

Caractérisation des poussières dans des filtres PM10 de la station de mesure Necker du canton de Genève

Événements sélectionnés pour 2017-2018



Résumé graphique, source de l'image: rapport "Qualité de l'air 2018", SABRA République et Canton de Genève, adapté.

Mandant	Auteur
REPUBLIQUE ET CANTON DE GENEVE Office cantonal de l'environnement Service de l'air, du bruit et des rayonnements non ionisants (SABRA) Avenue de Sainte-Clotilde 23 Case postale 78 - 1211 Genève 8	Nicolas Schnidrig Dr. Juanita Rausch, Dr. David Jaramillo Vogel Mail: nicolas.schnidrig@particle-vision.ch juanita.rausch@particle-vision.ch Particle Vision GmbH

Fribourg, 1.4.2020

Version 1.5

Sommaire

1.	But des analyses rétrospectives	3
2.	Site de prélèvement	4
3.	Méthodologie	5
4.	Résultats des mesures	6
4.1	Périodes présentant des écarts entre les mesures gravimétriques et optiques	6
4.2	Autres événements divers	9
5.	Mécanismes pour la formation de particules secondaires sur les filtres	12
6.	Conclusion	14
7.	Annexe	15
7.1	Microscopie électronique à balayage automatisée couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS)	15
7.2	Teneur en CE/CO par TTO	15
7.3	Heatmaps – exemple de lecture, filtres 4161, 4188 et période « normale » à Necker	17
8.	Références	19

1. But des analyses rétrospectives

Le service de l'air, du bruit et des rayonnements non ionisants (SABRA) du canton de Genève s'est fixé comme objectif de caractériser les poussières dans certains filtres PM10 de la station de mesure de Necker (figure 1).

Les filtres suivants ont été analysés (la question correspondante est spécifiée dans chaque cas) :

- Différences entre mesures PM10 gravimétriques (Digitel DHA-80 sur filtres en fibres de verre) et mesures PM10 optiques (Grimm Dust Monitor #180) dans le cadre de concentrations en PM10 élevées :
 1. Filtre PM10 du 27.01.2017 : PM10 Digitel 73 g/m³
PM10 GRIMM 62 g/m³
 2. Filtre PM10 du 28.01.2017 : PM10 Digitel 86 g/m³
PM10 GRIMM 73 g/m³
 3. Filtre PM10 du 29.01.2017 : PM10 Digitel 67 g/m³
PM10 GRIMM 61 g/m³
- Journée avec un ratio PM2.5 / PM10 anormalement plus élevé que 0.75 :
 4. Filtre PM10 du 08.01.2017
- Journée avec faible concentration en PM10 :
 5. Filtre PM10 du 01.07.2017
 6. Filtre PM10 du 13.05.2018
- Journée avec un ratio PM2.5 / PM10 anormalement plus faible que 0.75 :
 7. Filtre PM10 du 07.07.2017
- Journée avec du sable du Sahara :
 8. Filtre PM10 du 10.06.2018

En plus des 8 filtres mentionnés ci-dessus, Particle Vision SARL a recommandé d'analyser des filtres ne présentant pas un désaccord aussi prononcé entre les deux appareils de mesure (1.-3.) à titre de comparaison. Il s'agit de filtres qui ont été échantillonnés avant et après la période du 27.-29.01.2017. Les filtres suivants ont été sélectionnés par le SABRA à cet effet :

9. Filtre PM10 du 24.01.2017
10. Filtre PM10 du 25.01.2017
11. Filtre PM10 du 26.01.2017
12. Filtre PM10 du 30.01.2017
13. Filtre PM10 du 31.01.2017

En outre, un filtre neuf non exposé (blanc) a été analysé.

14. Filtre blanc

2. Site de prélèvement

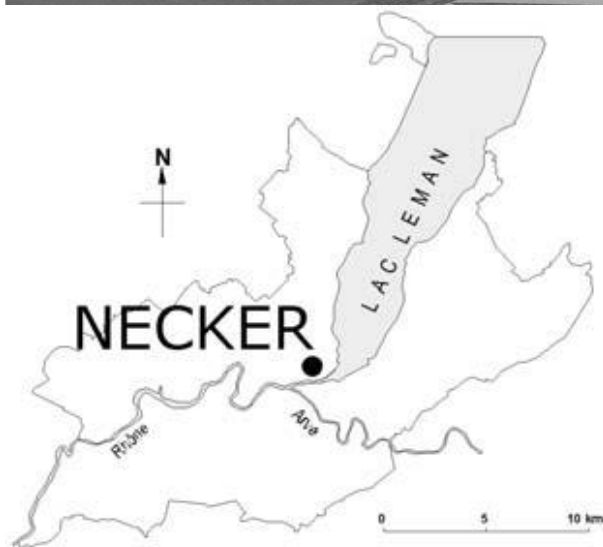


Figure 1: Site de prélèvement: Necker, GE – source de l'image: rapport "Qualité de l'air 2018", SABRA République et Canton de Genève

3. Méthodologie

Pour la caractérisation des PM10, les filtres ont été analysés pour les anions et les cations par chromatographie ionique (CI), pour le carbone élémentaire (CE) et le carbone organique (CO) par transmission thermooptique (TTO). Pour les minéraux, métaux, abrasion des pneus et particules biogènes telles que les spores, la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS) a été appliquée aux particules individuelles. Les analyses CI et TTO peuvent être effectuées directement sur les filtres (environ 1 cm² chacune). Pour l'analyse de particules individuelles par MEB-EDS, les particules sont transférées sur un substrat approprié pour la caractérisation et la quantification de particules carbonées (substrat de bore) à l'aide d'une surface adhésive (« méthode tape lift »). Dans certains cas, l'analyse a été faite directement sur les filtres (voir cartes élémentaires), après les avoir recouverts d'une fine couche de carbone, ce qui augmente la conductivité de l'échantillon, afin d'obtenir une impression plus générale du filtre tel quel. Les images MEB ont été effectuées à l'aide d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Pour plus de détails méthodologiques, voir l'offre du 30.07.2019.

4. Résultats des mesures

4.1 Périodes présentant des écarts entre les mesures gravimétriques et optiques

Les analyses effectuées par chromatographie ionique sur les filtres Digital ont mis en évidence une corrélation entre la différence des mesures optiques et gravimétriques des PM10 et une concentration de nitrates élevée (fig. 2). Cette corrélation suggère que les concentrations de nitrates pourraient être soit sous-estimées par la méthode de mesure optique, soit surestimées par la méthode de mesure gravimétrique.

Les filtres de l'appareil Digital ont ainsi et ensuite été analysés avec un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur pour effectuer de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS), afin de vérifier qu'ils ne présentent pas de particularités. Il s'est ainsi avéré que, contrairement à toute attente, ces filtres de l'appareil Digital contenaient de nombreuses particules qui étaient clairement plus grandes que 10 micromètres, dont certaines enrobaient les fibres du filtre. La taille de ces particules est telle, qu'elle exclut leur passage à travers l'impacteur PM10 employé lors de leur prélèvement actif. En outre, elles n'ont pas pu se déposer sous certaines fibres supérieures du filtre comme une masse ou couche étendue (voir la ligne pointillée jaune et l'échelle de la fig. 2). Ceci indique qu'elles ont dû se former *in-situ* dans les filtres, au cours du prélèvement.

