

Ozone : l'équilibre rompu

Gérard MEGIE

Les résultats scientifiques les plus récents marquent une avancée notable dans notre connaissance quantitative des processus chimiques, dynamiques et radiatifs qui régissent le comportement des constituants à l'état de traces de l'atmosphère de la Terre. Ils contribuent à fonder les craintes exprimées depuis une vingtaine d'années d'une atteinte directe de l'homme, par ses activités industrielles et agricoles et les changements qu'elles induisent dans la composition chimique de l'atmosphère, à l'équilibre de l'ozone dans la stratosphère et la troposphère. Si de nombreuses incertitudes subsistent encore quant à la compréhension d'un système complexe, couplant à toutes les échelles de temps et d'espace l'atmosphère, les océans et la biosphère, la destruction rapide de la couche d'ozone stratosphérique au cours du printemps austral au pôle sud, la mise en évidence dans l'arctique de modifications des équilibres chimiques analogues à celles observées dans l'antarctique, les premières évidences expérimentales d'une diminution de l'ozone dans la stratosphère et de son augmentation dans la troposphère à l'échelle de la Terre entière, sont autant d'indications de ces perturbations anthropiques.

Lorsque la Terre se forme, il y a quatre milliards et demi d'années, l'atmosphère primitive est opaque, constituée de dioxyde de carbone, de vapeur d'eau, d'azote et probablement de méthane, produits par le dégazage intense des couches internes d'une planète en formation. Au cours des centaines de millions d'années qui suivent la Terre se refroidit progressivement, du fait de sa distance particulière au soleil. Ni Mars, trop éloignée, ni Vénus trop proche, ne connaîtront ce refroidissement qui entraîne la condensation de la vapeur d'eau. D'immenses océans apparaissent dans lesquels le dioxyde de carbone se dissout progressivement sous forme de carbonates. L'atmosphère s'éclaircit et de constituants majoritaires, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau deviennent minoritaires, dans une atmosphère constituée principalement d'azote. Malgré leur faible abondance, la présence dans l'atmosphère de la Terre de ces gaz est essentielle. Elle conduit, par les mécanismes de l'effet de serre naturel, au maintien d'une température de surface compatible avec la présence d'eau liquide. La transparence de l'atmosphère permet aux rayons solaires de parvenir jusqu'à la surface, recouverte d'immenses océans et de protocontinents en formation. Dans les eaux profondes, à l'abri d'un rayonnement solaire trop intense, se construisent des molécules organiques de plus en plus complexes, sources des premières cellules vivantes. L'atmosphère de la Terre se transforme et, de réductrice à l'origine, devient oxydante. Les mécanismes de la photosynthèse entraînent l'apparition d'oxygène moléculaire gazeux, élément essentiel au développement de la vie. Hormis quelques micro-organismes, notamment les bactéries anaérobies adaptées à la vie sans oxygène, tous les animaux et plantes produisent l'énergie qui leur est nécessaire, par les mécanismes de la respiration, en oxydant les molécules biologiques grâce à l'oxygène de l'air. Le système s'autorégule car ces réactions demandent elles-mêmes pour être initiées, un apport d'énergie, limitant ainsi la consommation potentielle de l'oxygène de l'air par les molécules organiques. L'accumulation de l'oxygène moléculaire dans l'atmosphère conduit ainsi, en plusieurs centaines de millions d'années, à la composition du gaz atmosphérique que nous connaissons aujourd'hui : 78% d'azote, 21% d'oxygène moléculaire et 0.95% d'argon.

Si ce scénario d'évolution de l'atmosphère primitive de la Terre reste aujourd'hui encore hypothétique, l'apparition en abondance de l'oxygène moléculaire dans l'atmosphère marque une étape décisive de l'évolution de notre environnement. Elle témoigne en particulier de la présence des premières formes de vie au sein des océans. Le filtrage du rayonnement solaire par les molécules d'oxygène de l'air reste cependant insuffisant pour protéger définitivement la surface des continents et

permettre à la vie de s'y développer. C'est aux altitudes supérieures de l'atmosphère, vers 45 km, que l'action du rayonnement solaire sur ce même oxygène moléculaire, permet la formation d'un filtre naturel efficace, l'ozone. A ces altitudes en effet, le rayonnement est suffisamment intense pour dissocier les molécules d'oxygène, de formule chimique O_2 , en libérant les deux atomes qui la composent. A peine formés, ces atomes réagissent, en quelques secondes, avec les molécules d'oxygène présentes dans le gaz atmosphérique pour former une nouvelle molécule, composée de trois atomes d'oxygène, l'ozone O_3 . Une couche d'ozone se forme ainsi tout autour de la Terre, entre 20 et 40 km d'altitude, dont la propriété essentielle est d'absorber le rayonnement solaire dans le domaine des longueurs d'onde ultra-violettes où ni l'azote moléculaire, ni l'oxygène moléculaire, constituants majoritaires de l'atmosphère, n'absorbent. Protégée ainsi d'un bombardement destructeur pour les molécules biologiques, la vie apparaît hors des océans. Ainsi se mettent en place les conditions propices à l'évolution des organismes vivants qui conduit, trois milliards d'années plus tard, aux premiers hominidés.

Le rôle de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone dans les équilibres climatiques a été largement mis en évidence. Troisième constituant essentiel au maintien de la vie sur la Terre, l'ozone ne représente pourtant qu'une fraction très faible du gaz atmosphérique. Sa concentration relative ne dépasse jamais quelques millièmes de l'abondance totale. A la différence de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone, essentiellement inertes chimiquement dans le réservoir atmosphérique, le couplage de l'ozone avec la biosphère et les océans est indirect. L'équilibre de l'ozone résulte en effet d'interactions physico-chimiques complexes qui mettent en jeu, outre le rayonnement solaire, de nombreux constituants extrêmement peu abondants et dont la concentration relative reste, pour certains, inférieure au milliardième de la concentration totale. Nous verrons que les sources de ces constituants, avant qu'ils ne diffusent vers la haute atmosphère, sont situées au niveau du sol et qu'elles résultent d'interactions multiples avec la biosphère terrestre.

L'équilibre naturel de la couche d'ozone.

Aujourd'hui, l'atmosphère de la Terre est composée essentiellement de 21% d'oxygène moléculaire et de 78% d'azote moléculaire, ainsi que d'un certain nombre de gaz à l'état de trace. Le gaz carbonique, par exemple, correspond à une abondance relative de 350 millièmes (sur un million de molécules dans l'at-

mosphère, 350 seulement sont du gaz carbonique). L'ozone fait partie de ces constituants minoritaires et sa répartition verticale dans l'atmosphère (figure 1) se caractérise par un maximum de concentration situé entre 25 et 30 km d'altitude. Les concentrations observées varient entre quelques 10^{11} (soit 100 milliards) de molécules.cm⁻³ au niveau du sol à quelques 10^{12} molécules.cm⁻³ au niveau du maximum de concentration. A la différence de la plupart des autres constituants atmosphériques comme l'azote N₂, l'oxygène moléculaire O₂, le dioxyde de carbone CO₂ ou le méthane CH₄, l'ozone O₃,* ne présente pas un profil vertical caractérisé, en termes de concentration absolue, par une abondance maximum à la surface de la Terre suivie d'une décroissance uniforme avec l'altitude. Cette distribution verticale particulière révèle l'existence d'une source située dans la stratosphère (figure 2) et non au niveau du sol comme pour les autres constituants atmosphériques.

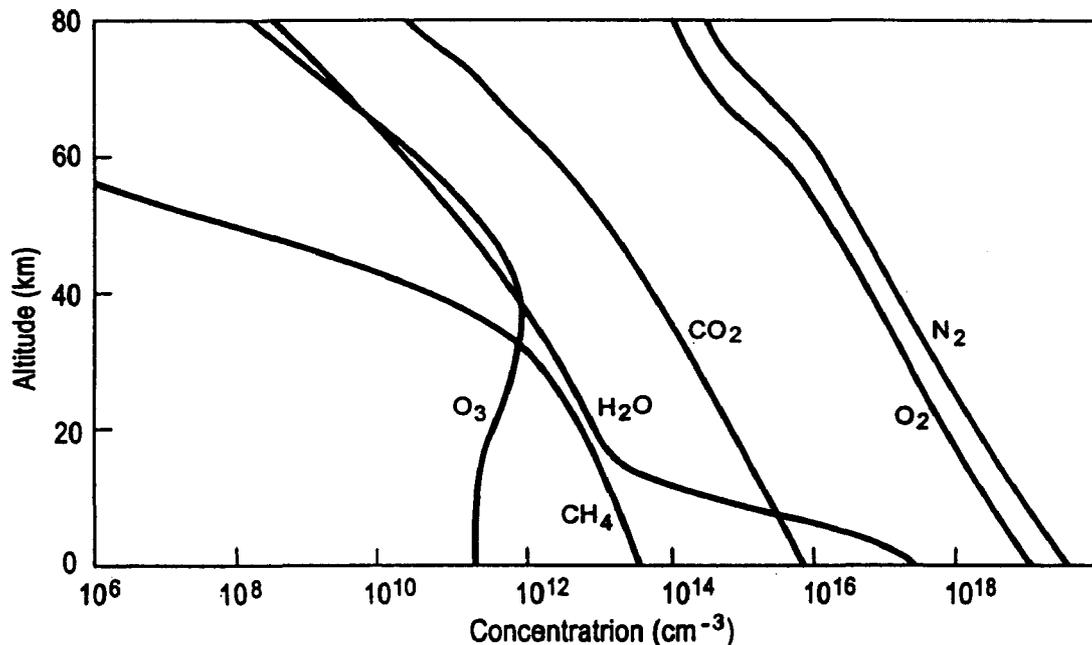


Figure 1
Distribution en fonction de l'altitude des concentrations absolues
des constituants atmosphériques

