

L'ozone atmosphérique est-il vraiment en danger ?

par R. ZANDER

Depuis plusieurs millions d'années, la couche d'ozone atmosphérique se maintient autour de la terre à un niveau de concentration qui est le résultat d'un équilibre entre des processus complexes conduisant à sa formation et d'autres liés à sa destination.

En moyenne, la densité projetée de O_3 (c'est-à-dire le nombre de molécules contenues dans une colonne verticale de 1 cm^2 de section traversant toute l'atmosphère), est de l'ordre de 8×10^{18} molécules par cm^2 . Ramenée au niveau du sol, à la pression atmosphérique, la couche d'ozone aurait alors seulement 3 mm d'épaisseur. Dans ces mêmes conditions, les deux principaux constituants, N_2 et O_2 , pourraient être ramenés dans des couches d'épaisseur égale à 6,2 km et à 1,7 km respectivement. Malgré que sa production soit maximale dans les régions équatoriales, sa densité projetée y est minimale, O_3 étant soumis aux phénomènes de transport liés à la circulation atmosphérique méridionale.

Chapman [1], en 1930, Bates et Nicolet [2], en 1950 et Crutzen [3], en 1970 apportèrent les éléments théoriques essentiels nécessaires à une compréhension satisfaisante de son contenu global moyen et de ses principales variations temporelles et géographiques.

Formation et destruction d'ozone dans l'atmosphère non polluée

Dans un contexte simplifié qu'il est nécessaire d'adopter ici, on notera que la formation de l'ozone est étroitement liée à la présence dans l'atmosphère de molécules d'oxygène, O_2 (*). En effet, dans la stratosphère (la couche de notre atmosphère située entre 12 et 50 km d'altitude), le rayonnement solaire ultraviolet, de longueur d'onde inférieure à 2420 Å, dissocie une partie des molécules O_2 en atomes d'oxygène O. Les atomes O et les molécules O_2 se combinent ensuite pour former O_3 (en présence d'un 3ème corps neutre M, comme la molécule N_2 , par exemple), capable d'éliminer la chaleur dégagée par cette réaction exothermique. Le maximum d'ozone qui est observé au voisinage de 20 - 35 km d'altitude n'est nullement fortuit : au-dessus de 35 km, les concentrations de O_2

(*) L'accumulation d'oxygène moléculaire dans notre atmosphère, et indirectement donc celle d'ozone, a été progressive au cours des âges géologiques, lorsque les organismes vivants, initialement enfouis dans le sol et dans les océans, firent leur apparition à la surface de la terre et libèrent de l'oxygène par photosynthèse.

et de M diminuent, tandis qu'en-dessous de 20 km, les radiations $\lambda < 2420 \text{ \AA}$ y sont inexistantes parce qu'absorbées dans les couches plus élevées.

Les principaux *processus de destruction de O_3* contrebalançant sa production sont dues à des réactions chimiques et photochimiques où interviennent une série de composants minoritaires naturels et le rayonnement solaire UV. Ces processus sont généralement regroupés en systèmes.

Le système O_x où sont envisagés les composés de l'oxygène (O , O_2 , O_3)

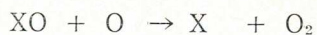
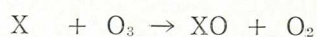
Le système HO_x avec les espèces *hydrogénées* : OH , HO_2 , H , ...

Le système NO_x basé sur les principaux composés de l'azote : NO , NO_2 , NO_3 , ...

Le système ClO_x regroupant les composés *chlorés* tels que Cl , ClO , HCl , ...

Dans notre atmosphère naturelle, non polluée, les contributions relatives de ces systèmes dans la destruction de O_3 ont été estimées, respectivement à 15-20 % (système O_x), 10-20 % (HO_x), 60-75 % (NO_x) et 0 % (ClO_x). Les fourchettes de variations mentionnées ici sont dues aux imprécisions de paramètres intervenant dans les réactions impliquées (par exemple les vitesses de réactions, les sections efficaces d'absorption, l'irradiation solaire UV, les concentrations de maints constituants minoritaires, ...). Une minime fraction de l'ozone stratosphérique (1 à 2 %) diffuse vers la troposphère et est détruite au sol par oxydation.

