなっている。Yan ほか（2007）はリモートセンシングにより、中国の砂漠が依然拡大していることを示している。このことから近年、黄砂の増大が懸念される。

ダストは大気の物理、化学に様々な影響を及ぼす。最も懸念される影響の一つとしてダストの発生による全球の冷却化も指摘されているが、モデルによる計算結果では、不確定要因が多く、研究の蓄積と発展が期待されている。鉱物ダストが関わる化学反応は、大気化学ばかりではなく、気候や気象への大きな影響が無視できないと思われるが、十分な理解が得られてはいない。化学反応により鉱物粒子は、化学的性質や吸湿性が変化する。この化学反応は、固相、液相、気相が

平成20年12月15日受付，平成20年12月26日受理

* 九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門

〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1; issei-s@geo.kyushu-u.ac.jp

** 九州大学理学部地球惑星科学科

〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

* Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Sciences, Kyushu University 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, JAPAN; issei-s@geo.kyushu-u.ac.jp

** Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Sciences, Kyushu University 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, JAPAN

関わる不均一反応であり、非常に複雑である。しかし、最近になりチャンバー内の湿度を変化できるESEM（環境制御型SEM）などの分析技術の発達により、個々の粒子の吸湿性や液滴の変化が観察できるようになった。また、黄砂は工業発展の著しい東アジアを通過し、大気汚染物質などと化学反応を起こす。本稿では、東アジアのダストを中心に、鉱物ダストが関わる化学反応に関する研究をレビューする。

2. 鉱物ダストの化学組成

鉱物ダストは主に風化したケイ酸塩鉱物と粘土鉱物によって占められている。Leinenほか（1994）は、北太平洋で採取したエアロゾル粒子の鉱物組成をX線回

折により分析し粒径 $2\mu\text{m}$ 以下ではカオリナイト、粒径 $2\text{--}20\mu\text{m}$ では石英、斜長石及びイライトが主な鉱物であることを報告した。また、鉱物ダストの特徴として CaCO_3 などの蒸発岩を多く含むことが挙げられる。黄砂粒子には CaCO_3 が主要成分として含まれている（Okada and Kai, 1995; Okada et al., 2005; Yabuki et al., 2005）。このため、黄砂イベント時のエアロゾルには高濃度の Ca^{2+} が観測される（Mori et al., 1999; Kim and Park, 2001; Suzuki et al., 2008）。また、蒸発岩は降水中に容易に溶解し、黄砂時の降水は黄砂に含まれる CaCO_3 により中和される（Terada et al., 2002）。筆者らが行った中国内陸部のLanzhou（蘭州）とDunhuang（敦煌）における黄土のX線回折の分析結果をFig.1に示す。LanzhouとDunhuangの黄土にもcalciteが含まれていた。または他の主要な鉱物は、quartz, feldspar,

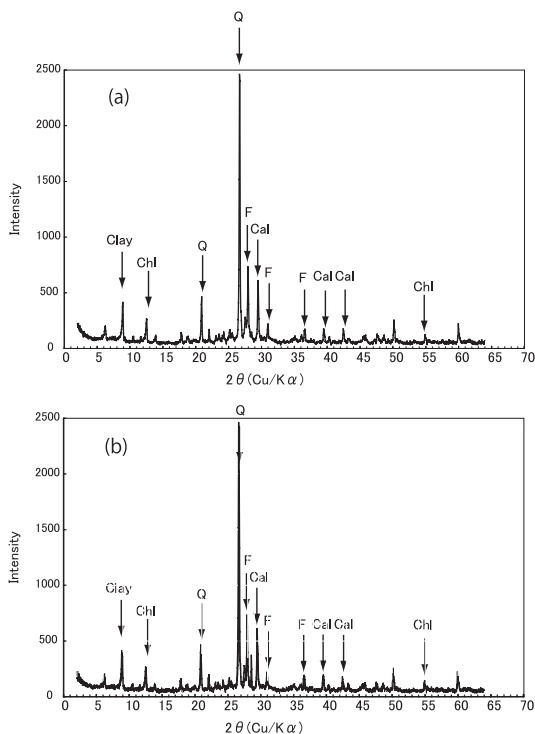


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of loess samples collected at: (a) Lanzhou; and (b) Dunhuang. The XRD analysis was conducted using Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418$) (30 kV and 10 mA). The loess samples were analyzed to identify minerals. The following letters represent respective minerals: Q: quartz; Cal: calcite; F: feldspar; Chl: chlorite; and Clay: clay minerals.