Une autre grandeur utilisée pour mesurer le contenu en ozone de l'atmosphère prend en compte la quantité totale d'ozone contenue dans une colonne d'air de surface unité, égale à 1 cm². Cette grandeur est particulièrement importante lorsqu'il

* La concentration de O₃ passe par un maximum à 40 km d'altitude

s'agit de déterminer l'absorption du rayonnement solaire dans sa traversée de l'atmosphère, qui dépend directement de la valeur intégrée du contenu en ozone le long du trajet optique des rayons. Cette quantité, ou colonne intégrée, est en moyenne de $7.5 \cdot 10^{18}$ molécules.cm⁻², soit 7.5 milliards de milliards de molécules. Ce chiffre peut paraître très grand, mais si l'on ramène, en les comprimant, l'ensemble de ces molécules à la pression de l'atmosphère et à la température moyenne de 17°C qui règne à la surface de la Terre, l'épaisseur totale d'ozone n'est que de 3 mm. A titre de comparaison, l'épaisseur totale de l'atmosphère, dans les mêmes conditions, est de 8 km. Ce sont ces quelques millimètres d'ozone qui nous protègent ainsi d'un rayonnement solaire ultra-violet, destructeur pour les organismes vivants.

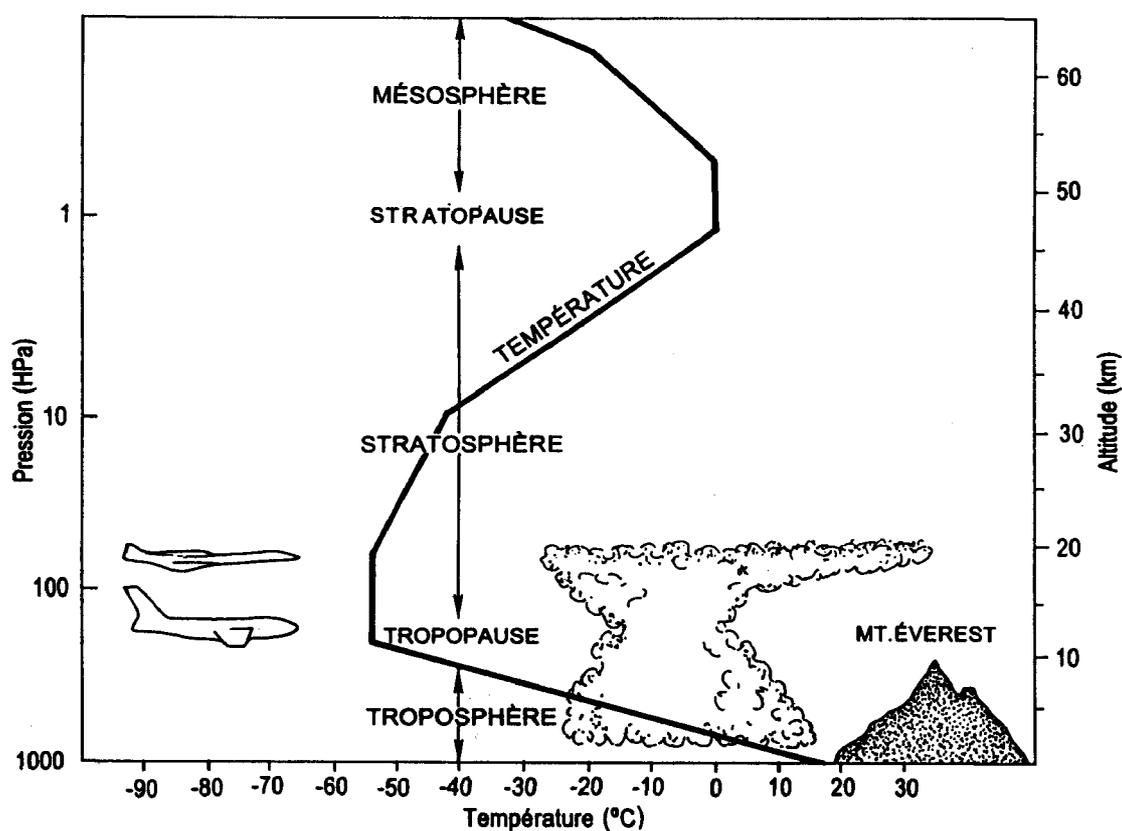


Figure 2

Distribution verticale de la température dans l'atmosphère terrestre, conduisant à l'identification de régions instables, où la température diminue avec l'altitude (troposphère et mésosphère) et de régions stables vis-à-vis des échanges verticaux où la température augmente avec l'altitude (stratosphère)

Cette épaisseur de la colonne intégrée d'ozone est le plus souvent exprimée dans une unité particulière, le Dobson, du nom du physicien anglais qui mit au point dans les années 1920, les premiers spectromètres permettant une mesure directe

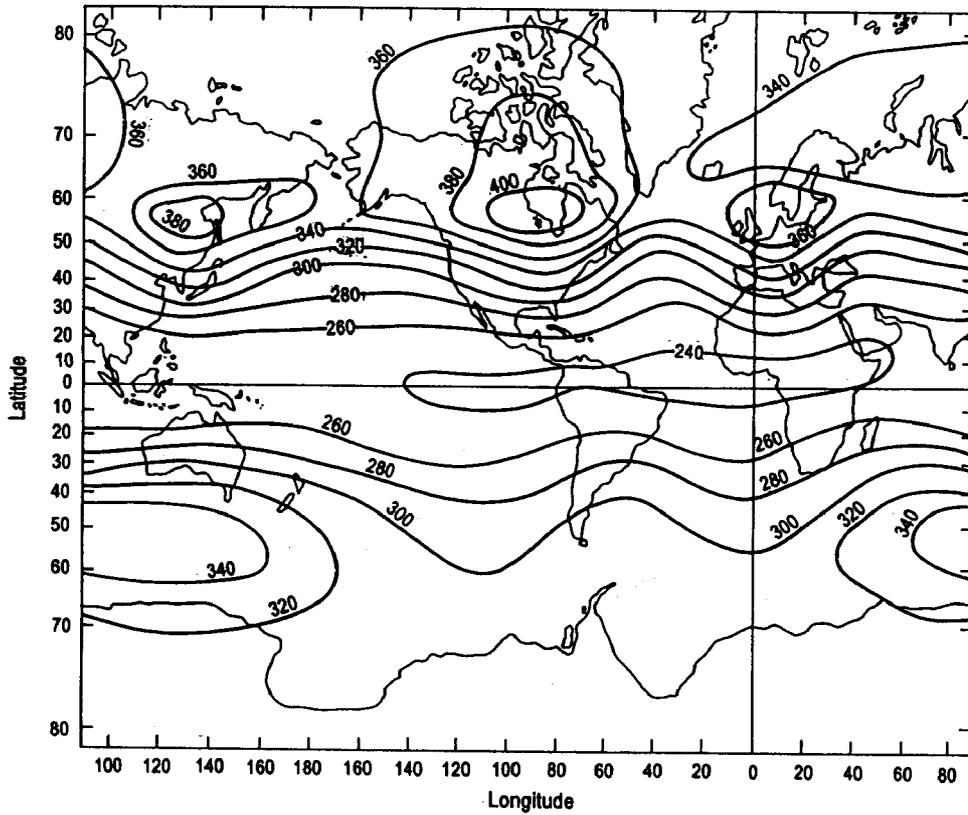


Figure 3
Distribution spatiale en fonction de la latitude et de la longitude du contenu total en ozone

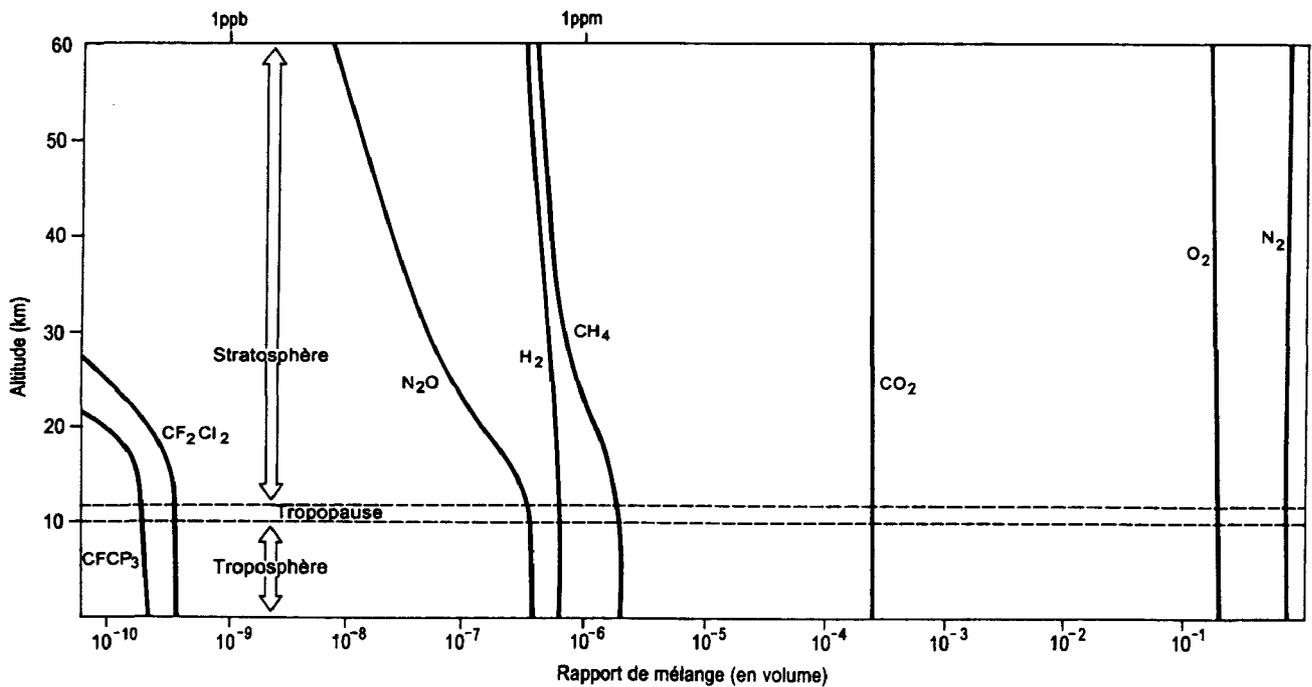


Figure 4
Distribution en fonction de l'altitude des concentrations relatives des constituants atmosphériques

