

L'ozone stratosphérique

les problèmes qu'il pose

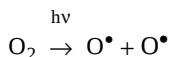
par R. LEYGONIE

Président du Centre Interprofessionnel
Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique

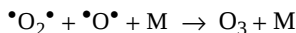
1. L'ÉQUILIBRE STRATOSPHERIQUE

L'ozone O_3 est un composant naturel de l'atmosphère terrestre, présent en quantités très faibles : si tout l'ozone de l'atmosphère était rassemblé en une couche homogène au niveau du sol, cette couche n'aurait pas plus de trois millimètres d'épaisseur en moyenne. 90 % de l'ozone est dans la stratosphère et c'est de ce dernier dont nous allons parler.

Le diagramme de la figure 1 montre que la plus grande concentration d'ozone se situe entre vingt et trente kilomètres d'altitude. On voit aussi que la température, très basse dans la tropopause, monte avec l'altitude jusque vers $0^\circ C$, et redescend à plus haute altitude. Tout cela est expliqué depuis 1930 par le cycle de Chapman : les rayons ultraviolets solaires les plus riches en énergie, les UVC ($\lambda < 290 \text{ nm}$), cassent les molécules d'oxygène :



N.D.L.R. : Il est difficile de vouloir assurer la conservation des $\bullet$ dans les équations de réaction. Ainsi le radical $O^\bullet$ ayant un nombre pair d'électrons devrait être écrit $\bullet O^\bullet$; la molécule O_2 est en fait un biradical dans son état fondamental contenant deux électrons célibataires, de même spin, dans deux orbitales moléculaires π^* dégénérées, ce qui pourrait s'écrire $\bullet O_2^\bullet$ et par suite :



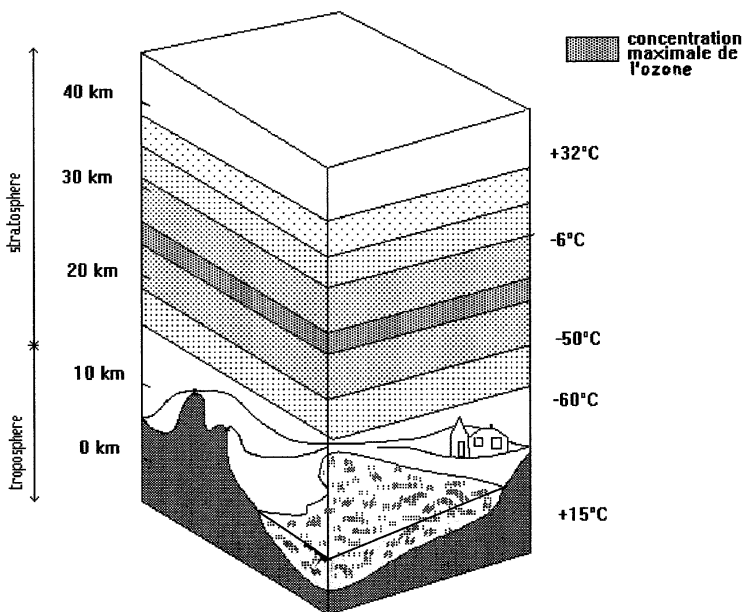
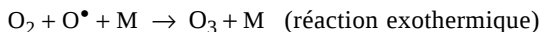
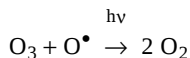


Figure 1 : Couches atmosphériques et répartition de l'ozone.

Les deux radicaux formés se fixent chacun sur une molécule de dioxygène avec l'aide d'une molécule M du milieu (diazote ou dioxygène) :



L'ozone est détruit par la réaction :



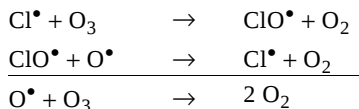
Mais ce cycle n'explique que 20 % de la destruction naturelle de l'ozone.

D'autres réactions interviennent, mettant en œuvre de nombreux constituants minoritaires (moins de un milliardième pour certains) qui proviennent du passage dans la stratosphère du gaz émis au niveau du sol (dioxyde de carbone, méthane, composés azotés, chlorure de méthyle, etc.) et décomposés par l'intense rayonnement qui règne dans

la stratosphère. Ces produits de décomposition sont à l'origine de cycles catalytiques de la forme :



où X peut être N ou H et dans le cas du chlore :



$\text{XO}^\bullet$ est ainsi régénéré, ce qui veut dire qu'un seul atome ou radical peut décomposer des milliers de molécules d'ozone. On sait que les composés nitrés NO_x sont responsables de 70 % de la destruction de l'ozone entre vingt-cinq et cinquante-quatre kilomètres d'altitude. Les composés chlorés naturels expliquent 15 % de la destruction entre trente et quarante kilomètres.

