



Nouveau paradigme : Les cendres volantes de charbon comme cause principale de l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique

Mark Whiteside, M.D., M.P.H.

Florida Department of Health, Key West, FL 33040 USA

J. Marvin Herndon, Ph.D.

Transdyne Corporation, San Diego, CA 92131 USA

RÉSUMÉ

Nous apportons de nouvelles preuves irréfutables que les cendres volantes de charbon en aérosol et leurs divers composants, en particulier le fer, sont la cause principale de l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique, et non les gaz chlorofluorocarbones (CFC), comme le "décrète" le Protocole de Montréal de 1989. Les cendres volantes de charbon en aérosol sont une "potion de sorcière" toxique composée de nombreux éléments et substances qui détruisent l'ozone directement et indirectement par de nombreuses réactions chimiques, dont on ne connaît pas encore toute l'ampleur. La théorie dominante de l'appauvrissement de l'ozone par les CFC est tout simplement fautive et ne tient pas compte des multiples réactions chimiques et photochimiques qui détruisent l'ozone stratosphérique. Nous discutons du rôle principal des particules de cendres volantes de charbon dans la nucléation de la glace et la formation de nuages dans la troposphère supérieure et la stratosphère, et nous réfutons l'idée que les matières météoriques ou extraterrestres seraient responsables des nuages stratosphériques polaires. Nous fournissons de nombreux documents montrant que le fer et plusieurs autres éléments présents dans les cendres volantes de charbon sont piégés dans les nuages stratosphériques polaires et détruisent l'ozone par divers moyens, notamment lorsqu'ils sont libérés au printemps. Les récentes découvertes scientifiques corroborent pour soutenir fortement le nouveau paradigme de l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique par les cendres volantes de charbon. Le "monde non évité" par le protocole de Montréal est déjà là : La biosphère est en train de s'effondrer en raison d'un réchauffement planétaire incontrôlé et de la pénétration de rayons ultraviolets mortels à la surface de la Terre. Ce nouveau changement de paradigme doit être mis en œuvre. Le temps presse pour sauver ce que nous pouvons des systèmes vitaux de la Terre, y compris la couche d'ozone stratosphérique. Nous réaffirmons que toutes les sources de cendres volantes de charbon en aérosol doivent être réduites et/ou éliminées. Toutes les formes de géo-ingénierie doivent cesser immédiatement si nous voulons survivre en tant qu'espèce. L'attaque délibérée contre les processus naturels de la Terre constitue, selon nous, rien de moins qu'un acte de trahison planétaire.

INTRODUCTION

Nous avons précédemment fourni des preuves irréfutables que les particules de cendres volantes de charbon, et non les chlorofluorocarbones (CFC), sont la cause principale de l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique, par le biais de nombreuses réactions qui détruisent l'ozone, illustrées graphiquement sur la figure 1 de [1].

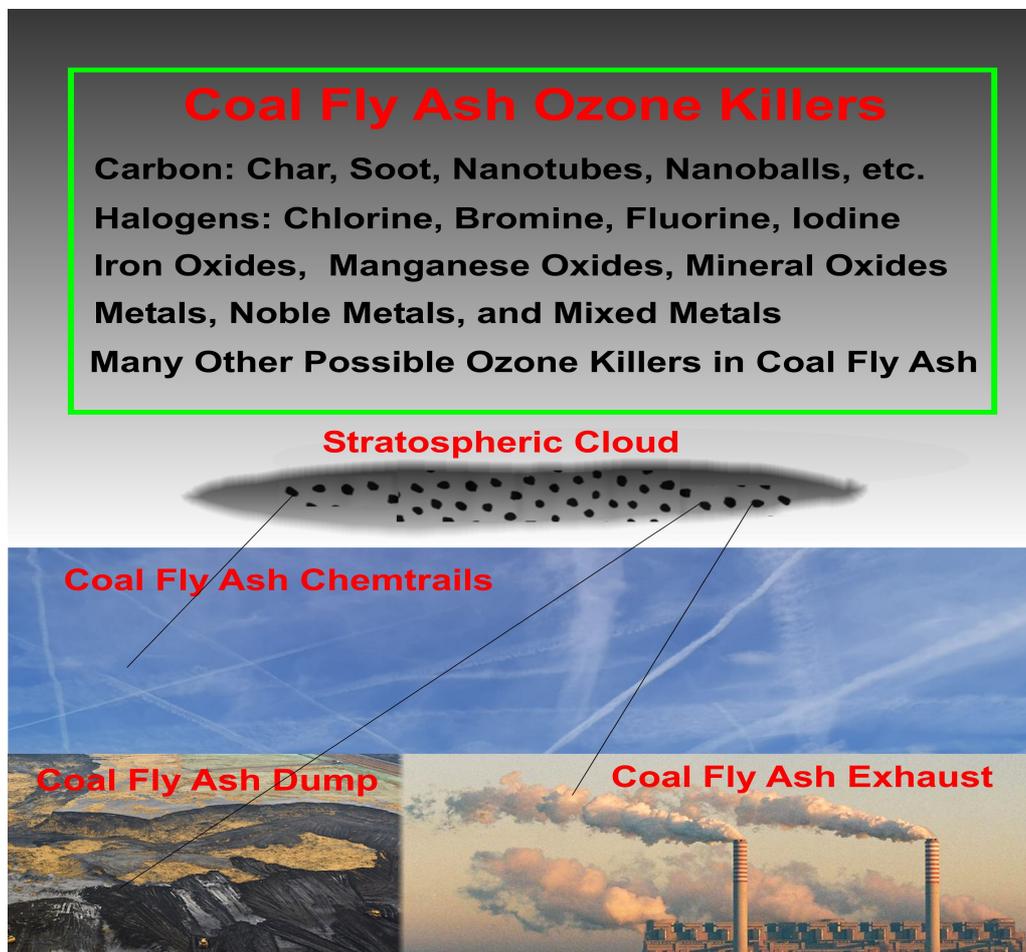


Figure 1. Graphique illustrant les principales sources de cendres volantes de charbon aérosolisées dans un nuage stratosphérique polaire chargé de particules, et certains des nombreux composants des cendres volantes de charbon qui détruisent directement l'ozone, tiré de [2]

Les cendres volantes de charbon peuvent elles-mêmes détruire l'ozone de diverses manières [1, 3-8]. L'ozone stratosphérique peut être détruit par des halogènes réactifs, comme le chlore, le brome, le fluor et l'iode, que l'on trouve dans les cendres volantes de charbon [9]. Ironiquement, la combustion du charbon produit même certains chlorofluorocarbones que l'on retrouve dans les cendres volantes de charbon [10]. Les données expérimentales montrent que les différents composants des cendres volantes de charbon peuvent absorber ou détruire l'ozone. Par exemple, il existe une absorption réactive de l'ozone sur les oxydes minéraux, notamment ceux d'aluminium, de silicium et de fer, qui sont tous des composants majeurs des cendres volantes de charbon [11]. Les surfaces du carbone des cendres volantes de charbon sont oxydées par l'ozone [5], et l'ozone réagit avec les nanoparticules de carbone [6-8]. Les particules d'aérosol de carbone et de fer

submicroniques détruisent efficacement l'ozone, ce qui implique que ces particules dans la stratosphère peuvent représenter une cause importante de l'appauvrissement de l'ozone [12].