De plus, afin de mieux caractériser ces particules de grande taille, leur composition chimique a été déterminée au moyen du détecteur EDS. On a ainsi constaté qu'il s'agissait, pour la plupart, de particules composées majoritairement de sodium (Na), d'azote (N) et d'oxygène (O) (fig. 3), mais aussi de quelques particules composées de magnésium (Mg), de soufre (S) et d'oxygène (O) (fig. 4). Par le biais du ratio massique des éléments, la stœchiométrie de $\text{Na}_{1.3}\text{N}_1\text{O}_{3.2}$ a été calculée, ce qui peut être expliqué par une composition dominée par du nitrate de sodium (NaNO_3). De plus, la présence de particules contenant du magnésium (Mg), du soufre (S) et de l'oxygène (O) peut être expliqué par une composition dominée par du sulfate de magnésium (MgSO_4).

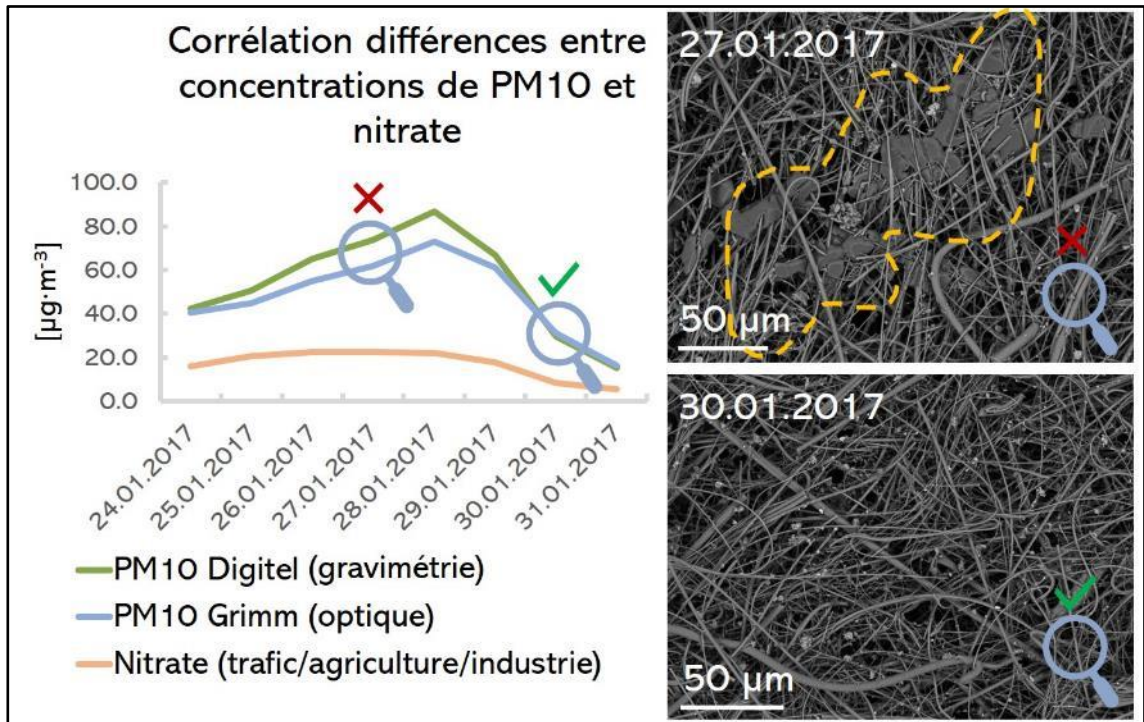


Figure 2: Gauche: Comparaison entre la différence des mesures optiques et gravimétriques des PM10 et la teneur en nitrates des filtres. **Droite:** Images MEB reproduites à l'aide du détecteur d'électrons rétro-diffusés:

-27.01.2017 : Filtre en fibres de verre, présentant des particules de grande taille encastrées dans le filtre et enrobant certaines fibres lors des périodes avec de grandes différences entre les deux mesures de PM10.

-30.01.2017 : Filtre en fibres de verre échantillonné après la période montrant une différence entre les mesures optiques et gravimétriques des PM10. Ce filtre montre une distribution normale de la taille des particules et pas de fibres enrobées de grosses particules.

Interprétation

Les observations effectuées avec un système MEB-EDS montrent que la cause des concentrations plus élevées des mesures effectuées par gravimétrie (Digitel) par rapport aux concentrations des mesures effectuées par la méthode optique (Grimm) est attribuable aux particules secondaires ayant été formées *in situ* sur/dans les filtres. Il s'agit principalement de particules secondaires composées de NaNO_3 avec une proportion plus faible de MgSO_4 qui ont dû se former sur/dans les filtres en fibres de verre lors du prélèvement actif des échantillons de la gravimétrie.

Cela signifie ainsi que les grandes particules ($\gg \text{PM}_{10}$) retrouvées dans les filtres en fibres de verre représentent un artefact d'échantillonnage menant à une surestimation de NaNO_3 et de MgSO_4 .

Par conséquent et en conclusion, l'écart entre les mesures de type gravimétrique et optique a été causé non pas par une détection incomplète de certaines particules ou une sous-estimation (par exemple en raison des densités de particules attribuées) par l'appareil optique mais par la formation de particules secondaires lors du prélèvement sur les filtres en fibres de verre utilisés pour effectuer les mesures gravimétriques (méthode de référence).

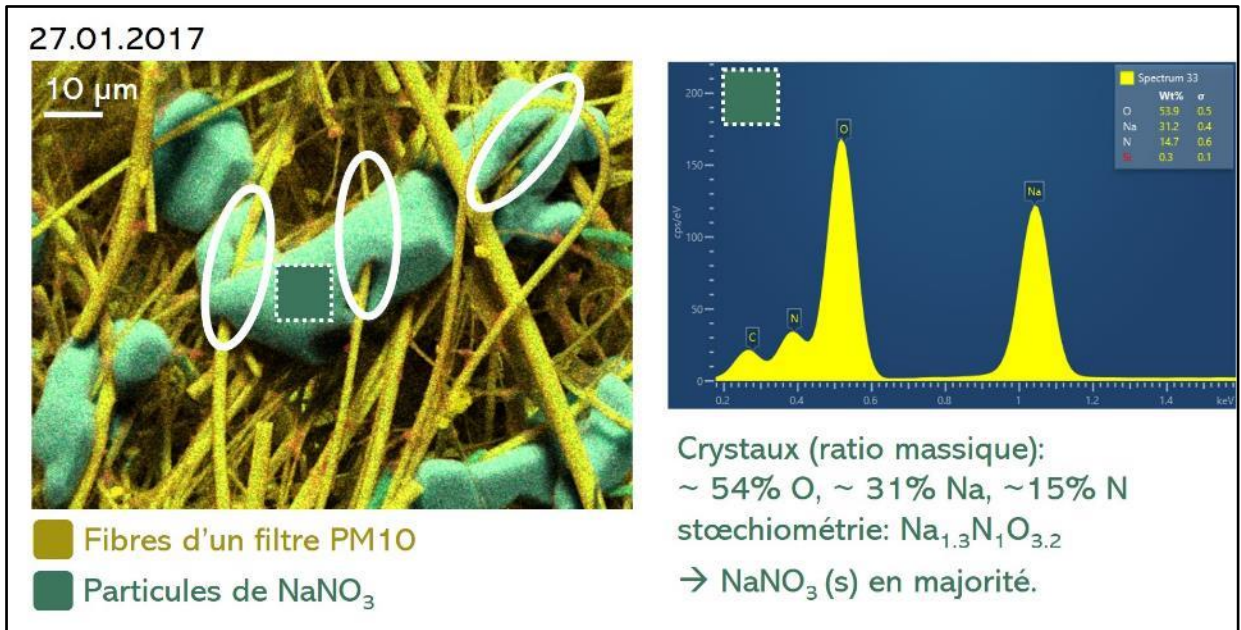


Figure 3: Gauche : Image détaillée du filtre en fibres de verre (27.01.2017) montrant des particules de grande taille (couleur verte) encastrées dans le filtre et enrobant certaines fibres de verre (couleur jaune). Les ovales blancs montrent des fibres du filtre enveloppées par les grandes particules. **Droite** : L'analyse EDS montre qu'il s'agit de particules contenant du sodium (Na), de l'azote (N) et de l'oxygène (O).

