

issn 0065-3713

INSTITUT D'AERONOMIE SPATIALE DE BELGIQUE

3 - Avenue Circulaire

B - 1180 BRUXELLES

AERONOMICA ACTA

A - N° 352 - 1990

Processus diversiformes de l'ozone dans l'atmosphère :
une introduction à leur étude

par

M. NICOLET

BELGISCH INSTITUUT VOOR RUIMTE-AERONOMIE

3 - Ringlaan

B - 1180 BRUSSEL

AVANT-PROPOS

"Processus diversiformes de l'ozone dans l'Atmosphère : une introduction à leur étude" sera publié en 1990 dans les Comptes Rendus du Colloque International dans le domaine de l'environnement à Arc et Sénans en septembre 1989.

FORWORD

"Processus diversiformes de l'ozone dans l'Atmosphère : une introduction à leur étude" will be published in 1990 in the Proceedings of the International Colloquium in the field of environment at Arc et Sénans in September 1989.

VOORWOORD

"Processus diversiformes de l'ozone dans l'Atmosphère : une introduction à leur étude" zal in 1990 gepubliceerd worden in de Verslagen van het Internationaal Colloquium betreffende het milieu te Arc et Sénans in september 1989.

VORWORT

"Processus diversiformes de l'ozone dans l'Atmosphère : une introduction à leur étude" wird in 1990 publiziert werden in den Berichten des internationalen Kolloquiums in Zusammenhang mit der Umwelt in Arc et Sénans in September 1989.

PROCESSUS DIVERSIFORMES DE L'OZONE DANS L'ATMOSPHERE :
UNE INTRODUCTION A LEUR ETUDE

par

Marcel NICOLET

Résumé

Divers exemples sont mis en évidence afin de rappeler aux experts de différentes disciplines qu'une connaissance préalable de paramètres atmosphériques est toujours requise.

Abstract

The main purpose of the paper is to put forward various examples in the transdisciplinary environment in order to show that an exact knowledge of atmospheric parameters is still required.

Samenvatting

Meerdere voorbeelden worden gegeven tenēinde de experten van verschillende disciplines er op te wijzen dat een voorafgaande kennis van de atmosferische parameters steeds vereist is.

Zusammenfassung

Mehrere Beispielen werden gegeben um die Experten von verschiedenen Disziplinen zu erinnern dass eine vorhergehende Kenntnis der atmosphärischen Parametern immer nötig ist.

ABREGE : CONJECTURE OU PRONOSTIC

La détermination (prévision ou prédiction) des variations de l'ozone dans l'Atmosphère dépend de la précision (erreurs accidentelles) et de l'exactitude (erreurs systématiques) d'un certain nombre de paramètres fondamentaux liés à la fois à l'observation (atmosphère), à l'expérience (laboratoire) et à la théorie (calcul).

La variation de quelque 7% de l'irradiance solaire chaque semestre se manifeste-t-elle dans les régions tropicales (latitudes 0° à $\pm 30^\circ$ et environ 50% de la surface terrestre)? L'effet de la variation saisonnière ou temporaire de l'altitude de la tropopause aux latitudes moyennes ($45^\circ \pm 15^\circ$) et environ 40% de la surface terrestre est-il pris correctement en considération dans les calculs des échanges stratosphère-troposphère? L'irradiance spectrale solaire de longueurs d'onde inférieures à 240 nm et à 320 nm qui conduisent respectivement à la photodissociation de l'oxygène (donc la formation de l'ozone) et à celle de l'ozone, avec formation de l'atome excité $O(^1D)$ point de départ exigé de la plupart des phénomènes d'oxydation dans l'Atmosphère, est-elle connue avec l'exactitude et la précision requises? Quelle est la distribution spatiale du champ de radiation solaire dans la troposphère et dans la stratosphère en tenant compte du facteur d'amplification de la diffusion multiple anisotropique du rayonnement pour un Soleil allant du zénith à l'horizon et pour une surface à pouvoir réfléchissant nul ou parfait?

Comment déterminer le comportement de la vapeur d'eau dans la stratosphère inférieure au voisinage d'une tropopause s'étalant, avec la latitude et les saisons, de 17 km dans les régions équatoriales à 8 km dans les régions polaires et décrire exactement les résultats de ses activités chimiques basées sur les actions du radical OH avec les composés azotés et halogénés ?

Comment associer l'examen des conditions chimiques des acides stratosphériques avec celui des conditions de solubilité ou d'hétérogénéité dans des zones d'activités météorologiques variées afin d'arriver à la présentation d'un bilan exact de l'ensemble des différentes sources et des divers puits ?

PREAMBULE

Les problèmes de l'Atmosphère peuvent être abordés et sont de fait affrontés aujourd'hui sous de multiples formes. Malgré l'immixtion de considérations variées amenant à des différents dont les critères sont divergents, les premiers constats ressortissent directement aux paramètres aéronomiques et météorologiques. Ceux-ci sont liés à l'irradiance solaire et à la position géographique. En conséquence, quelques regards critiques sur les données d'observation, en tenant compte de résultats expérimentaux associés et en prenant en considération des déductions théoriques, redeviennent d'une urgente nécessité à l'époque des recettes globales.

REINTRODUCTION

Il y a soixante ans, lorsque Charles Fabry réunissait à Paris (voir bibliographie) la première conférence internationale sur les tenants et les aboutissants de l'ozone atmosphérique, Fabry et Buisson avaient déjà fixé les premières valeurs quantitatives du contenu total de l'ozone atmosphérique. D'autre part, Götz et Chalonge avaient démontré la constance diurne de la quantité totale d'ozone et Dobson avait développé un réseau européen de mesures spectroscopiques. Ainsi, on apprenait

qu'une variation saisonnière se manifestait par un maximum au printemps et un minimum en automne. De plus, Dobson soulignait le caractère météorologique de certaines variations de l'ozone associées par une diminution à la formation des zones de haute pression et par un accroissement au développement des perturbations dans les zones de basse pression. Cependant, le maximum de la couche d'ozone - encore assimilée à une couche mince - était localisé à non moins de 50 km. Sa formation photochimique dépendant directement de la photodissociation de l'oxygène moléculaire par la radiation ultraviolette du Soleil était rejetée aux hautes altitudes parce que les coefficients d'absorption de l'oxygène n'avaient pas encore été soumis à une expérimentation suffisante. Ce n'est que tout récemment, après 60 ans, que l'heureux concours des résultats fournis par les trois laboratoires d'Asutralie (Canberra University), des Etats-Unis (Cambridge, Harvard-Smithsonian Observatory) et de France (Université de Reims) a procuré les données expérimentales de base suffisamment précises pour une détermination correcte de l'absorption de l'oxygène moléculaire entre 90 km et 20 km et, par voie de conséquence, celle de la production directe de l'ozone atmosphérique (cf. Nicolet et Kennes, 1986, 1988 et 1989).

La multiplication, au cours des vingt dernières années, de données expérimentales et théoriques liées à des multiples observations à caractère spécifique s'est amplifiée sous des formes les plus inattendues. Dès lors, le besoin d'un contrôle rationnel des données scientifiques de base a pris une importance accrue exigeant constamment des actions de clarification en vue d'éviter la profusion d'inexactitudes répétées sans réserve ou, à l'opposé, de plonger dans l'oubli ou parfois d'édulcorer des faits bien établis. Il est sans doute permis d'effleurer ici quelques cas.

L'examen des moyennes annuelles, contrôlées par un expert local, H. Dütsch, de la quantité totale d'ozone atmosphérique à Arosa atteste qu'elles correspondent à la période d'observation la plus longue : de 1926 jusqu'à nos jours. Cet examen révèle, en outre, que, pour cette période de 40 ans, la valeur moyenne est de 335 unités Dobson avec des variations au cours des années pouvant atteindre $\pm 5\%$, mais souvent

comprises entre $\pm 2,5\%$. Néanmoins, des années de minima typiques telles que 1938-1939 ou, pas moins de 40 ans plus tard, 1981-1982 se présentent avec des valeurs inférieures à 330. A l'opposé, 1940 et 1941, immédiatement après les minima 1938-1939, fournissent des maxima respectifs atteignant 360 et 350. En tout cas, l'ensemble de ces données d'observation peut être représenté statistiquement par une courbe parabolique dont le maximum de l'ordre de 350 peut être situé vers 1950 et des valeurs minimales proches de 330 en 1926 et en 1986. Peut-être, convient-il de signaler ici que d'autres reproductions des données d'Arosa existent. Ainsi, les résultats de 1938 et 1939 que nous avons présentés plus haut comme des valeurs minimales apparaissent en certain endroit comme des valeurs maximales de la série 1930-1934 (cf. New Scientist, Dec. 3, 1988). Une telle constatation engage donc à la prudence dans l'appréciation de certaines conclusions affublées de caractère scientifique où la subjectivité est loin d'être bannie. Si l'objectif est de créer un consensus en rassemblant des experts, il convient d'amener les scientifiques, intéressés à l'exactitude et à la précision, à confronter les divers résultats expérimentaux, théoriques ou relevant de l'observation dans un cadre permettant des remises en cause en dehors de l'espace politico-administratif.

Dés faits bien établis comme ceux résultant de la variation annuelle de la distance Terre - Soleil attestent que l'irradiance solaire à midi à 23°S en été (janvier, Soleil au zénith) est quelque 7% élevée que dans les mêmes conditions estivales (juillet) dans l'hémisphère Nord. Résultat carenciel : lacune de références sur les effets atmosphériques pouvant se manifester par suite d'une différence d'énergie solaire d'environ 7% entre les régions australes ou boréales du domaine équatorial.