On estime à trois cents millions de tonnes par jour les quantités d'ozone générées et détruites à l'équilibre.

Les teneurs de l'atmosphère en ozone à la verticale d'un point, exprimées en unités Dobson (les trois millimètres cités ci-dessus correspondent à trois cents Dobson) varient selon les lieux et les jours jusqu'à ± 20 % et même parfois ± 40 %. Elles sont de l'ordre de deux cent cinquante Dobson à l'Équateur et peuvent atteindre quatre cent cinquante aux hautes latitudes.

Les conséquences de cette présence d'ozone sont importantes :

- les rayons UV dits B, de moins de trois cent vingt nanomètres, sont absorbés par l'ozone stratosphérique (équations ci-dessus). Ils sont aussi filtrés par les nuages, les aérosols, l'ozone troposphérique. S'ils parvenaient au sol, l'énergie de leurs photons provoquerait des dégâts considérables dans le milieu vivant et, en plus de modifications génétiques, induirait des cancers très graves dont le mélanome malin,
- l'énergie UV est transformée en chaleur et cela explique l'accroissement des températures avec l'altitude dans la stratosphère lui assurant une très grande stabilité verticale (cette situation rappelle les inversions de température dans la basse troposphère). S'il en était autrement, les climats sur la Terre seraient sans doute très différents.

2. L'ÉQUILIBRE ROMPU¹

Depuis environ trente ans, des inquiétudes se font jour au sujet de l'équilibre de la stratosphère.

On crut d'abord que les émissions d'oxydes d'azote de l'avion Concorde allaient dégrader la couche d'ozone stratosphérique. Mais cette crainte (plus commerciale que scientifique !) a été sans suite. Et c'est en 1974 que Molina et Rowland, de la NASA², émirent l'hypothèse que le chlore libéré dans la stratosphère par action des UVB sur les chlorofluorocarbures (les «CFC») pouvaient rompre l'équilibre en détruisant l'ozone stratosphérique. Pourquoi les CFC ? parce que ces composés sont extrêmement stables dans la troposphère - leur durée de vie se chiffre en dizaines d'années - et ils ont ainsi le temps d'atteindre la stratosphère où les UVB les décomposent. La quantité totale de chlore a été multipliée par six depuis cinquante ans dans la stratosphère.

Des modèles chimiques sur ordinateur et des expérimentations en laboratoire ont permis de donner une bonne assise à la théorie de Molina et Rowland.

Des appareils au sol, opérant le plus souvent par spectrométrie ultraviolette, ont permis de déterminer le profil vertical d'ozone en une centaine de points du globe, sous l'égide de l'Organisation Météorologique Mondiale ; c'est le «réseau Dobson». En fait, des difficultés analytiques ont rendu nécessaire la sélection de sept sites particulièrement fiables, dont l'observatoire de Haute Provence en France. Des mesures par ballons, par satellites, se sont révélées moins fiables que la spectrométrie à partir du sol pour la mesure précise de l'ozone. Les mesures à partir des satellites permettent l'approche globale par cartes quotidiennes, les dérives instrumentales étant corrigées par référence aux sept sites au sol.

Des rapports scientifiques publiés en 1988 montrent que, depuis 1979, la quantité d'ozone stratosphérique a diminué nettement. Ce fait est illustré par la figure 2.

-
1. Nous empruntons ce titre à l'ouvrage de base sur ce sujet : «OZONE, l'équilibre rompu» du Pr. Gérard MEGIE.
 2. National Aeronautics and Space Administration (États-Unis).