Table 1. Concentrations (wt%) of metals in the loess sample collected in Dunhuang.

Element	Mn	Fe	Mg	Ca	Al	Na	K
wt%	0.09	2.4	1.9	6.1	4.8	1.1	1.5

chloriteであった。これら以外にも、黄土には蒸発岩として、halite (NaCl), thenardite (Na_2SO_4), gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), glauberite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), hexahydrite ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and kieserite ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) などが含まれていると報告されている (Okada et al., 1997)。また、筆者らが測定したDunhuangの黄土の金属元素 (wt%) を表に示す (Table 1)。Caの割合が最も高かった。Al, Feの割合も高く、feldsparやchloriteに由来すると推測される。測定した元素が全て酸化物と仮定すると39.6%を占める。Si濃度の測定は行っていないが、X線回折の結果 (Fig. 3) からケイ酸鉱物が多いことから、残りの多くはSiと推定できる。

3. 鉱物ダストの長距離輸送と化学反応

東アジアでは、タクラマカン砂漠やゴビ砂漠、黄土高原などから鉱物ダストが長距離輸送される。鉱物粒子中の CaCO_3 は SO_4^{2-} や NO_3^- などの大気汚染由来の酸性物質と中和反応することが知られている。Suzukiほか (2008) は、黄砂や大気汚染物質の大気エアロゾルの反応を解明するため、富士山頂においてエアロゾル

試料のサンプリングを一日ごとに行った。富士山は東アジアの中でも最も東に位置しているため、偏西風に乗って、大気汚染物質や黄砂を捕らえる事が可能である。Fig. 2に SO_4^{2-} と NH_4^+ 、 SO_4^{2-} と $\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$ の関係を示す (Suzuki et al., 2008)。Kosa dayは Ca^{2+} 濃度が 22nmol m^{-3} (年平均値 (7.3 nmol m^{-3}) + σ (14.6 nmol m^{-3})) 以上、non Kosa dayはそれ以下をそれぞれ示している。Non Kosa dayでは、 SO_4^{2-} と NH_4^+ の等量濃度は1:1の相関を示し、化学量論的に SO_4^{2-} は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として存在していることを示した。しかしKosa dayでは SO_4^{2-} が過剰になり、1:1の関係は見られなかった。また、 SO_4^{2-} と $\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$ の関係では、Kosa dayでは、ほぼ1:1にnon Kosa dayでは、 SO_4^{2-} と $\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$ が過剰になった。これから、 SO_4^{2-} が黄砂由来の CaCO_3 の炭酸イオンと置き換わったと推測される (Suzuki et al., 2008)。Fig. 3にエアロゾル中の Ca^{2+} と NO_3^- 、 SO_4^{2-} の時系列データ (Suzuki et al., 2008) を示す。 Ca^{2+} 濃度は黄砂由来であるため、黄砂の飛来に同期してピークが現れている。また、 Ca^{2+} 濃度に対応して、大気汚染由来と考えられる NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度のピークが現れている。黄砂と大気汚染物質が反応するため、 Ca^{2+} と NO_3^- 、 SO_4^{2-} の濃度が同期すると考えられる (Suzuki et al., 2008)。黄砂が輸送中に反応し、化学的性質を変化さ