Il faudrait rappeler sans cesse que les régions tropicales considérées jusqu'au-delà de 30° représentent environ 50% de la surface du Globe et que l'altitude de la tropopause, paramètre météorologique fondamental, est rarement inférieure à 15 km. Les figures 1, 2, 3 et 4 représentent les altitudes moyennes trimestrielles de la tropopause

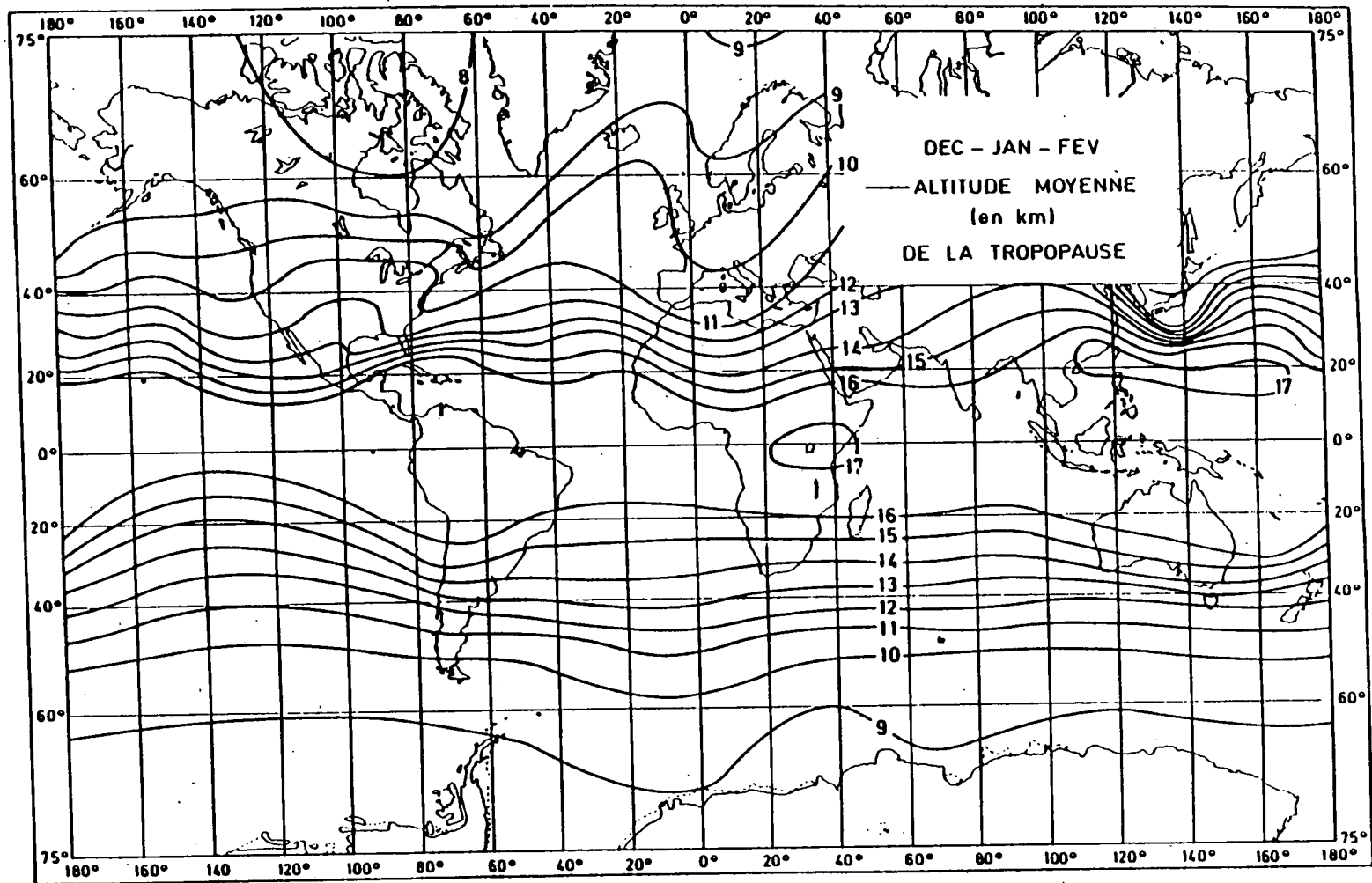


Figure 1. Altitude moyenne de la tropopause au cours de l'hiver boréal et de l'été austral.

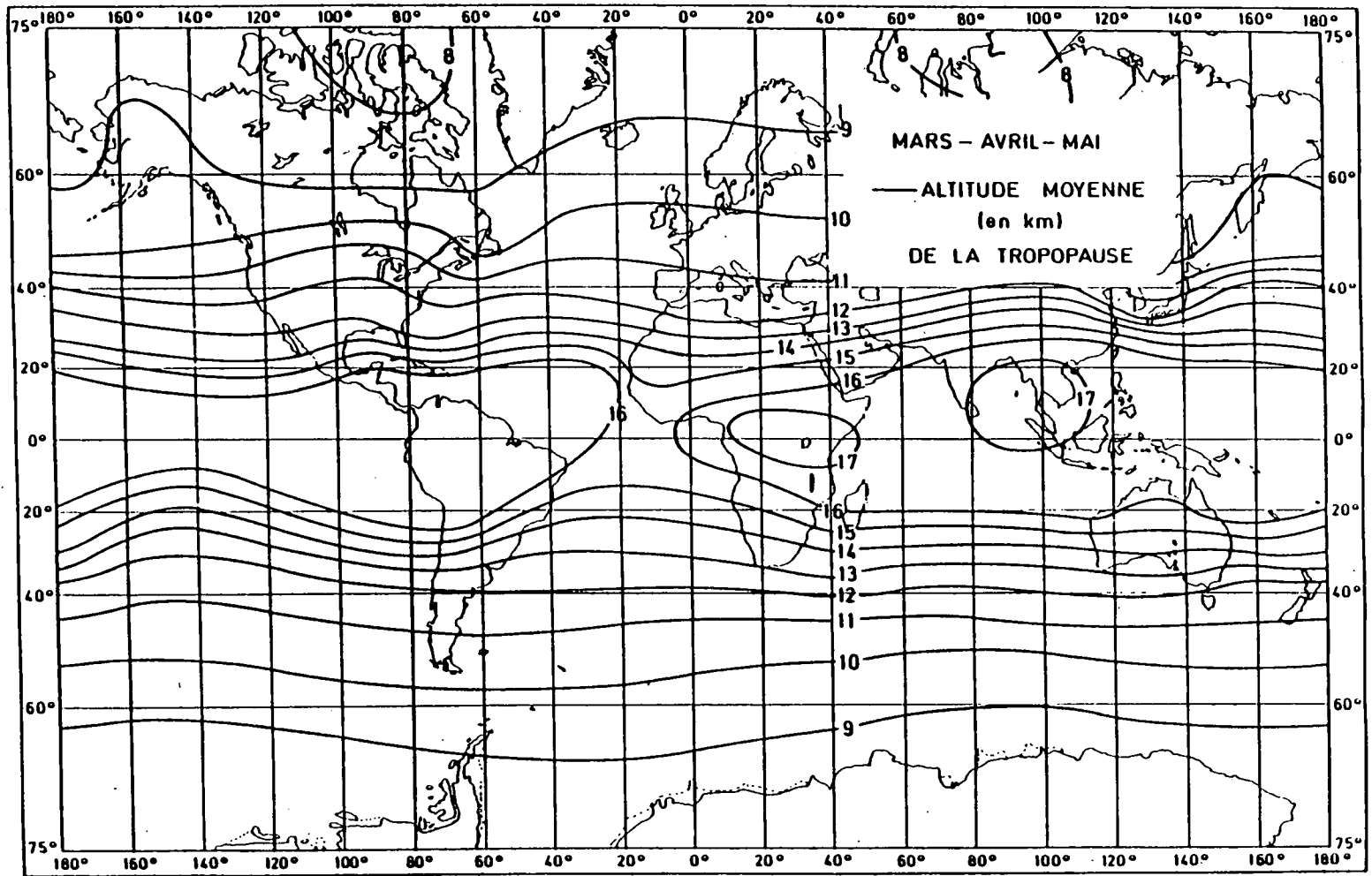


Figure 2. Altitude de la tropopause au cours du printemps boréal et de l'automne austral.

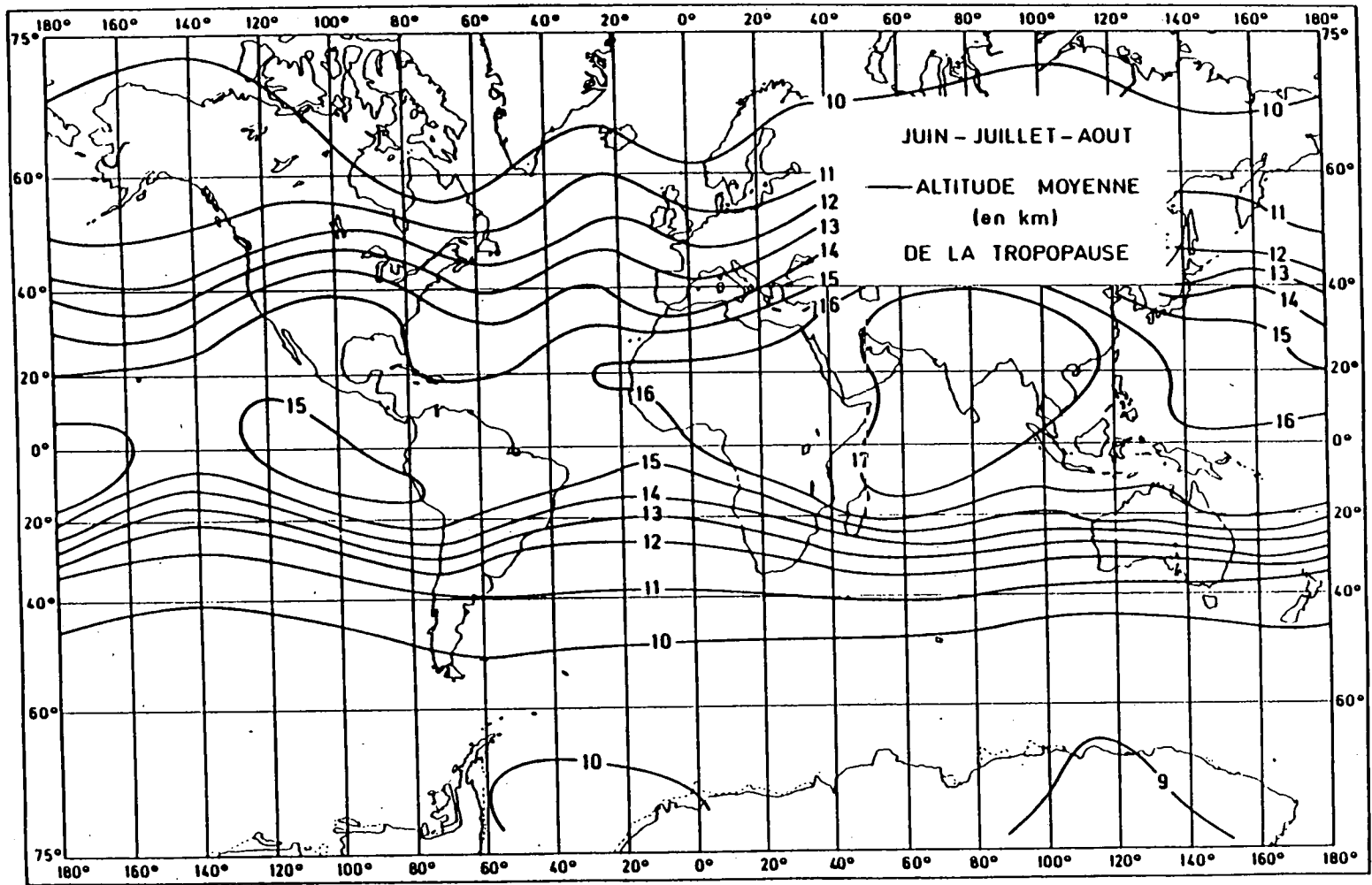


Figure 3. Altitude de la tropopause au cours de l'été boréal et de l'hiver austral.

