

Hommage à - Hulde aan
Jacques Van Mieghem

EXTRAIT - UITTREKSEL

QUELQUES REGARDS SUR L'OZONE ATMOSPHERIQUE

M. NICOLET

Directeur de l'Institut d'aéronomie spatiale

RÉSUMÉ. — *On indique quelles sont, à l'heure actuelle, les principales réactions qui interviennent dans la production et la destruction de l'ozone stratosphérique. On note, en particulier, les radicaux OH et HO₂ résultant de la dissociation de la vapeur d'eau, du méthane et de la molécule d'hydrogène, les oxydes d'azote avec NO₂ et NO résultant de l'oxydation de N₂O ou de la production d'atomes d'azote par les rayons cosmiques et enfin le chlore résultant du fréon, du tétrachlorure de carbone, etc.*

SAMENVATTING. — *Een beknopt overzicht van de voornaamste reacties die een rol spelen in de vorming en vernietiging van stratosferisch ozon, wordt gegeven. In het bijzonder heeft men de OH en HO₂ radicalen die het gevolg zijn van de dissociatie van waterdamp, van methaan en van de waterstofmolekule; de stikstofoxyden met NO₂ en NO gevormd door de oxydatie van N₂O of door de stikstofatomen gecreëerd door kosmische straling, en tenslotte chloor afkomstig van freon, CCl₄, enz.*

ABSTRACT. — *A short review of the principal reactions playing a role in the formation and destruction of stratospheric ozone is given. The action of hydroxyl and hydroperoxyl radicals produced by H₂O, CH₄ and H₂ dissociation is indicated. Nitric oxide produced by oxidation of nitrous oxide or by generation of nitrogen atoms by cosmic rays leads to nitrogen oxide molecules. Finally, freons or other constituents such as CCl₄ lead to chlorine atoms which destroy ozone.*

Il y a trente ans (Nicolet, 1945), je publiais une analyse de l'ozone et de ses relations avec la situation atmosphérique en me basant sur une étude de Van Mieghem (1939) concernant les variations dynamiques dans les cyclones et les anticyclones. A cette époque, on savait déjà que l'ozone était produit (Chapman, 1930) dans le champ de la radiation du soleil par photodissociation de l'oxygène moléculaire sous l'effet de radiations ultraviolettes de longueurs d'onde inférieures à 240 nm. On savait aussi, grâce à la méthode de Götz (1934) appelée l'Umkehr-effect, que l'ozone atteignait son maximum de concentration à ou au-dessous de 25 km et que les variations de la quantité totale d'ozone correspondaient à des variations de sa concentration au-dessous de son maximum; ainsi, on pouvait prévoir que les variations de la quantité totale d'ozone étaient plutôt associées à des variations de caractère atmosphérique qu'à des fluctuations associées aux processus de photodissociation de l'oxygène et de sa reformation. D'ailleurs, Dobson (1930) avait déjà montré que les distributions de l'ozone étaient différentes dans les cas des cyclones et des anticyclones. Dans un cyclone, en effet, il faut tenir compte de courants tridimensionnels équivalents à de l'advection horizontale, à un mouvement vertical en relation avec le creusement du cyclone et à des mouvements verticaux associés aux surfaces frontales.

Très peu d'analyses ont été effectuées par rapport à la masse des observations d'ozone, qui a été accumulée depuis l'année géophysique internationale 1957-1958, sans doute parce que l'intérêt d'une telle étude n'est pas apparue à un suffisamment grand nombre. Aujourd'hui, cependant, l'aspect des choses vient de changer à la suite d'un effort particulier, pendant quatre ans, du « Department of Transportation » des États-Unis qui avait créé un comité spécial d'études de la stratosphère. Ce comité devait s'appliquer à trouver des solutions aux problèmes soulevés par les vols des avions supersoniques dans la stratosphère. Actuellement, la NASA a repris l'étude de la stratosphère dans ses activités normales et ceci nous promet un développement d'études et de recherches stratosphériques à grande échelle.

Afin de situer quelles sont les conditions de départ des études actuelles de l'ozone atmosphérique, en particulier dans la stratosphère, nous allons résumer brièvement l'état de la question.