du contenu en ozone de l'atmosphère. Une unité Dobson représente un centième de millimètres en termes d'épaisseur d'ozone, et donc la valeur moyenne de la colonne intégrée d'ozone est de 300 Dobson. Il ne s'agit là que d'une valeur moyenne, et l'épaisseur de la couche d'ozone varie largement entre les régions tropicales où elle est de l'ordre de 250 Dobson et les régions de haute latitude où elle peut atteindre 450 Dobson (**figure 3**).

En termes de concentration relative, le profil d'ozone est caractérisé par une variation de plusieurs ordre de grandeur de la teneur dans l'atmosphère (**figure 4**). A 25 km d'altitude, la concentration relative maximale est de l'ordre de 4 à 5 millièmes, ou ppmv (parties par million en volume). Dans la troposphère (**figure 2**), la concentration relative ne dépasse pas 50 milliardièmes, ou ppbv (parties par billions en volume, au sens anglo-saxon de milliards). Cette répartition verticale est à nouveau fort différente de celle des autres constituants. En effet, pour la plupart des constituants du gaz atmosphérique, majoritaires comme l'azote et l'oxygène moléculaires, mais aussi minoritaires comme le dioxyde de carbone, les concentrations relatives restent constantes en fonction de l'altitude (**figure 4**). Cette invariance, d'une part traduit l'absence de réactivité chimique de ces constituants, d'autre part caractérise un mélange homogène du gaz atmosphérique dans toute l'atmosphère, jusqu'à 80 km d'altitude, et ce indépendamment de la masse du constituant considéré. Il s'agit là d'une donnée essentielle pour la compréhension des équilibres de la haute atmosphère puisque tout constituant, — même de masse molaire supérieure à 29 g, masse molaire moyenne du gaz atmosphérique, considéré comme un gaz parfait, mélange d'azote ($N_2 = 28$ g) et d'oxygène moléculaire ($O_2 = 32$ g) — peut diffuser à partir du sol vers les altitudes supérieures et parvenir ainsi jusque dans la stratosphère. Le temps nécessaire pour qu'une molécule émise au niveau du sol parvienne ainsi jusqu'à une altitude de 30 km est compris, en moyenne, entre 7 et 10 ans.

Une molécule d'oxygène est composée de deux atomes. Dans la stratosphère, aux altitudes supérieures à 30 km, le rayonnement solaire possède encore une énergie suffisante pour casser une partie des molécules d'oxygène et libérer les atomes :



L'atome d'oxygène ainsi formé ne reste pas isolé et se recombine immédiatement à un autre élément du gaz atmosphérique. Le plus abondant est l'azote, mais

cette réaction est très peu efficace aux très basses températures qui règnent dans la stratosphère. L'atome d'oxygène se lie donc de préférence à une molécule d'oxygène pour former une nouvelle molécule composée de trois atomes d'oxygène, l'ozone:

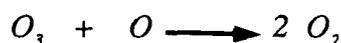


N.B : M , la molécule d'un autre élément du gaz atmosphérique

Cette réaction chimique est la seule qui dans l'atmosphère terrestre conduise à la production d'ozone. De jour, le rayonnement solaire peut dissocier la molécule d'ozone en une molécule et un atome d'oxygène, avec une constante de temps courte qui compense la réaction de production, elle aussi très rapide :



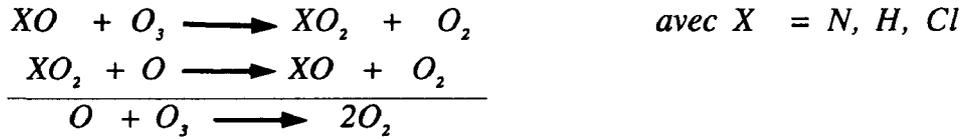
Ces deux processus entraînent un échange permanent entre oxygène atomique et ozone. Les concentrations d'ozone observées résultent alors d'un équilibre entre la production liée au rayonnement solaire et des processus de destruction. La disparition de l'ozone et de l'oxygène atomique résulte alors partiellement de la recombinaison de ces deux constituants, pour former deux molécules d'oxygène :



Mais cette réaction ne peut expliquer, à elle seule, que 20% de la destruction naturelle de l'ozone.

En fait, l'équilibre de l'ozone résulte d'un grand nombre d'interactions chimiques mettant en jeu, outre le rayonnement solaire et les composés oxygénés, de nombreux constituants minoritaires de l'atmosphère représentant, pour certain, moins d'un milliardième : le gaz carbonique, le méthane, gaz des marais produit par fermentation, des composés de l'azote et de l'hydrogène. Ils sont émis dans l'atmosphère par des processus physiques, biologiques ou chimiques et diffusent vers les altitudes supérieures à cause du brassage permanent des masses d'air. Sous l'influence du rayonnement solaire, de plus en plus intense au fur et à mesure que l'altitude augmente, ces molécules, qui correspondent à des composés chimiques normalement stables, sont cassées et libèrent des constituants réactifs, espèces radicalaires et oxydes, susceptibles de détruire l'ozone (figure 5). Les concentrations observées d'ozone résultent alors d'un équilibre entre cette production par

le rayonnement solaire et des processus de destruction qui font intervenir des constituants azotés NO_x , hydrogénés HO_x et chlorés ClO_x par l'intermédiaire de cycles catalytiques de la forme :



Le bilan de ces cycles, dans lesquels le constituant XO qui attaque l'ozone est régénéré en fin de chaîne, est équivalent à la destruction simultanée d'un atome d'oxygène O et d'une molécule d'ozone O_3 . Cette réaction directe existe d'ailleurs dans l'atmosphère, mais, trop lente, elle ne peut expliquer à elle seule que 20% de la destruction naturelle de l'ozone. La longueur des chaînes catalytiques, égale au nombre de fois où un tel cycle peut se produire, peut atteindre plusieurs milliers. L'on comprend alors que des constituants dont l'abondance relative se chiffre en milliardièmes puissent contrôler chimiquement l'équilibre de l'ozone, dont l'abondance relative est pourtant supérieure d'un facteur mille. Ainsi les composés nitrés NO_x sont-ils responsables de 70% de la destruction naturelle de l'ozone entre 25 et 45 kilomètres d'altitude, les composés hydrogénés HO_x devenant prépondérants aux altitudes supérieures. Quant aux composés chlorés, ClO_x , ils sont d'ores et déjà responsables pour 15% de cette destruction entre 30 et 40 kilomètres.

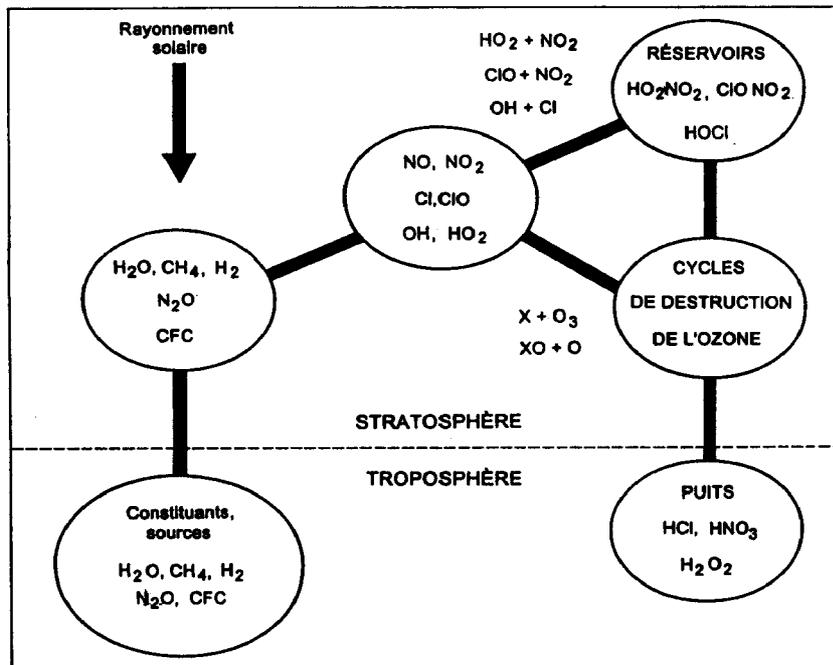


Figure 5
Cycles des constituants minoritaires dans l'atmosphère

Les perturbations anthropiques

L'origine des constituants HO_x , NO_x , ClO_x est directement liée à l'émission dans l'atmosphère, au niveau du sol, de constituants comme le méthane CH_4 , l'oxyde nitreux N_2O et les composés organo-chlorés parmi lesquels les chlorofluorocarbures (CFC). Ces composés, stables dans la basse atmosphère, sont en effet oxydés lorsqu'ils parviennent par diffusion vers 25 km d'altitude et produisent alors les espèces réactives susceptibles de détruire l'ozone. Parmi ces constituants, certains comme CH_4 et N_2O ont une origine naturelle, mais l'effet des sources anthropiques additionnelles apparaît clairement dans l'augmentation rapide de leurs concentrations au niveau du sol (figure 6). D'autres comme les CFC, utilisés principalement dans l'industrie du froid, les bombes aérosols, les solvants pour l'industrie électronique, les mousses synthétiques et les agents extincteurs, ont une origine essentiellement anthropique. La seule source naturelle de chlore pour la

