

札幌の大気エアロゾルに含まれる鉄及びその他の大気微量成分元素の PIXE 分析

安成哲平^{1,2}、並木曹汰³、世良耕一郎⁴、秋山雅行⁵、的場澄人⁶、村尾直人¹

¹北海道大学大学院工学研究院

060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

²北海道大学北極域研究センター

001-0021 北海道札幌市北区北 21 条西 11 丁目

³北海道大学大学院工学院

060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

⁴岩手医科大学医歯薬総合研究所高エネルギー医学研究部門 (サイクロトロンセンター)

020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

⁵北海道立総合研究機構環境・地質研究本部環境科学研究センター

060-0819 札幌市北区北 19 条西 12 丁目

⁶北海道大学低温科学研究所

060-0819 北海道札幌市北区北 19 条西 8 丁目

1. はじめに

エアロゾルとは、大気中に浮遊する微粒子の総称である。中でも、主な卓越粒径が $2.5 \mu\text{m}$ 以下のエアロゾルを主な対象とした「PM_{2.5}」という言葉が、越境汚染及びその健康影響の観点から近年世間でも認知されてきた。より正確には、PM_{2.5}とは空気力学的直径 $2.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子状物質を英語で略したもので、その大きさから健康影響が懸念されている¹。しかし、PM_{2.5}には様々な大気汚染物質が混ざっているため、より具体的な健康影響評価、越境大気汚染対策などを行うためには、PM_{2.5}などの粒子状物質の質量濃度データに加え、物質成分や大気汚染起源に関する議論が必要となる。しかし、一般的には多成分の連続測定などには高価な測器が必要となったり、観測場所が限られたりするといった問題が現状として存在する。

例えば、大気汚染物質として、日本では多くの人が馴染みのある春季の黄砂があり（鉱物ダスト、風送ダストとも呼ばれる：http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/climate_change/2005/pdf/2005_3-2.pdf）、気象庁が黄砂の目視観測を 1967 年から長期で観測を行っている（http://www.data.jma.go.jp/gmd/env/kosahp/kosa_data_index.html）。一方、PM_{2.5}の典型物質として、バイオマスや化石燃焼等の不完全燃焼時に発生するブラックカーボン（BC：黒色炭素）は、気候・健康影響の観点から非常に注目され、研究が大変活発に行われてきている大気エアロゾルの 1 つである^{2,4}。また、これらの大気汚

染物質は、健康に影響を与えうるものを付着させて運ぶキャリアーとして重要であることが報告されている⁵⁶。つまり、これらの2つ(ダストとBC)の典型的な大気汚染物質情報を大気エアロゾル捕集フィルター1枚から分離定量する簡易的手法があれば、今後の大気汚染研究(起源同定など)に有益ではないかと考え、最近、我々の研究グループでは、その分離手法の開発研究を試みた。この目的において、平成28年度に採択された平成28年度公益信託エスペック地球環境研究・技術基金支援による、研究課題「大気汚染対策のためのブラックカーボンと黄砂(ダスト)情報を分離・定量する手法の開発」(研究代表者:安成哲平)(<https://www.espec.co.jp/csr/fund/theme.html>)の元で研究を行った(安成ら、2017: ref. 7)。その主研究のうち、ダストの分析に必須であった鉄の分析およびその他の微量元素分析を行うため、平成29年度NMCC共同利用としてNMCCにてPIXE分析⁸を行なわせていただいた。上記の研究主目的(2種類大気汚染物質の定量分離)については、今後、他の場所において論文出版を検討しているため、その内容の報告はここでは省かせていただく。そのため、本報告書では、上記主研究の対象とした札幌市の大気エアロゾル中に含まれる黒色炭素とPIXE分析による鉄およびその他の微量成分元素との関係についてのみ報告させていただく。また上記、主目的研究において使用した熱光学的手法を使った元素上炭素(EC)分析は、札幌市の環境科学研究センターにて行われたが、こちらも本NMCC共同利用分析とは異なり、また分析方法等の詳細も上記他の論文出版予定もあるため割愛させていただく。

2. 方法

2.1 サンプリング

本研究では、石英繊維フィルター(Quartz Fiber Filter, QFF; Φ47mm、2500QAT-UP、Pallflex Products Corp.)を使用し、フィルター上に大気エアロゾルを捕集した(2種類のロットナンバー、19877および19961のQFFを使用した)。QFFは耐熱性が高いため炭素成分を測定するのに適したフィルターであるが(<https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual/manual-1.pdf>)、本研究の主目的であるQFF一枚から黒色炭素とダスト両方の情報を取り出す際においても、黒色炭素分析が必要なためQFFの使用が必須となる。そこで、QFFのブランクとしての不純物含有量を上記使用したロットナンバーごとに予め評価しておくことにした。

サンプリングは北海道大学低温科学研究所裏にある露場の小屋(図1)で外気を取り込んで行き、定流量ポンプ(SIBATA MP-Σ500NII、5 L/min)もしくは真空ポンプ(NITTO KOHKI, VP0935A-V1028-A1-0001、60 L/min)を使用し、実際のサンプリング中の総通気量はガスメーターで測定を行った。サンプリング1回ごとに、実際に大気中の粒子を捕集するサンプリング用フィルター(以下Sフィルターと呼ぶ)と、移動中、設置時などサンプリング以外の過程におけるフィルターへの汚染影響のチェックと補正を行うためのトラベルブランク用フィルター(以下TBフィルターと呼ぶ)の2枚を用意した。これらのQFFフィルターは前処理として850°Cに設定した電気炉で2時間燃焼を行い予めフィルター上の炭素成分を除去した。主研究の目的においては、大気エアロゾルサンプリングを行ったQFFフィルターを同様に850°Cで焼いたフィルター(以下Hフィルターと呼ぶ)も分析に使用している。尚、安成ら(2017: ref. 7)の主研究の目的では、一般的にサブミクロンサイズであるECとミクロンサイズまで含むダスト両者を対象にしており、また初期的研究ということもあり、あえてフィルター捕集上のエアロゾルのサイズをカットしたり、分けたりという制限をすることを行わずにすべてのサイズで議論ができるようにサンプリングを行った。また、サンプリング時には越境大気汚染イベントなどがサンプリングにできるだけ反映されるように、化学輸送モデルSPRINTARSの公開データ(<http://sprintars.riam.kyushu-u.ac.jp/forecastj2.html>)や、札幌市大気環境観測データ速報システム(<http://air.city.sapporo.jp/>)などのウェブサイトを参考にし、札幌にて越境大気汚染の発生が予測される日を含むサンプリングを主に行った(大気汚染イベント予測がない場合のサンプリングも含まれている)。サンプリング期間は、2016年8月から2017年8月までで、計32回行ったが、うち1回はトラベルブランクがなかったため使用しなかった(その後も条件に応じてデータの使用の可否を検討した; PIXE解析に使用したサンプルデータは29個以下)。