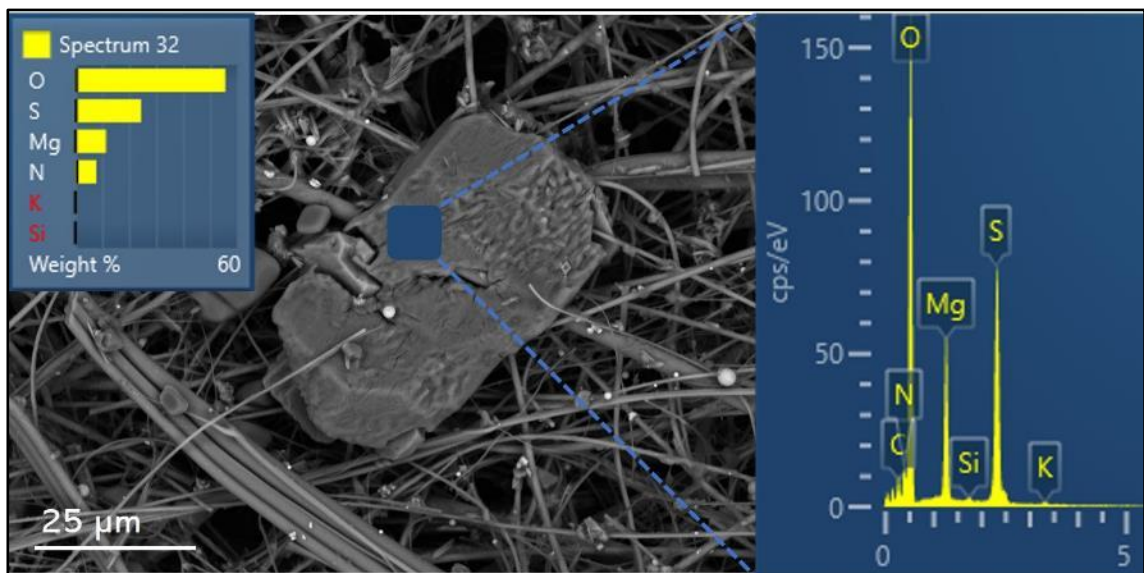


Figure 4: Particule de sulfate de magnésium (MgSO_4), d'une dimension très supérieure à $10 \mu\text{m}$, sur un filtre dont la concentration mesurée par la méthode gravimétrique diffère grandement de la concentration déterminée par la méthode optique sur la même période (filtre du 28.01.2017).

4.2 Autres événements divers

Cette partie du rapport est consacrée aux autres filtres destinés à la gravimétrie qui ont été recueillis lors d'événements divers (voir section 1). Il s'agit de prélèvements où le ratio PM10/PM2.5 était anormalement plus élevé ou bas que 0.75, la concentration des PM10 était particulièrement faible ou pendant un épisode où la Suisse était touchée par des événements de sable du Sahara. La figure 5 montre les concentrations des certains composants parmi les PM10 ainsi que les concentrations des PM10 et les filtres correspondants.

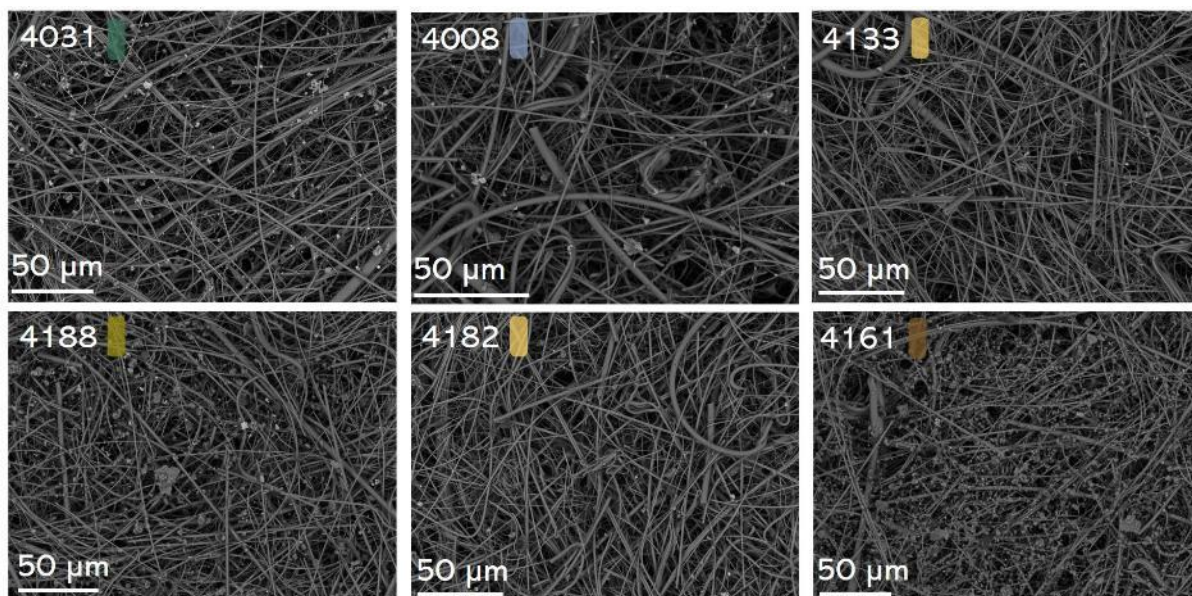
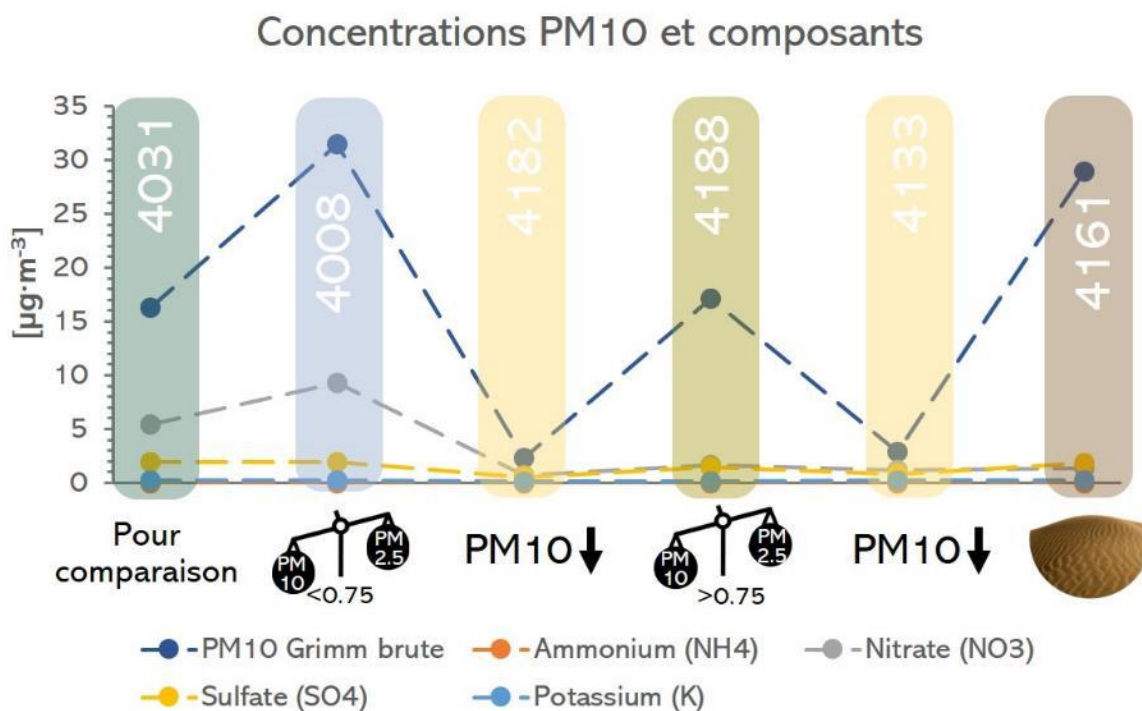