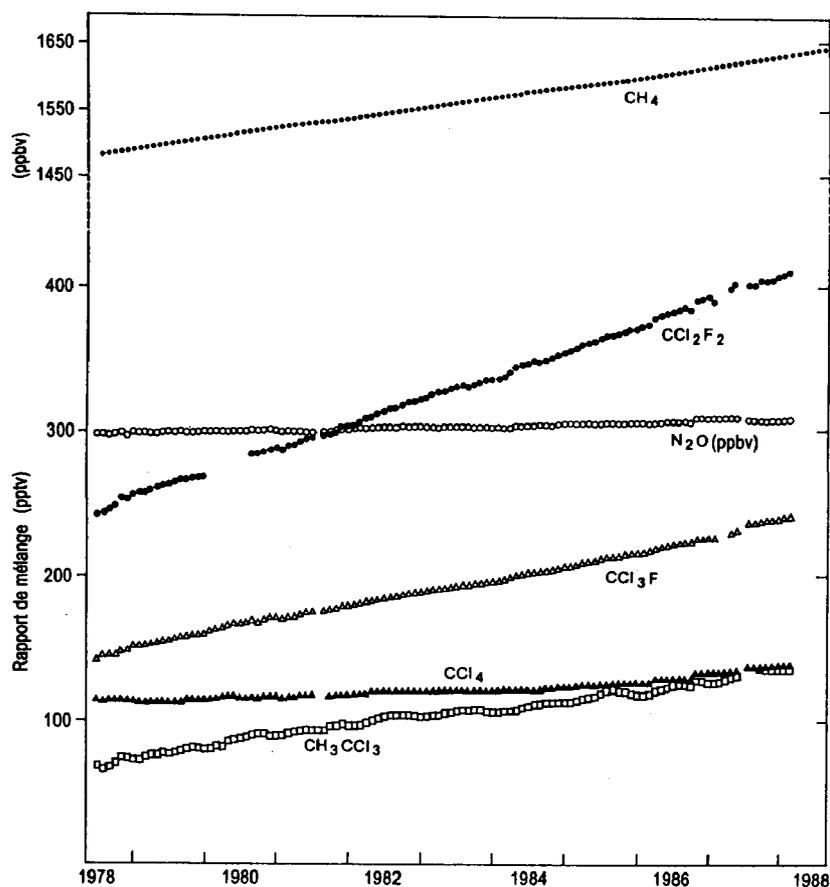


Figure 6
 Augmentation liée aux activités humaines de la concentration relative
 en constituants mineurs depuis 1976

stratosphère est en effet le chlorure de méthyle, produit dans les océans par les microorganismes, dont la concentration relative ne dépasse pas 0.6 ppbv. Toutes les autres formes de chlore émises à la surface, chlore moléculaire, chlorure de sodium, acide chlorhydrique sont en effet solubles dans l'eau. Leur temps de résidence ne dépasse alors pas 8 à 10 jours, empêchant ainsi leur diffusion dans la stratosphère.

La production des CFC se chiffre en milliers de tonnes par an. Pour les deux principaux, les CFC II, ou trichlorofluorométhane CFCl_3 , et CFC_{12} , ou dichloro-difluorométhane CF_2Cl_2 , la production est passée de 50.000 à 100.000 tonnes au début des années 1960 à 500.000 tonnes en 1986. Ceci représente une croissance de 5 à 6% par an, soit un doublement de la quantité pratiquement tous les dix ans. La consommation de ces produits est différente suivant les pays. Egale à 1,3 kg par personne et par an aux Etats-Unis, elle est de 0,9 kg par personne et par an en Europe et au Japon et de seulement 0,1 kg par personne et par an dans les pays du Tiers-Monde. En ce qui concerne la production, plus de 90% proviennent des pays riches du Nord. Il est cependant important de noter que, bien que les CFC soient utilisés essentiellement par les pays riches et industrialisés et donc produits dans l'hémisphère nord, leurs effets ne se limitent pas à cette partie du globe. L'atmosphère de la Terre est en effet le siège de mouvements dynamiques, qui entraînent un brassage permanent, horizontal et vertical, de l'atmosphère. Le premier conduit à un temps moyen de transport d'un pôle à l'autre de l'ordre de deux ou trois ans. Le second induit un mélange homogène du gaz atmosphérique dans toute l'atmosphère jusqu'à 80 km d'altitude et ce indépendamment de la masse des constituants. Il s'agit là d'une propriété essentielle, déjà explicitée, des équilibres de la haute atmosphère, qui conduit tout constituant, même de masse supérieure à la masse moyenne de l'air, et s'il ne subit pas par ailleurs de destruction d'origine photochimique ou chimique, à diffuser depuis la surface de la Terre vers les altitudes supérieures et à parvenir ainsi en 7 à 10 ans dans la stratosphère.

A cet effet de diffusion, s'ajoute un autre effet, dû à la croissance rapide de la production des chlorofluorocarbures et au temps nécessaire pour assurer le transfert depuis le sol jusque dans la stratosphère. Aujourd'hui, en 1991, les CFC qui sont déjà parvenus dans la stratosphère sont ceux qui ont été produits avant les années 1980, soit seulement 35% de la production totale des trente dernières années. Ceci induit un effet retard important, dont il faut tenir compte dans l'évaluation des conséquences potentielles des émissions anthropiques sur l'équilibre de la couche d'ozone.

L'équilibre de la couche d'ozone est-il déjà rompu ?

Il existe ainsi des preuves objectives d'une augmentation des composés chlorés dans l'atmosphère. Le fond naturel de chlore dans la stratosphère était de 0,6 ppbv au début des années 1950. Aujourd'hui la concentration totale en équivalent chlore atteint 3,5 ppbv, soit un accroissement d'un facteur 6 en 20 ans. La source liée aux activités humaines est donc extrêmement importante, et induit un déséquilibre total, car l'atmosphère n'est pas capable d'assimiler de chlore supplémentaire. Celui-ci continue donc à s'accumuler dans la stratosphère. L'équilibre naturel est alors rompu par l'augmentation des composés chlorés actifs susceptibles de détruire l'ozone.

Il importe donc de comprendre si la couche d'ozone s'est déjà réduite sous l'influence du chlore d'origine anthropique. Une difficulté essentielle tient alors au fait que les effets attendus sont à priori faibles, de l'ordre de quelques pour cents de l'épaisseur totale de la couche, du fait notamment de l'effet retard dû au temps de diffusion vers les hautes altitudes. Ces variations doivent de plus être mises en évidence au milieu d'une variabilité naturelle de l'ozone qui peut atteindre près de 100% à des échelles de temps de quelques jours et des échelles d'espace de quelques centaines de kilomètres. C'est donc au milieu de ce bruit naturel, qu'il faut mettre en évidence les tendances évolutives liées aux émissions anthropiques.

L'analyse la plus récente de l'ensemble des données disponibles sur l'évolution passée de la couche d'ozone a été effectuée en 1989 dans le cadre d'un Rapport conjoint du Programme des Nations Unies pour l'Environnement et de l'Organisation Météorologique Mondiale sur l'état de la couche d'ozone, préparé en vue de la renégociation du Protocole de Montréal. En ce qui concerne le contenu total en ozone, la seule base de données disponible, sur une période suffisamment longue pour prendre en compte la variabilité naturelle de l'atmosphère à des échelles de temps décennales, est celle du réseau des stations sol équipées de spectrophotomètres Dobson. Ces instruments sont pour la plupart localisés dans les régions de moyenne latitude de l'hémisphère nord, si bien que l'étude des tendances est restreinte à une bande de latitude comprise entre 30° et 65° Nord. Les observations satellitaires sont uniquement celles de l'instrument TOMS (Total Ozone Mapping System) à bord du satellite Nimbus 7 lancé en 1979. Elles ne couvrent donc qu'une période de dix ans et ont dû de plus être ré-étalonnées, à partir des données du réseau Dobson, pour corriger les dérives instrumentales observées. Il ne s'agit donc pas d'une base de

données indépendante, même si elle permet, du fait de la couverture globale fournie par l'observation satellitaire, d'extrapoler les tendances à moyen terme à l'ensemble du globe. Cinq analyses statistiques indépendantes, effectuées en termes de moyenne zonale, mettent toutes en évidence des diminutions significatives de la colonne d'ozone comprises entre -2% et -6% entre 30 et 64° de latitude nord pendant les mois d'hiver (décembre à mars) entre 1969 et 1986 (**figure 7**). Les diminutions les plus importantes sont observées aux latitudes les plus élevées atteignant $-3.7 \pm 1.8\%$ entre 53° et 64° de latitude nord. Les incertitudes citées correspondent à un intervalle de confiance de 95%. Par contre en été, de mai à août, les tendances sur la même période, 1969-1986, sont soit non significatives, soit à la limite des valeurs significatives, variant par exemple entre $-0.1 \pm 0.9\%$ et $-0.7 \pm 0.9\%$ dans la même bande de latitude. La prise en compte de ces analyses des données obtenues entre 1986 et 1988 ne modifie pas les conclusions. Les données satellitaires, une fois corrigées des effets de dérive, peuvent être utilisées pour confirmer ces signatures régionales. Comme leur extension limitée dans le temps -inférieure à un cycle solaire de onze ans- ne permettent pas d'étude approfondie des tendances à long terme, les variations sont exprimées en termes de différences de contenu intégré d'ozone, observées à différentes latitudes, entre les années 1978 et 1987 (**figure 7**).