2.2 PIXE 分析

岩手県滝沢市に所在する仁科記念サイクロトロンセンター (NMCC) において S フィルター、TB、H フィルターについてそれぞれ PIXE 解析を行った。2017 年 6 月下旬に NMCC を訪れ、初回解析を行った。作業手順として、測定するフィルターをプラスチックホルダーに貼り付けた (図 2)。その後、PIXE 解析を行った。また、6 月以降に採取したサンプルは 9 月上旬に発送し、共同研究者協力の元、同様に測定を行った。基本的には、サンプルの測定結果のデータに対して、元素量に対する実験誤差の相対値 (相対誤差) が 50%以上の元素に関しては値として信用できないものとして、データ解析から除外した。ただし、3.2 章および 3.3 章の解析の際には、更に以下のデータ処理を行った：(1) 上記サンプルの測定データの相対誤差 50%以上エラーに加えて、TB の測定データ相対誤差 50%以上のデータもしくは、TB に問題があった場合、その対になるサンプルデータも使用しなかった；(2) 対になっている問題のないサンプルと TB のデータで、サンプルから TB の値を引いたものを使用するが (TB が未検出と判断できる場合はサンプルの値をそのまま使用)、その際に負の値になったデータは使用しなかった (サンプルデータの変動が TB のバックグラウンド変動内などの理由が考えられるため)；(3) サンプルもしくは、TB のデータに β 線によるものしかなく、 α 線による PIXE データがないデータ対は使用しなかった；(4) Rb、V、Ga、Se、Co は上記のデータ処理の結果、使用できるデータがない、もしくは 1 個以下のデータしか残らなかったため、相関係数や濃縮係数の解析から除いた。

尚、QFF フィルターには不純物が含まれていることがよく知られており、一般的には PIXE 分析には向かないとされているが、今回は BC とダスト両方の情報を一枚のフィルターの吸光度から算出できるようにすることを目的とした主研究⁷の一環でサンプリングを行っていたため、QFF フィルターを使用して研究を行った。しかし、その場合には、元々のフィルター自身に含まれる不純物量を定量しておく必要がある。そこで、サンプルの解析に加え、本研究で用いた QFF フィルターが元々含んでいる元素量を解析するため、研究で用いた 2 種のロットナンバーが異なる QFF フィルターのブランクフィルター各 20 枚の PIXE 分析 ($n=20$) を行ったので本報告書で報告する。



図 1 サンプリングを行った北海道大学低温科学研究所裏の観測小屋

3. 結果と考察

3.1 石英繊維フィルター (QFF) に含まれる不純物量

図3および図4はロットナンバー19877、19961の石英繊維フィルター (QFF) がそれぞれ含んでいる不純物元素量の平均値である (エラーバーは標準偏差を、元素の横に記載されている数字は、20 サンプル中、対象元素の相対誤差が 50% 以上のサンプルを取り除いたサンプル数を示す)。結果を見ると、各ブランクフィルターには Fe が多く含まれているが、それぞれ平均値±標準偏差が $97.4 \pm 10.1 \text{ ng/cm}^2$ 、 $100.2 \pm 19.4 \text{ ng/cm}^2$ と 100 ng/cm^2 前後とロットナンバーが異なっても非常に安定した Fe 含有量であった (図3、4)。このように、ロットナンバーが変わっても QFF に含まれる Fe は安定した量であることから、トラベルブランクの Fe 量を差し引くことで QFF を用いて Fe 量の議論は可能であることがわかった。



図2 サンプルホルダーにフィルターサンプルを設置した様子

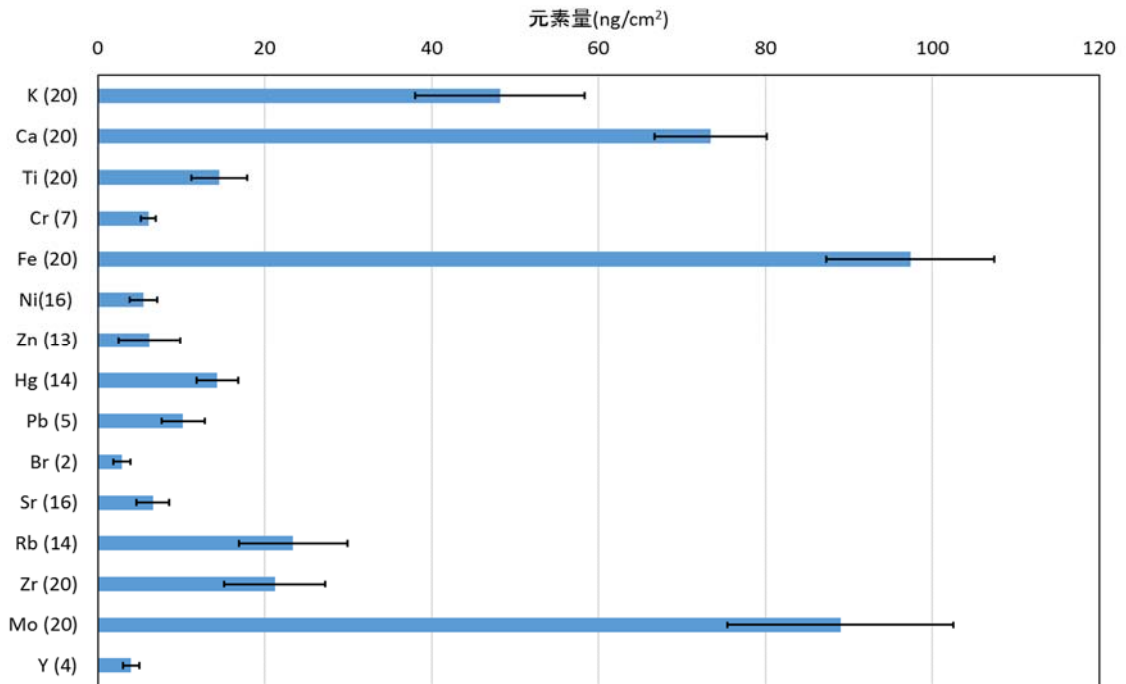


図3 ロットナンバー19877の石英繊維（QFF）フィルターに含まれるバックグラウンド元素量の平均値と標準偏差（エラーバー）。サンプル数は20サンプル（元素の横に記載されている数字は、20サンプル中、対象元素の相対誤差が50%以上のサンプルを取り除いたサンプル数を示す）。