Figure 5: Diagramme représentant les filtres (code couleur) recueillis lors d'événements divers. Haut : concentrations des certains composants PM10 et concentrations des PM10 provenant de l'instrument optique. Bas : Images MEB-EDX des filtres en fibres de verre correspondants reproduits à l'aide du détecteur d'électrons rétrodiffusés.

Le carbone élémentaire (CE) et organique (CO) n'est pas représenté ici, car les mesures ne sont pas fiables (voir le commentaire en annexe du laboratoire d'analyse qui a effectué les analyses). Les questions peuvent néanmoins être répondues de manière satisfaisante à l'aide des autres méthodes. Le filtre 4031 est un filtre recueilli lors d'une période sans événement extraordinaire, à titre de comparaison.

Le filtre 4031 a été échantillonné lors d'une période sans événement extraordinaire, et analysé à titre de comparaison.

Le filtre 4008 (voir *Figure 5*) a été analysé parce qu'il possède un ratio PM2.5/PM10 anormalement plus élevé que 0.75. L'image du filtre montre un nombre de particules grossières moins important par rapport à un filtre normal (voir filtre 4031, *Figure 5*). La concentration des nitrates (qui font partie des PM2.5) est élevée. Le filtre en question correspond au 08.01.2017 qui était un dimanche, ce qui pourrait éventuellement expliquer une remise en suspension des particules grossières moins forte en raison du trafic routier diminué, peut être aussi dû à des précipitations. Sur la base des observations mentionnées ci-dessus, il est probable que ce ratio est dû à la combinaison d'une faible concentration de la fraction grossière et de l'augmentation des nitrates présents majoritairement dans la fraction des PM2.5.

Les filtres 4133 et 4182 proviennent de périodes lors desquelles de faibles concentrations de PM10 ont été mesurées. Ceci est aussi visible dans les images des filtres correspondants, qui ne montrent presque pas de particules. Il est également visible dans le graphe du haut (*Figure 5*), que tous les composants diminuent pendant ces périodes. Ceci nous signale qu'il s'agit probablement d'un phénomène météorologique (beaucoup de précipitations p. ex.) qui a gouverné tous les composants des PM10 et PM2.5.

Le filtre 4188 a été prélevé lors d'un ratio PM2.5/PM10 anormalement plus bas que 0.75. L'image correspondante montre la présence de beaucoup de particules grossières (*Figure 5*) et le graphe du haut de la figure 5 montre également que la concentration de particules secondaires, qui font principalement partie des PM2.5, reste faible. Cette combinaison provoque un ratio PM2.5/PM10 anormalement plus bas. Il s'agit probablement d'un épisode de sable du Sahara, mais moins important que pour le filtre 4161 (voir *figure 6* pour une brève discussion de la composition élémentaire des minéraux et du sable du Sahara).

Le filtre 4161 a été recueilli lors d'un événement de sable du Sahara, ce qui se manifeste immédiatement par un revêtement du filtre beaucoup plus important et un ratio PM2.5/PM10 bas causé par la présence de beaucoup de particules grossières (*Figure 5*).

Les filtres 4161 et 4188 ont été analysés sur un substrat en bore après avoir transféré des particules à l'aide d'une surface adhésive (méthode : «tape-lift»). Ceci permet de procéder à une analyse des particules grossières individuelles et de créer les diagrammes du type « heatmap » (*Figure 6*). Ces derniers montrent la composition élémentaire de chaque particule et nous permettent de différencier la partie des minéraux provenant du sable du Sahara (voir Annexe pour un exemple de lecture d'un heatmap).