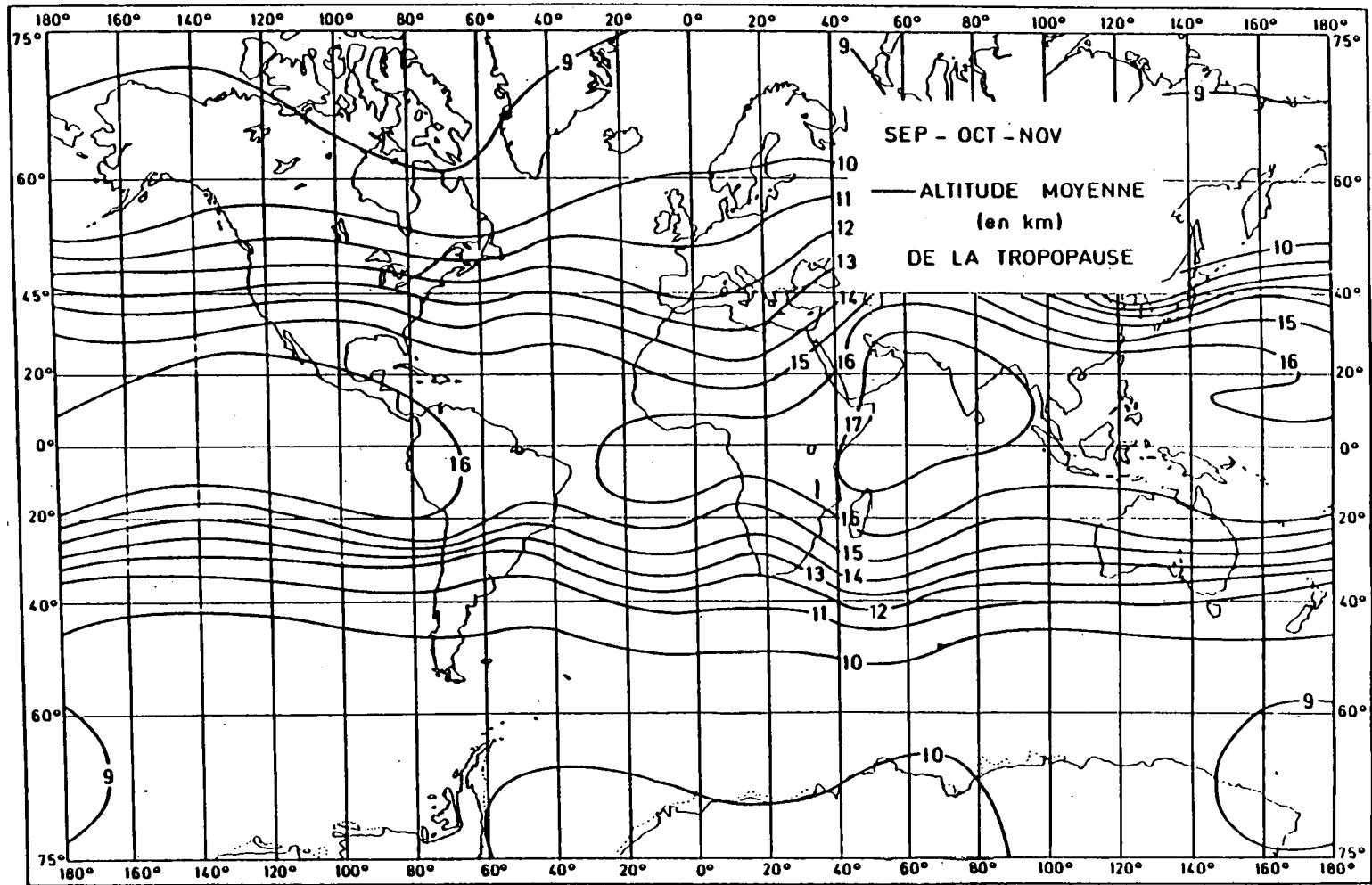


Figure 4. Altitude de la tropopause au cours de l'automne boréal et du printemps austral.

couvrant les quatre saisons dans les deux hémisphères. Les figures 5, 6, 7 et 8 peuvent leur être associées, car elles fournissent les données d'observation des températures et des altitudes des tropopauses tropicales et polaires avec leur extensions géographiques en janvier et en juillet dans l'hémisphère N. A titre d'exemple, on note à la figure 5 que les altitudes des tropopauses tropicales et polaires sont respectivement de 16 km et de 12 km au-dessus de l'Atlantique et à la latitude de 30°.

Les régions correspondant aux latitudes moyennes couvrant grosso modo le domaine $45^\circ \pm 15^\circ$ correspondent à quelque 40% de la surface terrestre où l'altitude de la tropopause est soumise à de fortes variations suivant les saisons et peut varier de ± 2 à ± 3 km aux environs de 10 km. Au-delà de 60° de latitude, la région polaire est associée à une tropopause relativement basse de 8 à 9 km.

Ces particularités fondamentales des passages de la troposphère à la stratosphère ou vice-versa, déterminent les conditions aéronomiques et météorologiques singulières auxquelles les paramètres chimiques et physiques sont extrêmement sensibles.

Il y a trente ans, l'Année Géophysique Internationale (1957-1958) fut le point de départ dans la panoplie des domaines de Géophysique, d'une entreprise de recherches coordonnées à l'échelle planétaire (plus de 60 Comités participants). Avec la mise en jeu des satellites (4 octobre 1957) et surtout grâce à la collaboration dévouée et déterminée de milliers d'hommes et de femmes, il devint possible de pratiquer l'observation systématique sur tous les continents. Ainsi, l'Antarctique fut l'objet d'une attention particulière et fut même doté de stations d'observation de l'ozone. En effet, grâce à l'opiniâtreté de quelques dirigeants du Comité International de l'Année Géophysique, les observations de l'ozone atmosphérique portèrent désormais l'estampille officielle. Dobson put s'attacher ainsi à promouvoir la construction de nouveaux instruments d'observation et de faire procéder à des calibrations réfléchies. De là, l'installation, sous l'égide de la Royal

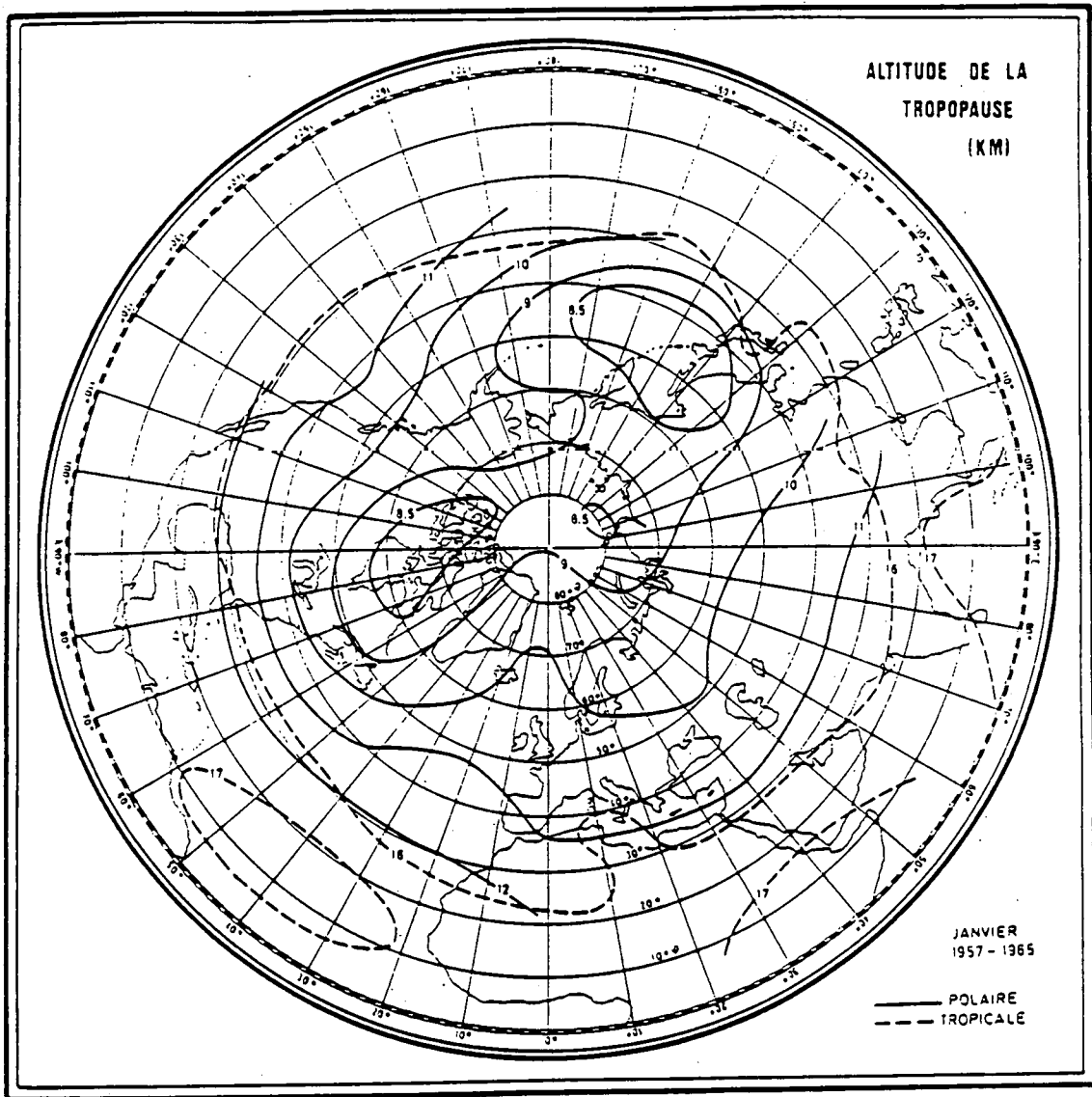


Figure 5. Altitudes moyennes des tropopauses polaires et tropicales dans l'hémisphère N au cours de l'hiver (janvier) pendant la période débutant à l'Année Géophysique Internationale (1957) jusqu'à la période du Soleil calme (1965).