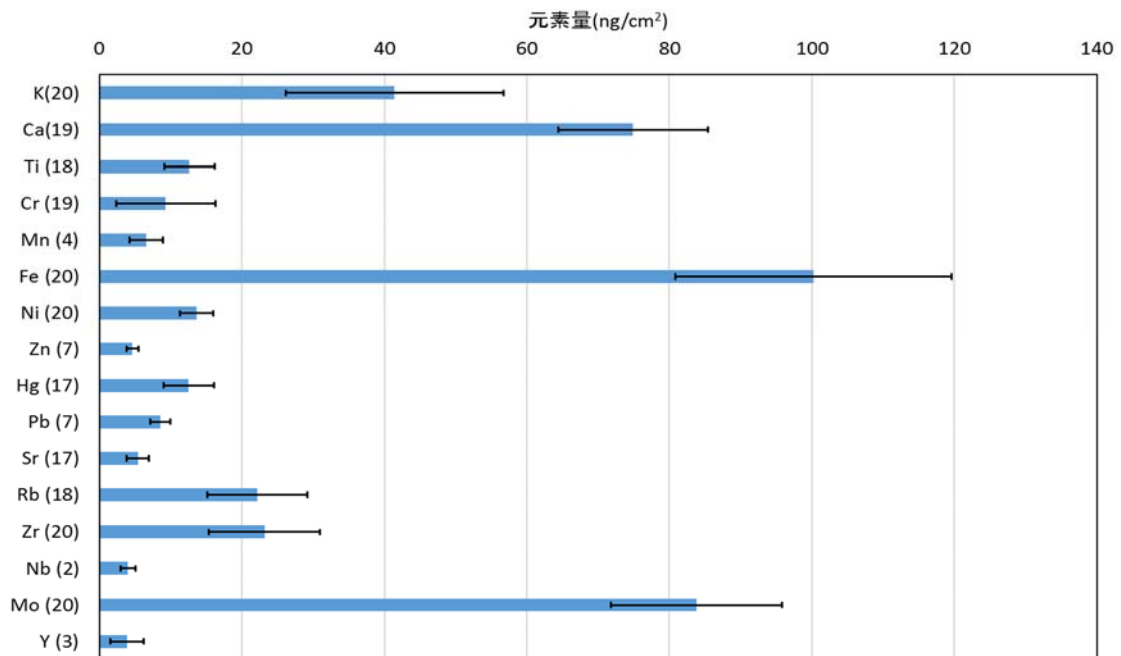


図4 ロットナンバー19961の石英繊維（QFF）フィルターに含まれるバックグラウンド元素量の平均値と標準偏差（エラーバー）。サンプル数は20サンプル（元素の横に記載されている数字は、20サンプル中、対象元素の相対誤差が50%以上のサンプルを取り除いたサンプル数を示す）。

3.2 札幌市のエアロゾル中金属の濃縮係数による各元素の人為/土壌起源判別

本 PIXE 分析では、Fe 以外の元素分析も行ったため、札幌市の大気における金属成分についても記載する。札幌における人為起源成分を特定するための指標として、濃縮係数を用いた。濃縮係数は式 (1) によって示される (e.g. 真室と溝畑, 1979 参照: ref. 9)。

$$\text{濃縮係数} = \frac{(X_i/X_{Fe})_{\text{エアロゾル}}}{(X_i/X_{Fe})_{\text{地殻}}} \dots (1)$$

数式の右辺について、分母は地殻中の成分 i と鉄の存在割合の比であり、分子は大気エアロゾル中の成分 i と Fe の存在割合比である。各成分の地殻中の存在割合の数値は Bowen による文献値¹⁰を用いた。Fe を基準とした濃縮係数の算出により、各元素の人為/土壌起源の判別を行った。濃縮係数の一般的な値は、地殻の主要構成元素であるカルシウムやチタンでは 1 から 10 の値をとり、鉛、亜鉛といった燃焼などにより人工的に発生したと考えられる元素では 10²~10³ 程度の値となる (石田, 2007; ref. 11)。本研究では、濃縮係数が主に 100 以下の元素を土壌起源、100 以上の元素を人為起源とした (両方に存在する場合、多数の方を主要な起源として採用した)。これにより、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Ni、Sr、Y、Zr が土壌起源、Cu、Zn、As、Br、Mo、Hg、Pb が人為起源であることが示唆された (図 5、6)。Hg が異常な値の濃縮係数を示したが、これは粒子状物質のみでなくガス状物質を捕集した結果が反映されているためと考えられる。