Parmi les principales réactions liées aux 3 derniers systèmes mentionnés, il faut insister sur les couples de réactions du type :



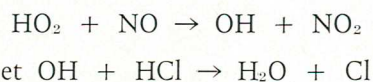
où X est une molécule OH (cycle HO_x) ou NO (cycle NO_x) ou encore un atome Cl (cycle ClO_x). Ces paires de réactions constituent des *cycles catalytiques* car le constituant X de départ est restitué en fin de cycle et peut dès lors le réinitier à nouveau ; le bilan de tels cycles est la conversion de O_3 et O en molécules O_2 .

Effets de la pollution atmosphérique

Dans le contexte de la *pollution atmosphérique*, le danger d'érosion de l'ozone réside évidemment dans un apport supplémentaire dans la stratosphère d'espèces X ou XO intervenant dans l'un ou l'autre de ces cycles.

Nous nous souvenons encore de l'intense controverse soulevée vers les années 1970-1972 par l'éventuelle construction et l'exploitation commerciale d'une flotte d'*avions supersoniques* (SST) américains. Aux températures supérieures à 1800°K régnant dans les chambres de combustion des moteurs à réaction, il y a « cassure » de molécules telles que N_2 et O_2 , en atomes N et O . La production subséquente de NO_x est égale à l'équivalent de 18 gr de NO_x par kilogramme de carburant consommé par les principaux moteurs à réaction

encore par la mise en évidence d'interactions entre les cycles eux-mêmes. Ainsi les SST entraîneraient soit la production, soit la destruction d'ozone selon le contenu atmosphérique de HO₂ à différentes altitudes de croisière ; ils favoriseraient également le cycle ClO_x par la production indirecte d'atomes de chlore via les réactions :



Point de vue actuel

Encore de nos jours, la controverse reste sérieuse pour trois raisons bien distinctes :

- a) des incertitudes subsistent sur maints paramètres (vitesses de réactions chimiques, sections efficaces d'absorption UV, variations de l'intensité du rayonnement solaire, concentrations de constituants minoritaires dans la stratosphère, ...) utilisés dans les prédictions à moyen et à long terme ;
- b) l'influence relative des sources naturelles et industrielles est mal établie ;
- c) l'absence de preuves observationnelles tangibles d'une quelconque diminution d'ordre anthropogénique du contenu stratosphérique de l'ozone reste manifeste.

Par voie observationnelle, il est impératif d'établir quantitativement l'importance relative de phénomènes tels que :

Les *variations du rayonnement UV solaire* liées aux principaux cycles du soleil (cycle de 11 ans ; période de rotation de 27 jours ; éruptions solaires, ...).

L'*ionisation atmosphérique* par le rayonnement cosmique et par les protons solaires.

Les *éruptions volcaniques* intenses qui déposent dans la stratosphère des composés tels que HCl, H₂O, SO₂, ...

L'*activité cyclonique* globale (production d'oxydes d'azote lors des décharges électriques dans l'air).

Les *explosions nucléaires* éventuelles dans l'atmosphère (production d'oxydes d'azote).

L'*activité industrielle* croissante qui libère d'autres produits chlorés que ceux déjà cités, par exemple CCl₄, CH₃Cl, CHCl₃, F-22, ...

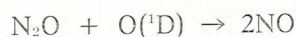
L'*interaction océans-atmosphère* vis-à-vis de N₂O et des sels marins chlorés.

Dans cette énumération, les causes naturelles sont relativement peu préoccupantes parce qu'elles produisent des modulations du contenu local de l'ozone limitées dans le temps, auxquelles la vie sur terre s'est adaptée. A titre indicatif, les modulations liées à l'activité solaire atteignent 3 % entre maximum et minimum ; celles associées aux variations saisonnières sont fréquemment supérieures

construits actuellement. Selon les estimations théoriques établies à cette époque pour une flotte exemplative de 500 avions SST croisant à 17 km d'altitude (volant en moyenne 7 heures par jour et brûlant chacun 18.000 kg de carburant par heure, ils produiraient par an une quantité de NO_x égale à 420.000 tonnes), la réduction globale de l'ozone aurait été comprise entre 4 et 7 %.