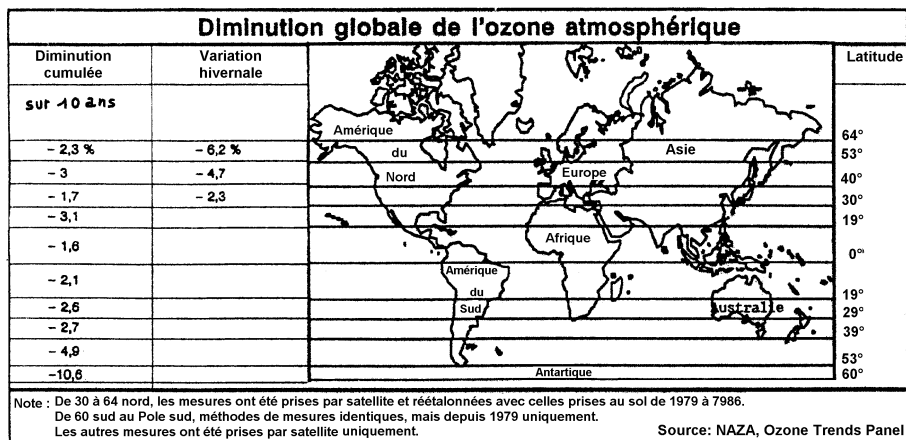


Figure 2 : Les modélisations montrent que cette diminution de l'ozone va s'accroître (voir figure 3).

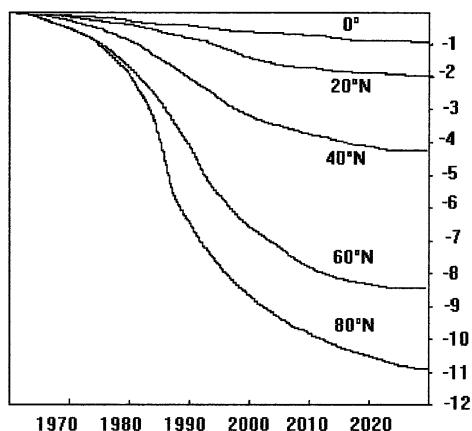


Figure 3 : Variations de la colonne d'ozone à différentes latitudes prévues par un modèle à deux dimensions. Ce modèle tient compte des émissions du CFC au taux de 1980, des émissions d'oxyde d'azote avec une croissance de 0,25 % par an et de méthane avec une croissance de 1 % par an.

Variation de la quantité d'ozone en % (au printemps).

(Origine : brochure du Ministère de l'Environnement - DEPPR - SRETIE.

La protection de la couche d'Ozone).

0° : Équateur,

20° N : Mauritanie, Afrique du Nord,

40° N : Madrid, France,

60° N : Oslo, Scandinavie,

80° N : Arctique.

Toutefois, les mesures d'UVB au sol n'ont pas jusqu'ici révélé une augmentation de leur flux. Certains scientifiques affirment que l'accroissement de l'ozone troposphérique peut compenser la déficience de l'ozone stratosphérique. Mais d'autres font observer qu'en un lieu donné la compensation n'est pas obligatoire : l'ozone stratosphérique se raréfie plutôt aux hautes latitudes ; l'ozone troposphérique se forme dans les régions tempérées et surtout tropicales.

3. ALERTE AU «TROU D'OZONE»

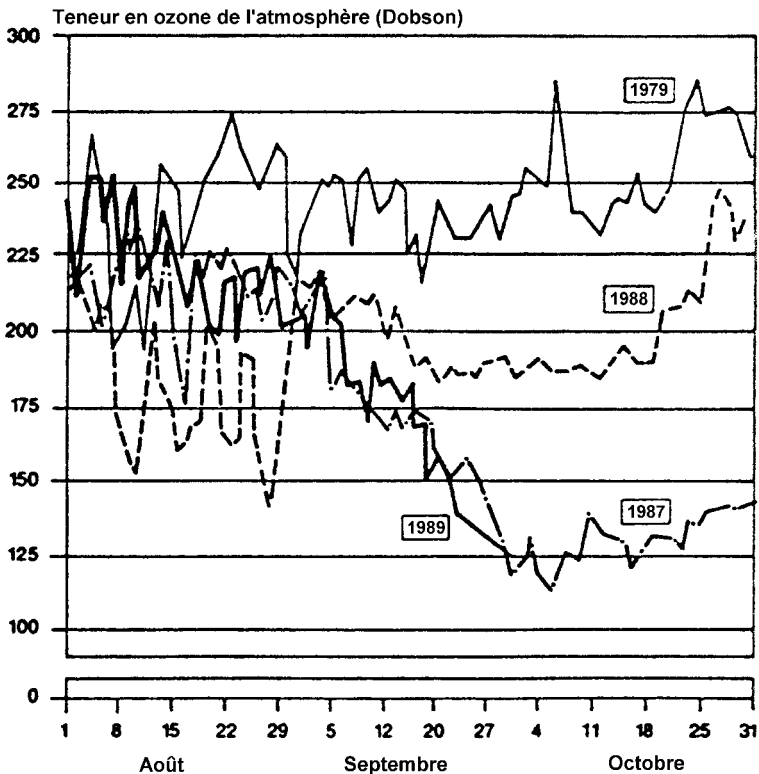


Figure 4 : Minima journaliers de l'ozone total mesurés au sud du trentième parallèle sud, d'août à octobre, pour les années 1979, et 1987 à 1991. (Cette figure est extraite de «Scientific assessment of ozone depletion, 1991». Rapport n° 25 de l'Organisation Météorologique Mondiale).