Nous avons examiné le rôle central du fer des cendres volantes de charbon dans l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique [2]. Les particules de fer présentes dans les aérosols primaires et secondaires de cendres volantes de charbon entraînent la formation de cristaux de glace dans les cirrus et dans les nuages stratosphériques polaires dont les constituants de cendres volantes de charbon sont principalement responsables de la création de trous dans la couche d'ozone [1, 2].

Le fer des cendres volantes de charbon est associé à des espèces réactives et actives de l'oxygène, dont le radical hydroxyle, qui détruit l'ozone dans la stratosphère. L'ozone peut être à la fois adsorbé sur les particules contenant du fer et appauvri par des réactions photochimiques avec le fer et d'autres constituants des cendres volantes de charbon. Le fer est connu pour activer les halogènes, notamment le chlore, le brome, le fluor et l'iode. Nous explorons et élucidons ici l'origine et la spéciation des particules de fer dans les aérosols primaires et secondaires, la formation accrue de nuages de glace par le fer, la chimie du fer dans l'eau des nuages et les interactions du fer avec des halogènes dans la glace. En outre, nous discutons de l'erreur des métaux "météoriques" qui nucléent les nuages polaires. Enfin, nous présentons une compréhension unifiée qui explique l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique par les cendres volantes de charbon, en particulier par son composant ferreux.

LE FER DES CENDRES VOLANTES DE CHARBON

Comparées aux gaz, les particules d'aérosols sont des composants mineurs de l'atmosphère, mais elles sont omniprésentes et jouent un rôle majeur dans les réactions chimiques, les effets du rayonnement, la formation des nuages et, de manière significative, l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique. Le fer est l'un des éléments les plus réactifs de l'atmosphère. Les oxydes de fer absorbent le dioxyde de soufre, le transformant en sulfates à l'interface gaz-solide. Le revêtement de surface des particules de fer insolubles par des matériaux solubles augmente leur capacité à former des nuages [13]. Le fer et les aluminosilicates sont les deux principaux constituants des cendres volantes de charbon, l'abondant déchet de la combustion du charbon. Le fer contenu dans les phases aluminosilicates est continuellement libéré dans une solution aqueuse lorsque les particules de cendres volantes se brisent en fragments plus petits [14]. Le fer soluble (Fe^{2+}) dans les aérosols contribue aux espèces réactives de l'oxygène et catalyse l'oxydation des gaz atmosphériques.

La plupart des particules de fer ultrafines et nanométriques issues de la combustion du charbon sont mélangées à des sulfates et des nitrates, et sont associées à un pourcentage accru de fer soluble [15]. La solubilité du fer provenant des sources de combustion est beaucoup plus importante que celle de la poussière minérale. De nouvelles estimations du dépôt total de fer soluble dans les océans indiquent une contribution plus importante du fer de combustion anthropique que de la poussière minérale ou de la combustion de la biomasse [16].

Les particules d'aérosols anthropiques, notamment les cendres volantes de charbon, les métaux et les particules de suie, sont transportées sur de longues distances et affectent les écosystèmes, la santé humaine et les changements climatiques [17]. Les cendres volantes de charbon et d'autres particules d'aérosol dans la troposphère provoquent un réchauffement régional et/ou mondial en absorbant le rayonnement, en transférant cette chaleur aux gaz atmosphériques, ce qui réduit le gradient de température défavorable par rapport à l'air de surface, ce qui réduit en même temps la

perte de chaleur par convection depuis la surface [18-20].

Les aérosols organiques secondaires se forment dans l'atmosphère lorsque des composés organiques volatils émis par des sources anthropiques ou biogéniques sont oxydés par des réactions avec des radicaux OH, O₃ (ozone), des radicaux NO₃ ou des atomes de chlore pour former des produits moins volatils qui entrent dans les particules d'aérosol [21]. Les aérosols organiques secondaires représentent une grande partie de la masse d'aérosols atmosphériques et ont des effets importants sur la chimie atmosphérique, la visibilité, la santé humaine et le climat.

Les aérosols organiques secondaires produits par l'oxydation atmosphérique des précurseurs primaires émis contribuent largement aux aérosols de pollution par les particules fines (PM_{2,5}) dans le monde entier. L'étude des épisodes de brume sèche (pollution) hivernale en Chine indique que la plupart des aérosols organiques secondaires proviennent de la combustion de combustibles fossiles et que les aérosols organiques primaires de cette source se transforment en aérosols organiques secondaires en phase aqueuse ou dans des environnements très humides [22].

La transformation dans les nuages est la principale voie menant à la formation d'aérosols organiques secondaires. L'acide oxalique est le composé organique hydrosoluble le plus abondant identifié dans les aérosols ambiants, et il est étroitement associé aux sulfates des aérosols [23]. La transformation des nuages en présence d'eau joue un rôle essentiel dans la formation d'espèces secondaires, notamment le sulfate, le nitrate, le chlorure, l'ammonium et l'oxalate, par le biais de la séparation du gaz en phases aqueuses ou de réactions hétérogènes/multiphasées. Dans une étude des espèces secondaires dans les résidus de nuages (gouttelettes de nuages séchées) au sommet d'une montagne en Chine, le fer provenant de sources de combustion, par opposition à la poussière minérale, a contribué à la plupart des particules résiduelles contenant du fer. Ces mêmes particules étaient associées à des sulfates, des nitrates, des chlorures et des oxalates. Il a notamment été démontré qu'elles augmentaient la biodisponibilité et la réactivité du fer [24].

L'ozone est détruit par réaction avec les halogènes [25, 26]. La combustion du charbon en Chine a conduit à une composante atmosphérique importante et inattendue de brome et de chlore réactifs dans l'atmosphère [27]. Les cendres volantes de charbon contiennent des éléments halogènes dans les gammes indiquées dans le tableau 1 de [1].

Tableau 1. Gamme des teneurs en éléments halogènes dans les cendres volantes de charbon [9].

Chlore µg/g	Brome µg/g	Fluor µg/g	Iode µg/g
13 - 25 000	0,3 - 670	0,4 - 624	0,1 - 200

Les composés organiques halogénés volatils (COHV) jouent un rôle important dans les processus chimiques de l'atmosphère et contribuent potentiellement à l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique. Les COHV naturels et anthropiques contribuent tous deux à la libération de ces composés dans l'atmosphère. Les sources naturelles de COHV comprennent les champignons qui font pourrir le bois, la combustion de la biomasse et les émissions volcaniques. Dans les sols et les sédiments, les ions halogénures peuvent être alkylés pendant l'oxydation de la matière organique par un accepteur d'électrons comme le Fe (III) : la lumière du soleil ou la médiation microbienne ne sont pas nécessaires. Lorsque l'ion halogénure est du chlore, les produits de la réaction sont CH₃Cl, C₂H₅Cl, C₃H₇Cl et C₄H₉Cl (les bromures et iodures d'alkyle correspondants sont produits lorsque

ces halogènes sont présents). Ces processus abiotiques peuvent contribuer de manière significative à la formation de composés atmosphériques importants tels que CH_3Cl , CH_3Br et CH_3I [28, 29]. Ces processus d'halogénéation sont possibles car les minéraux contenant du fer peuvent catalyser le clivage des liaisons C-H des composés organiques [30].