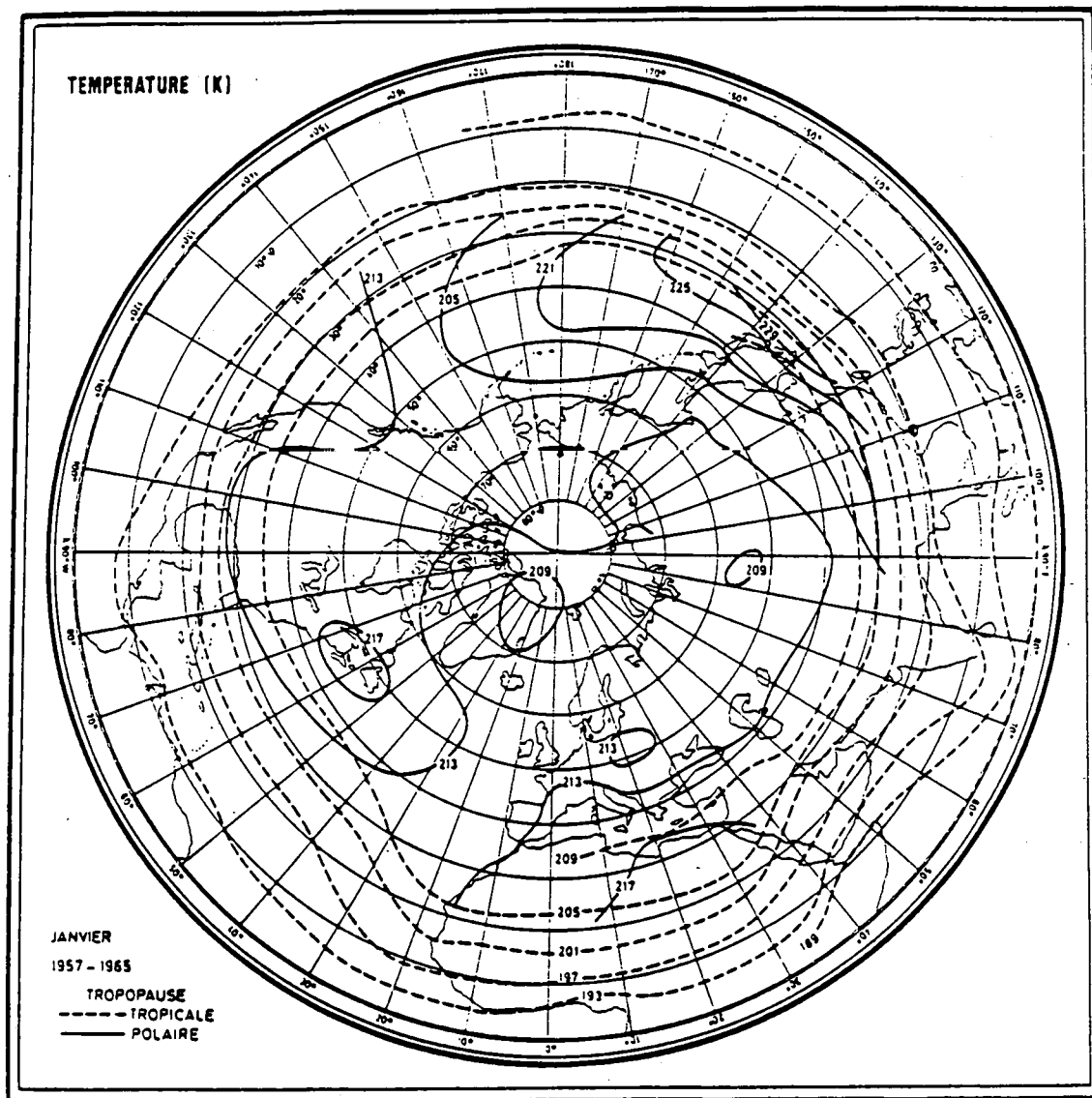


Figure 6. Température moyennes dans l'hémisphère N des tropopauses tropicales et polaires au cours de l'hiver (janvier) s'échelonnant de l'Année Géophysique Internationale (1957) au Soleil calme (1965).

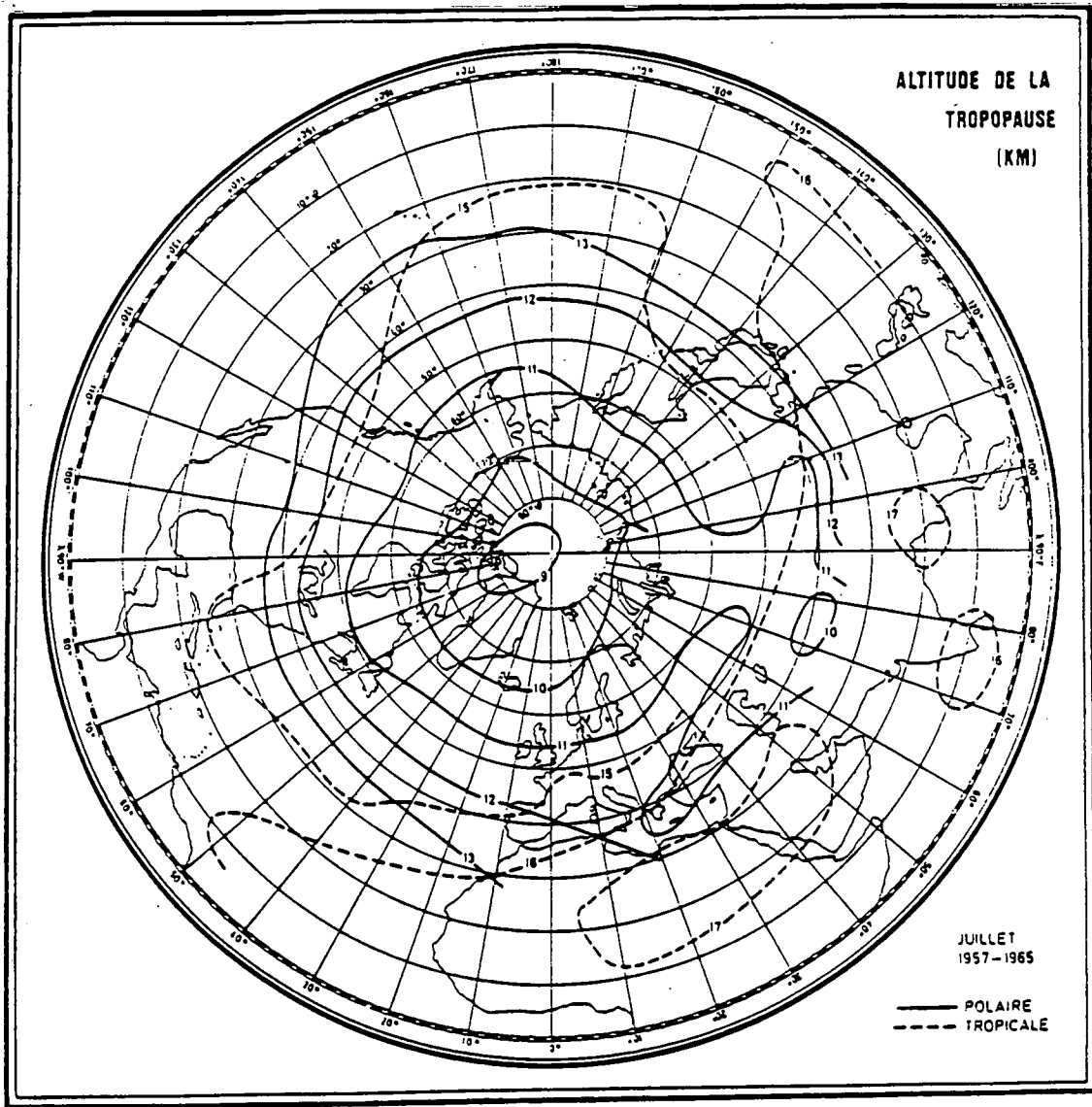


Figure 7. Analogue à la Figure 5, mais pour l'été (juillet).

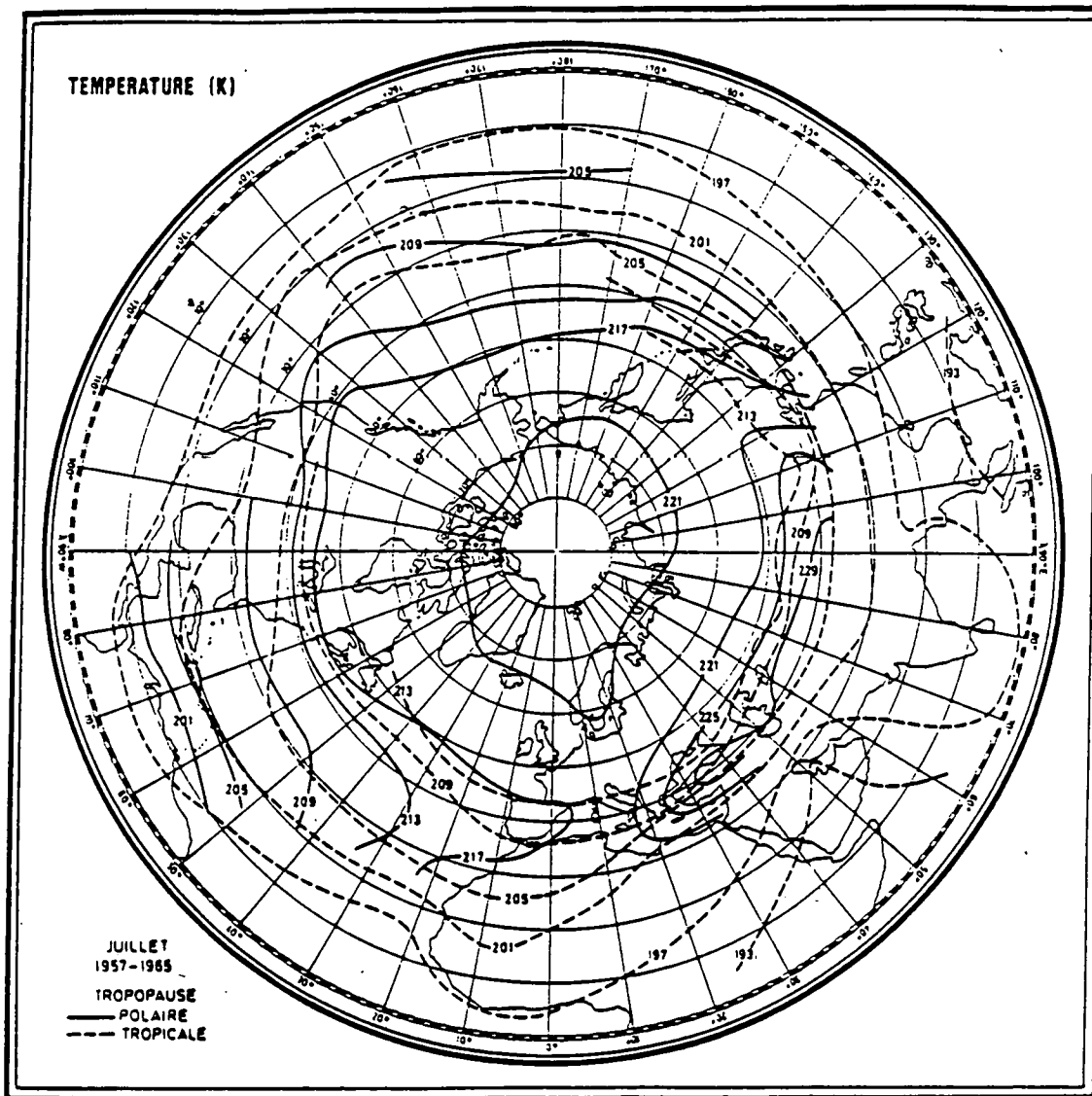
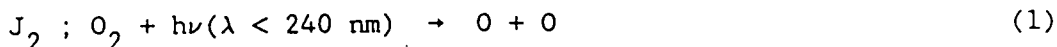