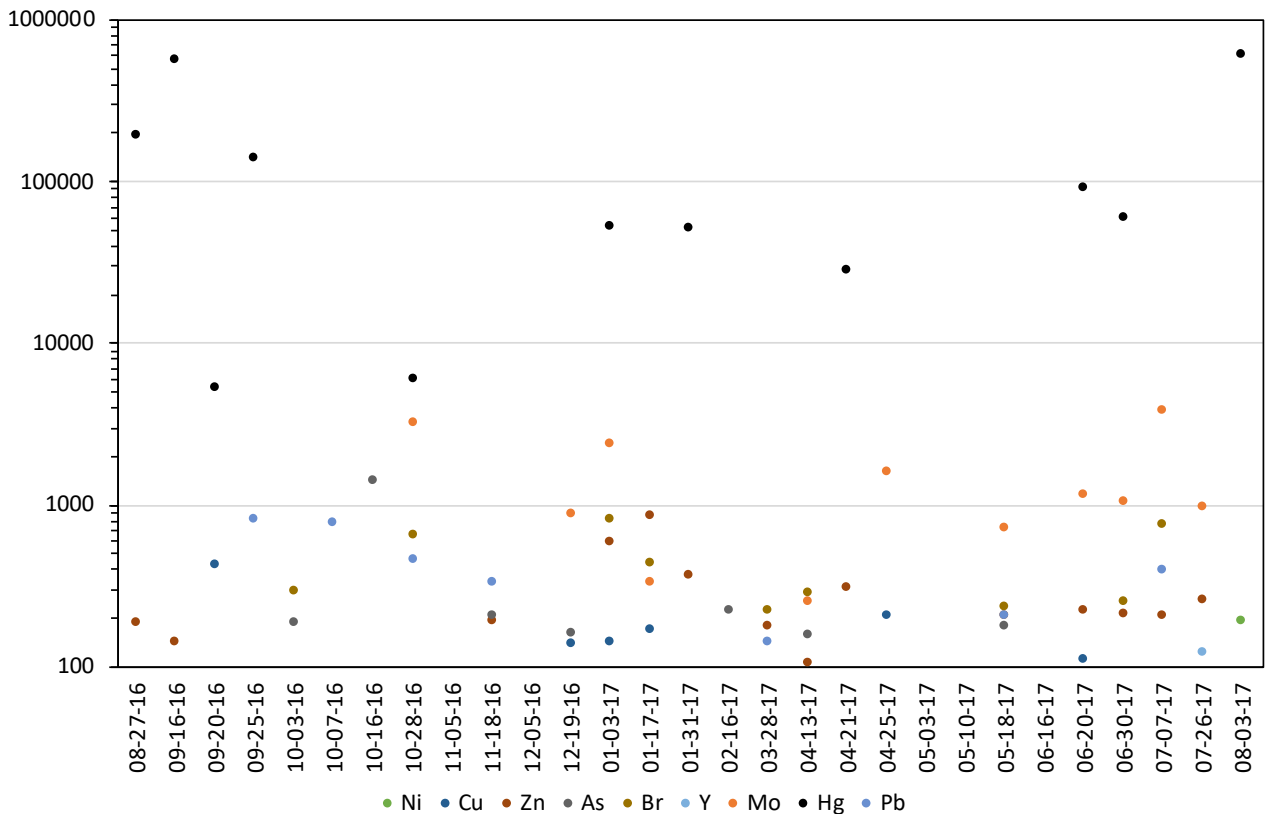


図5 濃縮係数が100以上の元素

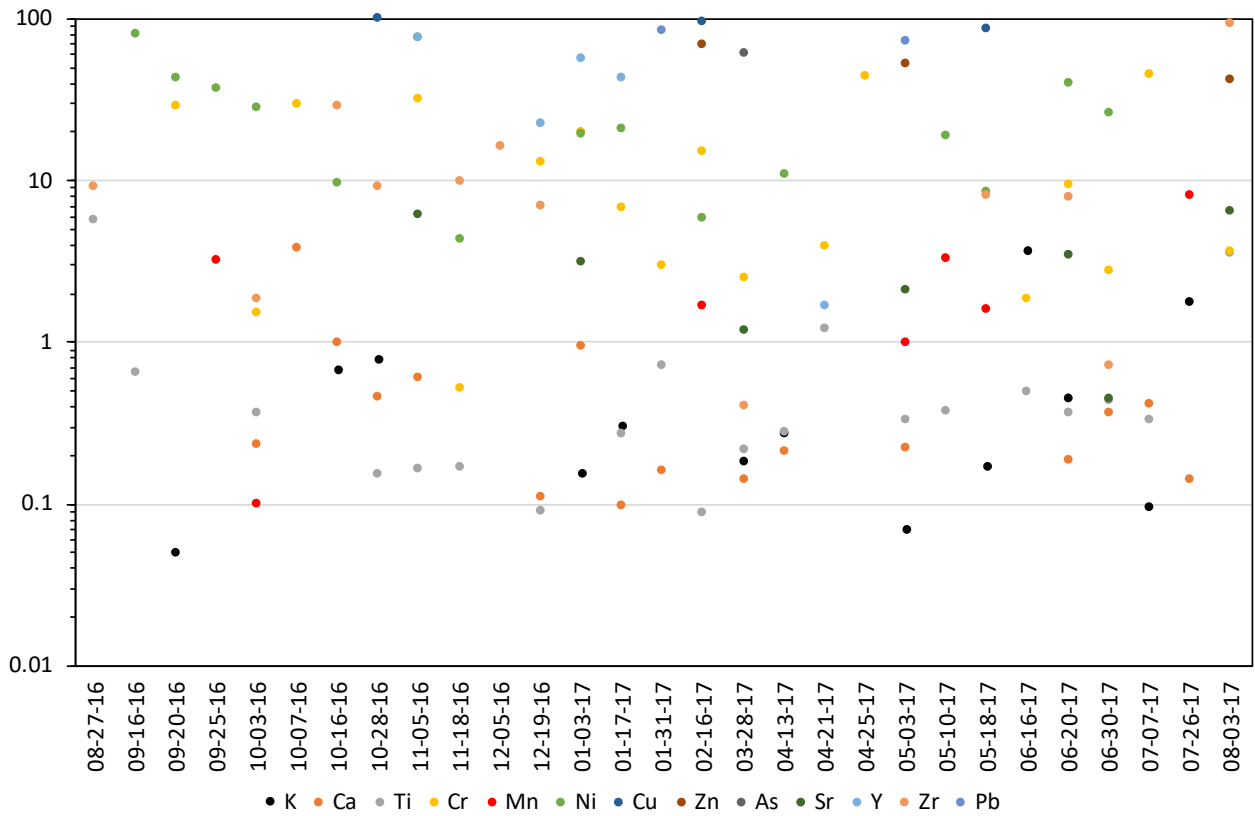


図6 濃縮係数が100以下の元素

3.3 EC量およびFe量と各微量成分元素量の相関関係

表1に各元素とEC量の相関係数を示す。これにより、Cu、Znとの相関係数が0.9以上と、またECと非常に強い相関関係が有意にあることが示唆された（Feは95%では有意であるものの、相関関係はそれほど高くはない）。相関が有意であったFe、CuおよびZnとEC量の散布図を示す（図7-9）。3.2章の議論を元にとすると、今回のサンプルにおいては、札幌市内の大気エアロゾル中のECは人為起源が主な発生要因だと考えられる。

表1 EC量と各元素の相関係数

ECと各元素の相関	Fe	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
相関係数	0.41	-0.09	-0.21	0.21	0.25	-0.25	0.12	0.91	0.90
データ数	29	13	16	20	18	7	16	9	17
p値	0.0267	0.773493	0.441426	0.380807	0.324235	0.596142	0.658878	0.00055	1.14E-06
両側t検定(95%)	○	×	×	×	×	×	×	○	○
両側t検定(99%)	×	×	×	×	×	×	×	○	○

ECと各元素の相関	As	Br	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Hg	Pb
相関係数	-0.15	0.49	0.27	0.07	-0.21	0.33	-0.10	-0.43	0.54
データ数	8	9	7	6	12	3	12	10	9
p値	0.722943	0.176681	0.554221	0.897605	0.513433	0.787894	0.74863	0.211999	0.133551
両側t検定(95%)	×	×	×	×	×	×	×	×	×
両側t検定(99%)	×	×	×	×	×	×	×	×	×