L'oxydation induite et catalysée par le fer de substrats organiques dans la nature conduit à des alcanes et des alcènes ainsi qu'à des hydrocarbures oxygénés et halogénés [31]. Inversement, les composés organiques halogénés peuvent être dégradés par les particules contenant du fer dans l'eau [32]. Ironiquement, les chlorofluorocarbones (CFC), précédemment accusés de détruire l'ozone stratosphérique en partie parce qu'on pensait qu'ils ne pouvaient pas être décomposés dans la troposphère, peuvent également être dégradés par des processus biotiques et abiotiques. Par exemple, la dégradation des CFC peut être accomplie en utilisant du fer granulaire et du fer bimétallique (par exemple, NiFe) [33].

FORMATION DE GLACE À L'AIDE DE CENDRES VOLANTES DE CHARBON

Il est connu et observé depuis longtemps que les émissions des centrales électriques au charbon "font des nuages". Après un temps très court, la plupart des noyaux potentiels de condensation des nuages dans les panaches des centrales électriques ont été produits par la conversion des gaz en particules plutôt qu'émis directement par la cheminée [34]. Ce processus recouvre la surface des particules de cendres volantes insolubles, de matériaux solubles dans l'eau, ce qui multiplie les noyaux de condensation des nuages par rapport aux concentrations de fond [35, 36].

Les données sur l'abondance réelle des cendres volantes de charbon dans l'atmosphère manquent car il est difficile de les distinguer des poussières minérales et, par conséquent, elles sont souvent comptées avec ces dernières. Cependant, on sait maintenant que les cendres de combustion jouent un rôle primordial dans la formation de glace dans les nuages de phase mixte, en particulier dans les nuages qui se forment à proximité de la source d'émission de ces particules d'aérosol [37]. En outre, il est devenu évident que les particules poreuses formant des noyaux de glace (comme beaucoup de cendres volantes de charbon) à la température du niveau cirrus initient la formation de glace via la phase liquide dans un processus en deux parties impliquant la condensation et la congélation de l'eau surfondue dans les pores ou les défauts de surface. Ce mécanisme, appelé condensation et congélation des pores (PCF), permet la stabilisation des germes de glace dans la particule sans la formation de glace macroscopique. Le mécanisme PCF pourrait jouer un rôle important dans les nuages à phases mixtes où les particules de cendres volantes de charbon sont injectées depuis des altitudes plus élevées et descendent ensuite vers des altitudes plus basses après avoir été initialement exposées à des températures plus basses [38]. La transformation des nuages est importante pour la capacité de nucléation de la glace des aérosols organiques et des particules de cendres volantes de charbon. Les particules de cendres volantes de charbon non traitées présentent une forte activité de nucléation hétérogène de la glace à des températures inférieures à 235 °K en mode dépôt et/ou condensation et congélation des pores. Dans le cas des aérosols organiques, le traitement des nuages peut faire passer les particules de l'état aqueux à un état vitreux très visqueux, de type solide, favorisant la nucléation de la glace [39].

L'influence du fer dans l'atmosphère est très large et dépend de sa concentration, de son environnement chimique et de sa solubilité. Dans une analyse sophistiquée du fer dans des échantillons d'aérosols urbains, la teneur globale en fer a été déterminée comme étant d'environ 7

%, principalement sous forme d'oxydes, la goethite (FeOOH) étant la phase principale. Seuls 2 % de la teneur totale en fer étaient solubles dans la phase aqueuse [40]. Parmi les nombreux éléments présents dans les cendres volantes de charbon, les oxydes de fer sont connus pour leur forte activité de nucléation de la glace. Lors d'expériences de congélation par immersion réalisées à l'aide d'une chambre environnementale, les oxydes de fer, notamment la wustite (FeO), l'hématite (Fe₂O₃), la magnétite (Fe₃O₄) et la goethite (FeOOH), ont montré une nucléation de la glace variable mais efficace, en partie liée au degré de décalage de leur réseau par rapport à la glace hexagonale [41].

Dans une simulation d'eau trouble utilisant des échantillons d'aérosols ambiants en suspension dans une solution aqueuse, des espèces importantes (c'est-à-dire H₂O₂, Fe total, Fe(II) soluble et pH) ont été mesurées dans différentes conditions expérimentales, notamment lorsque la solution était irradiée par des rayons ultraviolets ou lorsque des donneurs d'électrons comme l'oxalate étaient ajoutés. La photoproduction de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) a été observée dans l'eau nuageuse simulée avec ajout d'oxalate. La production de Fe(II) 212 a montré que le Fe des aérosols ambiants était disponible pour des réactions photochimiques d'oxydoréduction. Dans tous les cas, la production de H₂O₂ et de Fe(II) était plus importante sous irradiation UV que dans les échantillons témoins non irradiés [42].

Les aérosols de cendres volantes de charbon sont une source importante de OH en présence d'un donneur d'électrons ajouté (par exemple l'ozone) ou de H₂O₂ [43]. Dans la phase aqueuse de l'atmosphère (aérosols, nuages et brouillard) où le fer, les acides et l'ozone sont simultanément présents, l'oxydation du Fe(II) par l'ozone (O₃) est un puits d'ozone très important [44]. Dans les suspensions aqueuses, l'ozone peut remplacer les groupes hydroxyle de surface sur les sites acides de Lewis des oxydes de fer (y compris Fe₂O₃, FeOOH et Fe₃O₄), interagir avec les ions métalliques de surface, se décomposer en espèces réactives de l'oxygène (ROS) et initier l'oxydoréduction des métaux de surface [45].

RELATIONS ENTRE LA GLACE ET LES CIRRUS

La majorité des cirrus gèlent ou se nucléent autour de "poussières minérales" ou d'"aérosols métalliques", avec probablement d'importantes contributions des cendres volantes de charbon dans les deux catégories [46]. Les particules aérosolisées de cendres volantes de charbon, projetées dans la stratosphère, servent non seulement d'agents de nucléation de la glace, mais sont également piégées par les nuages, y compris les nuages stratosphériques polaires. Au printemps, les nuages stratosphériques glacés fondent ou s'évaporent, libérant les particules de cendres volantes de charbon qu'ils ont piégées et rendant ces particules consommatrices d'ozone facilement disponibles pour réagir avec l'ozone stratosphérique ambiant et le détruire [1]. Cette activité est principalement à l'origine des trous d'ozone observés en Antarctique [47], en Arctique [48] et sous les tropiques [49].

En outre, les grosses particules d'aérosol présentes dans les cirrus peuvent se déposer vers le bas pour surfusionner les nuages à un niveau inférieur. On pense que ce type d'ensemencement de cirrus organise des champs de convection chaotiques de niveau moyen en orages de pluie complets [50]. Dans l'atmosphère, les gouttes liquides ne sont presque jamais de l'eau pure, mais contiennent des matières organiques et inorganiques solubles et insolubles. Dans la haute troposphère et la basse stratosphère, les gouttes aqueuses peuvent contenir de l'acide sulfurique (H₂SO₄), de l'acide nitrique (HNO₃) et des mélanges de sulfates, de métaux et de matières organiques.