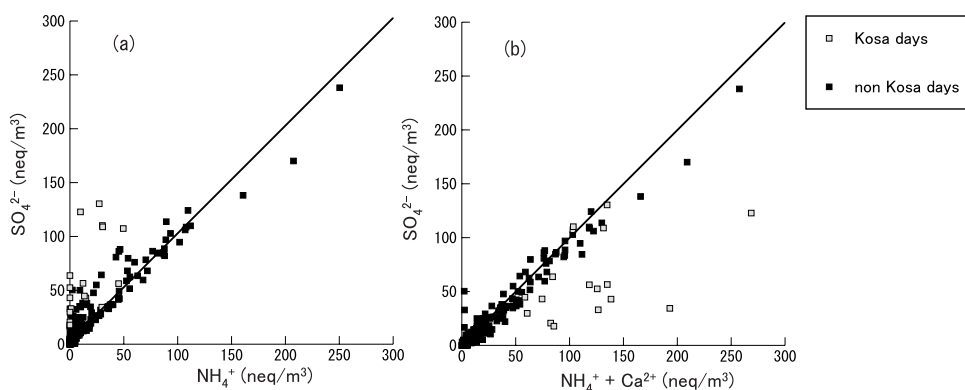


Fig. 2. Relationships between: (a) SO_4^{2-} and NH_4^+ ; and (b) SO_4^{2-} and $\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+}$. The equivalent concentrations of SO_4^{2-} , NH_4^+ and Ca^{2+} in aerosols were observed during from March to September (Suzuki et al., 2008).

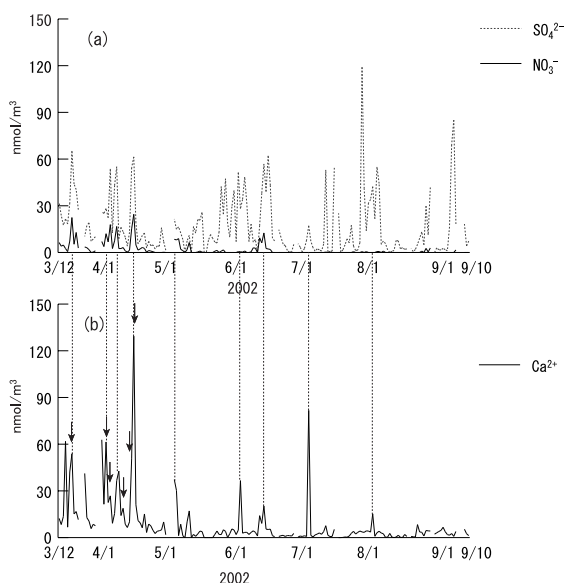


Fig. 3. Daily variations in the concentrations of (a) SO_4^{2-} , and NO_3^- and (b) Ca^{2+} in aerosols (the middle of March-the middle September, 2002). The sample hiatuses are due to electric troubles during the high volume sampling. The downward arrows show the dates for the incident of Kosa within 100 km of Mt. Fuji, reported by Japan Meteorological Agency (Suzuki et al., 2008).

せていることが推測できる。Wangほか (2007) は、黄砂の輸送ルートにあたる5地点でエアロゾル試料を採取し、イオンクロマトグラフィーによる水溶性イオン成分の分析から、中国の内陸よりも沿岸域ほど SO_4^{2-} の割合が高いことを示し、黄砂と大気汚染物質の反応を示唆している。

このような鉱物粒子と大気汚染由来の酸性物質の中和反応によって鉱物の表面に形成される硫酸塩や硝酸塩は、鉱物粒子の吸湿性や潮解性に大きな変化を与えている。Fanほか (2004) は、全球化学輸送モデルのシミュレーション結果から、大気汚染物質が鉱物ダストの表面で反応し疎水性から親水性に変化することで、雲凝結核の能力を高め、鉱物ダストの湿性沈着を増加させると推測している。この結果から鉱物ダストの化学反応の気象や気候などへ与える影響は無視できないことが示唆される。また、Matsukiほか (2005) は、北京の上空30～600mにおいてバルーンに設置したインパクターによって採取したエアロゾル試料をSEM-EDXで分析した。その結果、Ca-richの球形の粒子が湿潤条件下で多く、カルシウム塩が大気中で潮解