Figure 8. Analogue à la Figure 6, mais pour l'été (juillet).

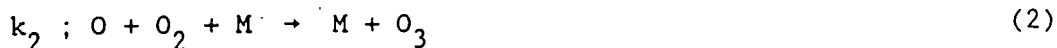
Society, d'une station à Halley Bay, à 75°S dans la mer de Weddel où Dobson dès 1958 découvrit une anomalie (à revoir le texte de J. MacDowall) publié en 1960. Après avoir imaginé d'abord des erreurs de mesure ou des dégradations de l'instrument, Dobson se rendit à l'évidence au cours de la deuxième année que les données sur l'ozone obtenues à Halley Bay ne suivaient pas le rythme de ses homologues de l'hémisphère Nord dans les mêmes conditions saisonnières. En effet, les données de l'équinoxe du printemps (septembre - octobre) étaient inférieures à 150 unités par rapport aux valeurs auxquelles on devait s'attendre. En novembre, tout rentrait dans l'ordre. L'action au départ était déclenchée par la persistance d'un tourbillon polaire au-dessus du Pôle Sud provoquant son isolement avec ses basses températures jusqu'au moment de sa rupture avec l'accroissement soudain des températures stratosphériques. Il faut lire pour de plus amples détails, les textes originaux publiés par Dobson en 1963, 1966 et 1968. Depuis lors, la géodynamique humaine par une amplification synchronisée nous apporte encore des inédits réitérés qui se développent à divers niveaux et à de multiples échelons.

LES SYSTEMES DE FORMATION ET DE DESTRUCTION DE L'OZONE

La production de l'ozone atmosphérique résulte d'un passage obligé par la présence de l'atome d'oxygène O qui est formé directement au-dessus de la tropopause par la photodissociation de l'oxygène moléculaire O₂ (21% de l'air normal) avec une certaine fréquence J₂ par des radiations de longueurs d'onde inférieures à 240 nm,



L'atome d'oxygène réagit aussitôt avec une molécule d'oxygène



et forme l'ozone O₃ dont l'énergie de dissociation est libérée sous forme d'énergie cinétique captée par la molécule M (O₂ et N₂).

Lorsque la molécule O_3 rencontre un atome O , la réaction



peut apparaître, ce qui correspond à la destruction de la molécule O_3 et la disparition de l'atome O par reformation de l'oxygène moléculaire. De plus, la molécule O_3 (voir figure 9) absorbe le rayonnement solaire dans le visible (bandes de Chappuis) dans l'ultraviolet A (bandes de Huggins) et au-delà dans tout l'ultraviolet (bande de Hartley).



De plus, dans la bande de Hartley, c'est-à-dire à des longueurs d'onde inférieures à 310 nm, les produits de la photodissociation O_2 et O apparaissent dans des états excités. Au surplus, l'atome excité O^* dans l'état $O(^1D)$ est à la base de divers processus aéronomiques d'importance primordiale pratiquement à tous les niveaux atmosphériques.

L'ensemble des réactions (1) à (4) permet, dans des conditions d'équilibre photochimique et après quelques simplifications pratiques, d'écrire une équation fondamentale sous la forme suivante :

$$n^2(O_3) = \frac{k_2}{k_3} n(M)n(O_2) \frac{J_2}{J_3} \quad (5)$$

où la partie productrice d'ozone, J_2 et k_2 , correspond à la photodissociation de O_2 et la formation de O_3 et où la partie destructrice J_3 et k_3 , est associée à la photodissociation de O_3 et à sa disparition par réaction avec O .

Lorsque des réactions de types catalytiques telles que



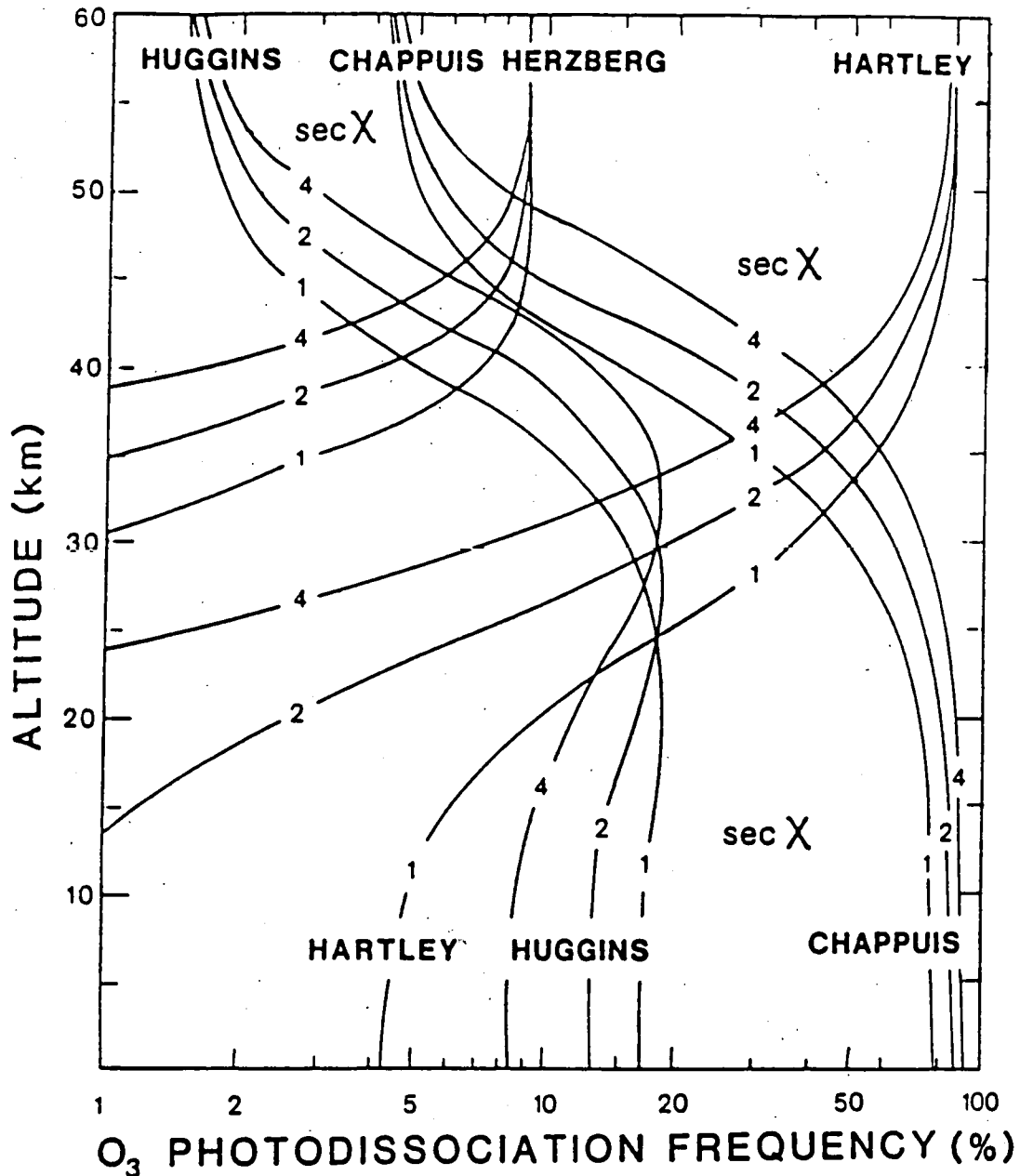


Figure 9. Représentation des pourcentages respectifs de la fréquence de photodissociation de l'ozone dans les principaux domaines spectraux depuis le niveau du sol jusqu'à l'altitude de 60 km au-dessus de la stratosphère. Les courbes 1, 2 et 4 doivent être associées respectivement aux distances zénithales du Soleil 0° (Soleil au zénith), 60° et environ 75°. La bande de Hartley produit les atomes excités d'oxygène.

apparaissent, la valeur du coefficient k_3 augmente et la concentration de l'ozone diminue. D'autre part, si l'irradiance solaire ultraviolette change, la fréquence de photodissociation J_2 change également. Mais, l'effet produit sur la concentration de O_3 n'est que la racine carrée de la variation de J_2 (voir équation 5). Dès lors, la mesure de l'irradiance spectrale solaire exige une haute précision en vue de mettre en évidence l'exacte nature de l'effet de l'activité du Soleil sur la photodissociation de l'oxygène.

Si nous introduisons (Figure 10) l'action catalytique (6a) et (6b) pour des constituants tels que les composés hydrogénés, azotés et halogénés, le coefficient de réaction k_3 se transforme et on peut écrire, en toute première approximation,

$$k_{3A} = k_3 \left(1 + \frac{a_5 n(\text{OH}) + b_3 n(\text{NO}_2) + d_3 n(\text{ClO}) + e_3 n(\text{BrO})}{k_3 n(\text{O}_3)} \right) \quad (7)$$

où a, b, d et e représentent des coefficients de réaction correspondant respectivement aux constituants hydrogénés, azotés, chlorés et bromés.