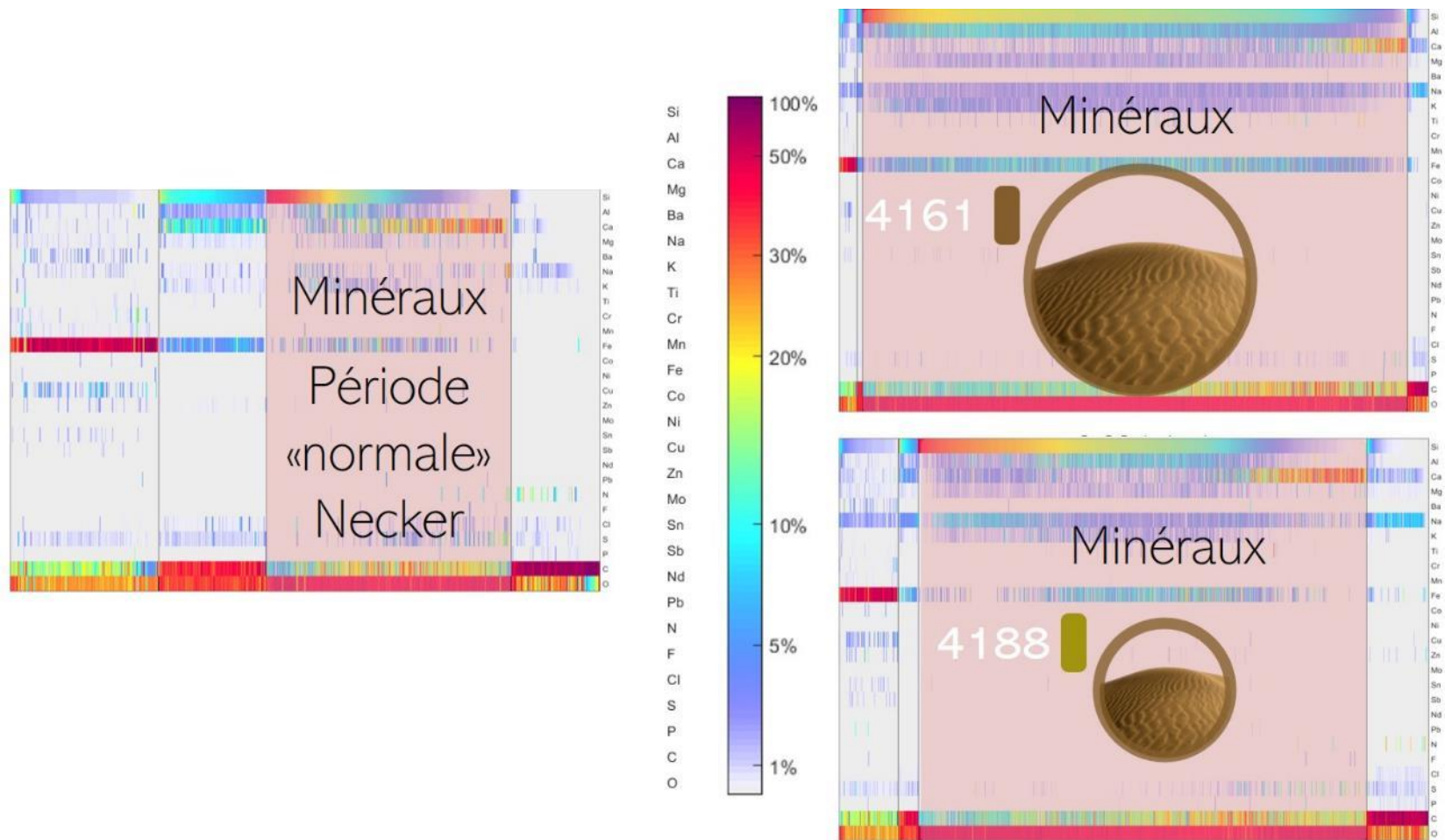


Figure 6: Diagrammes du type "heatmap", indiquant la composition élémentaire de chaque particule individuelle. Une particule est représentée par une ligne verticale, qui est subdivisée et codée couleur pour chaque élément la constituant. La composition caractéristique du sable du Sahara est la suivante : en moyenne env. 24 % de silicium (Rodriguez-Navarro 2018) 7 % d'aluminium, 4 % de fer (Gueu 2002), < 20 % de calcium (pour exclure les particules de précipitations). Les pourcentages cités ci-dessus proviennent de moyennes d'analyses « bulk », alors que les valeurs provenant des « heatmaps » correspondent à des particules individuelles, ce qui se traduit naturellement par une variabilité de la composition élémentaire. Voir l'annexe pour un exemple de lecture des « heatmaps » ainsi que les trois diagrammes ci-dessus en taille plus grande.

5. Mécanismes pour la formation de particules secondaires sur les filtres

Comme démontré ci-dessus (chapitre 4.1) des valeurs de nitrates élevées ont été observées (par CI), ce qui a mené à la formation de particules secondaires de nitrate de sodium sur les filtres. Ces dernières ont été caractérisées par MEB-EDS et sont responsables pour les déviations constatées entre les systèmes gravimétriques et optiques. Ces déviations sont donc causées par une surestimation des PM10 par l'instrument gravimétrique et non par une détection incomplète des PM10 par le système optique. Lors d'une recherche documentaire sur les raisons possibles d'une telle formation de particules secondaires sur les filtres, une possibilité de produire de tels dépôts a été trouvée en relation avec du sel marin. En 2007, Dasgupta a démontré qu'un aérosol de sel marin peut être converti en nitrate de sodium et en acide chlorhydrique. L'abrégé de cette publication nous indique que du sel se trouvant dans l'atmosphère est capable de fractionner de l'acide nitrique gazeux en nitrate de sodium aqueux ou solide. Il nous indique également que l'anion préféré du sodium est le nitrate et non pas le chlorure. En effet, la présence d'un aérosol de sel peut favoriser la formation de particules de nitrate grossières, au lieu de particules fines de nitrate d'ammonium, ou de chlorure d'ammonium. Abbatt et Waschewsky (1998) indiquent dans une autre publication, que pour des gouttelettes de chlorure de sodium, la réaction serait uniquement limitée par l'arrivée diffusive d'acide nitrique vers la gouttelette. Dans le cas présent, l'échantillonnage actif pourrait avoir fourni un flux d'acide nitrique élevé, dû au débit des pompes et à des concentrations de dioxyde d'azote élevées (source forte et peut être inversion thermique, voir Figure 7).

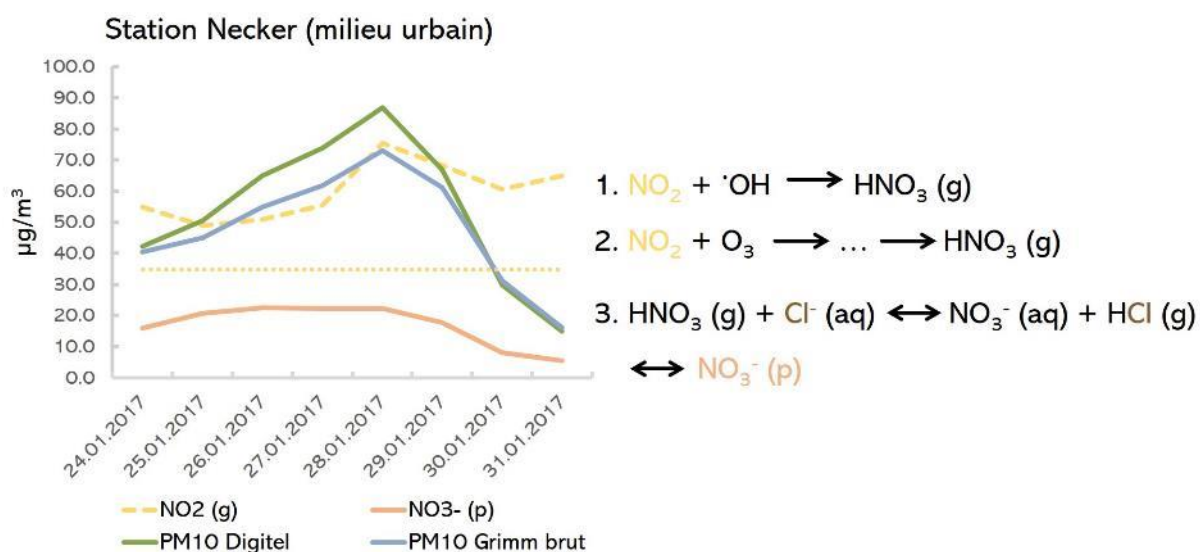


Figure 7: Gauche : concentrations de nitrates (NO_3^-) et de dioxyde d'azote (NO_2) lors de la période présentant des écarts prononcés entre les mesures de PM10 gravimétriques et optiques. La ligne horizontale jaune représente la concentration de $\text{NO}_2(\text{g})$ en moyenne annuelle pour l'année 2017. Droite : processus de formation de $\text{HNO}_3(\text{g})$ à partir de $\text{NO}_2(\text{g})$ le jour (1.) et la nuit (2.) et conversion de $\text{HNO}_3(\text{g})$ en $\text{NO}_3^-(\text{p})$ par le biais du chlorure. (g) désigne la phase gazeuse, (aq) la phase aqueuse et (p) la phase particulaire.

La formation de HNO_3 se déroule à partir de NO_2 (dioxyde d'azote) et de $\cdot\text{OH}$ (radicaux d'hydroxyde) par des processus photochimiques le jour et à partir de NO_2 et de O_3 la nuit. Il reste aussi à ajouter que s'il s'agissait d'une réaction avec du NaCl, elle aurait été plus rapide avec l'acide nitrique (Figure 7, réaction 3.) que de façon directe avec le NO_2 (Dasgupta et al. 2007). Dans la Figure 7, il est visible que les concentrations de NO_2 ont augmenté par rapport à la moyenne annuelle, qui s'élève à $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et qu'elles coïncident plus ou moins bien avec les écarts marqués entre les mesures des PM10, mais elles n'en sont

probablement pas l'unique cause. À ce point-ci, il reste à clarifier si le NaCl pourrait avoir été une source possible du Na observé dans les particules de NaNO_3 .