En 1985, l'inquiétude fit place à la panique : le British Antarctic Survey, implanté à Halley Bay, dans l'Antarctique, révéla dans une publication le fameux «trou d'ozone» : en octobre de chaque année, c'est-à-dire au moment où finit l'hiver austral et où le soleil apparaît, la teneur en ozone baisse de 40 à 60 %, le déficit paraissant s'aggraver d'année en année, avec toutefois un certain répit en octobre 1988. Cette observation est illustrée par la figure 4.

Les figures 5 et 6 sont éloquentes. On voit, figure 5 qu'en octobre, à l'altitude où les concentrations d'ozone sont les plus élevées en août, l'atmosphère devient très fortement déficitaire, avec une disparition presque totale de l'ozone vers dix-huit mille mètres d'altitude.

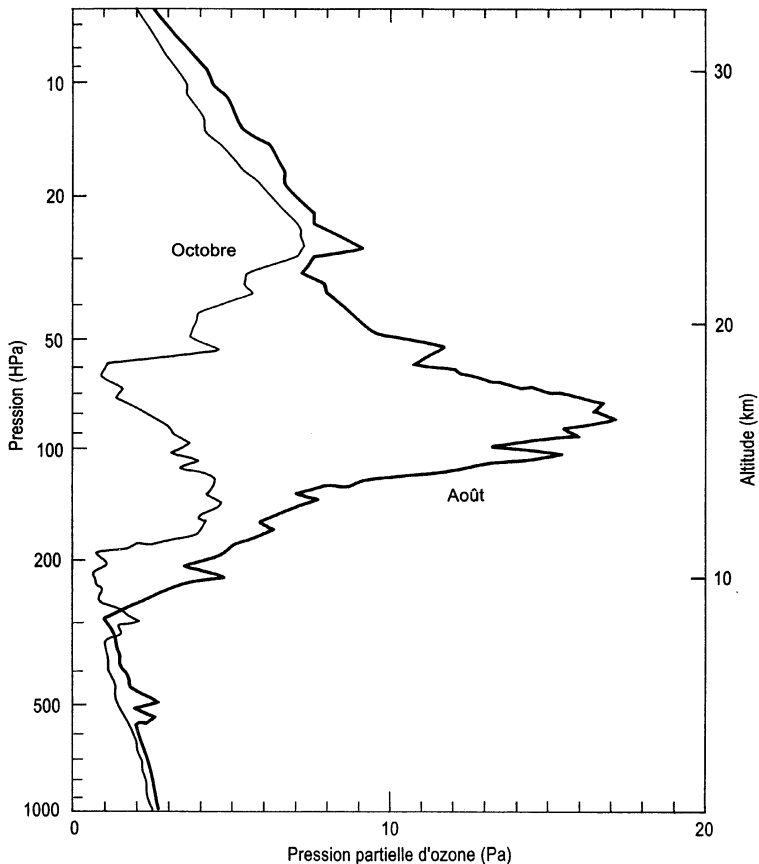


Figure 5 : Joe Farman : British Antarctic Survey et the Chemical Engineer, août 1989.

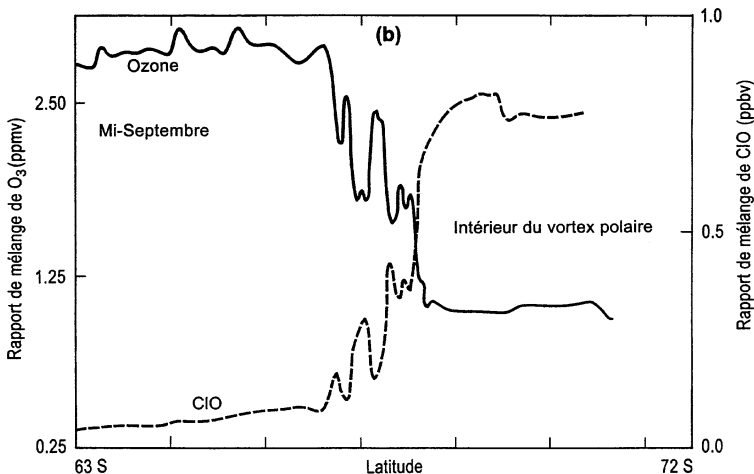


Figure 6 : Concentration stratosphérique de CIO et de O_3 dans l'hémisphère Sud.
(Origine : «Les catastrophes écologiques». François RAMADE «Futuribles», juin-juillet 1989).