Cette équation élémentaire démontre qu'il est requis de déterminer quelles sont les sources et les puits respectifs de ces constituants chimiques perturbant le caractère propre à l'atmosphère d'oxygène.

A LA REMONTE DES SOURCES

Lorsqu'on tente de déterminer, par les détours obligés du détail, la totalité des actions des constituants intervenant dans la gestion scientifique de l'ozone atmosphérique, il est requis de procéder en premier lieu à l'inventaire des sources.

Tout d'abord, il est requis d'envisager le cas des composés hydrogénés. On imagine aisément que la vapeur d'eau, dont la concentration relative dans la basse stratosphère est de l'ordre de 3×10^{-6} , est le constituant de base pouvant donner lieu au radical OH chimiquement très actif. Celui-ci est, en effet, produit par une réaction de H_2O avec l'atome excité $O(^1D)$ résultant de la photodissociation de l'ozone, comme nous l'avons déjà souligné plus haut.

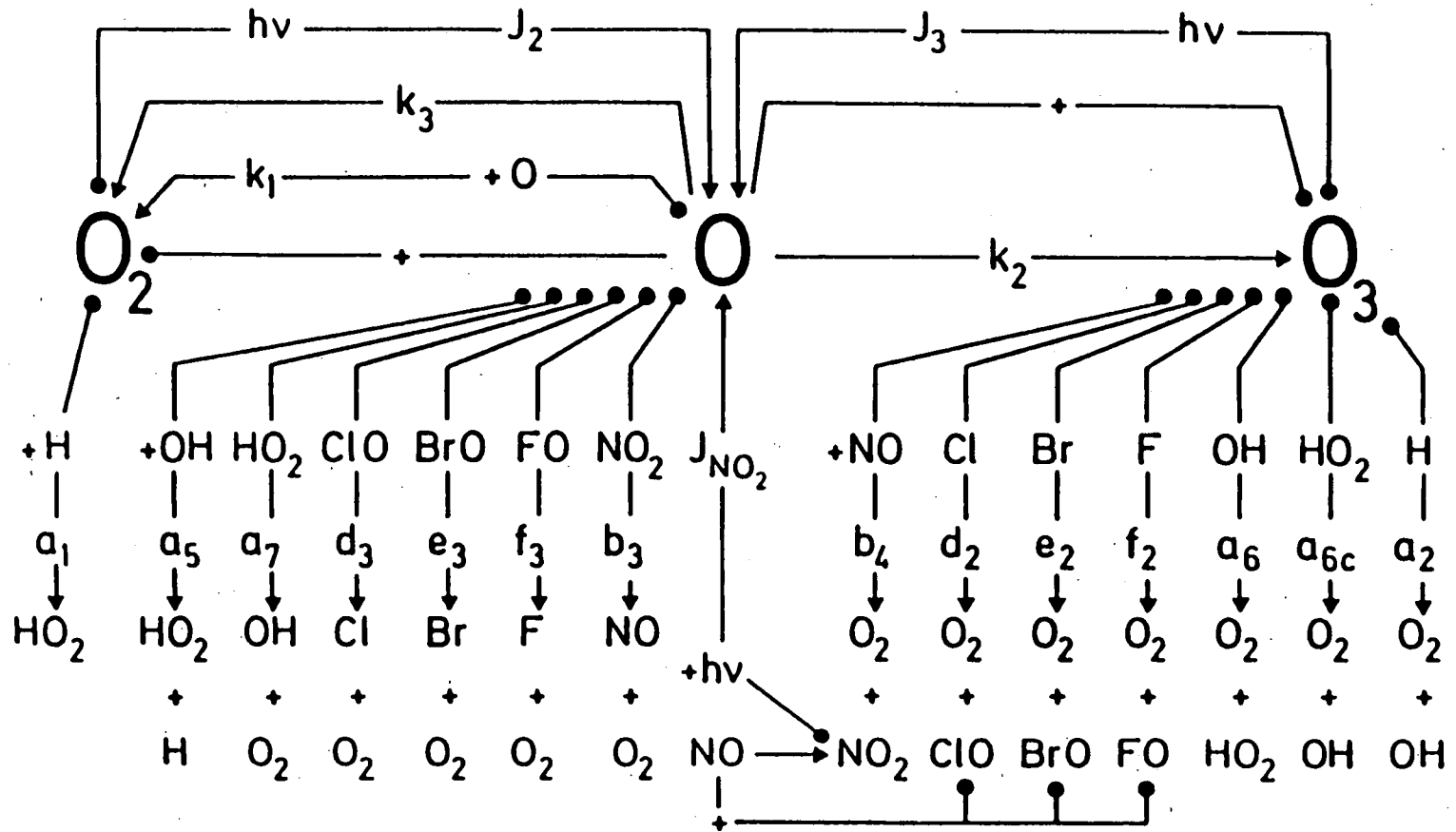
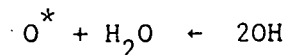


Figure 10. Ensemble typique de réactions catalytiques résultant de la présence de constituants hydrogénés, azotés et halogénés dans une atmosphère d'oxygène.



(8)

En conséquence, la production du radical OH dépend à la fois de la distribution verticale de H_2O et de O_3 et de l'action de l'ultraviolet solaire fixée par son émission et liée à sa dépendance des conditions atmosphériques. Mais, à cette première complexité aéronomique, il faut ajouter celles résultant de la présence du méthane CH_4 et de la molécule H_2 (voir figure 11) dont les concentrations relatives sont de l'ordre de 1.5×10^{-6} et de 0.5×10^{-6} et réagissent également avec O^* en produisant le radical OH (voir figure 12). En fin de compte, les différents composés hydrogénés C_xH_y extrêmement variables participent à des degrés divers aux mêmes processus. Si H_2 a surtout été détecté comme constituant troposphérique associé à la combustion automobile, à l'oxydation des terpènes et des isoprènes, ... CH_4 résulte d'un ensemble plus complexe dépendant de toute une série d'activités biochimiques. Il est, en effet, le résultat de la putréfaction ou du Brûlis, du champ de marécages ou de cultures de riz, de la digestion animale en particulier et surtout celle des ruminants. Ainsi, les bovins et les ovins dont le nombre n'a cessé d'augmenter et s'élève pour chaque groupe à plus d'un milliard apportent respectivement comme contribution individuelle des quantités de méthane estimées à 75 kg et à 5 kg par an. Ainsi, la fermentation entérique totale ne serait pas inférieure à 100 mégatonnes par an, mais n'atteindrait pas encore 200 MT/an. Sous une autre forme, la matière sèche dont la production annuelle serait de 100.000 MT serait consommée à environ 10% dont 2% subirait une transformation en CH_4 correspondant à environ 200 MT/an. Dans le cas des terrains humides (marécages, fanges, ...) où la formation annuelle de CH_4 serait comprise entre 50 et 100 grammes par m^2 sur une superficie de l'ordre de 2,5 millions de km^2 , la production totale annuelle pourrait atteindre des valeurs oscillant entre 150 et 300 MT. Enfin, l'action des rizières dont la superficie ne diminue pas conduit à des productions de méthane du même ordre de grandeur.

Le bilan annuel de fermentation biochimique de CH_4 devrait s'élever à des valeurs s'échelonnant entre 400 et 800 mégatonnes. Comme

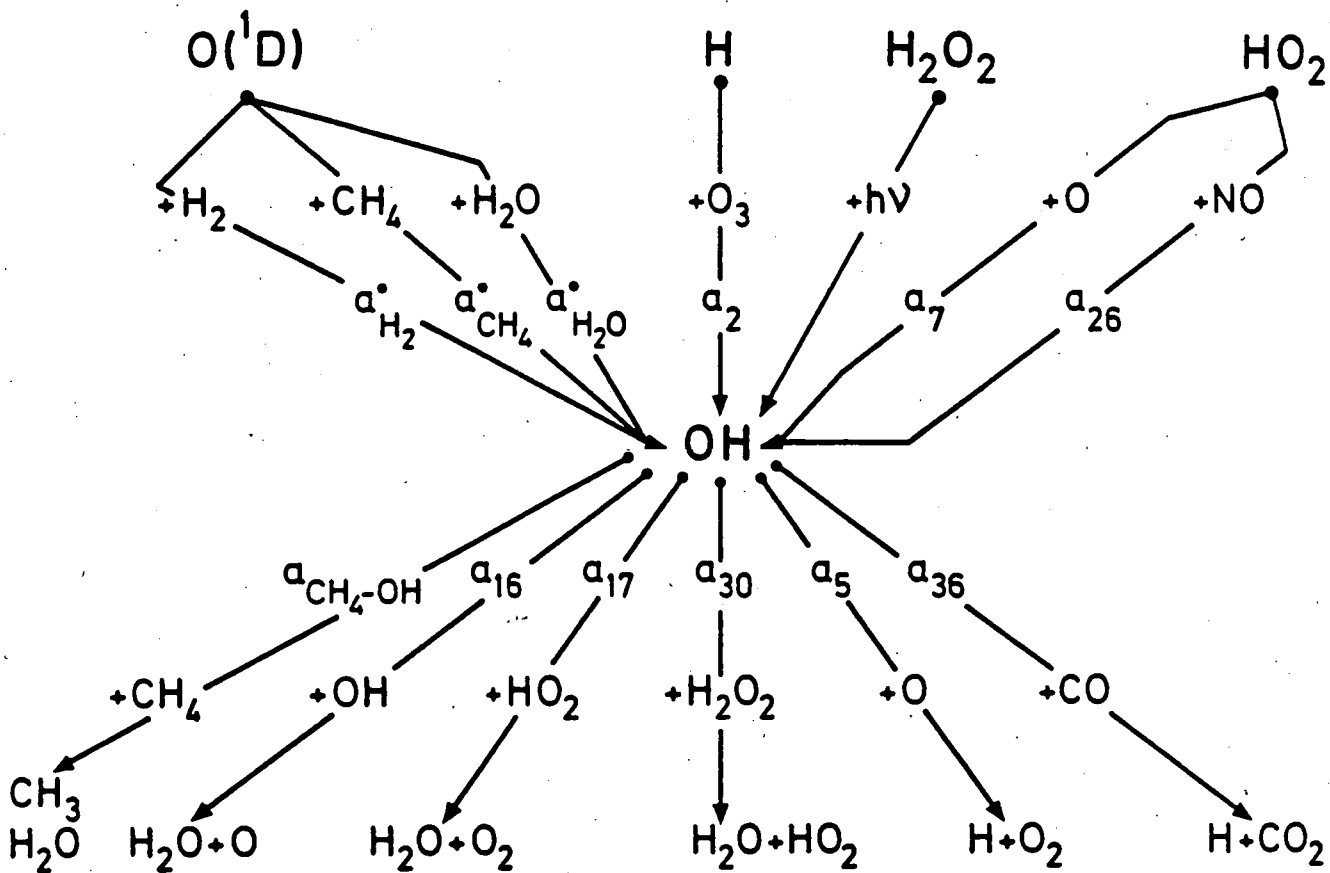


Figure 11. Schéma de réactions aéronomiques centrées sur l'hydroxyle OH et se rattachant à une atmosphère d'oxygène-hydrogène.