Ces données expérimentales doivent être comparées aux résultats des modèles numériques simulant l'évolution de l'atmosphère sur la même période, 1969-1986. On constate alors que les tendances observées sont largement supérieures aux prédictions des modèles pour les mois d'hiver : entre $-1.8 \pm 0.7\%$ et $-2.6 \pm 1.2\%$ par décennie pour les mesures, entre -0.5 et -1.2% pour les prédictions théoriques. En été par contre, l'accord est meilleur : entre -0.3 et -0.6% et $-0.8 \pm 0.6\%$ par décennie pour les mesures, entre -0.3 et -0.6% pour les prédictions théoriques. On retrouve probablement là l'effet des mécanismes nouveaux mis en évidence dans les régions polaires et décrits dans la suite de cet article. Ces désaccords montrent la limite de nos capacités de prédiction, dans la mesure où plusieurs processus importants ne peuvent encore être pris en compte dans les modèles de simulation qui sont utilisés pour prédire le devenir de la couche d'ozone, faute d'être quantifiés avec précision.

Le «trou d'ozone» antarctique et les régions polaires

La découverte d'une diminution importante de l'épaisseur de la couche d'ozone au cours des mois de septembre et d'octobre au-dessus du continent

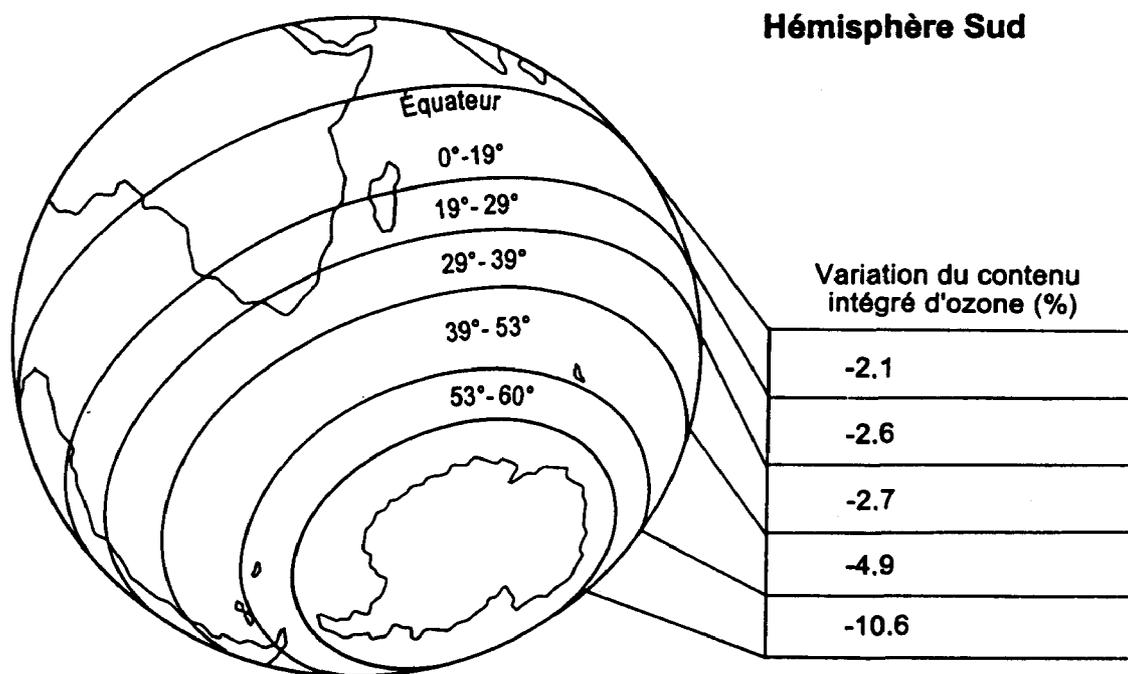
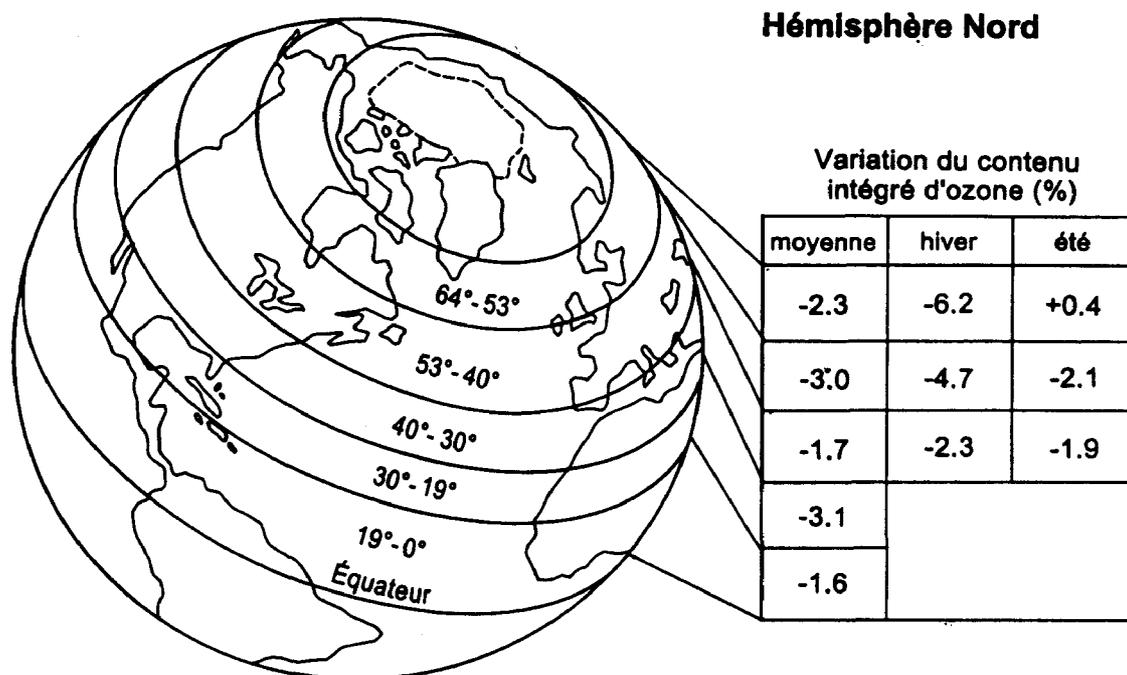
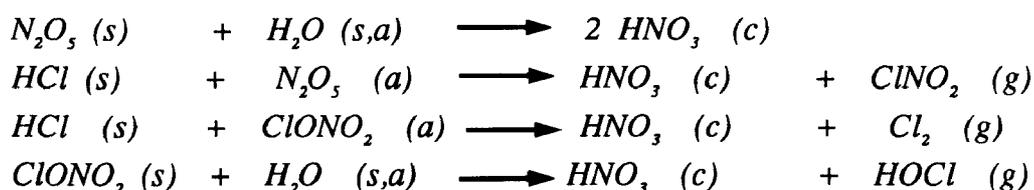


Figure 7
Variations mesurées de l'épaisseur de la couche d'ozone en fonction de la latitude au cours des années 1979-1988

antarctique a entraîné depuis 1986 une intense activité de recherche expérimentale et théorique pour identifier les mécanismes responsables d'un phénomène dont l'ampleur a largement dépassé toutes les prédictions. Il s'agit, en effet d'une réduction de près de 50% de l'épaisseur totale d'ozone se produisant au cours du printemps austral et s'étendant sur toute la surface du continent antarctique. Les minima absolus ont été observés en 1987, 1989 et 1990, années où l'épaisseur d'ozone s'est trouvée réduite par endroits à 1,2 millimètres à comparer l'épaisseur moyenne de 3 millimètres mesurée au cours des vingt années précédentes (figure 8). Cette diminution correspond à une disparition quasi-totale, plus de 95%, de l'ozone aux altitudes comprises entre 16 et 21 km (figure 9). L'analyse des données expérimentales recueillies au cours de la campagne organisée en 1988 par la NASA (National Aeronautics and Space Administration) et mettant en oeuvre des moyens d'observation au sol, embarqués sur avion, ballon et satellites, confirme que cette diminution, principalement localisée entre 12 et 24 kilomètres d'altitude, est liée aux très basses températures caractéristiques de la stratosphère polaire de l'hémisphère sud. Celles-ci sont initialement créées par l'absence de rayonnement solaire entre juin et septembre et sont maintenues à des valeurs inférieures à -85°C par l'isolement dynamique de la stratosphère polaire au cours de la même période. Celui-ci résulte de vents zonaux de très forte intensité, plus de 60 km.h^{-1} , induits par le contraste thermique entre le pôle froid et les régions de moyenne latitude plus chaudes. Ces très basses températures provoquent dès qu'elles deviennent inférieures à -85°C , l'apparition à haute altitude de nuages de glace, formés d'eau pure ou d'acide nitrique tri-hydraté, qui vont déplacer les équilibres chimiques en transformant en composés actifs, susceptibles de détruire l'ozone, des quantités importantes de chlore précédemment stockés sous des formes chimiques stables et donc inactives vis-à-vis de l'ozone. Quatre réactions principales ont ainsi été identifiées qui font intervenir les constituants en solution (s) dans les cristaux (c), absorbés à la surface (a), ou gazeux (g) :