La figure 6 est particulièrement significative. Le graphique reproduit ici a été obtenu par un avion espion U2 reconverti à la Science, qui a traversé le «trou d'ozone», en échantillonnant l'atmosphère. Le résultat est saisissant : une corrélation presque parfaite existe entre les teneurs de l'air en CIO et le déficit d'ozone.

On observe par contre des teneurs très faibles en oxydes d'azote.

On a bâti autour de ces faits la théorie suivante :

Pendant l'hiver polaire, au-dessus du continent antarctique, il se produit un tourbillon d'air stratosphérique, un «vortex», qui isole cet air de l'atmosphère des moyennes latitudes. Les températures s'abaissent vers -80°C / -100°C . Il apparaît des nuages formés de fins cristaux de glace qui fixent le chlore sous des formes telles que HCl et NO_2ClO (nitrate de chlore). Dès que le soleil apparaît, les rayonnements UV et visibles libèrent les radicaux Cl et ClO qui réagissent avec l'ozone présent, lequel disparaît rapidement tandis que les oxydes d'azote restent piégés dans la glace.

Il s'agit d'une réaction en chaîne et on pense qu'un seul atome de chlore peut détruire jusqu'à cent mille molécules d'ozone. En novembre le vortex cesse et de l'air chargé d'ozone provenant des basses latitudes vient «boucher» le trou d'ozone.

Selon un article de Gérard MEGIE (Annales des Mines, novembre 1990), la quantité totale de chlore dans la stratosphère a été multipliée par six au cours des cinquante dernières années.

Remarque : des observations dans l'hémisphère Nord en 1949 (Paul Götze) et à la station Dumont d'Urville en 1958 avaient révélé un «trou d'ozone» important au cœur de l'hiver. Cela n'avait pas étonné : «pas de soleil, donc pas d'UV, et pas d'ozone». Le fait nouveau est que le trou se déplace vers le printemps austral, et que les premiers rayons du soleil détruisent l'ozone au lieu d'en fabriquer.

4. QU'EN EST-IL AU PÔLE NORD ?

La disposition de l'Océan et des continents autour du Pôle Nord est en quelque sorte l'inverse de celle du Pôle Sud. Il ne se développe pas en hiver un immense vortex, mais des déficits d'ozone localisés se manifestent. Citons la publication trimestrielle du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (Action Ozone, juin 1993).

L'Organisation Météorologique Mondiale a annoncé une nette réduction de l'ozone au cours de l'hiver arctique 1992-1993. Les niveaux moyens d'ozone ont été, en janvier, sur l'Amérique du Nord, entre 45° et 65° de latitude, de 12 % à 15 % en dessous des normales, un niveau jamais atteint en trente-cinq ans d'observations.

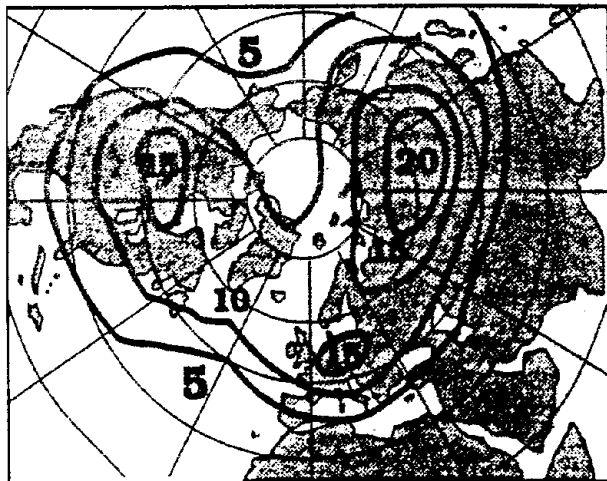


Figure 7 : Les pertes d'ozone (%) en mars 1993 (Organisation Météorologique Mondiale).