Si le sel, étant la cause du fractionnement de l'acide nitrique, était impliqué dans la formation des particules secondaires à Necker, il n'est pas très probable qu'il soit d'origine marine en raison de la grande distance qui sépare les sources possibles de la station. Mais il proviendrait plus probablement d'une source locale (par ex. salage des routes). Il se trouve que les températures en Janvier 2017 étaient anormalement basses à Genève (-2.7°C par rapport à la moyenne climatologique entre 1981 et 2010, selon météo suisse), ce qui pourrait expliquer un salage des routes et des concentrations de NaCl élevées. Cependant, le Service Voirie - Ville propre (VVP) de la Ville de Genève, selon l'information de M. Mauro Lorenzi, peut confirmer qu'aucun salage de route n'a été effectué dans le cadre des services publics de la ville à proximité de la station de mesure de Necker avant le 30.01.2017. Ceci n'exclut pas un salage effectué par des privés, comme par exemple l'école primaire de Necker (Rue Jacques-Necker 4, 1201 Genève) se trouvant à quelques mètres de la station de mesure.

Une autre source envisageable de Na est le $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ qui prévaut entre autres en Égypte (Taher 1999). Toutefois, il n'est pas possible de conclure avec certitude si le sodium observé dans les particules étant responsable pour les désaccords entre les instruments de mesure optique et gravimétrique pourrait provenir du salage ou d'une autre source, tel que les sols ou l'incinération des déchets (Ooki 2002). Néanmoins, cela n'empêche pas de conclure que les différences observées entre les instruments de mesure ont été causées par un artefact d'échantillonnage.

6. Conclusion

L'analyse des filtres en fibres de verre par une combinaison de méthodes chimiques humides (par exemple CI) et d'analyse de particules individuelles par MEB-EDS a permis de comprendre les écarts entre les méthodes de mesure optique et gravimétrique pour les filtres examinés.

En plus, la caractérisation morpho-chimique détaillée des particules a permis d'expliquer les variations des ratios PM_{2.5}/PM₁₀ et des concentrations absolues de PM₁₀ pour les filtres et les phénomènes étudiés.

7. Annexe

7.1 Microscopie électronique à balayage automatisée couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS)

Des échantillons ont été analysés pour la composition chimique et les propriétés morphologiques en utilisant un MEB-EDS. Les substrats de bore ont été analysés avec un microscope Zeiss Gemini SEM 300 équipé d'un détecteur Oxford X-MAX 80 mm² EDS (figure 8).

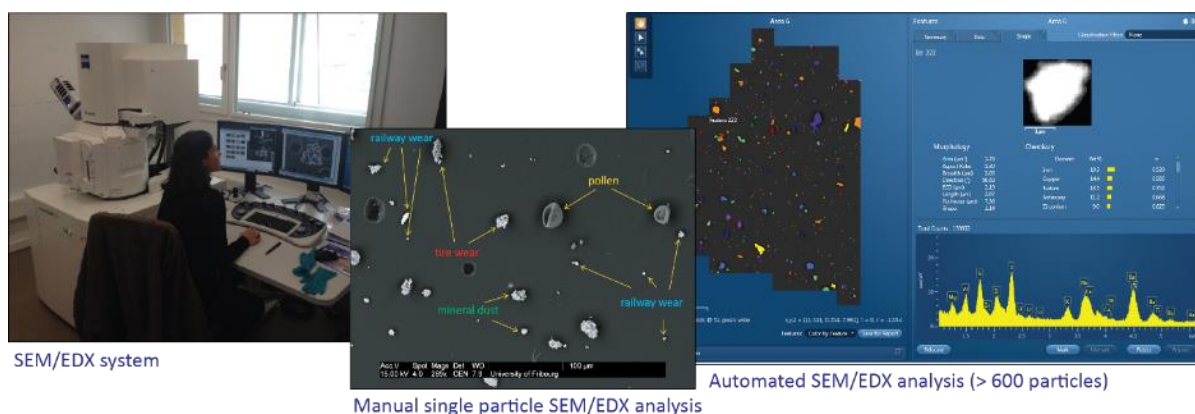


Figure 8: Déroulement d'une analyse MEB-EDS automatisée (image de droite).

7.2 Teneur en CE/CO par TTO

La méthode TTO délivre une valeur de CO qui correspond à la concentration équivalente en carbone (C) de la matière organique analysée. Le bilan massique demande alors une conversion de cette valeur. Différents facteurs de conversion sont mentionnés dans la littérature (e.g. Aiken et al., 2008). Ceux-ci varient selon la saison et sont spécifiques aux substances collectées. Comme l'analyse CE/CO fournit des informations sur la volatilité et le degré de pyrolyse des composés analysés, il est possible d'estimer grossièrement les substances donc la proportion C/O/H pour en déduire les facteurs de conversion du carbone organique en matière organique (MO). Le facteur de conversion employé dans cette étude s'élève à 1.6.

Les analyses de CE/CO n'ont pas été incluses dans la partie principale du rapport en raison des grandes incertitudes de mesure. Les analyses de CE/CO par TTO ont été effectuées par le laboratoire Sunlab (Oregon, États-Unis). Ce laboratoire produit les instruments pour les analyses de TTO dans le monde entier.

Il a commenté l'analyse en disant que les filtres en verre qui ont été utilisés contiennent une certaine quantité de liant organique, ou peut-être même un peu de cellulose. Presque tous les échantillons présentaient la même indication de ce contaminant sur l'appareil OC-Peak2. Les deux exceptions sont les échantillons 4161 et 4133, qui présentaient une teneur en CE/MO à un niveau inférieur. Les filtres 4161 et 4133 ont été prélevés en 2018, alors que les autres filtres ont été échantillonnés en 2017. Il est très probable qu'il s'agisse de deux lots de filtres différents, ce qui pourrait expliquer cette différence. Pour cette raison, les résultats ne peuvent pas être utilisés pour l'évaluation quantitative des particules sur ces filtres. Les résultats ne peuvent être utilisés que pour observer des différences relatives. Cependant, les questions ont pu être répondues avec les autres analyses.