した後に酸性ガスを取込んだことを示唆している。この結果は潮解することさらにガスを取り込み、鉱物と酸性物質の反応を促進する可能性を示している。

こうした鉱物粒子の潮解性に大きな影響を持つ反応として、 HNO_3 と Ca^{2+} の反応により、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ が生成する反応が考えられる。 CaCO_3 に潮解性はほとんどないが、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ は潮解性を持つ。室内実験で求められた $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の潮解点の相対湿度は9-13% (Al-Abadleh et al., 2003) と非常に低く、 NO_3^- と反応することでCa成分は低湿度であっても潮解性を持つ。Krugerほか (2003) は、 CaCO_3 粒子にガス状 HNO_3 (26ppbv) を相対湿度17%及び41%の条件で反応させ、数時間ごとにSEM-EDXで観察した。その結果、 HNO_3 と CaCO_3 が反応後に、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ が潮解し、球状の液滴に変化することを示している。Gibsonほか (2006) は、100nmほどの粒子をAerosol generatorにより作成し、相対湿度ごとの粒径の測定を行った。その結果、 CaCO_3 粒子は相対湿度85%以上でも粒子は成長しなかったが、一方で $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ は水蒸気を取り込み、相対湿度が85%で約1.8倍に粒子が成長したことを示した。この結果は、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ は CaCO_3 や粘土鉱物 (モンモリロナイト) や $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ に比べ数倍の強さで凝結核としての働きを活性化し、雲の生成に大きく寄与することを意味する。また、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ は低湿であっても液滴として成長するため、アルベドの増加に寄与すると示唆されており (Gibson et al., 2006)、気候に与える影響も無視できないと思われる。

Fig. 4に CaCO_3 と NO_3^- の反応過程 (Al-Abadleh et al., 2003) を示す。 CaCO_3 の表層の水和層に相対湿度20%程度で HNO_3 が反応を始める (Goodman et al., 2002)。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ が生成されるが、潮解湿度が低いいため表面に水の層をつくる。相対湿度10%以下で乾燥させると、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の層はアモルファスとなるが、アモルファスとなった層は相対湿度10%程度で再び潮解し、水の層を作る (Al-Abadleh et al., 2003)。

一方で、 CaSO_4 には CaCO_3 と同様に潮解性はほとんどないが、 CaCO_3 に比べ凝結核としての効果は大きいことが理論的に求められている (Kelly et al., 2007)。現場で採取した CaSO_4 は他の粒子と内部混合して見つかる場合が多い。 CaSO_4 と $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ が内部混合した粒子 (Hwang and Ro, 2006)、海塩やすす、フライアッシュを含んだ硫酸塩などが見つかった (Kojima et al., 2006)。これらは物理的な要素、つまり雲過程を経て、内部混合したものと推定されている。Niimuraほか

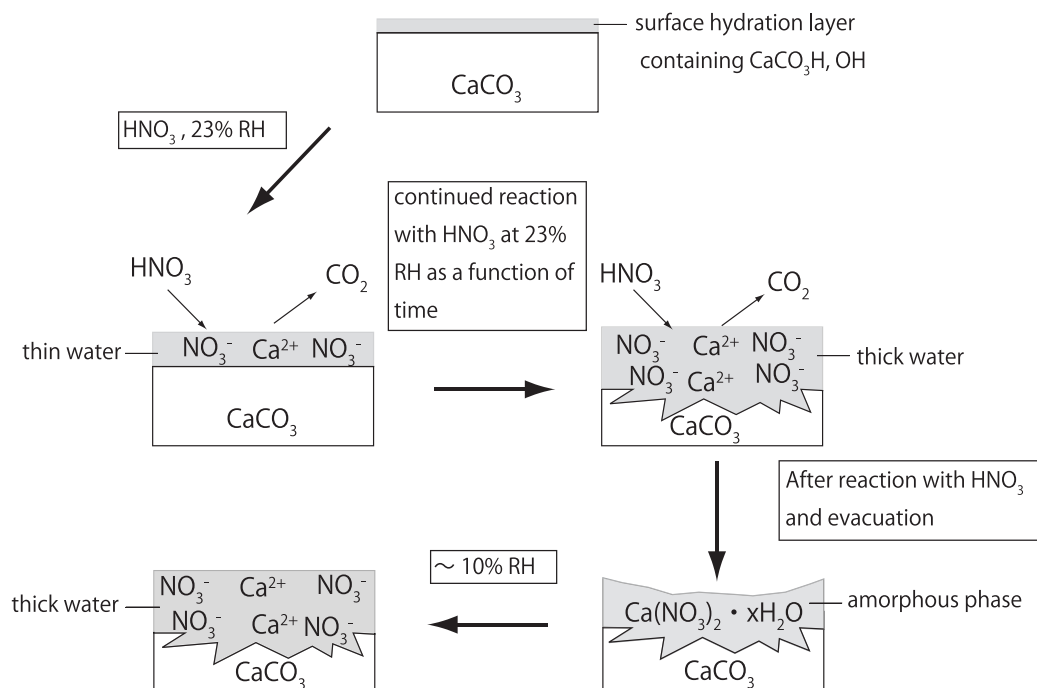
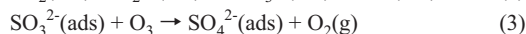
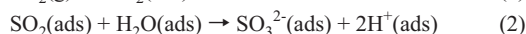