La glace ne tolère pas les impuretés car le réseau de la glace se développe par une liaison hydrogène forte et directionnelle entre les molécules d'eau. Comme la taille et la charge des molécules de soluté et des ions diffèrent de celles de l'eau, ils sont expulsés du réseau de glace pendant la formation/cristallisation de la glace. Ainsi, une séparation de phase induite par la congélation en glace pure et en une solution concentrée par la congélation se produit pendant la congélation des solutions aqueuses. Ce revêtement de solution concentrée en glace autour des cristaux de glace détermine la réactivité de surface, les propriétés radiatives et l'absorption de vapeur d'eau pendant le développement du nuage de glace [51].

La nucléation dite par dépôt ne peut pas expliquer la forte augmentation de l'efficacité de la nucléation de la glace des particules poreuses par rapport aux particules non poreuses à des températures inférieures à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et l'absence de nucléation de la glace en dessous de la saturation de l'eau à $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il s'ensuit que la condensation et la congélation des pores constituent la voie dominante de la nucléation de la glace atmosphérique au-dessous de la saturation en eau, et que les activités de nucléation de la glace des particules dans les cirrus sont en partie déterminées par leur structure et leur porosité [52].

LES CENDRES VOLANTES DE CHARBON EN AÉROSOL : PAS LES CHLOROFLUOROCARBONES

Dans les années 1970, les gaz chlorofluorocarbonés (CFC) produits par l'homme ont été identifiés comme une source potentielle de chlore stratosphérique. On pensait que les CFC ne se décomposaient pas dans la troposphère, mais que, lorsqu'ils étaient transportés dans la stratosphère, ils pouvaient être photolysés par les rayons ultraviolets et créer des radicaux libres qui détruisaient l'ozone. Cependant, les halogènes libérés par des gaz sources comme les CFC forment généralement des molécules inorganiques comme le HCl [53]. La théorie de l'appauvrissement de l'ozone par les CFC exige qu'une fraction significative du chlore total libéré par les halocarbures (Clx) soit présente sous des formes actives (ClO, Cl₂O₂ et HOCl) plutôt que dans des réservoirs plus passifs sur le plan photochimique (HCl, ClONO₂). En l'absence de traitement hétérogène, le chlore inorganique dans la basse stratosphère est présent presque entièrement sous forme de HCl et ClONO₂ [54].

Malgré les restrictions imposées à la production de chlorofluorocarbones depuis les protocoles de Montréal de 1989, la destruction de l'ozone stratosphérique n'a pas diminué [47]. Récemment, nous avons apporté la preuve qu'une substance totalement différente, les cendres volantes de charbon en aérosol, est le principal destructeur d'ozone stratosphérique [1, 2].

LES CENDRES VOLANTES DE CHARBON EN AÉROSOL : PAS PRINCIPALEMENT DES MATIÈRES MÉTÉORIQUES

Les particules responsables de la formation des nuages polaires étaient auparavant attribuées à des matières météoriques. On pensait que le fer provenant de l'ablation présumée de météoroïdes était absorbé par les nuages polaires mésosphériques (noctilucides) [55]. Des analogues de particules "météoriques" réfractaires composées de fer, de magnésium et de silicium se sont avérés capables de nucléer les hydrates d'acide nitrique dans les nuages stratosphériques polaires [56]. De même, il a été démontré que des particules météoriques de taille nanométrique contenant du fer, du magnésium et des silicates pouvaient éliminer l'acide sulfurique de la phase gazeuse au-dessus de 40 km et

affecter la composition et le comportement des gouttelettes de $H_2SO_4-H_2O$ surfondues dans la couche d'aérosol stratosphérique (Junge) [57].

Depuis des décennies, il est reconnu que les cendres volantes de charbon en aérosol ressemblent beaucoup à la poussière météoritique [58]. Dès les années 1960, il a été déterminé que les plus petites particules ($< 5 \mu m$) présentes dans la stratosphère étaient très probablement d'origine terrestre et non météorique [59]. Les polluants peuvent atteindre la stratosphère de deux façons : 1) Par injection directe, comme par les avions et les fusées [60, 61], et 2) Par injection atmosphérique depuis la troposphère [62-68], ce qui est plus probable pour les particules réfractaires plus petites (souvent de taille nanométrique) [67].

Des éléments typiques des cendres volantes de charbon, notamment le fer, le magnésium, l'aluminium, le chrome et le nickel, se révèlent, par microscopie électronique à transmission, être contenus dans les particules de sulfate troposphériques [69]. Le transport de l'air de la troposphère vers la stratosphère se produit principalement dans les tropiques, ce qui est associé à la branche ascendante de la circulation de Brewer-Dobson. L'infusion d'aérosols troposphériques dans la stratosphère pendant les sursauts convectifs peut hydrater la basse stratosphère et supprimer la sublimation [70].

Les études de traceurs d'aéronefs montrent que le transport depuis la basse stratosphère tropicale amène de l'air pauvre en ozone aux latitudes moyennes et dans la région du sous-vortex. Ce mode de transport augmente la teneur en vapeur d'eau aux hautes latitudes, renforçant potentiellement la destruction de l'ozone par traitement hétérogène dans le vortex polaire [71].

Les microparticules recueillies dans la stratosphère à haute altitude par des ballons et analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par émission de rayons X induite par des protons (PIXE) ont révélé la présence de chlore, de soufre, de titane, de fer, de brome, de nickel, de zinc, de strontium et de cuivre par ordre décroissant de concentration [72]. Il est à noter que ces éléments sont tous présents dans les cendres volantes de charbon.

En 2000, les mesures lidar d'une couche d'aérosol inhabituelle dans la stratosphère moyenne de l'Arctique ont révélé la présence de suie, d'oxydes d'aluminium et de silicium et de fer, tous des composants primaires des cendres volantes de charbon [73]. Nous avons récemment montré que la taille, la morphologie et la composition en éléments des particules recueillies dans les nuages stratosphériques polaires correspondent à celles trouvées dans les cendres volantes de charbon [1].

Collectivement, ces résultats impliquent que la plupart des particules les plus petites de la stratosphère proviennent de sources terrestres et anthropiques, principalement des cendres volantes de charbon.

Une autre hypothèse erronée est que les "sphérules magnétiques noires" proviendraient principalement de sources "extra-terrestres". Des particules d'aérosol insolubles dans l'eau d'un diamètre $> 2 \mu m$ dans des cirrus ont été étudiées et divisées en particules non magnétiques, non sphériques et sphériques magnétiques. La concentration des particules diminuait avec l'augmentation de leur taille. Les particules magnétiques non sphériques étaient riches en calcium, ce qui indique une source terrestre. Il a été noté que les particules magnétiques sphériques de cette taille ont été éliminées par précipitation [74].