Ces mécanismes ont deux conséquences. D'une part une dénitrification importante de l'atmosphère du fait de la disparition par sédimentation des cristaux d'acide nitrique, qui supprime l'effet tampon que les constituants nitrés ont sur les

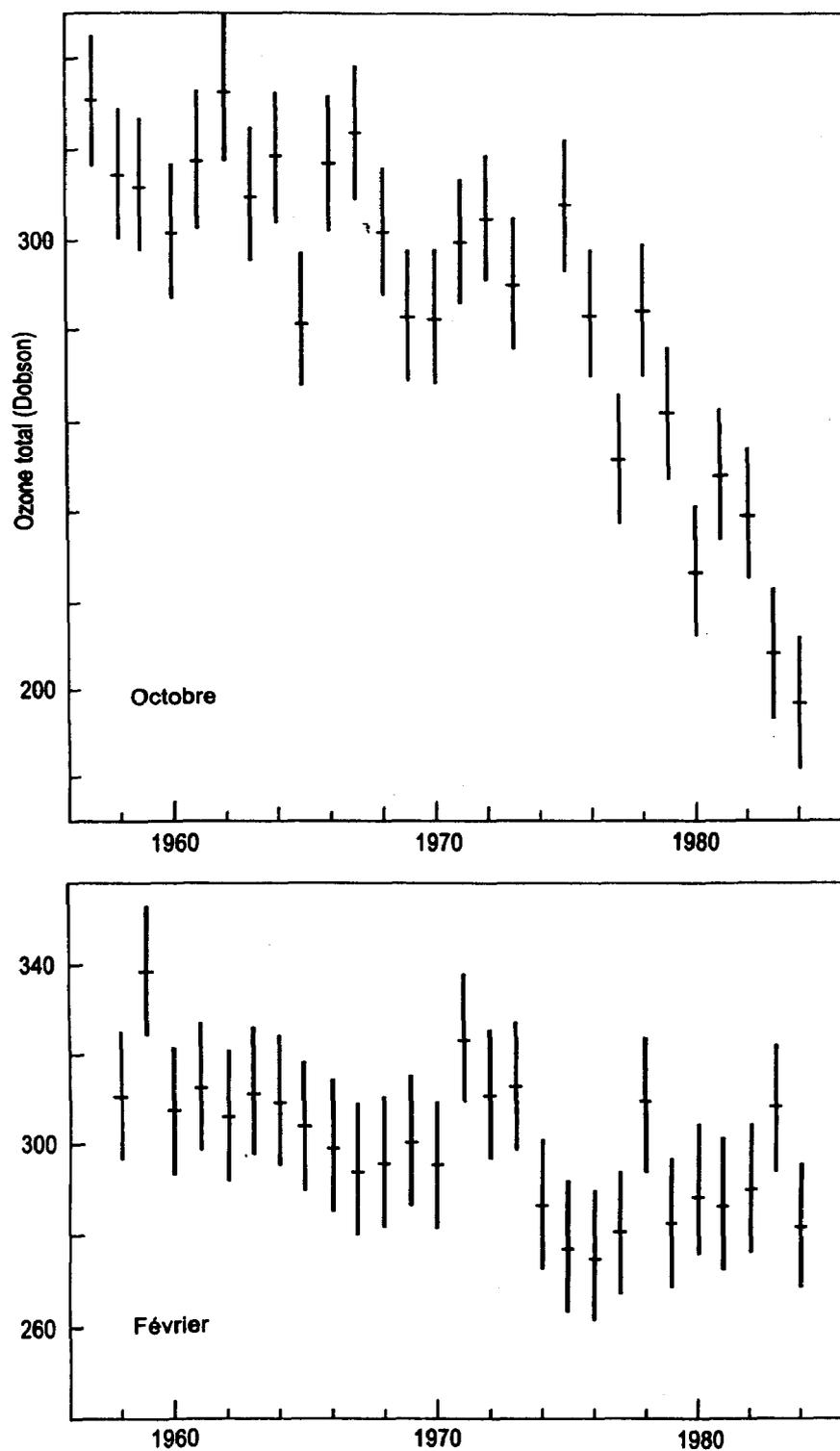


Figure 8

Diminution du contenu total en ozone observé au-dessus du continent antarctique entre 1957 et 1989 pour les mois d'octobre et de février, mettant en évidence la diminution importante observée en octobre à partir de 1979.

constituants chlorés actifs, en permettant la formation d'espèces non destructrices de l'ozone comme le nitrate de chlore ClONO_2 . D'autre part la libération importante de chlore sous forme active, chlore moléculaire Cl_2 , acide hypochloreux HOCl . Ces hypothèses ont été confirmées par les mesures effectuées à bord d'un avion de type ER-2 volant à 18 kilomètres d'altitude qui ont montré que, lors du refroidissement intense de la stratosphère polaire au cours de l'hiver, les concentrations des constituants chlorés chimiquement actifs étaient effectivement multipliées par mille. Les nuages stratosphériques polaires jouent ainsi le rôle de véritables réacteurs chimiques, capables de traiter des volumes importants d'air stratosphérique, et de produire ainsi des quantités importantes de chlore actif, prêt à réagir chimiquement lors de la réapparition du rayonnement solaire au mois de septembre, qui conduit alors à la formation rapide par photodissociation de chlore atomique Cl et de monoxyde de chlore ClO .

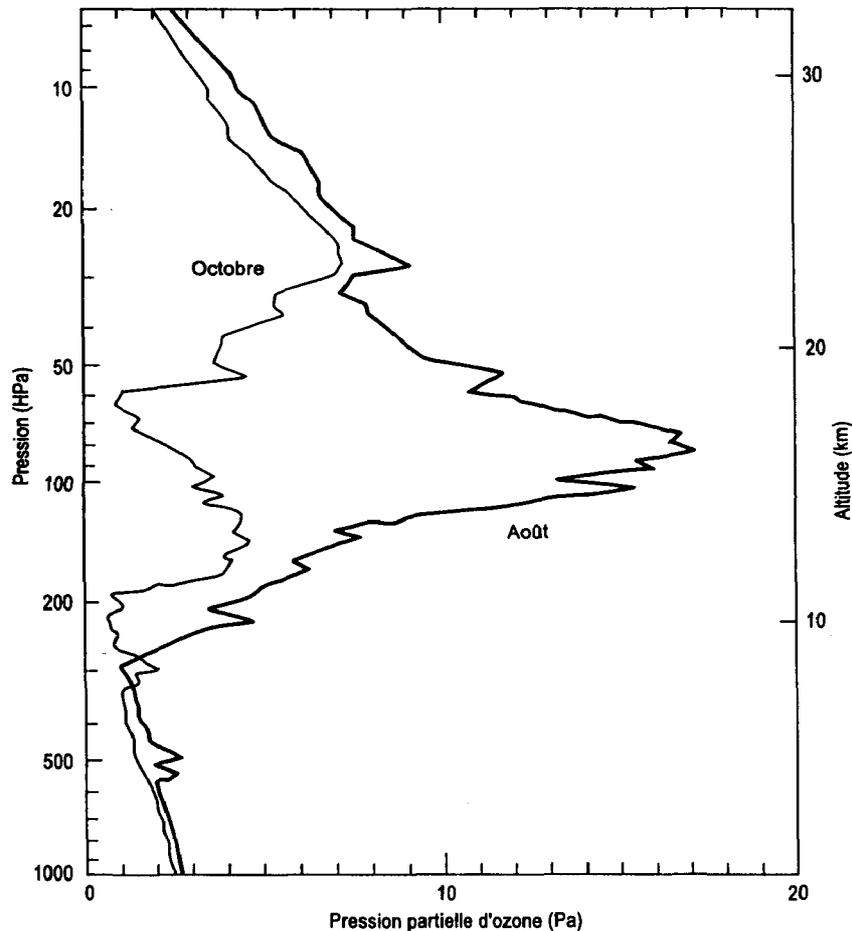
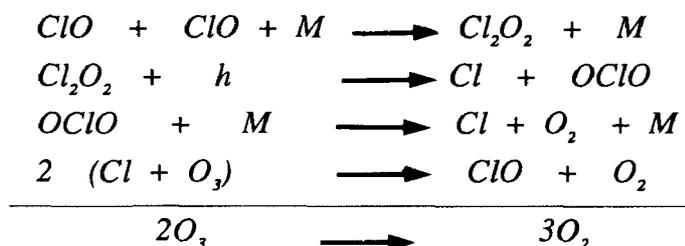


Figure 9

Distribution verticale d'ozone observée au-dessus du pôle sud au cours des mois d'août et d'octobre mettant en évidence la disparition locale de l'ozone entre 15 et 20 km.