Fig. 4. A mechanism for the reaction of nitric acid vapor with CaCO_3 is depicted (Al-Abadleh et al., 2003). The surface of CaCO_3 is a hydration layer. This layer then reacts with nitric acid at 23% RH to form a liquid layer of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$. Under evacuation this liquid layer evaporates leaving behind an amorphous layer of solid $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. This amorphous layer deliquesces at low relative humidity (Al-Abadleh et al., 2003).

か (1998) は、長崎で採取したエアロゾル試料を SEM-EDX で分析し、海塩と内部混合した黄砂粒子を検出した。さらにバックトラジェクトリー解析や気象衛星画像解析から、雲中で混合したことを示し、黄砂粒子中に含まれる Ca 成分などの水溶性成分が凝結核となり雲粒が形成され、さらに海塩粒子から形成された雲粒と衝突し、蒸発することで海塩と黄砂の混合粒子が形成されると推定した。日本付近や中国の上空で得られた CaSO_4 は輸送中に硫酸化合物と CaCO_3 の反応で生成したと考えられている (Hatakeyama et al., 2004; Wang et al., 2007; Suzuki et al., 2008)。Chen ほか (2006) は、 CaCO_3 と O_3 、 SO_2 をチャンバー内で反応させる室内実験を行い、拡散反射法 (DRIFTS: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) で測定した。その結果、 CaCO_3 上で O_3 と H_2O により SO_2 が SO_4^{2-} へと酸化され、 CaSO_4 が生成することを示した。反応過程 (Li et al., 2006) を Fig. 5 に示す。ガス状の SO_2 が CaCO_3 の表面に吸着され、 CaCO_3 に吸収されて

いる H_2O ($\text{H}_2\text{O}(\text{ads})$) と反応し、 SO_3^{2-} となり、さらに O_3 との反応により SO_4^{2-} が生成される。式を以下に示す (Li et al., 2006)。



また、Mori ほか (1998) は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と黄砂粒子を反応させる室内実験を行った。X線回折分析の結果から、黄砂中の CaCO_3 が $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と反応し、中間生成物であるコクタイト ($(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を経て $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を生成した事を示した。さらに、高湿度でしか反応しなかったことから、反応には湿度が大きな役割を果たしていることを明らかとした。しかし砂漠土壌には gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) がもともと存在している。Takahashi ほか (2008) は、タクラマカン砂漠近くの Aksu において採取したエアロゾル試

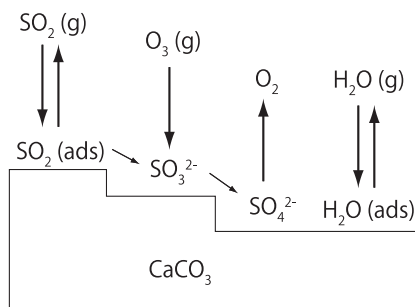
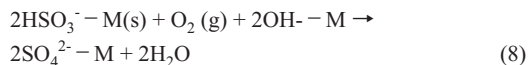
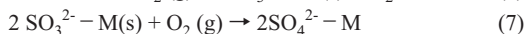
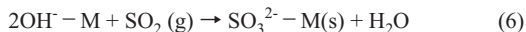
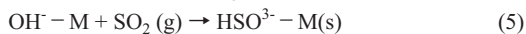
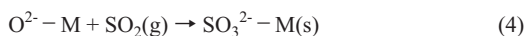


Fig. 5. A mechanism of SO_2 oxidation by O_3 on CaCO_3 surface (Li, et al., 2006). Gas-phase SO_2 and water vapor can be adsorbed on the surface. In combination with adsorbed water and the base condition produced by CaCO_3 adsorbed SO_2 is transformed into sulfite, and then the sulfite is rapidly oxidized into sulfate by O_3 (Li, et al., 2006).