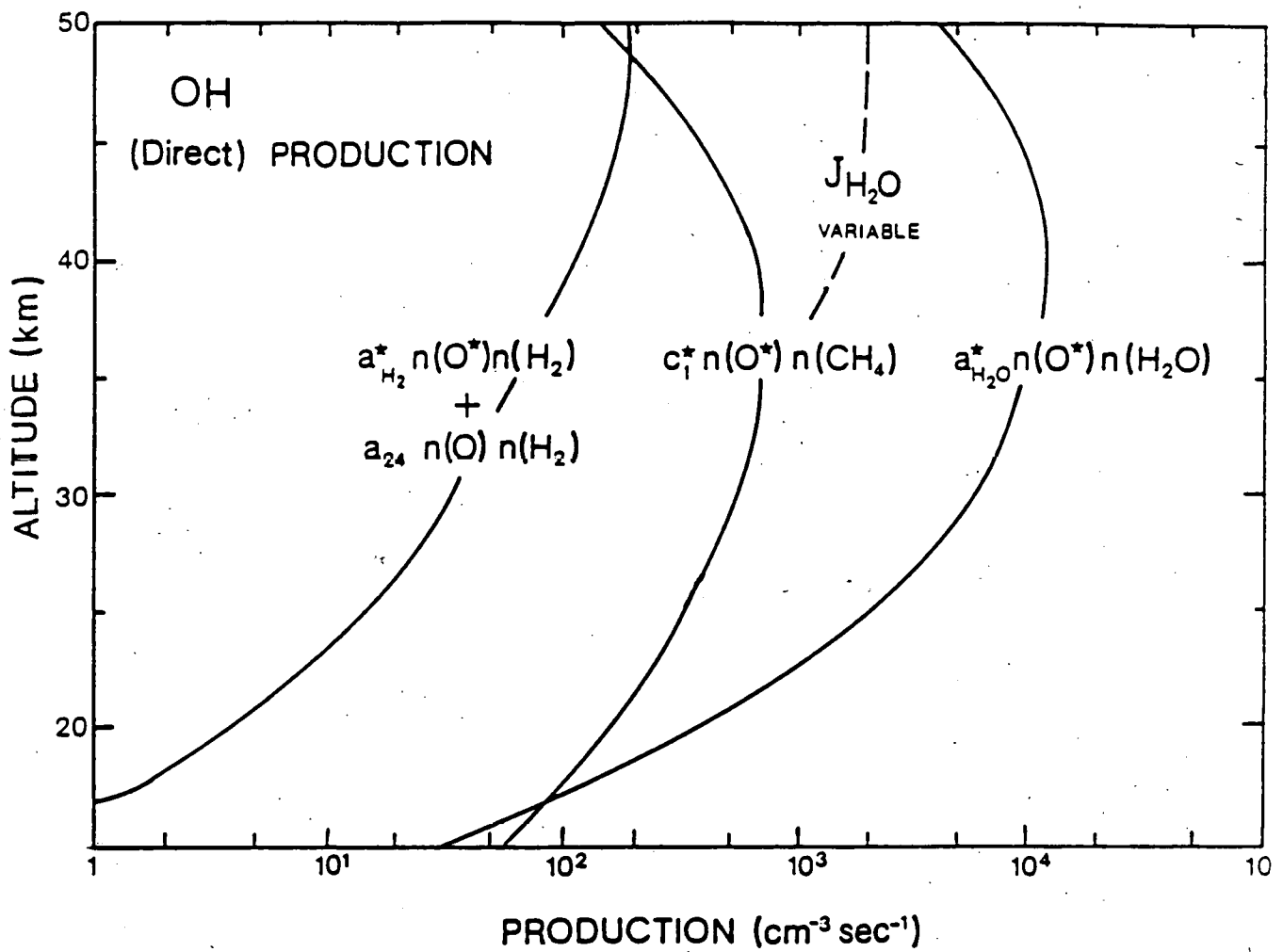


Figure 12. Exemple de production primaire du radical OH. Au niveau de la tropopause dans le stratosphère inférieure, l'effet de CH_4 peut être l'équivalent de celui de H_2O .

l'Atmosphère terrestre dans sa totalité contient environ 4 gigatonnes de méthane, on peut donc estimer, si CH_4 n'augmente pas de plus de 1% par an, que sa durée de vie est comprise entre 10 et 5 ans. La figure 11, qui fournit le schéma des réactions centrée sur le radical OH à partir de H_2O , CH_4 et H_2 présente également deux réactions où interviennent NO et CO. Elles ont été ajoutées à ce schéma afin de rappeler les possibilités d'interaction par d'autres constituants.

Au démarrage provoqué par l'action de $\text{O}(^1\text{D})$ sur H_2O , CH_4 et H_2 succède immédiatement la réaction de OH avec CH_4



dont le coefficient de réaction est

$$a_{\text{CH}_4\text{-OH}} = 3,7 \times 10^{-12} e^{-1820/T} \quad (10)$$

où T est la température. L'énergie d'activation de cette réaction est telle qu'elle dépend fortement de la température. La valeur du coefficient de réaction peut diminuer d'un facteur de l'ordre de 30 à partir du niveau du sol (300 K) jusqu'à l'altitude de la tropopause tropicale (190 K). De là, pour toute valeur de la concentration de OH oscillant aux alentours de 10^6 radicaux par cm^3 , il suffit d'une différence de 20° de la température moyenne d'une couche atmosphérique pour modifier l'effet de la réaction d'un facteur 2. Ainsi, dans un cas se présentant sous des apparences bénignes (voir figure 13), le méthane allié à la vapeur d'eau, on découvre la complexité d'une situation supervement indéterminée. On ne peut donc s'en remettre qu'aux conditions imposées par la calibration de base, l'observation multipliée, l'expérimentation détaillée et l'analyse théorique sérieuse par des méthodes scientifiques conscientes du réel.

Nous pourrions procéder à une analyse plus détaillée des réactions représentées à la figure 11, mais même tout abrégé créerait l'obligation d'une rediscussion de multiples processus atmosphériques. Néanmoins, il n'est pas inutile de signaler (voir figure 11) que le

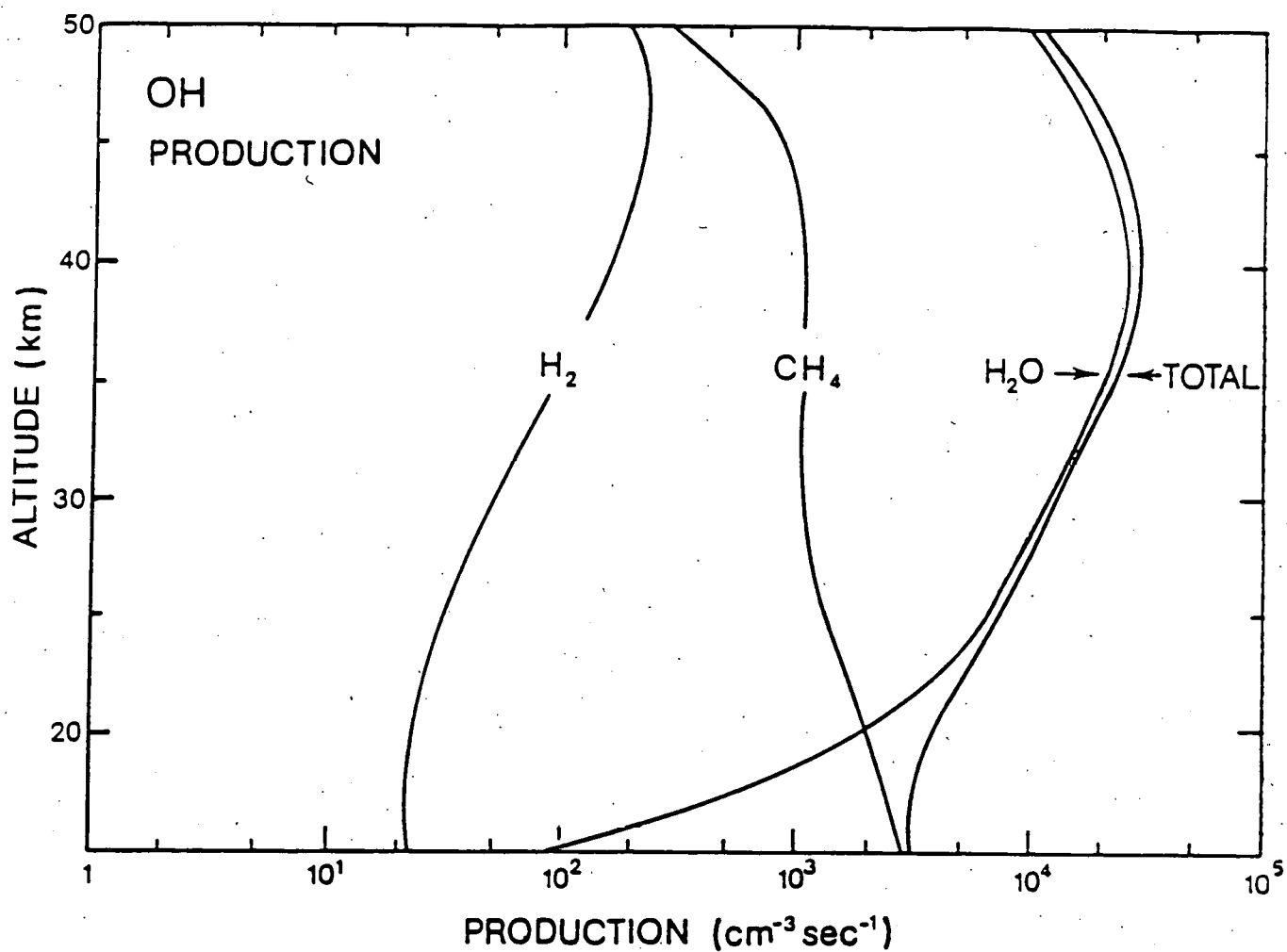


Figure 13. Exemple d'une production du radical OH dans la stratosphère basée sur des conditions atmosphériques fixées a priori. Ainsi, à 20 km et aux altitudes inférieures, le contrôle est assuré par CH₄ avec une diminution progressive de celui-ci H₂O.

dernier élément de la chaîne de disparition de CH_4 est CO qui, après réaction avec OH , se transforme en CO_2 comme d'ailleurs tout monoxyde de carbone apparaissant en cours de pollution atmosphérique. En outre, il faut encore citer ici une conversion que subit CH_4 dès qu'il se transforme en CH_3 . Comme il n'existe aucune possibilité atmosphérique de reformation, une association immédiate du radical CH_3 s'effectue avec O_2 et aboutit ainsi à la formation de CH_3O_2 . Ce méthylperoxyde peut, d'autre part, réagir promptement avec le monoxyde d'azote NO , comme le fait d'ailleurs HO_2 (voir figure 11) et aboutir à la formation du dioxyde d'azote NO_2 .