De grandes quantités de sphérules magnétiques noires tombant en pluie dans l'est du Golfe du Mexique ont été liées à la pollution industrielle provenant d'installations de combustion de charbon et de coke dans la région [75]. L'analyse des cendres volantes des centrales électriques indique que les particules sphériques fortement magnétiques se trouvent principalement dans la fraction fine (< 60 µm) des cendres [76]. En effet, des études récentes confirment que les sphérules magnétiques anthropiques contenant de la magnétite et de l'hématite dans les sédiments reflètent l'activité industrielle [77]. Des mesures magnétiques dans des profils datés de tourbe finlandaise révèlent une accélération des quantités de sphérules de magnétite depuis le début de la révolution industrielle (vers 1860), résultant des retombées de particules issues des processus industriels et domestiques de combustion du charbon [78].

Les grandes extinctions comme celles du Permien et du K/T ont été liées à une activité volcanique généralisée associée à des mélanges charbon-basalte enflammés et à des panaches de cendres volantes de charbon pyroclastiques montant vers la haute atmosphère pour détruire l'ozone stratosphérique [79]. À cet égard, il est significatif que les argiles marines de la limite K/T soient fortement magnétiques, avec des coercivités rémanentes correspondant à celles des sphéroïdes. Les morphologies, la minéralogie et les propriétés magnétiques des sphéroïdes magnétiques K/T sont analogues aux sphérules magnétiques de cendres volantes [80].

La distribution verticale stratosphérique des particules submicroniques présente un maximum entre 15 et 23 km, ce que l'on appelle "aérosol stratosphérique" ou couche de Junge. Des mesures de la composition de ces particules stratosphériques à l'aide de ballons et d'avions U2 ont établi qu'elles étaient principalement soufrées et hydrosolubles [81].

L'analyse des particules stratosphériques par spectrométrie de masse laser (PALMS) recueillies jusqu'à 19 km a montré que la plupart des particules appartenaient à l'une des trois catégories suivantes : 1) acide sulfurique avec des métaux, 2) acide sulfurique presque pur avec de l'eau, et 3) particules organo-sulfatées provenant de la troposphère. Les spectres de masse des ions positifs de la première catégorie ont montré des pics de fer dans plusieurs $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}-\text{H}_2\text{SO}_4$, ainsi que des pics de magnésium, aluminium, nickel, potassium et sodium. De manière significative, la troisième catégorie (organo-sulfate) a montré des pics de brome, d'iode et de mercure [82].

L'analyse des particules recueillies au-dessus de la Chine a montré que 20 à 30 % des particules de la basse stratosphère qui contenaient du soufre contenaient également du fer [83]. En raison de l'énorme quantité d'émissions organiques et de soufre dans cette région, l'anticyclone de la mousson d'été asiatique sert de "cheminée" efficace, évacuant les aérosols vers la haute troposphère et la basse stratosphère [65]. Parmi les trois principales causes d'aérosols sulfatés troposphériques/stratosphériques, à savoir l'augmentation des remontées d'eau tropicales, les émissions volcaniques et la combustion anthropique, la combustion du charbon est probablement la plus importante source de dioxyde de soufre qui finit par constituer l'aérosol sulfaté responsable de l'augmentation de la rétrodiffusion de la couche d'aérosols stratosphériques au XXI^e siècle [84].

Les aérosols de cendres volantes de charbon, en particulier ceux qui sont déposés dans la troposphère par des avions à réaction dans le cadre d'opérations de géo-ingénierie "secrètes", expliqueraient non seulement la composition chimique des particules stratosphériques, mais fourniraient également de nombreuses réactions, vérifiées expérimentalement, qui détruisent l'ozone stratosphérique [2].

CENDRES DE CHARBON : LE PRINCIPAL DESTRUCTEUR D'OZONE STRATOSPHERIQUE

Les premières idées théoriques sur la nature des destructeurs d'ozone stratosphérique supposaient un seul coupable, comme les chlorofluorocarbones. En revanche, les cendres volantes de charbon en aérosol sont un cauchemar toxique composé de nombreuses substances qui peuvent détruire l'ozone directement et indirectement par de nombreuses réactions chimiques, dont on ne connaît pas encore toute l'étendue [1].

Diverses expériences ont été menées pour rendre les cendres volantes de charbon plus sûres et plus faciles à utiliser à des fins commerciales, par exemple comme composant du ciment. Les expériences sur les cendres volantes de charbon qui utilisent l'ozone fournissent des informations importantes sur la capacité des cendres volantes de charbon à détruire l'ozone stratosphérique [1].

Les surfaces des particules de carbone des cendres volantes de charbon sont oxydées par l'ozone [5], ce qui démontre que les particules de carbone des cendres volantes de charbon détruisent l'ozone. Les cendres volantes de charbon contiennent du brome, du chlore, du fluor et de l'iode [9], qui détruisent tous l'ozone. Les cendres volantes de charbon contiennent même des composés chlorofluorocarbonés [10]. D'autres études indiquent également que les cendres volantes de charbon détruisent l'ozone [3, 4].

Le mercure, un composant omniprésent des cendres volantes de charbon [85], réagit avec l'ozone et le consomme [86-88]. Les déductions concernant la destruction de l'ozone par les composants des cendres volantes de charbon peuvent être faites à partir de la destruction de l'ozone par des composés similaires : L'ozone est consommé par réaction avec le carbone [89, 90]. L'ozone est également consommé par des réactions avec des oxydes minéraux [45, 91-94]. De plus, l'ozone est consommé par des réactions avec les oxydes de fer et de manganèse [95, 96]. De plus, l'ozone est consommé par des réactions avec des métaux [97, 98] et des métaux nobles [96, 99]. Toutes ces substances sont présentes dans les nanoparticules de cendres volantes de charbon.

Les cendres volantes de charbon en aérosol ne servent pas seulement à nucléer la glace, elles sont aussi balayées et concentrées dans les nuages troposphériques et stratosphériques. Au printemps, les nuages stratosphériques, y compris et surtout les nuages stratosphériques polaires, fondent ou s'évaporent, libérant leurs particules occluses de cendres volantes de charbon. Par une variété de réactions chimiques directes et indirectes, comme décrit ci-dessus, ces particules de cendres volantes de charbon nouvellement libérées détruisent l'ozone stratosphérique.

CONCLUSIONS

Nous avons fourni d'autres preuves irréfutables que les cendres volantes de charbon en aérosol, et leurs divers composants, en particulier le fer, sont la cause principale de l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique, et non les gaz chlorofluorocarbonés, comme " décrété " par le Protocole de Montréal de 1989. Ce diagnostic erroné de la véritable cause de la destruction de l'ozone stratosphérique est une erreur potentiellement fatale pour l'humanité, à moins qu'une communauté scientifique par ailleurs peu réceptive ne se réveille et ne s'attaque à la véritable cause : les cendres volantes de charbon, qui sont également responsables du réchauffement planétaire galopant, des rayonnements ultraviolets B et C mortels qui pénètrent dans la terre, de l'effondrement du climat et de l'effondrement systémique de la biosphère. La théorie de l'appauvrissement de l'ozone par les CFC, aujourd'hui disparue, était non seulement trop simpliste, mais elle ne tenait pas compte de la myriade de réactions chimiques et photochimiques provoquées par les aérosols biotiques et

abiotiques dans l'atmosphère. La communauté scientifique a été induite en erreur par l'hypothèse fautive selon laquelle les métaux "météoriques" étaient responsables de la formation des nuages mésosphériques et stratosphériques. Le rôle principal des cendres volantes de charbon dans la formation des cirrus a été expliqué par la "poussière minérale".