Un peu plus tard, dès 1974, le danger pour notre environnement, d'une consommation délibérée de produits chlorés, en particulier les deux chlorofluorométhanes CFCl₃ et CF₂Cl₂ (mieux connus sous leurs appellations « Fréons » F-11 et F-12) fut établi par différents chercheurs américains (Molina et Rowland, 1974 [4] ; Cicerone, Stolarski et Walters, 1974 [5]). Durant ces dernières années, les quantités de F-11 et de F-12 libérés au sol (les bombes aérosols en sont la principale cause) ont été voisines de 750.000 tonnes par an. Leur grande stabilité dans la troposphère leur permet de s'y accumuler et de diffuser lentement jusqu'à des altitudes de 30-35 km où ils subissent la photodissociation par le rayonnement UV solaire de longueurs d'onde comprises entre 2200 et 1750 Å. Les atomes de chlore ainsi libérés alimentent le cycle catalytique ClO_x extrêmement efficace (6 fois l'efficacité du cycle NO_x) dans la destruction de O₃. Pour une série de scénarios concernant la production future des « Fréons » F-11 et F-12, des prédictions théoriques du pourcentage d'ozone détruit en l'an 2000 varient entre 8 et 18 % (pour les 25 dernières années, le pourcentage devrait être de l'ordre de 2 à 3 %).

En 1975 enfin, étudiant les processus de nitrification et de dénitrification des engrais azotés dont la consommation a augmenté de 6 % durant les dernières années (elle atteindra 200 millions de tonnes en l'an 2000), McElroy (1975) [6] conclut qu'à la fin de ce siècle, le contenu atmosphérique de N₂O serait tel que via la réaction :



le cycle NO_x s'intensifiera et entraînera une destruction de l'ozone, pouvant atteindre 20 %.

La dernière décennie aura été fertile en ce qui concerne la mise en évidence de sources de pollution potentiellement dangereuses pour la couche d'ozone. Dans les 3 cas envisagés ci-avant (ils se réduisent momentanément à 2 puisque la flotte SST hypothétique de 1971 n'a pas encore vu le jour), les risques évoqués reposent toujours sur l'accroissement dans la stratosphère, de constituants clés, en particulier NO, NO₂, Cl, ClO, capables d'intensifier les cycles catalytiques NO_x et ClO_x. Les prévisions de destruction de O₃ mentionnées pour chacun de ces cas reposent sur des modèles théoriques de circulation atmosphérique et sur un édifice de réactions aéronomiques très complexes (plus de 100 réactions doivent être envisagées).

La dernière décennie aura également vu des efforts expérimentaux importants consentis en laboratoire et dans l'atmosphère même. Ceux-ci ont incontestablement permis de préciser certains aspects du problème, tout en le compliquant

à 25 % tandis que des « sauts » dépassant 30 % ne sont pas exceptionnels d'un jour à l'autre. Jusqu'ici, la précision absolue des mesures individuelles de ces variations a rarement dépassé 10 %. On conçoit, dès lors, la difficulté de mettre en évidence une éventuelle amorce d'érosion de l'ozone liée à des causes anthropogéniques. Pour lever cette difficulté, il est indispensable d'intensifier et de coordonner des mesures précises ($\pm 3\%$ est un objectif réaliste) en fonction de l'altitude, de la latitude et de façon régulière durant les prochaines années : l'ozone et tous les composés chimiques intervenant dans l'aéronomie liée à O_3 devront être étudiés simultanément, en particulier NO, NO_2 , N_2O , Cl, ClO, HCl, OH, HO_2 , H_2O , F-11, F-12, CH_3Cl , CCl_4 , CO, ...

Une attention particulière mérite d'être accordée à certains produits résultant de réactions entre les composés mentionnés et susceptibles d'avoir une action de freinage sur les divers cycles catalytiques. Ainsi, la formation dans la stratosphère de l'acide nitrique, HNO_3 , par réaction entre NO_2 et OH, constitue un processus de ralentissement pour le cycle NO_x . Il en est de même de HOCl vis-à-vis du cycle ClO_x , tandis que $ClONO_2$ temporise les deux cycles précités. HNO_3 a été détecté dans la stratosphère dès 1968 [Murcray et coll. [7]] ; $ClONO_2$ et HOCl semblent également être présents vers 30 km d'altitude, mais la mesure de leur concentration reste à la limite de détection par les moyens observationnels actuels.