Les niveaux d'ozone, au-dessus de la plus grande partie de l'Europe, de l'Atlantique à l'Oural et au cercle polaire, ont été inférieurs de 20 % aux normales à long terme. Pour le second hiver consécutif, les niveaux d'ozone ont été inférieurs de 9 % à 20 % aux normales aux latitudes moyennes et hautes de l'hémisphère Nord, pendant les trois premiers mois de l'année. La figure 7 présente la situation de mars 1993.

Mais d'importants déficits locaux d'ozone peuvent être observés. Ainsi les observations des équipes françaises du CNRS à Kiruna en Suède, en février 1990, ont montré une colonne totale d'ozone de cent soixante-cinq unités Dobson, c'est-à-dire aussi faible qu'en Antarctique. C'était le 5 février, au moment où le vortex polaire se situait au-dessus de la station. Une température record de $-94,6^{\circ}\text{C}$ était observée vers vingt kilomètres d'altitude, avec présence de nuages stratosphériques. En fait, il s'agit de phénomènes de faible extension spatiale et dont l'origine est encore mal connue.

5. CONCLUSION

En conclusion, on peut dire que la dégradation de la couche d'ozone stratosphérique n'atteint pas encore un niveau catastrophique, que la responsabilité des chlorofluorocarbures et autres dérivés halogénés stables est extrêmement probable.

La très grande stabilité chimique de ces composés dans la troposphère a pour conséquence leur passage lent mais inexorable dans la stratosphère où les composés émis depuis cinquante ans continueront à agir sur l'ozone pendant de nombreuses décennies.

Certes, les études scientifiques ne sont pas terminées mais, même en l'absence de certitudes scientifiques absolues, il est grand temps de mettre au point des substituts acceptables aux agents destructeurs de l'ozone stratosphérique.

Une autre raison sérieuse d'agir est que les CFC jouent un rôle essentiel dans «l'effet de serre additionnel», autre menace très grave qui pèse sur la biosphère. C'est ce que montre le tableau 1 ci-dessous, extrait du rapport de l'Académie des Sciences : «l'effet de serre et ses conséquences climatiques : Évaluation scientifique», rapport n° 25.

Constituants	Contribution relative à l'effet de serre additionnel en % en 1990
CO ₂	55
CH ₄	15
N ₂ O	4
O ₃ (troposphère)	2
CFC-11	7
CFC-12	12
Autres CFC	2
Autres	3

Tableau 1

BIBLIOGRAPHIE

- Gérard MEGIE : «Ozone, l'équilibre rompu» - Presses du CNRS - 1989.
- «La protection de la couche d'ozone» (nouvelle édition) - Secrétariat d'État à l'environnement DEPPR-SRETIE - 14, boulevard du Général Leclerc - 92524 NEUILLY-SUR-SEINE Cedex.
- «Protection de la couche d'ozone : une tâche mondiale» - janvier 1990 - Société Suédoise pour la conservation de la nature - Box 4510 S- 10265 STOCKHOLM - Suède (gratuit).
- «L'action des chlorofluorocarbures sur l'ozone». Une reconversion industrielle mondiale en moins de dix ans. Réalités industrielles : la pollution de l'air - Série Annales des Mines pour 1990.
- «La guerre de l'ozone» - Futuribles - octobre 1988 - pages 51 à 73.
- «The Changing Atmosphere : Ozone holes and green house» - The Chemical Engineer - Août 1989 - pages 14 à 18.
- «Chlorofluorocarbons and ozone» - Environmental Science and Technology - Vol. 23 - n° 10 - 1989 - pages 1203 à 1207.
- Jérôme de la NOË : «"Trou polaire" et tendances à long terme de l'ozone stratosphérique» - Pollution Atmosphérique n° 128 - octobre-décembre 1990.
- Brochures ATOCHEM.
- G. MOUXIER : «La pollution atmosphérique» - Collection Dominos Flammarion - 1994 - 124 pages (voir B.U.P. n° 766, p. 1287).

Annexe

Des nouvelles de la «couche d'ozone»

DÉCEMBRE 1993

De nombreux articles donnent des nouvelles, en général mauvaises, de la couche d'ozone stratosphérique.

Le document le plus sérieux sur ce sujet est la publication (en néerlandais) «Récents développements dans la couche d'ozone et la radiation UVB sur les Pays-Bas et la Belgique», document publié par les deux instituts météorologiques belge et hollandais³. Les mesures sont faites à partir du sol au spectromètre Dobson depuis 1971. On a observé une baisse continue de la teneur en ozone, les plus fortes étant de 18 % en janvier 1992 et 17 % en février 1993 (par rapport à la moyenne depuis 1971). D'autres études montrent des déficits d'ozone de 10 % par rapport à la moyenne long terme pendant la période décembre 1991 à mars 1992, et 13 % pour la même période 1992-1993.