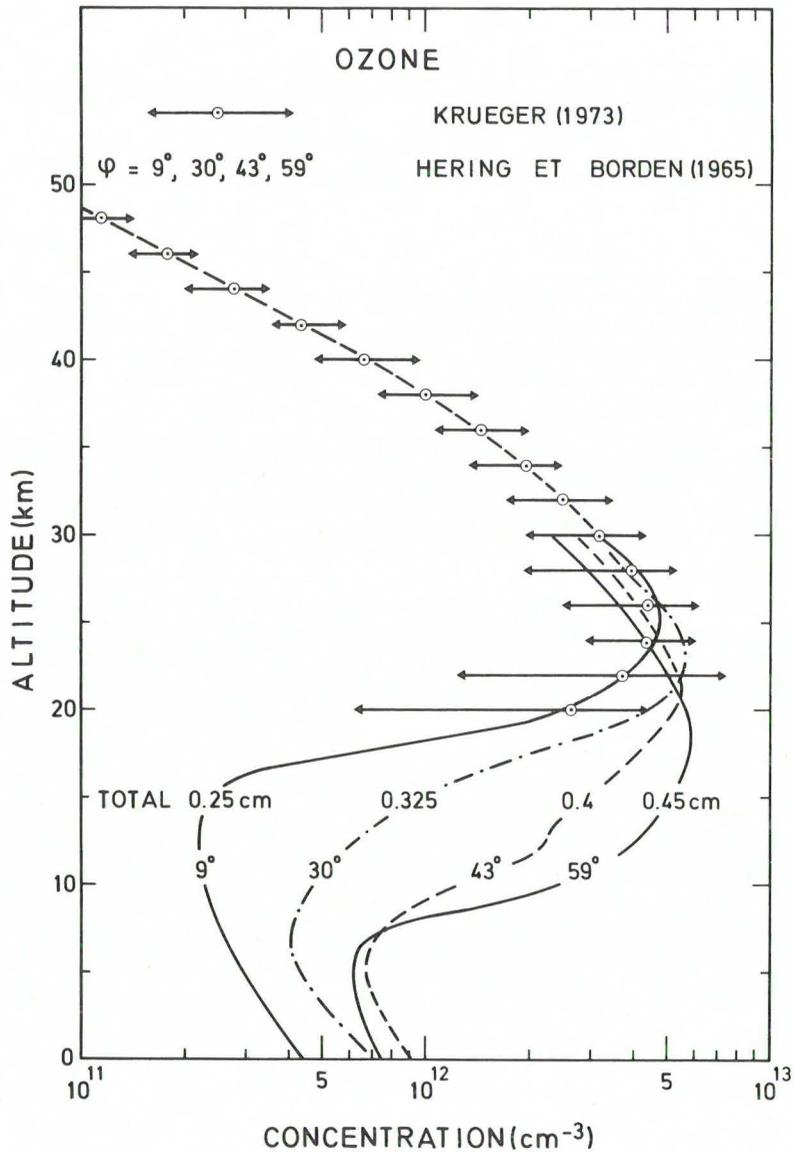


FIG. 1. — Distribution verticale de l'ozone atmosphérique à diverses latitudes (9°, 30°, 43° et 59° N). Valeurs moyennes annuelles basées sur les années 1964-1965.

Tout d'abord, nous avons représenté à la figure 1 des distributions verticales moyennes (annuelles) de la concentration de l'ozone à partir du sol jusqu'à 50 km. Si, dans la stratosphère et surtout dans la stratosphère moyenne et supérieure, on peut constater que les valeurs sont à peu près identiques, il n'en va pas de même dans la stratosphère inférieure (allant de 17 km à l'équateur à 8 km au pôle) où les grandes variations se manifestent. Si la quantité totale d'ozone à 9° de latitude est de 0,25 cm (à pression et température standards), cela résulte d'une faible concentration au-dessous de 20 km, tandis que la quantité totale élevée de 0,45 cm à 59° correspond à un accroissement marqué de l'ozone dans la stratosphère inférieure polaire. Ainsi, il est clair que l'ozone

n'est pas le plus abondant dans la région où il est produit, mais à l'endroit où il est transporté. En effet, l'ozone est formé à la suite d'une photodissociation de l'oxygène moléculaire O_2 .