Jusqu'à il y a peu, les observations atmosphériques ont surtout été entreprises à partir du sol, à bord d'avions ou par ballons stratosphériques. Cependant, comme elles ont été effectuées en des endroits géographiques peu nombreux et sans coordination dans le temps, elles n'ont pu que rarement être corrélées entre elles. Elles ont quand même fourni des données précieuses, nécessaires à la préparation de programmes observationnels plus ambitieux à partir d'engins spatiaux. Grâce à de récentes mesures par satellites, en cours ou prévues pour les années 1980-1985 (par exemple les programmes Nimbus G, Sage I, Erbe, Sage II, Haloe), nous disposerons bientôt de données plus précises et cohérentes, couvrant l'atmosphère globale de la terre. Notons que la « navette spatiale » emportera également une série d'instruments destinés à l'étude de notre environnement.

Nous avons jusqu'ici omis d'aborder le danger que représenterait pour notre environnement, une érosion appréciable et permanente du contenu global de la couche protectrice d'ozone. Signalons que différents comités scientifiques américains ont envisagé ce problème [8]. Dans le cas spécifique lié aux « Fréons », une diminution de 16 % de l'ozone atmosphérique provoquerait une augmentation de plus de 40 % dans l'intensité moyenne au sol, des radiations solaires UV biologiquement dangereuses, causant des effets dommageables dans le monde animal et végétal. Ces risques sont pris très au sérieux, en particulier aux Etats-Unis ; ils constituent la principale motivation pour les efforts de recherche consentis actuellement en vue d'une meilleure compréhension du comportement de l'ozone dans la stratosphère.

Conclusions

Durant la dernière décennie, nous avons pris conscience de toute l'importance de la couche stratosphérique d'ozone comme bouclier protecteur contre le rayonnement ultraviolet solaire. La complexité de l'érosion éventuelle de cette couche s'est confirmée au cours de recherches menées en laboratoire et dans la stratosphère même.

Les prédictions théoriques émises initialement n'étaient ni hâtives ni exagérées : elles étaient sages parce que basées sur les données expérimentales existantes. Entretemps elles se sont raffinées sans pour autant permettre de donner une réponse à la question posée dans le titre de cet article. Il s'avère que le cycle des oxydes de chlore, alimenté principalement par les « Fréons » F-11 et F-12, constitue la plus grande incertitude quant à l'impact à moyen terme sur la couche d'ozone. Des estimations récentes établies par l'Académie Nationale des Sciences des U.S.A. prédisent une érosion de 16,5 % dans l'hypothèse d'une consommation continue de F-11 et de F-12, égale à celle de 1977 ! Par contre, un groupe d'experts anglais a critiqué de telles prévisions car « la connaissance scientifique fondamentale du problème, quoique progressant rapidement, reste inadéquate à maints points de vue ».

On peut espérer que la coordination de programmes de recherche dans des disciplines telles que la géophysique, la météorologie, l'océanographie, la climatologie et la chimie permettra d'établir au cours des années à venir des relations de cause à effet significatives pour la question soulevée ici.

Février, 1980.

REFERENCES

- [1] CHAPMAN, C. : Mém. Roy. Meteorol. Soc., 3, 103, 1930.
- [2] BATES, D.R. and M. NICOLET : J. Geophys. Res., 55, 301, 1950.
- [3] CRUTZEN, P.J. : Quant. J. Roy. Meteorolog. Soc., 96, 320, 1970.
- [4] MOLINA, M.J. and F.S. ROWLAND : Nature, 249, 810, 1974.
- [5] CICERONE, R.J., R.S. STOLARSKI and S. WALTERS : Science, 185, 1165, 1974.
- [6] McELROY, M.B. : Evolution of Planetary Atmosphere, IUGG XVI Assembly, Grenoble, 1975.
- [7] MURCRAY, D.G., T.G. KYLE, F.H. MURCRAY and W.J. WILLIAMS : Nature, 218, 78, 1968.
- [8] « Protection Against Depletion of Stratospheric Ozone by Chlorofluorocarbons », U.S. National Academy of Sciences, December, 1979.