L'Institut néerlandais a étudié les mesures journalières faites par la NOAA (National Oceanographic and Atmospheric Administration - États-Unis) grâce à des satellites. Il est bien connu que les mesures par satellite sont moins précises que celles faites au spectromètre Dobson ; mais la mesure par satellite a l'avantage de donner des valeurs pour la Terre entière.

C'est surtout au printemps que le déficit d'ozone est le plus élevé. On observe une décroissance de 1991 à 1993.

Les radiations UVB qui parviennent au sol sont-elles plus abondantes ? Les mesures UVB jusqu'à récemment ne montraient aucune tendance nette. Mais depuis peu un instrument plus précis a été développé par l'Institut Néerlandais. Les premiers résultats sont rassemblés sur la figure 10.

3. Résumé en anglais dans CHANGE, 16 octobre 1993.

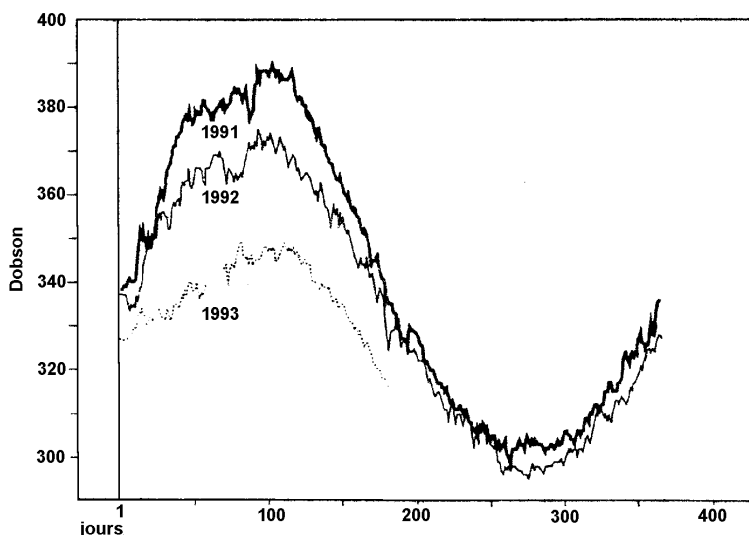


Figure 8 : Valeurs journalières de l'épaisseur moyenne d'ozone au-dessus des latitudes moyennes de l'hémisphère Nord, pour les trois années 1991, 1992, 1993 (données Institut météorologique néerlandais et NOAA).

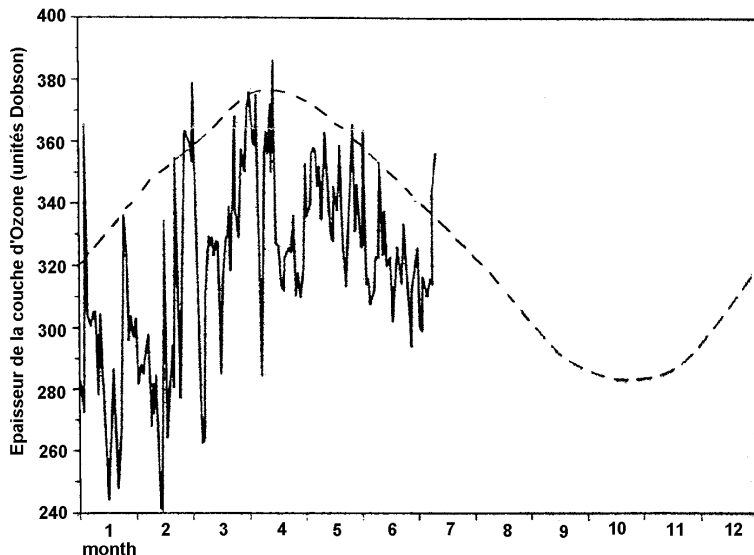


Figure 9 : Concentrations moyennes d'ozone en 1993 (janvier à juillet). La ligne en pointillé est la moyenne 1971-1992. On peut voir que les variations d'un jour à l'autre sont importantes et que les valeurs 1993 se situent au-dessous de la moyenne 1971-1992.