donnant lieu à des atomes d'oxygène O s'associant avec O_2



de façon à former O_3 . Le rayonnement solaire produit son effet maximum dans les régions tropicales lorsqu'il apparaît au zénith et un effet nul au cours de la nuit polaire lorsqu'il n'est pas présent. Afin de mieux préciser cette idée, nous avons représenté à la figure 2 les pourcentages de production totale de l'ozone (ou ce qui est identique de l'atome d'oxygène). On voit immédiatement que plus de 50 % de l'ozone est formé au-delà de 40 km quelle que soit la hauteur du soleil au-dessus de l'horizon. L'autre moitié est bien produite au sein de la stratosphère; mais, on remarque immédiatement que la majeure partie (97,5 %) est toujours produite au-dessus de 25 km, c'est-à-dire au-dessus du maximum de concentration de l'ozone. Ceci indique bien que, si l'ozone existe dans la basse stratosphère, un autre apport que celui de la dissociation de l'oxygène est nécessaire. S'il apparaît certain que le transport méridional de l'équateur vers le pôle doit jouer un rôle, il est encore difficile d'exprimer avec certitude l'ensemble des mécanismes qui interviennent dans le

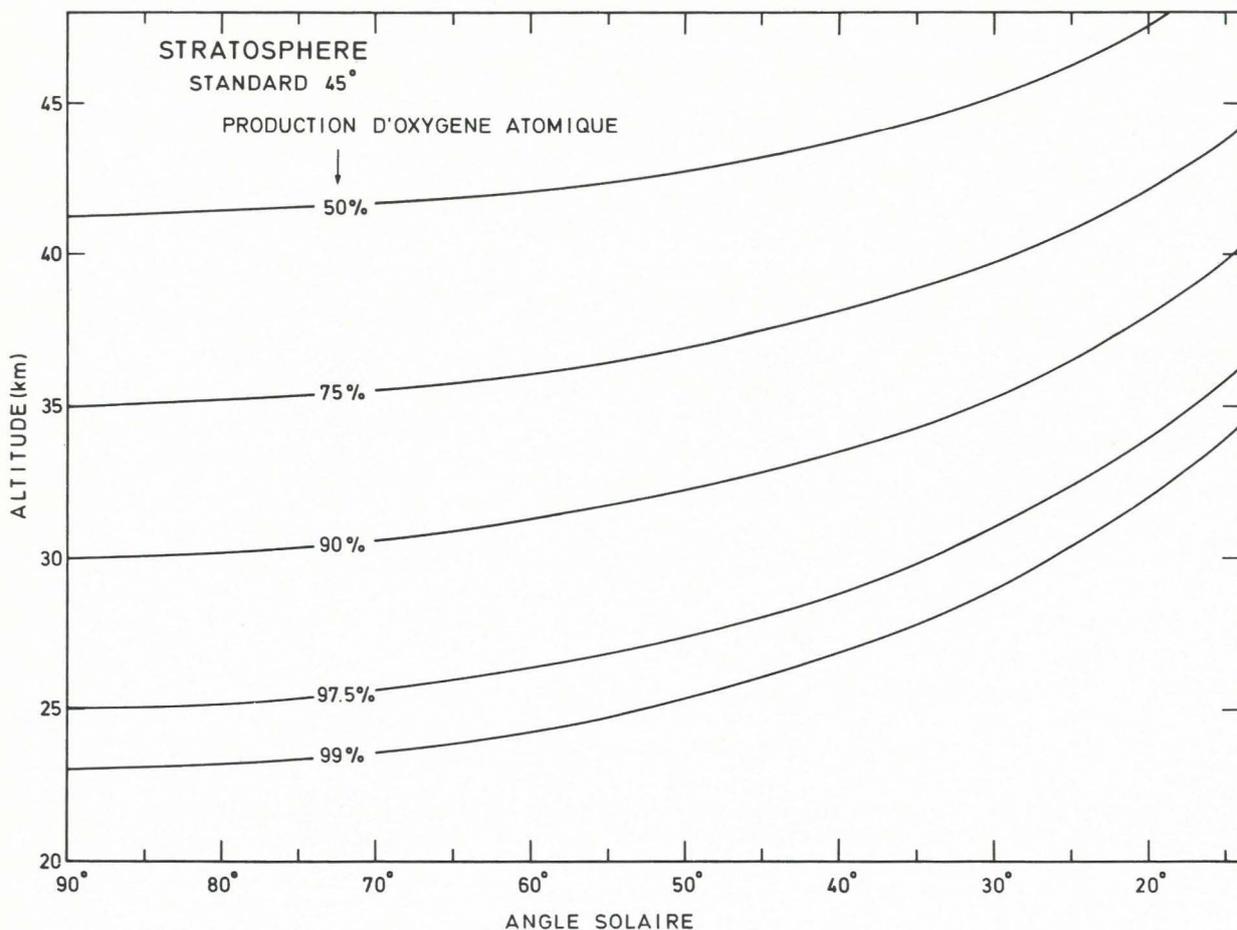


FIG. 2. — Production (en %) de l'atome d'oxygène (ou de l'ozone) en fonction de la hauteur du soleil (90° - zénith).