料をXANESで分析した。その結果、冬季は春季と比べgypsumとCa濃度比が大きく、粒径が大きいほど濃度比が小さくなることを示した。このことから、冬季のgypsumはCa成分と硫黄酸化物との反応で生成されているが、春季の黄砂のgypsumの多くは周辺の砂漠土壌由来であることを示した。

鉱物ダストの表面では、特に鉱物粒子は O_3 を吸着する。吸収された O_3 により鉱物表面で酸化が起こっている (Ullerstam et al., 2002; Chen et al., 2006)。前で述べたように SO_2 は O_3 と H_2O と反応し、 $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ を経由して SO_4^{2-} へと酸化される (Li et al., 2006)。また、鉱物表面のMnやFeは SO_2 の酸化反応の触媒となっていることが指摘されている (Lindberg 1981; Berglund and Elding, 1995; Turšič et al., 2003)。 Al_2O_3 に由来する水酸基との反応によって SO_4^{2-} が生成されているとの報告もある。Zhangほか (2006) は、3種類の Al_2O_3 に SO_2 ガスを反応させる室内実験を行った。 Al_2O_3 の種類により SO_2 の吸収率が異なることを示し、吸収率の高い Al_2O_3 の表面上には $\text{Al}(\text{OH})_3$ が豊富にあると推測した。さらに、それに由来する水酸基類 (O^{2-} , OH^-) が、 SO_2 と反応し HSO_3^- を生成し、さらに O_2 により SO_4^{2-} へと酸化するため、水酸基が SO_2 の酸化に関与していることを推測した。ここで提唱されている反応式 (Zhang et al., 2006) を以下に示す。



4. 鉱物ダスト中の鉄の溶解

海洋の微生物にとって鉄がしばしば制限要素となっており、大気中から供給された鉄と海洋の生物活動に関連性が指摘されてきた (Martin and Fitzwater, 1988)。しかし、大気由来のFeは、ヘマタイトのような酸化物であるため、ほとんど海水に溶けず、実際には生物が大気由来の鉱物を利用している割合は非常に小さいとの指摘もある (Johnson et al., 1997)。生物が利用する鉄は、水溶性の鉄がどれ位あるかが重要となる。Journetほか (2008) は、粘土鉱物からの鉄の溶解度 (約4%) は、鉄の水酸化物 (1%以下) よりも大きいことを実験的に示している。

鉱物と窒素酸化物や硫黄酸化物との化学反応により溶出量が変わるとの報告もある。Meskhidzeほか (2003) は、航空機により黄海の上空において粒子の採取と SO_2 、 HNO_3 、 NO_x などのガスの測定を行い、400m-1500mの地点において通常の20-100倍の高濃度の SO_2 ブルーム (20-30ppbv) を観測した。この高濃度 SO_2 ブルームは中国の工業地帯から輸送されたと推測される。 HNO_3 も同時に高く、ブルーム中では HNO_3 ガスにより鉱物粒子がpH2以下となっていたことを示し、3-5日程度で酸によって鉱物粒子から1-2%の鉄が溶解する可能性を示した。富田ほか (2008) は、ヘマタイト粒子と硫酸エアロゾルを3日間、15℃で反応させ、ヘマタイトから鉄が0.82%溶出することを実験的に示している。前で述べた鉱物表面上での SO_4^{2-} の生成が鉱物ダスト中の鉄の溶解を促進させている可能性もあり、 SO_2 などの大気汚染物質と鉱物粒子の反応が海洋生態系へ影響を及ぼしている可能性がある。

5. まとめ

最近のエアロゾルの時間分布や将来予測などの研究は、数値モデルを用いたシミュレーションの発達などにより、その精度は格段に上昇している。しかし、鉱物粒子をはじめとしたエアロゾルの化学反応は水、大気、鉱物などとの不均一反応であり、非常に複雑であるため、解明されていない点も多く、モデルに組み込

むことの難しい点が多くある。エアロゾルの環境影響や将来予測の精度を上げるためにも、現場と室内実験、さらにはモデルの結果を総合的に検討することも必要であり、鉱物ダストを含むエアロゾルの化学反応の解明と発展が不可欠である。

6. 謝 辞

黄土サンプルを提供下さった、中国、福州大学 (Fuzhou University, China) の付鳳富教授に感謝致します。また、本論文を執筆するにあたり、査読者に多くの有益な助言とコメントを頂きました。ここに感謝の意を表します。