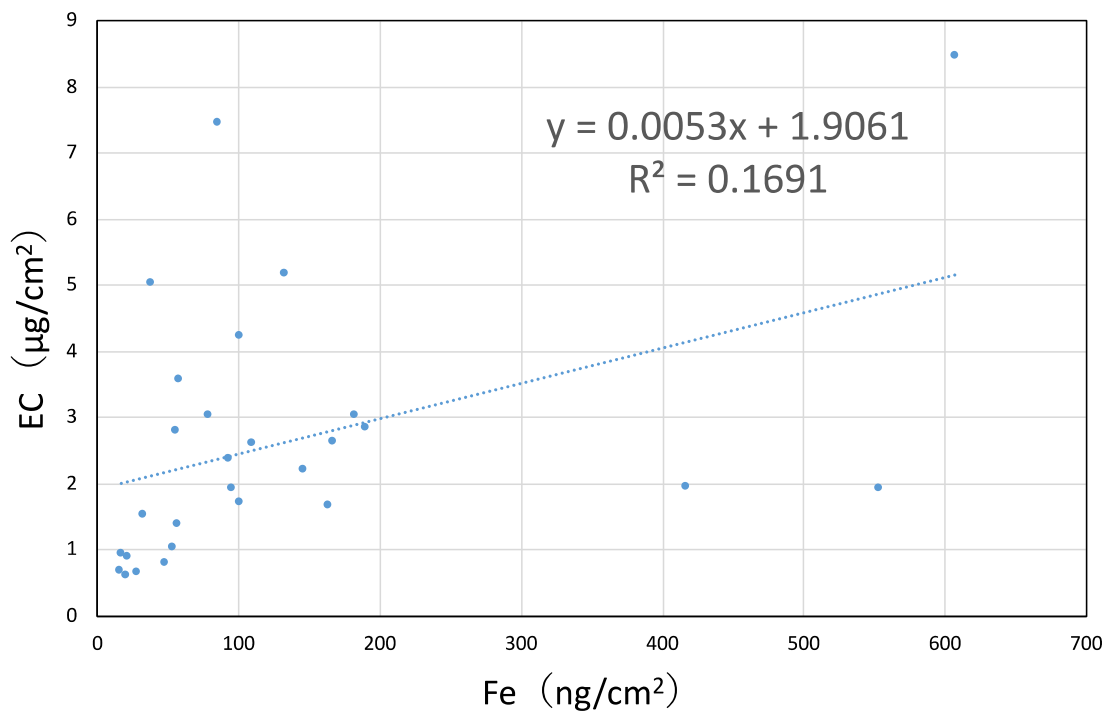


図7 Fe量とEC量の関係

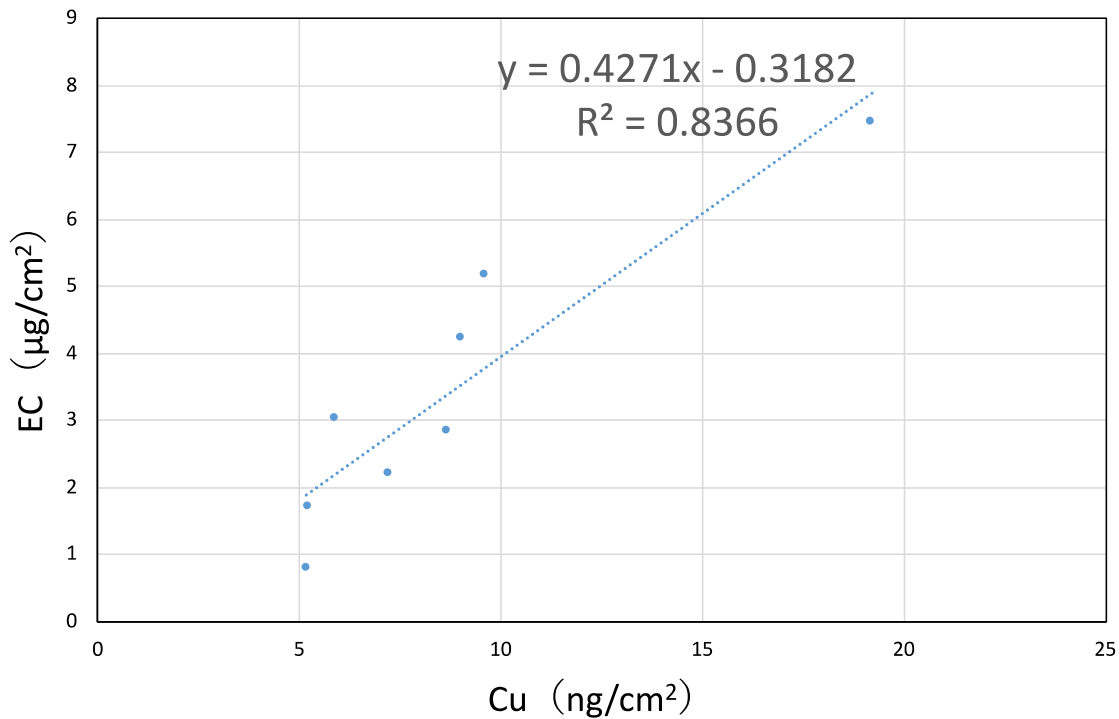


図8 Cu量とEC量の関係

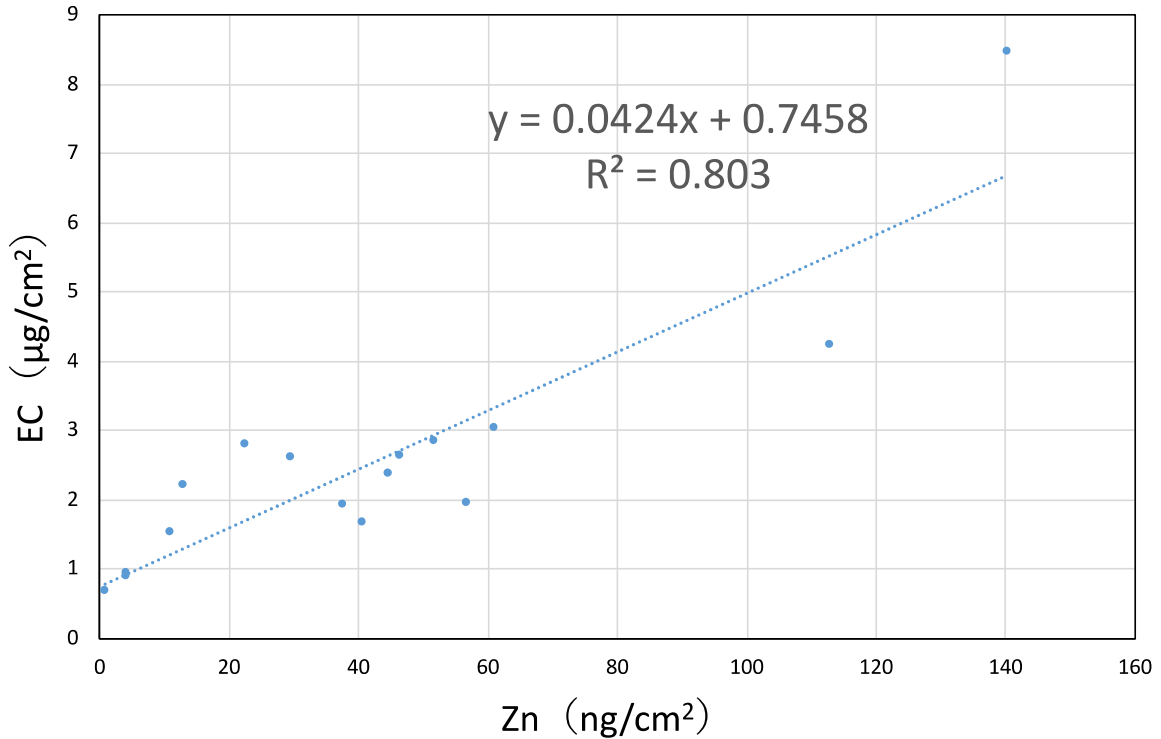


図9 Zn量とEC量の関係

次に、表2にFe量と各元素の相関係数を示す。この結果、Ti、Zn、Br、SrとFeの間に有意な相関関係が見られ、これらの元素は、鉱物ダストの典型であるFe成分¹²との相関が強い可能性があることが示唆された。これらの各元素とFe量の散布図も示す(図10-13)。3.2章の濃縮係数の議論と合わせると、サンプル中のダスト(Fe)は土壌(地殻)および人為起源両者の変動と相関していることから、Feの輸送経路なども影響することが考えられ(人為起源の大気汚染輸送と混在するなど)、単純にFeのデータ単体で自然起源と言い切るのは、本サンプルにおいては難しいと考えられる。

図3、4に示した通り、QFFフィルターにおいてFeは安定した含有量であったため解析が可能であるが、他の元素との関係などの議論においては、やはり誤差も大きいため、今後、上記のような相関関係などの議論には、今回の研究目的の場合などを除き、元素分析を行う際には不純物が少ないフィルターを用いるなどの検討も用途に応じて考える必要がある。

表2 ダスト(Fe)量と各元素の相関係数

ダスト(Fe)と各元素の相関	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As
相関係数	0.51	0.33	0.78	0.05	0.69	0.34	0.03	0.59	0.22
データ数	13	16	20	18	7	16	9	17	8
p値	0.073326	0.210763	5.23E-05	0.843541	0.086925	0.200611	0.931506	0.011855	0.597071
両側t検定(95%)	×	×	○	×	×	×	×	○	×
両側t検定(99%)	×	×	○	×	×	×	×	×	×
ダスト(Fe)と各元素の相関	Br	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Hg	Pb	
相関係数	0.84	0.85	0.10	-0.27	0.99	-0.06	0.23	0.39	
データ数	9	7	6	12	3	12	10	9	
p値	0.004831	0.016552	0.857441	0.402748	0.082108	0.856508	0.521592	0.298043	
両側t検定(95%)	○	○	×	×	×	×	×	×	
両側t検定(99%)	○	×	×	×	×	×	×	×	