transport stratosphérique. On arrive encore trop souvent à des solutions qui tentent de représenter les phénomènes plutôt qu'à les expliquer. Les coefficients de transport utilisés pour des modèles à une dimension ou à deux dimensions sont souvent d'un usage trop restreint. C'est pourquoi on doit encore s'attendre à de multiples essais, avant d'atteindre une cohérence suffisante des idées et des faits.

Quoi qu'il en soit l'aspect aéronomique des études stratosphériques a fortement évolué. Depuis l'introduction de la théorie de Chapman, on avait constaté qu'elle s'appliquait à une atmosphère *pure* d'oxygène avec de l'azote n'intervenant pas dans les réactions. Cependant, dès 1950, la théorie de Bates et Nicolet avait montré que la dissociation de la vapeur d'eau, H_2O , conduisait à la production de radicaux OH et HO_2 qui devaient réagir avec l'atome d'oxygène et la molécule d'ozone. Ainsi, on avait démontré, il y a 25 ans, que la distribution de l'ozone pouvait être influencée par la présence d'autres constituants minoritaires. Cet effet était particulièrement évident dans la mésosphère où Bates et Nicolet découvraient que le mécanisme



de l'atome d'hydrogène H réagissant avec l'ozone, O_3 , conduisait à l'excitation du radical OH qui produit la lumière infrarouge du ciel nocturne.

En 1970, Grutzen indiquait que l'effet des oxydes d'azote était à considérer et Johnston (1971) amplifiait la possibilité de leurs actions de destruction sur l'ozone. Enfin, tout récemment Cicerone et Stolarski (1974) annonçaient qu'il fallait aussi introduire l'action possible des composés du chlore comme agent destructeur de l'ozone atmosphérique.