Mais une dernière difficulté reste à résoudre. Du fait de la faible inclinaison du rayonnement solaire au-dessus de l'horizon en septembre et octobre au-dessus du continent antarctique, la production d'atomes d'oxygène, nécessaire pour permettre la restitution du monoxyde ClO à partir du chlore atomique Cl dans le cycle classique reste trop faible pour expliquer les diminutions d'ozone observées, qui peuvent atteindre 1% par jour à 18 kilomètres d'altitude. Un cycle principal a été identifié qui fait intervenir dans la réaction initiale deux molécules de monoxyde de chlore ClO. Ce cycle dépend donc de façon quadratique des concentrations en composés halogénés, expliquant ainsi la rapidité des processus de destruction de l'ozone :



Ce cycle permet d'expliquer plus de 75% de la diminution d'ozone observée. Il est complété par d'autres cycles, et notamment un cycle interactif faisant intervenir le monoxyde de chlore ClO et le monoxyde de brome BrO. Ces constituants bromés, en concentration relative plus faibles, trouvent leur origine dans d'autres constituants organohalogénés, les halons utilisés dans les extincteurs. Cette corrélation entre la diminution de l'ozone et l'augmentation du chlore a été vérifiée expérimentalement par les résultats des mesures in situ effectuées en 1988, qui lient localement les teneurs élevées en chlore actif et les faibles concentrations d'ozone (figure 10).

Si l'amplitude du trou d'ozone varie d'une année à l'autre avec des minima moins marqués en 1986 et 1988, l'explication doit en être recherchée dans la variabilité naturelle des températures stratosphériques induite par les conditions climatiques de la basse atmosphère. Aucun résultat expérimental n'a aujourd'hui encore contredit le lien théorique entre la diminution rapide de l'ozone au-dessus du continent antarctique au cours du printemps austral et l'augmentation de la teneur en chlore de l'atmosphère.

Dans l'arctique, l'ampleur des phénomènes n'atteint pas encore celle observée

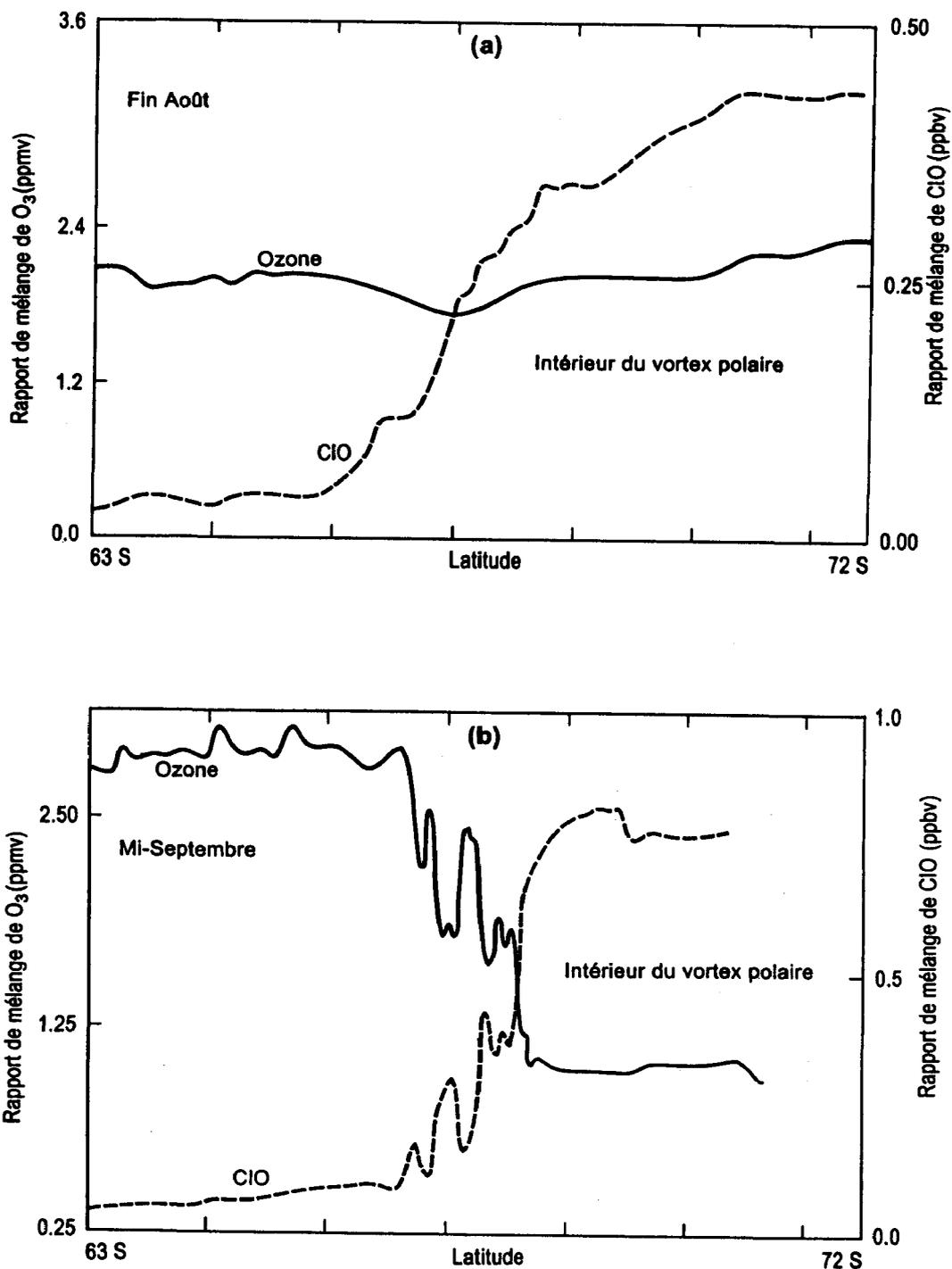


Figure 10

Observation simultanée en fonction de la latitude des concentrations d'ozone et de monoxyde de chlore ClO. En août, le monoxyde de chlore a largement augmenté à l'intérieur du vortex polaire, mais l'ozone n'est pas détruit du fait de l'absence de rayonnement solaire. Les résultats obtenus en septembre montrent l'anti-corrélation entre contenu élevé en chlore et diminution locale de l'ozone.

moins intense. En moyenne, les températures sont de 15 à 20°C supérieures à celles observées au pôle sud. Ceci est principalement dû à un mélange quasi-permanent entre les masses d'air privées de rayonnement solaire et situées au-dessus du pôle et celles provenant de latitudes plus basses où le rayonnement solaire présent contribue à réchauffer l'atmosphère. Cette différence de comportement entre les deux pôles est directement liée à l'orographie. A un continent antarctique isolé au milieu des océans dans l'hémisphère sud, correspond dans l'hémisphère nord, une alternance de continents et d'océans, de zones de hautes et de basses pressions atmosphériques dont l'influence sur les régions supérieures de l'atmosphère contribue à ce brassage permanent des masses d'air, absent au-dessus du pôle sud. Ceci n'implique pas pour autant, comme l'ont montré les campagnes organisées en 1988 et 1989, que la température de la stratosphère ne puisse s'abaisser localement en dessous de -85°C et provoquer l'apparition des nuages stratosphériques, qui en déplaçant l'équilibre des constituants chlorés, vont catalyser la destruction de l'ozone. Un pré-conditionnement chimique de la stratosphère polaire arctique a ainsi été mis en évidence expérimentalement, dont les effets demeurent encore limités du fait des conditions météorologiques particulières qui règnent dans l'hémisphère nord. Mais nul ne saurait prédire aujourd'hui le seuil de concentration à partir duquel le chlore actif sera en quantité suffisante pour entraîner, malgré la dilution provoquée par le mélange des masses d'air, des effets comparables à ceux observés au pôle sud.

Conséquences d'une diminution de l'épaisseur de la couche d'ozone Les premières mesures réglementaires.

Les constituants chlorés sont les principaux responsables d'une diminution potentielle de l'épaisseur de la couche d'ozone. Pour une concentration relative en chlore de 8 ppbv dans la stratosphère, l'effet des constituants chlorés, pris indépendamment des autres constituants, entraîne une diminution de la concentration d'ozone de -50% à 40 kilomètres d'altitude. Celle-ci se traduit alors par une diminution de la colonne intégrée de l'ordre de -6%. L'augmentation simultanée des autres constituants, CO₂, NO_x, HO_x, tempère cet effet. Si l'on prend en compte l'ensemble des perturbations, la variation de la colonne intégrée d'ozone n'est plus que de -3% en moyenne globale, avec un effet de différenciation en latitude pouvant conduire à des diminutions de -5% dans les régions de haute latitude (figure 11).

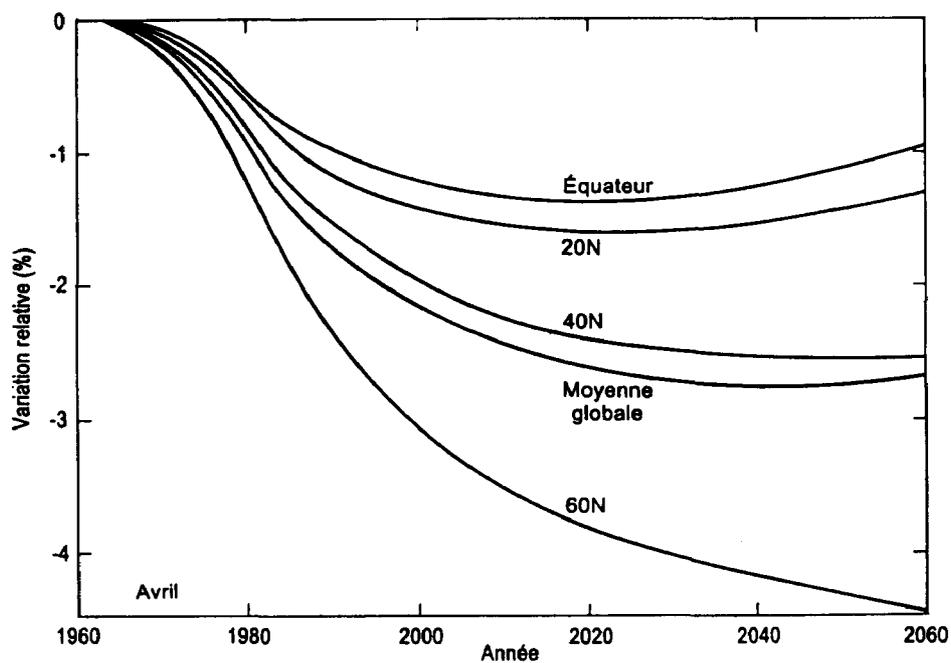


Figure 11
Diminution prédite de l'épaisseur de la couche d'ozone en fonction de la latitude au cours des 70 prochaines années