Compte tenu de la révélation, au cours des deux dernières décennies, que les cendres volantes de charbon ont joué un rôle central dans l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique lors de précédentes grandes extinctions, comme celle du Permien ("The Great Dying"), il est difficile de comprendre pourquoi la combustion de cendres volantes de charbon ne ferait pas l'objet d'une enquête urgente sur la cause de l'appauvrissement de l'ozone. Il est encore plus difficile de comprendre pourquoi les scientifiques universitaires, y compris les spécialistes de l'atmosphère et du climat, ferment les yeux sur la pulvérisation délibérée et généralisée de particules dans la troposphère. Pourquoi certains de ces mêmes scientifiques sont-ils obsédés par la nécessité de projets de géo-ingénierie "futurs", en dépit de leur silence mortel et inexcusable concernant les opérations de géo-ingénierie des aérosols troposphériques à long terme, en cours, quasi-mondiales et non divulguées, dont il est prouvé qu'elles utilisent des cendres volantes de charbon ? Aucune discussion légitime sur notre "catastrophe climatique" actuelle ne peut avoir lieu sans la reconnaissance de ce type de manipulation technologique de l'atmosphère terrestre.

Les récentes découvertes scientifiques citées ici s'accordent toutes pour soutenir notre nouveau paradigme de l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique par les cendres volantes de charbon et leurs nombreux composants réactifs, dont le fer. Bien qu'il reste des questions sans réponse, il est grand temps d'agir. Il suffit de lever les yeux vers les atrocités commises dans nos cieux et de se mettre à l'écoute des terribles souffrances du monde naturel pour comprendre la gravité de la situation. Le temps nous est compté ; nous sommes bien engagés dans la sixième grande extinction anthropique, qui se déroule à la "vitesse de la lumière". Nos enfants sont déjà confrontés à un avenir épouvantable, potentiellement au cours de la présente décennie. Comme nous l'avons soutenu à plusieurs reprises dans nos articles scientifiques au cours des dernières années, toutes les sources d'aérosols de cendres volantes de charbon doivent être réduites ou éliminées. La technologie domestique de combustion du charbon et la gestion technologique concomitante doivent être radicalement améliorées dans le monde entier. Mais avant tout, il faut cesser de projeter des cendres volantes de charbon et d'autres particules dans la troposphère, qui se mélangent à l'air que nous respirons. Lorsque cette pulvérisation de particules cessera, la plupart de ces particules de pollution retomberont sur Terre en quelques jours ou semaines, le réchauffement climatique sera réduit et notre planète aura au moins une chance de se soigner. Ces mesures sont nécessaires pour sauver ce que nous pouvons des systèmes vitaux de soutien de la vie sur Terre, y compris la couche d'ozone stratosphérique, qui a protégé toute la vie supérieure sur Terre des rayons ultraviolets nocifs. L'assaut délibéré sur les processus naturels de la Terre, nous alléguons, ne constitue rien de moins que des actes de trahison planétaire[100].

Références

1. Herndon, J.M. and M. Whiteside, *Aerosolized coal fly ash particles, the main cause of stratospheric ozone depletion, not chlorofluorocarbon gases*. *European Journal of Applied Sciences*, 2022. 10(3): p. 586-603.
2. Whiteside, M. and J.M. Herndon, *Destruction of stratospheric ozone: Role of aerosolized*

coal fly ash iron. *European Journal of Applied Sciences*, 2022. 10(4): p. 143-153.

3. Chen, X., et al. *Fly ash beneficiation with ozone: Mechanism of absorption suppression*. in *Abstracts of papers of the American Chemical Society*. 2002. Amer Chemical Soc 1155 16TH ST, NW, Washington, DC 20036 USA.
4. Alebic-Juretic, A., T. Cvitas, and L. Klasinc, *Ozone destruction on solid particles*. *Environmental monitoring and assessment*, 1997. 44(1): p. 241-247.
5. Pedersen, K.H., et al., *Post-treatment of fly ash by ozone in a fixed bed reactor*. *Energy & fuels*, 2009. 23(1): p. 280-285.
6. Cataldo, F., *Ozone reaction with carbon nanostructures 1: reaction between solid C60 and C70 fullerenes and ozone*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007. 7(4-5): p. 1439-1445.
7. Cataldo, F., *Ozone reaction with carbon nanostructures 2: The reaction of ozone with milled graphite and different carbon black grades*. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2007. 7(4-5): p. 1446-1454.
8. Razumovskii, S., et al., *Carbon nanostructure reactivity: reactions of graphite powders with ozone*. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2007. 15(1): p. 53-63.
9. NRC, *Trace-element Geochemistry of Coal Resource Development Related to Environmental Quality and Health* 1980: National Academy Press.
10. Jiayi, L., et al., *The production and release of CFCs from coal combustion*. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 2003. 77(1): p. 81-85.
11. Michel, A., C. Usher, and V. Grassian, *Heterogeneous and catalytic uptake of ozone on mineral oxides and dusts: A Knudsen cell investigation*. *Geophysical research letters*, 2002. 29(14): p. 10-1-10-4.
12. Fenidel, W., et al., *Interaction between carbon or iron aerosol particles and ozone*. *Atmospheric Environment*, 1995. 29(9): p. 967-973.
13. Kopcewicz, B. and M. Kopcewicz, *Iron-containing atmospheric aerosols*. *Hyperfine interactions*, 1998. 111(1): p. 179-187.
14. Chen, H., et al., *Coal fly ash as a source of iron in atmospheric dust*. *Environmental Science & Technology*, 2012. 46(4): p. 2112-2120.
15. Zhu, Y., et al., *Iron solubility in fine particles associated with secondary acidic aerosols in east China*. *Environmental Pollution*, 2020. 264: p. 114769.

16. Matsui, H., et al., *Anthropogenic combustion iron as a complex climate forcer*. *Nature communications*, 2018. 9(1): p. 1-10.
17. Liu, L., et al., *Cloud scavenging of anthropogenic refractory particles at a mountain site in North China*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018. 18(19): p. 14681-14693.
18. Herndon, J.M., *Air pollution, not greenhouse gases: The principal cause of global warming*. *J. Geog. Environ. Earth Sci. Intn.*, 2018. 17(2): p. 1-8.
19. Herndon, J.M., *Role of atmospheric convection in global warming*. *J. Geog. Environ. Earth Sci. Intn.*, 2019. 19(4): p. 1-8.
20. Herndon, J.M., *True science for government leaders and educators: The main cause of global warming*. *Advances in Social Sciences Research Journal*, 2020. 7(7): p. 106-114.
21. Ziemann, P.J. and R. Atkinson, *Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation*. *Chemical Society Reviews*, 2012. 41(19): p. 6582-6605.
22. Wang, J., et al., *Aqueous production of secondary organic aerosol from fossil-fuel emissions in winter Beijing haze*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021. 118(8): p. e2022179118.
23. Yu, J.Z., et al., *When aerosol sulfate goes up, so does oxalate: Implication for the formation mechanisms of oxalate*. *Environmental science & technology*, 2005. 39(1): p. 128-133.
24. Lin, Q., et al., *In-cloud formation of secondary species in iron-containing particles*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019. 19(2): p. 1195-1206.
25. Simpson, W.R., et al., *Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007. 7(16): p. 4375-4418.
26. Read, K.A., et al., *Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical Atlantic Ocean*. *Nature*, 2008. 453(7199): p. 1232-1235.
27. Peng, X., et al., *An unexpected large continental source of reactive bromine and chlorine with significant impact on wintertime air quality*. *National science review*, 2021. 8(7): p. nwaa304.
28. Keppler, F., et al., *Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter*. *Nature*, 2000. 403(6767): p. 298-301.
29. Keppler, F., et al., *Correction: Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter*. *Nature*, 2001. 409(6818): p. 382-382.