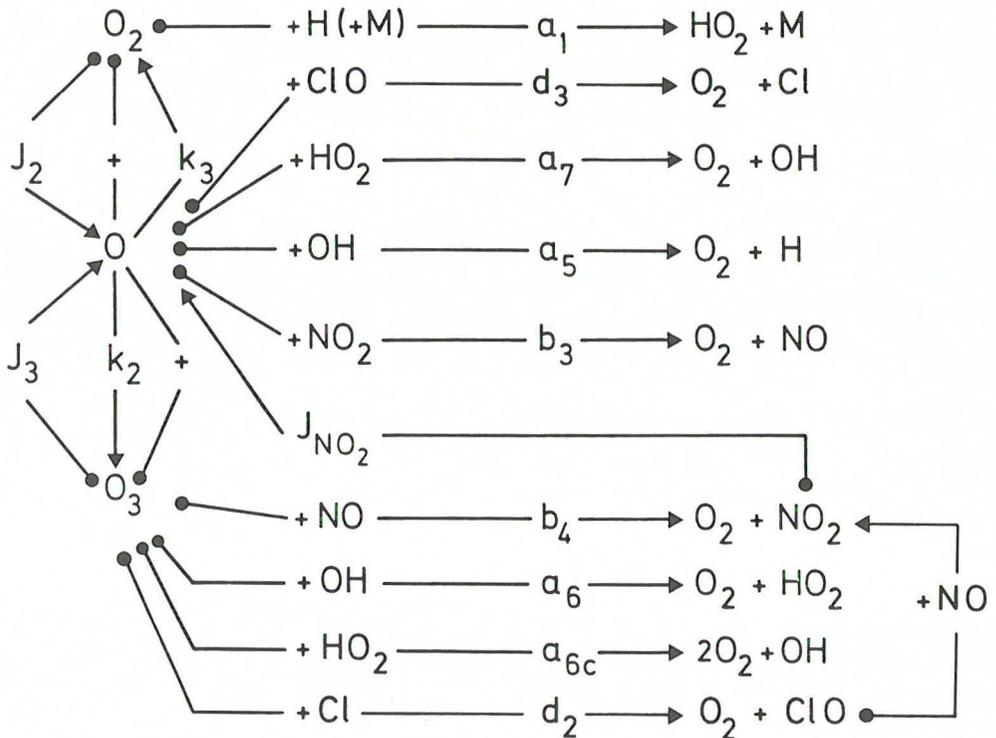


FIG. 3. — Schéma des réactions de formation de l'ozone et de sa destruction; J_2, J_3, k_2, k_3 dans une atmosphère d'oxygène pur; a_1, a_5, a_7, a_6 et a_{6c} avec effet des composés de l'hydrogène; b_3, b_4 et J_{NO_2} des composés de l'azote et d_2 avec d_3 des composés du chlore.

Afin de souligner quelles sont les réactions fondamentales qu'il faut associer à la production et à la destruction de l'ozone atmosphérique, la figure 3 représente par un schéma les réactions

essentielles. Tout d'abord, on voit que les composés de l'hydrogène interviennent par OH et HO₂, les composés de l'azote par NO et NO₂ et les composés du chlore par Cl et ClO₂. Il n'est pas possible d'entrer ici dans l'explication de ces réactions (voir Nicolet, 1975, pour tous les détails), mais il convient peut-être de dire quelques mots des sources atmosphériques de ces composés hydrogénés, azotés et chlorés qui attaquent l'ozone.

Tout d'abord, la vapeur d'eau stratosphérique (4×10^{-6} ; 4 millièmes comme concentration relative, c'est-à-dire par rapport à la concentration d'azote et d'oxygène) est le premier élément à envisager. Son introduction et son départ de la stratosphère ne sont pas encore exactement déterminés. Ses variations sont à étudier.

Ensuite, le méthane (concentration relative $1,5 \times 10^{-6}$), produit naturel (putréfaction) dans la troposphère, est oxydé dans la stratosphère et conduit à la production de radicaux OH et HO₂ (de là H₂O) et au monoxyde de carbone, CO.

Enfin, la molécule H₂ (concentration relative $0,5 \times 10^{-6}$), produite dans la troposphère, est également formée dans la stratosphère à la suite de la dissociation du formaldéhyde, CH₂O.

Ces 3 molécules H₂O, CH₄ et H₂ sont à l'origine des réactions dans une atmosphère d'hydrogène et d'oxygène. Donc, toute introduction artificielle de vapeur d'eau au-delà de certaines limites, par exemple par des avions, pourrait influencer les variations naturelles.

Dans le cas des oxydes d'azote, les sources abondent; la première qui a été considérée est celle qui provient de la réaction d'un atome (*excité*) d'oxygène résultant de la photodissociation de l'ozone avec le protoxyde d'azote, N₂O, produit par les bactéries dans le sol et donnant lieu à une concentration troposphérique relativement faible, $0,25 \times 10^{-6}$. La réaction qui s'écrit



apparaît dans la stratosphère. Une autre production, apparaissant surtout dans la basse stratosphère des hautes latitudes, est celle résultant du rayonnement cosmique donnant lieu à des atomes d'azote, N. On a, alors, la réaction



On peut ajouter que, si le contenu de NO et NO₂ de la troposphère par suite d'un accroissement normal ou anormal s'élève, il peut y avoir une intrusion d'oxydes d'azote de la troposphère vers la stratosphère. Ici, on doit souligner que l'accumulation des oxydes d'azote dans la stratosphère est contrebalancée par leur transformation en acide nitrique HNO₃ suivant la réaction

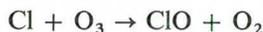


et un transport subséquent dans la troposphère où HNO₃ disparaît, car il est soluble dans l'eau.