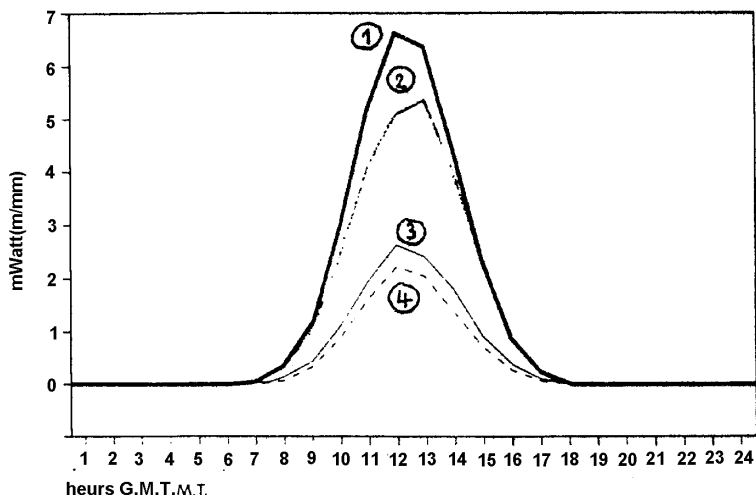


Figure 10 : $\hat{}$ Intensité UVB en milieu de journée - Valeur maximum observée en février 1993.

$\hat{}$ Valeur maximum - février 1992.

$\tilde{\sim}$ Valeur moyenne - février 1993.

$\tilde{\sim}$ Valeur moyenne - février 1992.

On observe donc un accroissement du rayonnement UVB, de 1992 à 1993, pendant la période où le déficit d'ozone est plus prononcé.

Des observations plus prolongées sont nécessaires avant toute conclusion définitive.

Quelles explications donner à la décroissance de l'ozone ? Trois sont possibles :

- durant les deux derniers hivers des masses d'air d'origine subtropicale, pauvres en ozone, ont recouvert l'Europe Occidentale,

- le volcan philippin Pinatubo a envoyé dans la stratosphère des quantités énormes de poussières (éruption en juin 1991) qui ont facilité la destruction de l'ozone,

- enfin il y a l'explication «classique» : des quantités importantes d'oxyde de chlore ont été observées dans la stratosphère européenne. Le processus est le suivant : le chlore est normalement sous forme de nitrate de chlore sans effet sur l'ozone. En présence d'une surface solide, ce composé libère du chlore actif sur l'ozone. Cette surface peut être les cristaux de glace présents quand la température est très basse

(inférieure à moins 80°C). Ce phénomène a été bien observé au Pôle Sud. Il est moins certain au Pôle Nord où les températures ne sont en général pas aussi basses qu'au Pôle Sud.

Il faudra quelques années pour y voir plus clair. Ainsi les aérosols du Pinatubo finiront par disparaître. Par contre, il est certain que les teneurs de la stratosphère en chlore et en brome continueront à croître pendant une ou deux décennies au moins.

AUTRES INFORMATIONS

Organisation Météorologique Mondiale

L'OMM annonce pour l'ensemble de l'Europe des déficits d'ozone comparables à ceux signalés par les instituts belge et hollandais.

Elle signale aussi de forts déficits d'ozone au-dessus du Canada et des États-Unis (parfois plus de 15 %), ce que confirme le Ministère Canadien de l'Environnement qui, pour expliquer ce déficit, fait appel aux trois hypothèses ci-dessus (arrivées massives d'air subtropical, aérosols du Pinatubo, chlorofluocarbures et autres gaz destructeurs d'ozone).

Antarctique

Le «British Antarctic Survey», «pionnier» du trou d'ozone antarctique, signal que le «trou» aurait cette année deux semaines d'avance sur l'année précédent (record observé fin septembre au lieu de mi-octobre) et le déficit est le plus important jamais observé.

Proposition de règlement sur les substances qui appauvrissent la couche d'ozone

Dans la proposition de règlement COM(93) 202 Final de la Commission des Communautés Européennes, on peut lire au paragraphe 3 de l'exposé des motifs :

Les observations effectuées dans l'Antarctique ont confirmé pour la première fois que la déperdition d'ozone coïncidait avec une augmentation du rayonnement ultraviolet à la surface de la Terre. En outre, la couche stratosphérique d'ozone s'appauvrit plus rapidement que prévu, et des déperditions sont maintenant constatées au-dessus de régions à forte densité de population en Europe et en Amérique du Nord.