7. 参考文献

- Al-Abadleh, H.A., Krueger, B.J., Ross, J.L., and Grassian, V.H. (2003) Phase transitions in calcium nitrate thin films, *Chem. Commun.*, 2796-2797.
- Berglund, J., and Elding, L.I. (1995) Manganese-catalysed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous phase, *Atmos. Environ.*, **29**, 1379-1391.
- Betzner P.R., Carder, K.L., Costello, D.K., Young, R.W., Duce, R.A., Merrill, J.T., Tindale, N.W., Uematsu, M., and Feely, R.A. (1988) Long-range transport of giant mineral aerosol particles, *Nature*, **336**, 568-571.
- Duce, R.A., Unni, C.K., Ray, B.J., Prospero, J.M., and Merrill, J.T. (1980) Long-Range Atmospheric Transport of Soil Dust from Asia to the Tropical North Pacific: Temporal Variability, *Science*, **209**, 1522-1524.
- Fairlie, T.D., Jacob, D.J., and Park, R.J. (2007) The impact of transpacific transport of mineral dust in the United States, *Atmos. Environ.*, **41**, 1251-1266.
- Fan, S.-M., Horowitz, L.W., Levy, H., II, and Moxim, W.J. (2004) Impact of air pollution on wet deposition of mineral dust aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L02104, doi:10.1029/2003GL018501.
- Gibson, E.R., Hudson, P.K., and Grassian, V.H. (2006) Physicochemical Properties of Nitrate Aerosols: Implications for the Atmosphere, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 1178-11799.
- Hwang, H., and Ro, S.-U. (2006) Direct observation of nitrate and sulfate formations from mineral dust and sea-salts using low-Z particle electron probe X-ray microanalysis, *Atmos. Environ.*, **40**, 3869-3880.
- IPCC. (2007) Climate Change 2007: Synthesis Report, the Intergovernmental Panel on Climate Change, *Cambridge University Press*.
- Johnson, K.S., Gordon, R.M., and Coale, K.H. (1997) What controls dissolved iron concentrations in the world ocean?, *Marine chemistry*, **57**, 137-161.
- Journet, E., Desboeufs, K.V. Caquineau, S., and Colin, J.-L. (2008) Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility, *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L07805, doi:10.1029/2007GL031589.
- Kang S., Mayewski, P.A., Qin, D., Yan, Y., Hou, S., Zhang, D., Ren, J., and Kruetz, K. (2002) Glaciochemical records from a Mt. Everest ice core: relationship to atmospheric circulation over Asia, *Atmos. Environ.*, **36**, 3351-3361.
- Kelly, J.T., Chuang, C.C., and Wexler, A.S. (2007) Influence of dust composition on cloud droplet formation, *Atmos. Environ.*, **41**, 2904-2916.
- Kim, B., and Park, S. (2001) Transport and evolution of a winter-time Yellow sand observed in Korea. *Atmos. Environ.*, **35**, 3191-3201.
- Kojima, T., Buseck, P.R., Iwasaka, Y., Matsuki, A., and Trochkin, D. (2006) Sulfate-coated dust particles in the free troposphere over Japan, *Atmospheric Research*, **82**, 698-708.
- Krueger, B.J., Grassian, V.H. Laskin, A., and Cowin J.P. (2003) The transformation of solid atmospheric particles into liquid droplets through heterogeneous chemistry: Laboratory insights into the processing of calcium containing mineral dust aerosol in the troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, **30**(3), 1148, doi:10.1029/2002GL016563.
- Li, L., Chen, Z.M., Zhang, Y.H., Zhu, T., Li, J.L., and Ding, J. (2006) Kinetics and mechanism of heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on surface of calcium carbonate, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 2453-246.
- Lindberg S.E. (1981) The relationship between manganese and sulfate ions in rain, *Atmos. Environ.*, **15**, 1749-1753.
- Matsuki, A., Iwasaka, Y., Shi, G., Zhang, D., Trochkin, D., Yamada, M., Kim, Y., Chen, B., Nagatani, T., Miyazawa, T., Nagatani, M., and Nakata, H. (2005)