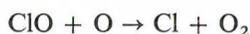
Cependant, s'il faut tenir compte des trois sources que nous venons d'indiquer, il faut admettre que d'autres possibilités artificielles ou naturelles ont été considérées récemment. Il s'agit, en particulier, de l'effet des bombes thermonucléaires dans la stratosphère avec production d'atomes d'azote et formation résultante de NO, des effets des projections de particules dans la calotte polaire conduisant également à des atomes d'azote. Même le cas d'une guerre thermonucléaire a été soulevé, car elle conduirait peut-être à une surabondance d'oxydes d'azote dans la stratosphère et à une destruction trop prononcée de la couche d'ozone. Néanmoins, de tels processus doivent être étudiés sans hâte et sans préjugé.

Enfin, si on ne considérait, il y a quelque deux ans, comme sources possibles du chlore que les éruptions volcaniques ou le sel marin, on a aujourd'hui, sous l'impulsion de Rowland et Molina (1974), découvert des sources artificielles très importantes. Ce sont les fréons que l'on retrouve dans les pulvérisateurs et les réfrigérateurs. La production mondiale et de là l'éjection dans l'atmosphère des fréons comme les fluorochlorométhanés CFCl₃ et CF₂Cl₂ sont telles que la stratosphère reçoit actuellement une quantité qui, par accumulation, peut conduire à une présence active

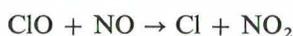
du chlore atomique dans la stratosphère supérieure. A ces fréons, il convient d'ajouter le tétrachlorure de carbone, CCl_4 , qui proviendrait peut-être d'une source naturelle dans la troposphère. De même, le chlorométhane, CH_3Cl , semble devoir intervenir dans le bilan général de production de chlore dans la stratosphère. Ainsi, on aurait la réaction de l'atome de chlore, Cl, avec l'ozone



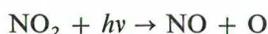
c'est-à-dire une destruction de l'ozone dans la stratosphère supérieure, réaction suivie par



c'est-à-dire une réaction catalytique reformant Cl prêt à attaquer de nouveau l'ozone. Cependant, dans la stratosphère moyenne et inférieure, il faut tenir compte de la réaction antagoniste avec le monoxyde d'azote NO,

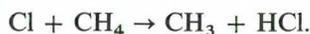


avec



fournissant à nouveau un atome d'oxygène, O, pouvant reformer l'ozone.

L'accumulation de chlore dans la stratosphère ne peut être évitée que par la formation d'acide chlorhydrique, HCl; par exemple, l'atome de chlore réagissant avec le méthane,



Cet acide chlorhydrique passe alors dans la troposphère où il disparaît par suite de sa solubilité dans l'eau.

Nous arrêtons ici l'énumération des réactions qui apparaissent dans l'ozonosphère et nous terminerons en soulignant combien les différents aspects sont liés. La concentration du chlore dans la stratosphère dépend à la fois des réactions avec les oxydes d'azote ($\text{ClO} + \text{NO} \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$), avec les composés hydrogénés ($\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCl}$), de la photodissociation des fréons ($\text{CF}_2\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{Cl}$), du transport de HCl vers la troposphère et enfin de tous les phénomènes associés avec la tropopause et ses variations.

En d'autres termes, l'étude de la stratosphère va se développer au cours des prochaines années et des recherches présentant non seulement de nouveaux aspects mais requérant également une considération de diverses disciplines scientifiques, apporteront une vue plus claire des phénomènes stratosphériques.

RÉFÉRENCES

- CHAPMAN, S., (1930), A theory of upper atmospheric ozone, *Mem. R. Meteor. Soc.*, 3, 103.
DOBSON, G. M. B., (1930), Observations of the amount of ozone in the earth's atmosphere and its relation with other geophysical conditions, *Proc. R. Soc.*, London, A 129, 411.
GÖTZ, F. W. P., MEETHAM, A. R., and DOBSON G. M. B., (1934), The vertical distribution of ozone in the atmosphere, *Proc. R. Soc.*, London, A 145, 416.
NICOLET, M., (1945), L'ozone et ses relations avec la situation atmosphérique, *Inst. R. Météor.*, Miscellanées XIX.
NICOLET, M., (1975), Stratospheric ozone: An Introduction, *Rev. Geophys. and Space Phys.*
VAN MIEGHEM, J., (1939), Sur les variations dynamiques de la pression atmosphérique. Sur le champ de déformation dans les cyclones et les anticyclones, *Bull. Acad. R. de Belgique, Cl. Sc.*, 25, 243 et 598.