30. Tubbesing, C., et al. *Iron Mineral Catalyzed CH Activation As a Potential Pathway for Halogenation Processes*. in *AGU Fall Meeting Abstracts*. 2014.
31. Comba, P., et al., *Iron-catalysed oxidation and halogenation of organic matter in nature*. *Environmental Chemistry*, 2015. 12(4): p. 381-395.
32. Colombo, A., et al., *Degradation of toxic halogenated organic compounds by iron-containing mono-, bi-and tri-metallic particles in water*. *Inorganica Chimica Acta*, 2015. 431: p. 48-60.
33. Jeen, S.-W., et al., *Degradation of chlorofluorocarbons using granular iron and bimetallic irons*. *Journal of contaminant hydrology*, 2014. 158: p. 55-64.
34. Hobbs, P.V., J.L. Stith, and L.F. Radke, *Cloud-active nuclei from coal-fired electric power plants and their interactions with clouds*. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 1980. 19(4): p. 439-451.
35. Parungo, F.P., P.A. Allee, and H.K. Weickmann, *Snowfall induced by a power plant plume*. *Geophysical research letters*, 1978. 5(6): p. 515-517.
36. Parungo, F., et al., *Nucleation properties of fly ash in a coal-fired power-plant plume*. *Atmospheric Environment (1967)*, 1978. 12(4): p. 929-935.
37. Umo, N., et al., *Ice nucleation by combustion ash particles at conditions relevant to mixed-phase clouds*. 2014.
38. Umo, N.S., et al., *Enhanced ice nucleation activity of coal fly ash aerosol particles initiated by ice-filled pores*. *Atmospheric chemistry and physics*, 2019. 19(13): p. 8783-8800.
39. Kilchhofer, K., F. Mahrt, and Z.A. Kanji, *The role of cloud processing for the ice nucleating ability of organic aerosol and coal fly ash particles*. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2021. 126(10): p. e2020JD033338.
40. Hoffmann, P., et al., *Speciation of iron in atmospheric aerosol samples*. *Journal of Aerosol Science*, 1996. 27(2): p. 325-337.
41. Chong, E., et al., *Ice nucleation activity of iron oxides via immersion freezing and an examination of the high ice nucleation activity of FeO*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021. 23(5): p. 3565-3573.
42. Siefert, R.L., et al., *Iron photochemistry of aqueous suspensions of ambient aerosol with added organic acids*. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1994. 58(15): p. 3271-3279.

43. Alaghmand, M. and N.V. Blough, *Source-dependent variation in hydroxyl radical production by airborne particulate matter*. *Environmental science & technology*, 2007. 41(7): p. 2364-2370.
44. Loegager, T., et al., *Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solutions*. *Inorganic Chemistry*, 1992. 31(17): p. 3523-3529.
45. Yan, L., J. Bing, and H. Wu, *The behavior of ozone on different iron oxides surface sites in water*. *Scientific reports*, 2019. 9(1): p. 1-10.
46. Cziczo, D.J., et al., *Clarifying the dominant sources and mechanisms of cirrus cloud formation*. *Science*, 2013. 340(6138): p. 1320-1324.
47. Bernhard, G.H., et al., *Updated analysis of data from Palmer Station, Antarctica (64° S), and San Diego, California (32° N), confirms large effect of the Antarctic ozone hole on UV radiation*. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2022. 21(3): p. 373-384.
48. Witze, A., *Rare ozone hole opens over Arctic--and it's big*. *Nature*, 2020. 580(7801): p. 18-20.
49. Lu, Q.-B., *Observation of large and all-season ozone losses over the tropics*. *AIP Advances*, 2022. 12(7): p. 075006.
50. Braham Jr, R.R. and P. Spyers-Duran, *Survival of cirrus crystals in clear air*. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 1967. 6(6): p. 1053-1061.
51. Bogdan, A., *Ice clouds: Atmospheric ice nucleation concept versus the physical chemistry of freezing atmospheric drops*, 2018, ACS Publications. p. 7777-7781.
52. David, R.O., et al., *Pore condensation and freezing is responsible for ice formation below water saturation for porous particles*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019. 116(17): p. 8184-8189.
53. Crutzen, P.J. and F. Arnold, *Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: A major cause for the springtime 'ozone hole'*. *Nature*, 1986. 324(6098): p. 651-655.
54. Tritscher, I., et al., *Polar stratospheric clouds: Satellite observations, processes, and role in ozone depletion*. *Reviews of geophysics*, 2021. 59(2): p. e2020RG000702.
55. Plane, J.M., et al., *Removal of meteoric iron on polar mesospheric clouds*. *Science*, 2004. 304(5669): p. 426-428.
56. James, A.D., et al., *Nucleation of nitric acid hydrates in polar stratospheric clouds by meteoric material*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018. 18(7): p. 4519-4531.

57. Saunders, R., et al., *Interactions of meteoric smoke particles with sulphuric acid in the Earth's stratosphere*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012. 12(10): p. 4387-4398.
58. Handy, R. and D. Davidson. *On the curious resemblance between fly ash and meteoritic dust*. in *Proceedings of the Iowa Academy of Science*. 1953.
59. Rosen, J.M., *Stratospheric dust and its relationship to the meteoric influx*. *Space Science Reviews*, 1969. 9(1): p. 58-89.
60. Pierce, J.R., et al., *Efficient formation of stratospheric aerosol for climate engineering by emission of condensable vapor from aircraft*. *Geophysical Research Letters*, 2010. 37: p. L18805.
61. Ross, M. and J.A. VeddA, *The policy and science of rocket emissions*. Center for Space Policy and Strategy, The Aerospace Corporation, 2018: p. 2-10.
62. Murphy, D.M., et al., *Radiative and chemical implications of the size and composition of aerosol particles in the existing or modified global stratosphere*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021. 21(11): p. 8915-8932.
63. Peterson, D.A., et al., *Wildfire-driven thunderstorms cause a volcano-like stratospheric injection of smoke*. *NPJ climate and atmospheric science*, 2018. 1(1): p. 1-8.
64. Bian, J., et al., *Transport of Asian surface pollutants to the global stratosphere from the Tibetan Plateau region during the Asian summer monsoon*. *National Science Review*, 2020. 7(3): p. 516-533.
65. Yu, P., et al., *Efficient transport of tropospheric aerosol into the stratosphere via the Asian summer monsoon anticyclone*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017. 114(27): p. 6972-6977.
66. Besedina, Y.N. and S. Popel. *Synoptic-scale cyclonic vortices and possible transport of fine particles from the troposphere into the stratosphere*. in *Doklady Earth Sciences*. 2008.
67. Johnston, H.S., *Pollution of the stratosphere*. *Environmental conservation*, 1974. 1(3): p. 163-176.
68. Weimer, M., et al., *Mountain-wave-induced polar stratospheric clouds and their representation in the global chemistry model ICON-ART*. *Atmospheric chemistry and physics*, 2021. 21(12): p. 9515-9543.
69. Adachi, K., et al., *Meteoritic materials within sulfate aerosol particles in the troposphere are detected with transmission electron microscopy*. *Communications Earth & Environment*,

2022. 3(1): p. 1-9.