- Morphological and chemical modification of mineral dust: Observational insight into the heterogeneous uptake of acidic gases, *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L22806, doi:10.1029/2005GL024176.
- Martin, J.H. and Fitzwater, S.E. (1988) Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*, 331, 341-343.
- Meskhidze, N., Chameides, W.L., Nenes, A., and Chen G. (2003) Iron mobilization in mineral dust: Can anthropogenic SO₂ emissions affect ocean productivity?, *Geophys. Res. Lett.*, **30**(21), 2085, doi:10.1029/2003GL018035.
- Mori, I., Iwasaka, Y., Matsunaga, K., Hayashi, M., and Nishikawa, M. (1999) Chemical characteristics of free tropospheric aerosols over the Japan Sea coast: Aircraft-borne measurements, *Atmos. Environ.*, **33**, 601-609.
- Mori, I., Nishikawa, M., and Iwasaka, Y. (1998) Chemical reaction during the coagulation of ammonium sulphate and mineral particles in the atmosphere, *The Science of The Total Environment*, **224**, 87-91.
- Niimura, N., Okada, K., Fan, X., Kai, K., Arao, K., Shi, G., and Takahashi, S. (1998) Formation of Asian Dust-Storm Particles Mixed Internally with Sea Salt in the Atmosphere, *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **76**, 275-288.
- Okada, K., and Kai K. (1995) Features and elemental composition of mineral particles collected in Zhangye, China. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **73**, 959-965.
- Okada, K., Qin, Y., and Kai, K. (2005) Elemental composition and mixing properties of atmospheric mineral particles collected in Hohhot, China. *Atmospheric Research*, **73**, 45-67.
- Okada, A., Yabuki, S., Liu, C.Q., Ueda, A., Fan, Z.L., and Chang, Q. (1997) Salt Efflorescent Materials in Saline Lands of Xinjiang, China, *Journal of Arid Land Studies*, **7**, 53-67.
- Suzuki, I., Hayashi, K., Igarashi, Y., Takahashi, H., Sawa, Y., Ogura, N., Akagi, T., and Dokiya, Y. (2008) Seasonal variation of water-soluble ion species in the atmospheric aerosols at the summit of Mt. Fuji, *Atmos. Environ.*, **42**, 8027-8035.
- Takahashi, Y., Miyoshi, T., Yabuki, S., Inada, and Y., Shimizu H. (2008) Observation of transformation of calcite to gypsum in mineral aerosols by Ca K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES), *Atmos. Environ.*, **42**, 6535-6541.
- Terada, H., Ueda, H., and Wang, Z. (2002) Trend of acid rain and neutralization by yellow sand in east Asia? a numerical study, *Atmos. Environ.*, **36**, 503-509.
- Tanaka, T. and Chiba, M. (2005) Global Simulation of Dust Aerosol with a Chemical Transport Model, *MASINGAR, J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **83A**, 255-278.
- 富田 優樹・森川 敦史・東野 達 (2008) ヘマタイト粒子と硫酸エアロゾルの反応による鉄イオン溶出速度の定量化, *エアロゾル研究*, **23**, 43-47.
- Turšič, J., Berner, A., Veber, M., Bizjak, M., Podkrajšek, B., Grgić, I., (2003), Sulfate formation on synthetic deposits under haze conditions, *Atmos. Environ.*, **37**, 3509-3516.
- Ullerstam, M., Vogt, R., Langer, S., and Ljungström, E. (2002) The kinetics and mechanism of SO₂ oxidation by O₃ on mineral dust, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4694-4699.
- Yabuki, S., Mikami, M., Nakamura, Y., Kanayama, S., Fu, F., Liu, M., and Zhou, H. (2005) The Characteristics of atmospheric aerosol at Aksu, an asian dust-source region of north-west China: A summary of observations over the three years from March 2001 to April 2004, *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **83A**, 73-106.
- Yan, C.Z., Wang, T., Han, Z.W., and Qie Y.F. (2007) Surveying sandy deserts and desertified lands in north-western China by remote sensing. *Int. J. Remote Sensing*, **28**, 3603-3618.
- Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Zhang, W., Sun, Y., Wang, Z., and An, Z. (2007) The evolution of chemical components of aerosols at five monitoring sites of China during dust storms, *Atmos. Environ.*, **41**, 1091-1106.
- Zhang, X., Zhuang, G., Chen, J., Wang, Y., Wang, X., An, Z., and Zhang, P. (2006) Heterogeneous Reactions of Sulfur Dioxide on Typical Mineral Particles, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12588-12596.