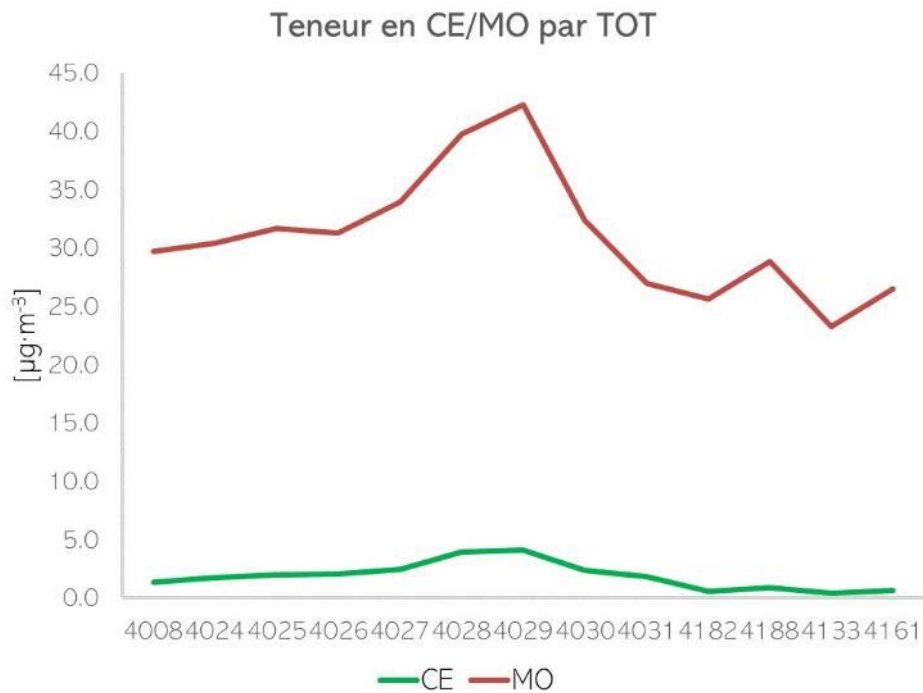


Figure 9: Mesures de CE/CO par TOT. La teneur en MO est surestimée et uniquement de nature qualitative, car les filtres en fibres de verre qui ont été analysés contiennent probablement un liant organique (l'analyse du blanc a montré des valeurs de CO élevées). Néanmoins, la mesure de CO démontre que la période avec des écarts élevés entre les mesures de PM10 optiques et gravimétriques était probablement également dominée par un phénomène météorologique gouvernant la majorité des composants PM10 et notamment PM2.5, tels que le CE et le CO. La concentration de CE ne présente pas de valeurs manifestement élevées qui auraient pu entraîner une augmentation de la concentration totale d'un échantillon.

7.3 Heatmaps – exemple de lecture, filtres 4161, 4188 et période « normale » à Necker

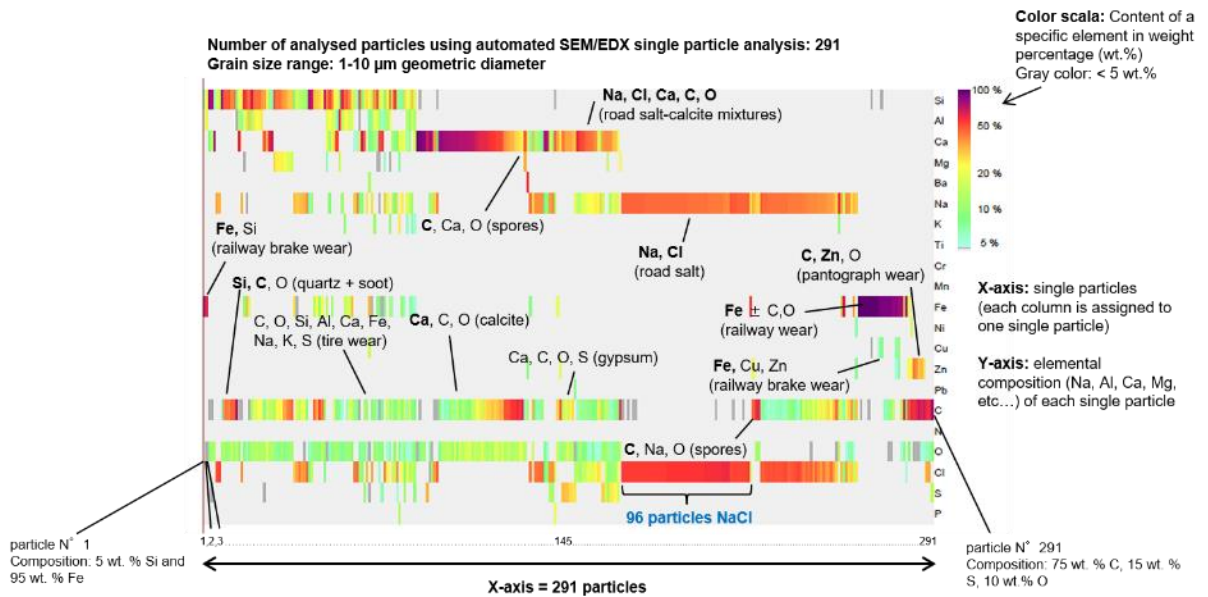
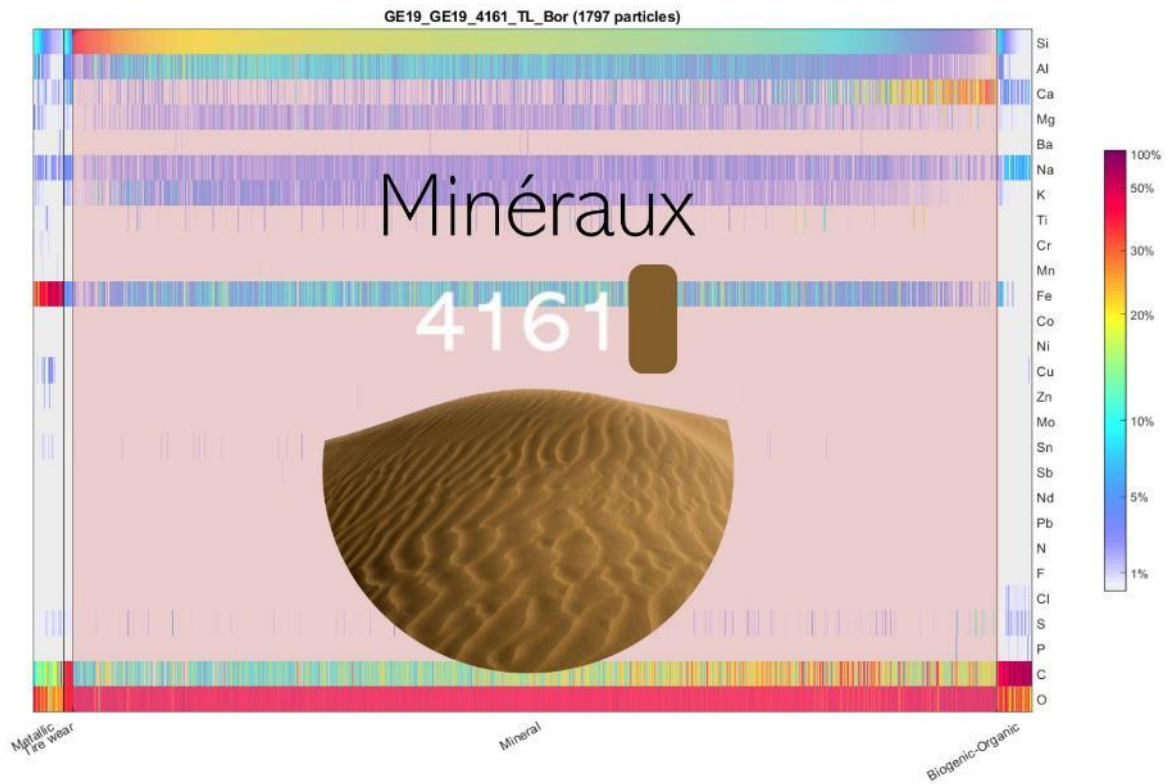


Fig. 10 : Exemple de lecture du diagramme du type "heatmap".