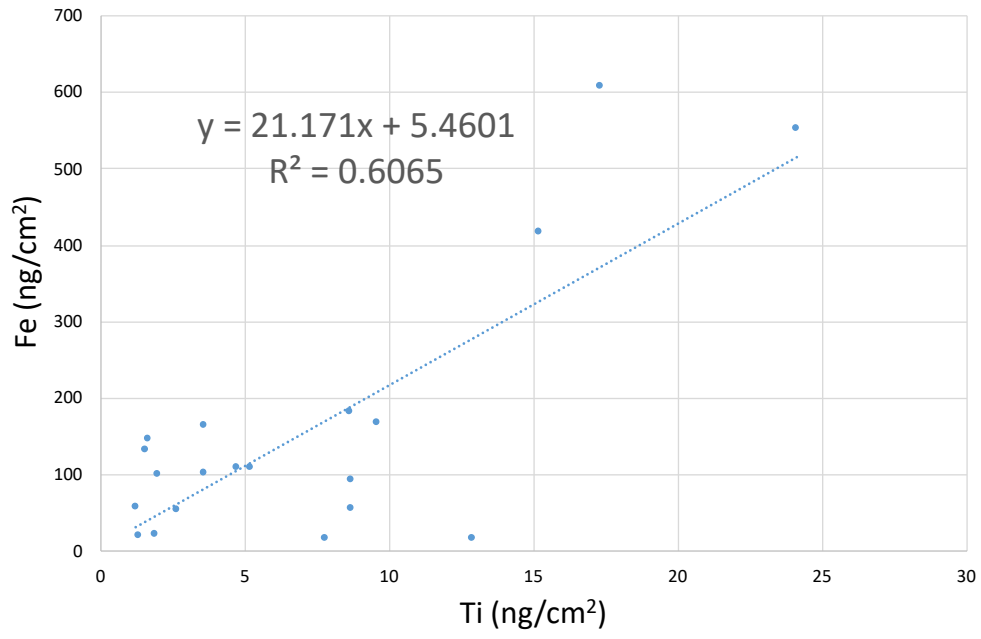


図 10 Ti 量と Fe 量の関係

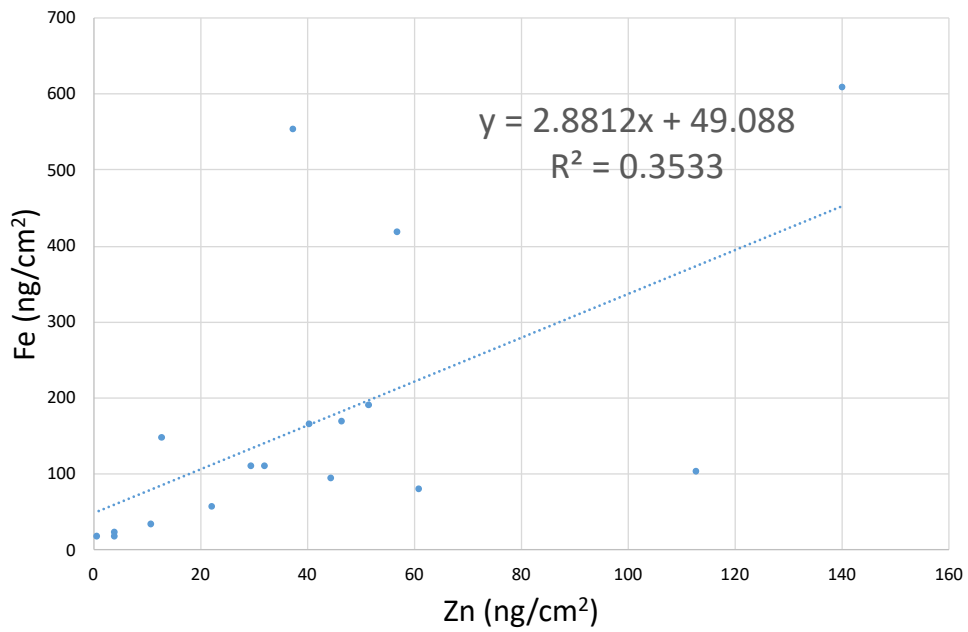


図 11 Zn 量と Fe 量の関係

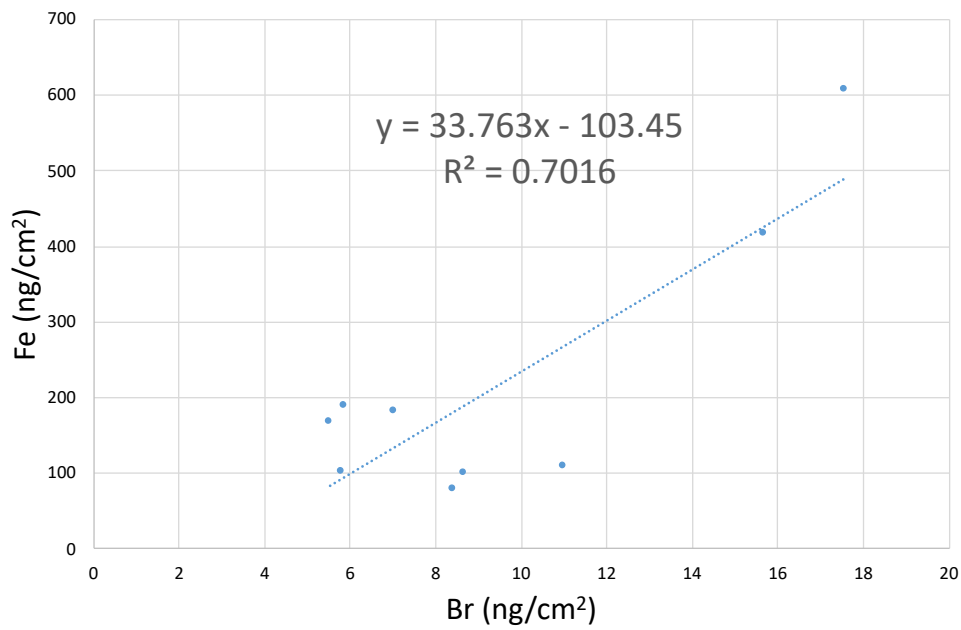


図12 Br量とFe量の関係

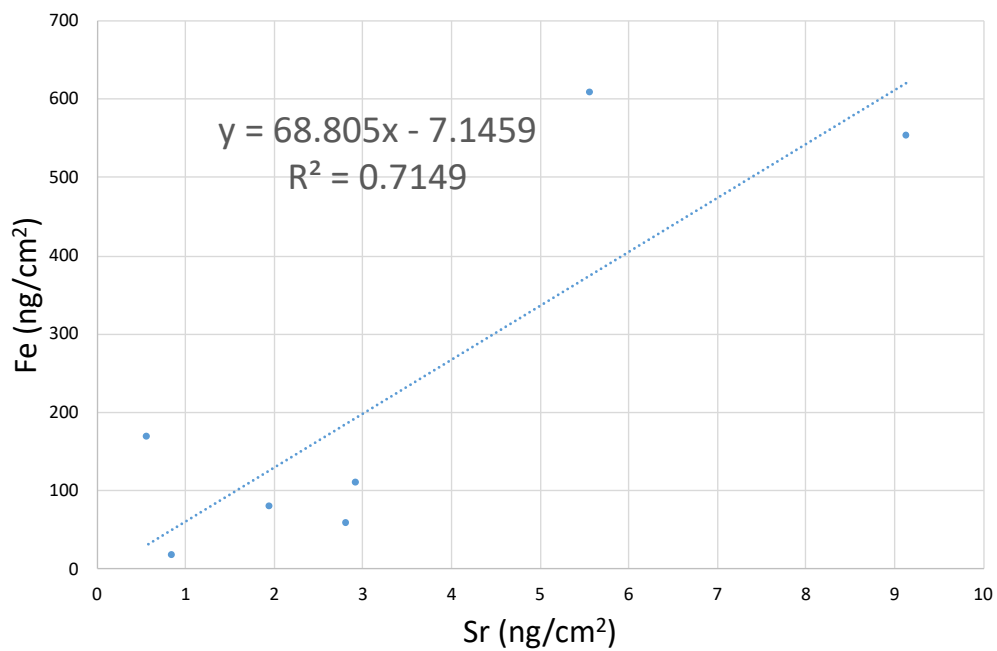


図13 Sr量とFe量の関係

4. まとめ

2016年8月から2017年8月までの間に北海道大学低温科学研究所裏の観測小屋において、石英繊維フィルター(QFF)を使用して定流量ポンプや真空ポンプを用いて、計32回の大気エアロゾルサンプリングを行った(3.2章、3.3章の使用データは29サンプル以下のデータを使用；条件によって解析使用データ数は個々の元素で異なる)。PIXE分析の結果、本研究で用いたブランク測定用のQFFは不純物を多く含んではいたが、Feに関してはロットナンバーが異なっても安定