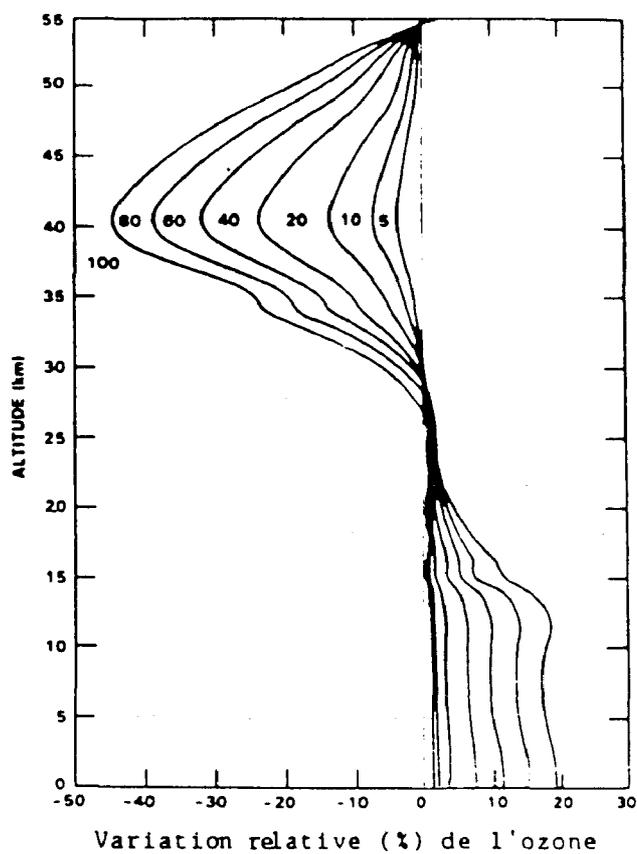


Figure 12
Evolution de la diminution prédite de la distribution verticale de l'ozone au cours des 100 prochaines années.

Mais cette plus faible diminution moyenne correspond en fait d'une compensation entre une augmentation de près de +20% dans la troposphère, et une diminution de -30% à -40% entre 35 et 45 km d'altitude (figure 12). La distribution verticale d'ozone est donc fortement affectée par ces variations, avec des conséquences potentielles sur l'équilibre thermique de l'atmosphère. Par ailleurs, l'effet tampon exercé par les constituants azotés et carbonés ne vaut que tant que la concentration en chlore reste inférieure à un seuil relatif. Ainsi, pour un contenu en chlore de 15 ppbv, la réduction de la colonne intégrée d'ozone atteint -13% et celle de la concentration locale à 40 kilomètres, -70%. De plus ces simulations ne prennent toujours pas en compte les mécanismes de chimie hétérogène.

Les conséquences d'une diminution de l'épaisseur de la couche d'ozone tiennent essentiellement au rôle de filtre du rayonnement solaire que joue ce constituant dans l'atmosphère terrestre. Une augmentation du rayonnement solaire ultra-violet entraînerait alors des modifications dans les processus de destruction des molécules de la matière vivante, mutations génétiques et blocage de la photosynthèse. La diminution de l'ozone au-dessus du pôle sud pourrait d'ailleurs déjà induire de tels phénomènes, sans que l'on sache les quantifier avec précision. L'océan antarctique qui borde le continent, est en effet une zone de production des micro-organismes, indispensables à la vie par leur rôle dans l'assimilation et le maintien de la chaîne alimentaire. Or, début novembre, à la fin de la période d'apparition du trou d'ozone, la quantité de rayonnement solaire ultraviolet, qui parvient à la surface de cet océan est supérieure à celle, jusqu'alors maximum, observée normalement au solstice d'été.

Mais l'importance de l'ozone et des constituants minoritaires qui régissent son équilibre, ne se limite pas au seul domaine des longueurs d'onde ultra-violettes. L'ozone, le méthane, le protoxyde d'azote, les composés organo-halogénés possèdent des bandes d'absorption dans le domaine spectral de l'infra-rouge thermique autour de 10 μ m (micromètres ou millièmes de mètres). Ces constituants, à l'image de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone, interceptent une partie du rayonnement émis par la terre et le renvoient vers sa surface. Ils contribuent ainsi, en fonction de leur concentration dans l'atmosphère, à l'effet de serre naturel. Leur influence est d'autant plus grande que leurs bandes d'absorption caractéristiques, dans le domaine des longueurs d'onde infra-rouge, sont situées en dehors des régions spectrales d'absorption de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone. A masse équivalente dans l'atmosphère, le pouvoir radiatif du méthane CH_4 , mesuré en termes

de réchauffement de la surface, est ainsi supérieur d'un facteur 58 à celui du dioxyde de carbone. Dans le cas du protoxyde d'azote N_2O , ce facteur atteint la valeur de 206. On estime ainsi, que si 66% de l'effet de serre naturel est dû, jusqu'au début du 20ème siècle, au dioxyde de carbone, la contribution du méthane est de 22% celle du protoxyde d'azote de 5% et celle de la vapeur d'eau stratosphérique de 7%.

A mesure que se précisent les menaces sur l'environnement global de la planète, l'urgence d'une intervention concertée se fait sentir, même si cette forme de pollution ne présente pas un aspect spectaculaire et directement tangible. Le chlore ne peut être totalement éliminé dans l'atmosphère. La seule façon de stabiliser le système est donc de réduire au maximum les émissions. Un million de tonnes de constituants chlorés est produit chaque année, ce qui représente une augmentation d'environ 0,1 milliardièmes de chlore dans l'atmosphère. Celle-ci ne peut en assimiler que 20% par an, c'est-à-dire que seul 1/5 du chlore émis dans l'année est détruit. La conséquence directe est qu'en émettant des constituants chlorés durant un an, il faut environ cinq ans pour qu'ils disparaissent de l'atmosphère. Ainsi en retardant d'un an l'application d'une mesure de régulation, les effets du chlore sur l'ozone se font sentir durant cinq années supplémentaires. De plus, ne serait-ce que pour maintenir constante la quantité de chlore, les émissions ne doivent pas dépasser le niveau pouvant être absorbé par l'atmosphère et doivent donc être diminuées de 80%.

La quantité de chlore total dans la stratosphère a été multipliée par six au cours des cinquante dernières années du fait de l'augmentation exponentielle de la production des chlorofluorocarbures. Elle atteint aujourd'hui 3.5 milliardièmes en proportion relative, et seule une diminution immédiate des émissions des chlorofluorocarbures, comprise entre 75% et 85% suivant les constituants, permettrait de stabiliser la concentration totale en équivalent chlore à sa valeur actuelle de 3.5 ppbv. L'application du Protocole de Montréal, ratifié en janvier 1989 et révisé à Londres en juin 1990, prévoit une suppression quasi-totale des CFC en l'an 2000 et leur remplacement par des produits de substitution dont la propriété principale est d'avoir une durée de vie dans l'atmosphère, inférieure à 50 ans. Cette propriété est fondée sur le fait que ces produits de substitution, HCFC ou HFC, contiennent un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Ils peuvent alors réagir dans la basse atmosphère avec le radical hydroxyle OH et être ainsi partiellement éliminé. De plus certains de ces constituants (HFC) ne contiennent plus de chlore et n'auront donc

un effet sur l'environnement global qu'en termes d'effet de serre additionnel. La mise sur le marché à l'échéance de quelques années de ces produits permettra alors de ne pas dépasser une charge en chlore maximum de 5 ppbv et d'envisager, à l'horizon de l'année 2060, un retour à l'équilibre qui prévalait avant l'apparition du trou d'ozone antarctique et qui correspond à une concentration en chlore égale à 2 ppbv.

Il convient cependant de souligner que de nombreuses incertitudes demeurent encore dans notre compréhension des équilibres de l'atmosphère. En même temps que s'élaborent de nouvelles théories et que se multiplient les expériences, de nouveaux champs de recherche s'ouvrent liés à la découverte de nouveaux effets ou processus.

L'étude du système de l'environnement terrestre, à laquelle est lié le problème de la couche d'ozone, est une science relativement jeune dans sa conception actuelle, initiée depuis seulement le début des années 1970. Au cours de ces vingt années, plusieurs révisions importantes ont dû être apportées à notre compréhension de l'équilibre de la couche d'ozone, dont la moindre n'est pas la découverte des phénomènes de destruction rapide dans les régions polaires qu'aucune théorie n'avait prédits. Nous restons ainsi, en ce qui concerne le processus décisionnel, toujours placés dans une situation de gestion de l'incertitude, qui implique que les décideurs, hommes politiques et agents économiques, aient une appréciation réaliste des marges d'incertitude. La réduction de ces marges est d'ailleurs l'objectif principal des programmes de recherche des prochaines années, parmi lesquels le Programme International Géosphère Biosphère, qui correspond à un effort de mobilisation et de coordination de l'ensemble de la communauté scientifique internationale.

Gérard MEGIE
Professeur à l'Université
Pierre et Marie Curie