70. Nielsen, J.K., et al., *Solid particles in the tropical lowest stratosphere*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007. 7(3): p. 685-695.
71. Spackman, J., et al., *Aircraft observations of rapid meridional transport from the tropical tropopause layer into the lowermost stratosphere: Implications for midlatitude ozone*. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007. 112(D12).
72. Testa Jr, J.P., et al., *Collection of microparticles at high balloon altitudes in the stratosphere*. *Earth and planetary science letters*, 1990. 98(3-4): p. 287-302.
73. Gerding, M., et al. *Observation of an unusual mid-stratospheric aerosol layer in the Arctic: possible sources and implications for polar vortex dynamics*. in *Annales Geophysicae*. 2003. Copernicus GmbH.
74. Rosinski, J., et al., *Cirrus clouds as collectors of aerosol particles*. *Journal of Geophysical Research*, 1970. 75(15): p. 2961-2973.
75. Doyle, L.J., T.L. Hopkins, and P.R. Betzer, *Black magnetic spherule fallout in the eastern Gulf of Mexico*. *Science*, 1976. 194(4270): p. 1157-1159.
76. Blaha, U., et al., *Micro-scale grain-size analysis and magnetic properties of coal-fired power plant fly ash and its relevance for environmental magnetic pollution studies*. *Atmospheric Environment*, 2008. 42(36): p. 8359-8370.
77. Horng, C.-S., et al., *Air pollution history elucidated from anthropogenic spherules and their magnetic signatures in marine sediments offshore of Southwestern Taiwan*. *Journal of Marine Systems*, 2009. 76(4): p. 468-478.
78. Oldfield, F., K. Tolonen, and R. Thompson, *History of particulate atmospheric pollution from magnetic measurements in dated Finnish peat profiles*. *Ambio*, 1981: p. 185-188.
79. Herndon, J.M., M. Whiteside, and I. Baldwin, *Fifty Years after "How to Wreck the Environment": Anthropogenic Extinction of Life on Earth*. *J. Geog. Environ. Earth Sci. Intn.*, 2018. 16(3): p. 1-15.
80. Cisowski, S.M., *Magnetic properties of K/T and E/O microspherules: origin by combustion?* *Earth and Planetary Science Letters*, 1988. 88(1-2): p. 193-208.
81. Chagnon, C.W. and C.E. Junge, *The vertical distribution of sub-micron particles in the stratosphere*. *Journal of Atmospheric Sciences*, 1961. 18(6): p. 746-752.
82. Murphy, D., et al., *Observations of the chemical composition of stratospheric aerosol*

- particles*. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 2014. 140(681): p. 1269-1278.
83. Xu, L., et al., *The composition of individual aerosol particle in the troposphere and stratosphere over Xianghe (39.45 N, 117.0 E), China*. *Atmospheric Environment*, 2001. 35(18): p. 3145-3153.
84. Hofmann, D., et al., *Increase in background stratospheric aerosol observed with lidar at Mauna Loa Observatory and Boulder, Colorado*. *Geophysical Research Letters*, 2009. 36(15).
85. Herndon, J.M. and M. Whiteside, *Contamination of the biosphere with mercury: Another potential consequence of on-going climate manipulation using aerosolized coal fly ash J. Geog. Environ. Earth Sci. Intn.*, 2017. 13(1): p. 1-11.
86. Hall, B., *The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone, in Mercury as a Global Pollutant* 1995, Springer. p. 301-315.
87. Wen, Z., et al., *Mechanism and kinetic study on elemental mercury oxidation in flue gas by ozone injection*. *Ozone: Science & Engineering*, 2018. 40(1): p. 29-36.
88. Saiz-Lopez, A., et al., *Boundary layer halogens in coastal Antarctica*. *Science*, 2007. 317(5836): p. 348-351.
89. Atale, S., et al., *Ozone reactions with various carbon materials*. *Jap Pat CA*, 1995. 123: p. 121871.
90. Zhang, H., J.Y. Lee, and H. Liu, *Ozone Decomposition on Defective Graphene: Insights from Modeling*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021. 125(20): p. 10948-10954.
91. Michel, A., C. Usher, and V. Grassian, *Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts*. *Atmospheric Environment*, 2003. 37(23): p. 3201-3211.
92. Coates Fuentes, Z.L., T.M. Kucinski, and R.Z. Hinrichs, *Ozone decomposition on kaolinite as a function of monoterpene exposure and relative humidity*. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018. 2(1): p. 21-30.
93. Lasne, J., M.N. Romanias, and F. Thevenet, *Ozone uptake by clay dusts under environmental conditions*. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018. 2(9): p. 904-914.
94. Hanisch, F. and J. Crowley, *Ozone decomposition on Saharan dust: an experimental investigation*. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2002. 2(6): p. 1809-1845.
95. Xu, Z., et al., *A novel γ -like MnO₂ catalyst for ozone decomposition in high humidity conditions*. *Journal of Hazardous Materials*, 2021. 420: p. 126641.

Whiteside, M., & Herndon, J. M. (2022). New Paradigm: Coal Fly Ash as the Main Cause of Stratospheric Ozone Depletion. *European Journal of Applied Sciences*, 10(5). 207-221

96. Heisig, C., W. Zhang, and S.T. Oyama, *Decomposition of ozone using carbon-supported metal oxide catalysts*. *Applied catalysis B: environmental*, 1997. 14(1-2): p. 117-129.
97. Kashtanov, L., N. Ivanova, and B. Rizhov, *Catalytic activity of metals in ozone decomposition*. *J. Applied Chemistry*, 1936. 9: p. 2176-2182.
98. Reckhow, D.A., et al., *Oxidation Of Iron And Manganese By Ozone*. *Ozone: Science & Engineering*, 1991. 13(6): p. 675-695.
99. Emelyanova, G., V. Lebedev, and N. Kobozev, *Catalytic activity of noble metals in ozone destruction*. *J Phys Chem*, 1964. 38: p. 170-180.
100. Herndon, J.M. and M. Whiteside, *Collapse of Earth's biosphere: A case of planetary treason*. *Advances in Social Sciences Research Journal*, 2022. 9(8): p. 259-281.