した含有量であったため、ブランク値以上の吸引量の Fe を用いれば Fe に関しては QFF を使用しても議論が可能であることがわかった。

札幌で捕集されたエアロゾル中の微量元素の起源は、濃縮係数を使った議論から主に K、Ca、Ti、Cr、Mn、Ni、Sr、Y、Zr が土壌起源、Cu、Zn、As、Br、Mo、Hg、Pb が人為起源であることが示唆された。解析方法に述べたように、QFF を使用したため、解析に使用できないデータも多く、他の微量元素との議論も限定的ではあったが、サンプル中の EC は主に人為起源であることが濃縮係数の議論および Zn などとの有意な強い相関関係から示唆された。また、Fe は人為、自然起源両者と思われる元素と相関関係を持っていたことから、起源を直接反映したものだけでなく、空気塊の輸送経路（人為的大気汚染のある場所を通過した場合やその空気塊と混在して輸送など）の影響も受けていると考えられ、測定サンプルにおいては、起源の解釈は単純でないこともわかった。

謝辞

本研究は平成 28 年度公益信託エスベック地球環境研究・技術基金（エスベック環境研究奨励賞）の支援の元に行われた。また、エアロゾルサンプリングは、北海道大学低温科学研究所との共同研究（平成 28 年度および平成 29 年度研究課題）によって行われた。PIXE 分析は、日本アイソトープ協会の仁科記念サイクロトロンセンターにて、平成 29 年度共同利用研究課題の元行われた。

References

- 1) 日本エアロゾル学会 (2014), みんなが知りたい PM2.5 の疑問 25, 畠山 史郎, 三浦 和彦 (編著), 成山堂書店, 160 pp.
- 2) U.S. EPA (2012), Report to congress on black carbon, United States Environmental Protection Agency, EPA-450/R-12-001, Office of Air and Radiation & Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, USA, pp. 388 (available at: <https://www3.epa.gov/airquality/blackcarbon/>).
- 3) Bond, T. C., et al. (2013), Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 5380–5552, doi:10.1002/jgrd.50171.
- 4) 青木輝夫, 田中泰宙 (2008), 大気エアロゾルの沈着が積雪アルベドに与える影響, *天気*, 55(7), 538-547.
- 5) 橋爪 真弘, 上田佳代, 西脇祐司, 道川武紘, 小野塚大介 (2010), 黄砂の健康影響—疫学文献レビュー— (Health effects of Asian dust events: A review of the literature), *日衛誌 (Jpn. J. Hyg.)*, 65, 413-421.
- 6) Janssen, N. A. H., M. E. Gerlofs-Nijland, T. Lanki, R. O. Salonen, F. Cassee, G. Hoek, P. Fischer, B. Brunekreef, M. Krzyzanowski (2012), Health effects of black carbon, edited by R. Bohr, WHO, WHO Regional Office for Europe, DK-2100 Copenhagen Ø, Denmark, 96 pp. (available at: http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0004/162535/e96541.pdf)
- 7) 安成哲平, 並木曹汰, 世良耕一郎, 秋山雅行, 的場澄人, 村尾直人 (2017), 大気汚染対策のためのブラックカーボンと黄砂 (ダスト) 情報を分離・定量する手法の開発, 公益信託エスベック地球環境研究・技術基金平成 28 年度助成金研究報告書「概要書」, 13. pp. (未公開)
- 8) 世良耕一郎 (2003), (教育講演) PIXE 法で定量分析可能な試料—PIXE 全国共同利用 10 年の歩み—, *NMCC 共同利用研究成果報文集* 10, 304-323.
- 9) 真室哲雄, 溝畑朗 (1979), 日本各地の大気浮遊粒子状物質の多元素分析 (II), *大気汚染学会誌*, 14(1), 17-24.
- 10) Bowen, H. J. (1966), Trace Element in Biochemistry, Academic Press, London, New York, 241 pp.
- 11) 石田晃祥 (2007), 日本における大気中有害物質の挙動の解明, 平成 19 年度北海道大学工学部環境工学科大気環境保全工学研究室卒業論文, 103 pp.
- 12) 浦幸帆, 長田和雄, 香川雅子, 三上正男, 的場澄人, 青木一真, 篠田雅人, 黒崎泰典, 林政彦, 清水厚, 植松光夫 (2011), 非水溶性大気沈着物中の Fe 含有量を用いた鉍物質ダスト量の推定, *エアロゾル研究*, 26(3), 234-241, doi:10.11203/jar.26.234.

Iron and other trace elements in atmospheric aerosols in Sapporo measured by PIXE analysis

Teppei Yasunari^{1,2}, Souta Namiki³, Kouichirou Sera⁴,
Masayuki Akiyama⁵, Sumito Matoba⁶ and Naoto Muraio¹

¹Faculty of Engineering, Hokkaido University
Kita-13 Nishi-8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628, Japan

²Arctic Research Center, Hokkaido University
Kita-21 Nishi-11, Kita-ku, Sapporo, 001-0021, Japan

³School of Engineering, Hokkaido University
Kita-13 Nishi-8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628, Japan

⁴Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

⁵Institute of Environmental Sciences, Hokkaido Research Organization
Kita-19 Nishi-12, Kita-ku, Sapporo, 060-0819, Japan

⁶Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University
Kita-19 Nishi-8, Kita-ku, Sapporo, 060-0819, Japan

Abstract

During August 2016 and August 2017, aerosol samplings onto quartz fiber filter (QFF) were carried out at the site inside of Hokkaido University, Sapporo, Japan. Total 32 samples were obtained, but 29 or less samples were used for the data analyses, for which trace elements were measured by PIXE analysis. The PIXE measurements were carried out at Nishina Memorial Cyclotron Center (NMCC) in Iwate prefecture. Because we used QFF, we firstly assessed the background levels of impurities in QFFs. The contents of Fe in QFFs were stable even if the lot number of the filters was different. Therefore, we concluded that we can analyze Fe data in aerosol samples on QFFs if samples contain Fe amounts of more than those of the background levels on the QFFs. After removing the unusable data based on our definition, we carried out correlation analyses between Elemental Carbon (EC) and trace elements, and between Fe and trace elements, respectively. Furthermore, we calculated enrichment factors (EF) against Fe. Based on the EF analyses, it was indicated that K, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Sr, Y, and Zr were mainly from soil (crustal) sources, and Cu, Zn, As, Br, Mo, Hg, and Pb were mainly from anthropogenic sources. Because of the high correlation between EC and Zn it is implied that the sources of EC in the filter samples obtained in Sapporo are mostly from anthropogenic origins. On the other hand, Fe had higher correlations with the trace elements from both the natural

and anthropogenic sources (based on the EF analyses). The results of the correlation analyses on Fe might include not only the source information itself but also perhaps the information of transport paths. This means that the interpretation of the origins of Fe in the obtained samples has more complexity.