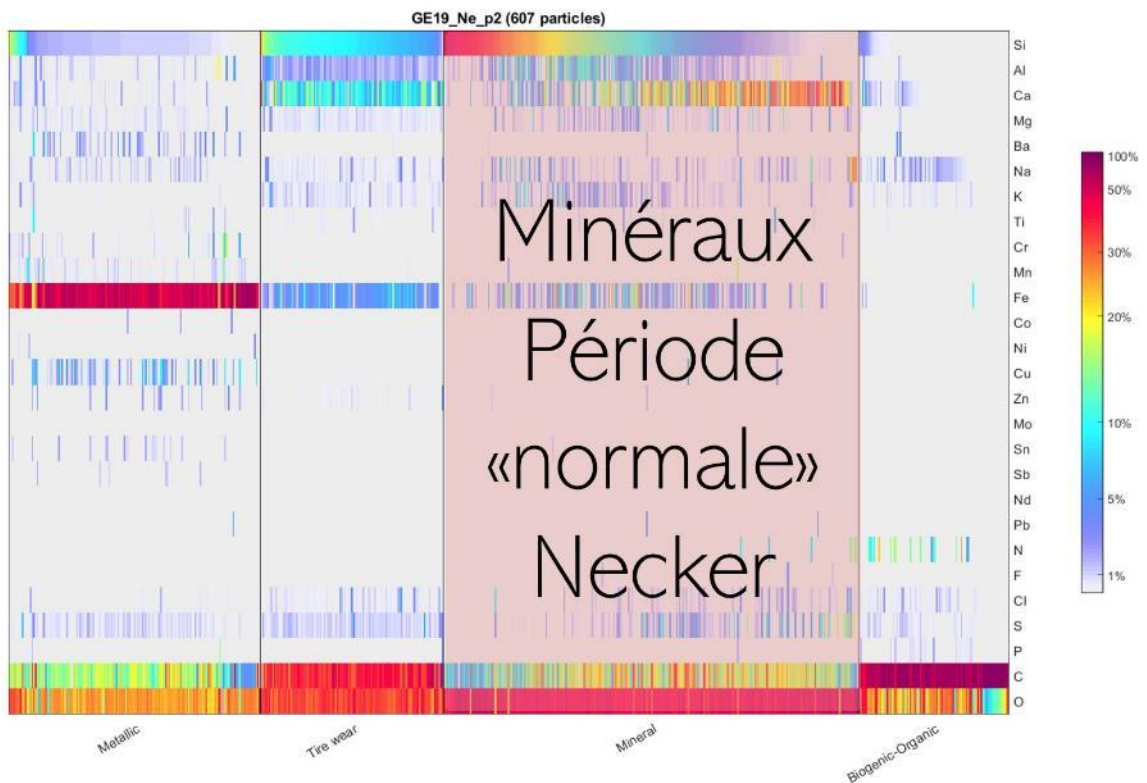
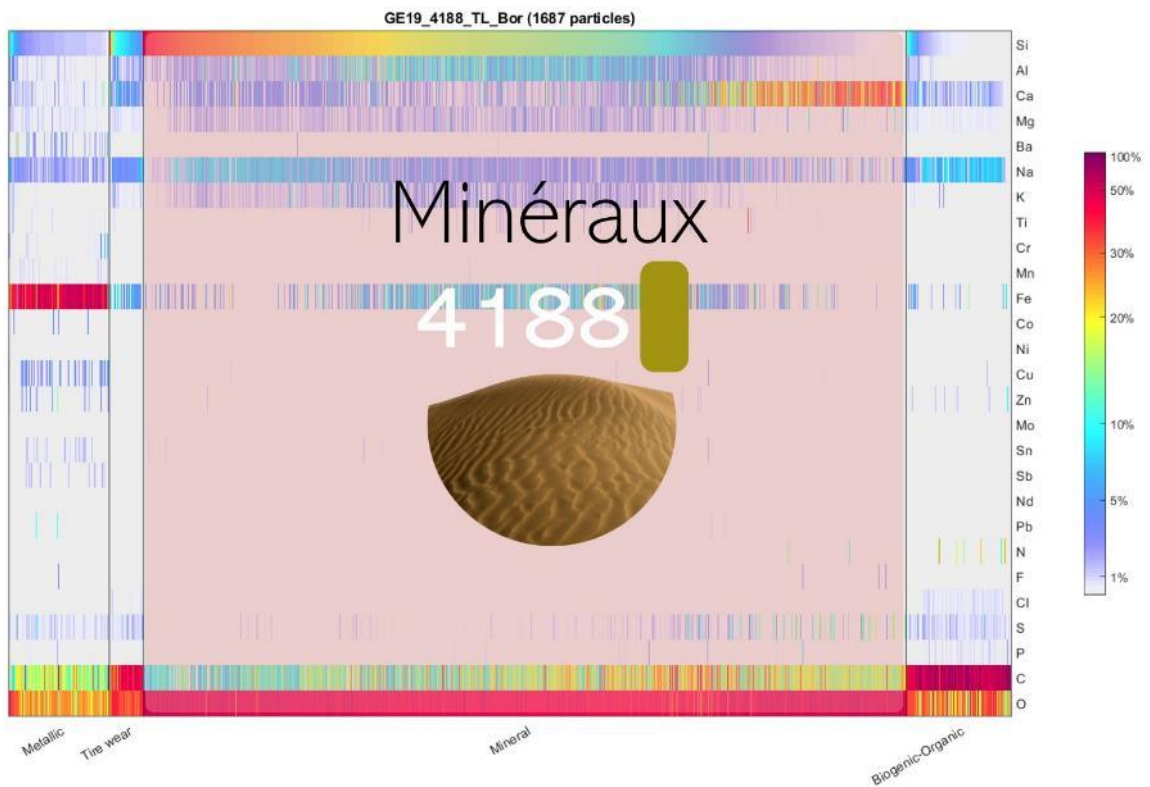


Fig. 11 : Diagrammes du type "heatmap" pour les filtres 4161, 4188 et 4031.

8. Références

Aiken AC, Decarlo PF, Kroll JH, Worsnop DR, Huffman JA, Docherty KS, Ulbrich IM, Mohr C, Kimmel JR, Sueper D, Sun Y. (2008) O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry. *Environmental Science & Technology* 15;42(12):4478-85.

VDI 2119 (2013). Ambient air measurements sampling of atmospheric particles > 2.5 µm on an acceptor surface using the Sigma-2 passive sampler. Characterization by optical microscopy and calculation of number settling rate and mass concentration. ICS: 13.040.01. Beuth Verlag, Berlin.

Guieu, C., Loje-Pilot, M.-D., Ridame, C., and Thomas, C., Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea, *J. Geophys. Res.*, 107(D15), doi:10.1029/2001JD000582, 2002.

Rodriguez-Navarro, Carlos & Di Lorenzo, Fulvio & Elert, Kerstin. (2018). Mineralogy and physicochemical features of Saharan dust wet deposited in the Iberian Peninsula during an extreme red rain event. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 1-48. 10.5194/acp-2018-211.

Dasgupta, Purnendu K., et al. "Conversion of sea salt aerosol to NaNO₃ and the production of HCl: Analysis of temporal behavior of aerosol chloride/nitrate and gaseous HCl/HNO₃ concentrations with AIM." *Atmospheric Environment* 41.20 (2007): 4242-4257.

Abbatt, J. P. D., and G. C. G. Waschewsky. "Heterogeneous interactions of HOBr, HNO₃, O₃, and NO₂ with deliquescent NaCl aerosols at room temperature." *The Journal of Physical Chemistry A* 102.21 (1998): 3719-3725.

Ooki, A., Uematsu, M., Miura, K., & Nakae, S. (2002). Sources of sodium in atmospheric fine particles. *Atmospheric Environment*, 36(27), 4367-4374.

Taher , A.G. Inland saline lakes of Wadi El Natrun depression, Egypt. *International Journal of Salt Lake Research* 8, 149–169 (1999). <https://doi.org/10.1007/BF02442128>