Cette apparition de NO_2 est d'une grande importance aéronomique; elle conduit non seulement au cycle catalytique (6a) et (6b), NO et NO_2 , destructeur de l'ozone, mais paradoxalement à vue, sous certaines conditions à procéder à la formation de O_3 . En effet, comme NO_2 soumis au champ de radiation du Soleil n'a qu'une durée de vie très courte, de l'ordre d'une centaine de secondes, il produit dans son processus de photodissociation,



un atome d'oxygène O qui est capté immédiatement par une molécule O_2 et participe à la formation de la molécule O_3 . Un tel mécanisme peut intervenir comme producteur effectif d'ozone même dans la stratosphère, mais, au-dessous de 20 km, aux environs de la tropopause où la photodissociation directe de O_2 est réduite surtout aux grandes distances zénithales du Soleil. Dans toute la troposphère, en particulier dans le cas de pollution par des hydrocarbures (C_xH_y) ou des oxydes d'azote et en présence de la radiation solaire, ce mécanisme entraîne une formation in situ d'ozone. L'examen du comportement des oxydes d'azote dans la stratosphère se ramène à considérer au départ le problème de l'origine de l'hémioxyde d'azote N_2O dont la source est identifiée. Après sa fixation atmosphérique, biologique ou artificielle, l'azote de l'air est transformé en nitrates dans le sol où des produits gazeux, N_2 et N_2O , sont produits par l'intermédiaire de bactéries. L'hémioxyde d'azote, environ 5% par rapport à N_2 , s'échappant dans l'atmosphère conduit, par

exemple à la réaction



La quantité de N_2O produite est de 10 à 15 mégatonnes par an. Comme la quantité totale dans l'atmosphère s'élève à environ 1,5 gigatonne, il faut donc au moins une centaine d'années pour arriver à une production équivalente. Une telle durée correspond d'ailleurs à la photodissociation lente de N_2O dans la stratosphère (au moins 100 ans). Ainsi, l'action des oxydes d'azote est liée aux variations du rapport NO/NO_2 , à la formation subséquente de NO_3 et de N_2O_5 et au comportement aéronomique des derniers composés : l'acide nitrique HNO_3 et l'acide pernitrique HNO_4 . Ces acides constituent, en effet, les puits à envisager pour les oxydes d'azote au niveau de la tropopause où leur photodissociation s'amenuise et où leur durée de vie chimique est accrue. De là, le problème du passage de l'acide nitrique au travers des mailles de la tropopause en même temps que celui de sa solubilité troposphérique sont à examiner et à analyser dans un cadre scientifique déterminé et précis en vue d'arriver à une solution évaluable à longue échéance. De là, quelle est la part de fixation (de N_2) naturelle des forêts et des terres non cultivées auxquelles s'ajoute celle des terrains agricoles amplifiée par une certaine part de la fixation industrielle liée aux engrais ?

A une autre altitude, quelle serait la part destructrice des avions hypersoniques volant au-dessus de 25 km par rapport à la part productrice de l'avion supersonique (Concorde) volant au-dessous de 20 km ?

Dans le cas des halocarbones, il est possible d'arguer dans toutes les directions et sous toutes les formes. Cependant, nous ne retiendrons ici que quelques éléments essentiels à la compréhension des caractères principaux des problèmes aéronomiques ou météorologiques.

Tout d'abord, les halocarbones, qui ne sont pas attaques dans la troposphère par une réaction avec l'hydroxyle, peuvent passer dans la

stratosphère et sont donc susceptibles de s'accumuler avant d'être détruits par photodissociation résultant de l'absorption de l'ultraviolet solaire présent aux niveaux supérieurs stratosphériques. Dans le cas des composés chlorés, le tétrachlorure de carbone CCl_4 est le prototype. Bien que cette molécule soit soumise à la réaction



avec un coefficient de réaction de l'ordre de $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, l'effet de destruction troposphérique par suite de la rareté de $\text{O}(^1\text{D})$ n'est pas suffisant face à la production massive industrielle. A l'opposé, le chlorure de méthyle CH_3Cl avec une origine maine naturelle est un constituant de la fumée de combustion provenant de certains produits comme le polyvinyle ou résultant du brûlage des terres et de l'essartage des forêts. Tout fumeur provoque la formation de CH_3Cl qui est donc un produit ordinaire de l'agriculture basée sur l'utilisation du brûlis. Mais, CH_3Cl est attaqué par le radical OH



et seulement une fraction de sa production pénètre, en fin de compte, dans la stratosphère où son rôle sera soumis à des limites.

Ces deux exemples indiquent donc qu'une distinction doit être introduite dans l'analyse des actions aéronomiques des halocarbones avec ou sans atome d'hydrogène. En outre, il faut inclure une autre démarcation entre les composés du chlore, du brome ou du fluor, car leurs comportements aéronomiques dans la stratosphère sont différents par suite de leurs variétés propres comme réactifs chimiques.

Les halocarbones 11 et 12 correspondant aux molécules CFCl_3 , trichlorofluorocarbone, et CF_2Cl_2 , dichlorofluorocarbone, produits d'abondance de l'industrie, passent dans la stratosphère dont ils ne peuvent disparaître que par une lente photodissociation ultraviolette avec production d'atomes de chlore et de fluor. Ceux-ci s'intègrent sous

diverses formes dans la chimie stratosphérique. En particulier, l'atome de chlore Cl et son oxyde ClO participent pleinement au cycle catalytique (6a) et (6b) provoquant la destruction de l'ozone avec une ampleur croissante qui se manifeste à tous les degrés hiérarchiques. C'est pourquoi les aspects scientifiques devraient être expertisés hic et nunc par de moyens adéquats requis par le laboratoire et par l'observation dans l'atmosphère. La calibration est toujours requise et devient plus que jamais impérative. Il faut donc distinguer entre les comportements aéronomiques des chlorofluorocarbones tels que CF-11 et CF-12 et d'autres tels que CF-21 et CF-22, c'est-à-dire respectivement CHFCl_2 , le dichlorofluorocarbone, et CHF_2Cl , le chlorodifluorocarbone dépendant de leur réactivité avec le radical OH. Toute la série des chlorofluoroéthanes est également à considérer. Citons, par exemple, CF-113, $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$; CF-114, $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$; CF-115, CF_2ClCF_3 ; CF-123, HCl_2CF_3 ; CF-124, CF_3CHFCl ; CF-125, CF_2CHF_2 ; CF-134a, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$; CF-141b, CH_3CFCl_2 ; CF-142b, $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$; CF-143a, CH_3CF_3 ; CF-152a, $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{H}$; etc.

Après des études expérimentales précises fixant les conditions de réaction avec OH en fonction de températures échelonnées sur une centaine de degrés (300 K-190K), des déterminations aéronomiques de concentrations réelles sont requises afin de vérifier l'authenticité de paramètres à caractère corporatif non liés à l'entendement scientifique. Enfin, il faudrait accorder une attention soutenue aux problèmes du fluor qui est souvent l'accompagnateur obligé du chlore lors de son transfert vers la stratosphère; s'il ne joue pas un rôle jusqu'à présent détecté dans la destruction de l'ozone, il doit dès lors être considéré comme témoin passif de l'ensemble des actions aéronomiques et météorologiques touchant la basse stratosphère dans toutes ses complexités. Cependant, il convient aussi de dire quelques mots du brome dont le cycle catalytique (6a) et (6b) est même plus effectif que celui du chlore. Il existe, en effet, des composés du brome relevant d'une origine naturelle tels que CH_3Br , CHClBr_2 , CH_2ClBr , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$,...et d'un souche industrielle comme, par exemple, CF_3Br ou CF_2ClBr . Il existe des interactions entre BrO et ClO qui peuvent a priori jouer un rôle dans le bilan stratosphérique de l'ozone; des déterminations expérimentales exigeant un patient labeur au

laboratoire sont encore nécessaires afin de lever les incertitudes affectant les valeurs numériques de certains coefficients de réaction et aussi les identifications exactes des produits.

A L'ATTEINTE DES PUIITS OU A LE DETECTION DES FUITES

Au cours des touches à divers aspects composites du comportement aéronomique ou météorologique, l'antonyme de sources a été plusieurs fois abordé. En effet, dans le cas des acides, il est requis de considérer quelles sont les conditions de leur solubilité; dans d'autres cas, il faut ajouter l'action éventuelle de réactions hétérogènes, de celle possible d'aérosols et évidemment des diverses conditions de transport par advection ou à la suite d'effets dynamiques.

La stratosphère inférieure est le domaine atmosphérique où l'examen des puits doit être envisagé en tenant compte de la situation géographique et de l'entité des saisons. Afin de ne pas multiplier les énumérations, il suffit peut-être d'examiner le cas stylisé de l'acide chlorhydrique HCl. A la figure 14, la distribution verticale dans la stratosphère des concentrations de Cl, ClO, ClONO₂ et HCl est illustrée dans un cas de conditions atmosphériques sans particularité exceptionnelle. On constate immédiatement que HCl, quel que soit son état d'équilibre chimique à haute altitude ou de liaison au transport à basse altitude, est le composé chloré dominant dans la stratosphère même si ClONO₂ se présente comme un réservoir potentiel temporaire. De là, les divers aspects de persistance de HCl au-dessous de 20 km jusqu'à la tropopause doivent être scrutés par les moyens les plus adéquats. Un premier pas dans ce sens est l'examen de l'ensemble de ses mécanismes de formation illustrés par une simple exemplification de courbes à la figure 15. Celle-ci indique que le méthane CH₄ est le constituant atmosphérique jouant le premier rôle par la réaction



alors que sa destruction chimique résulte de la présence du radical OH



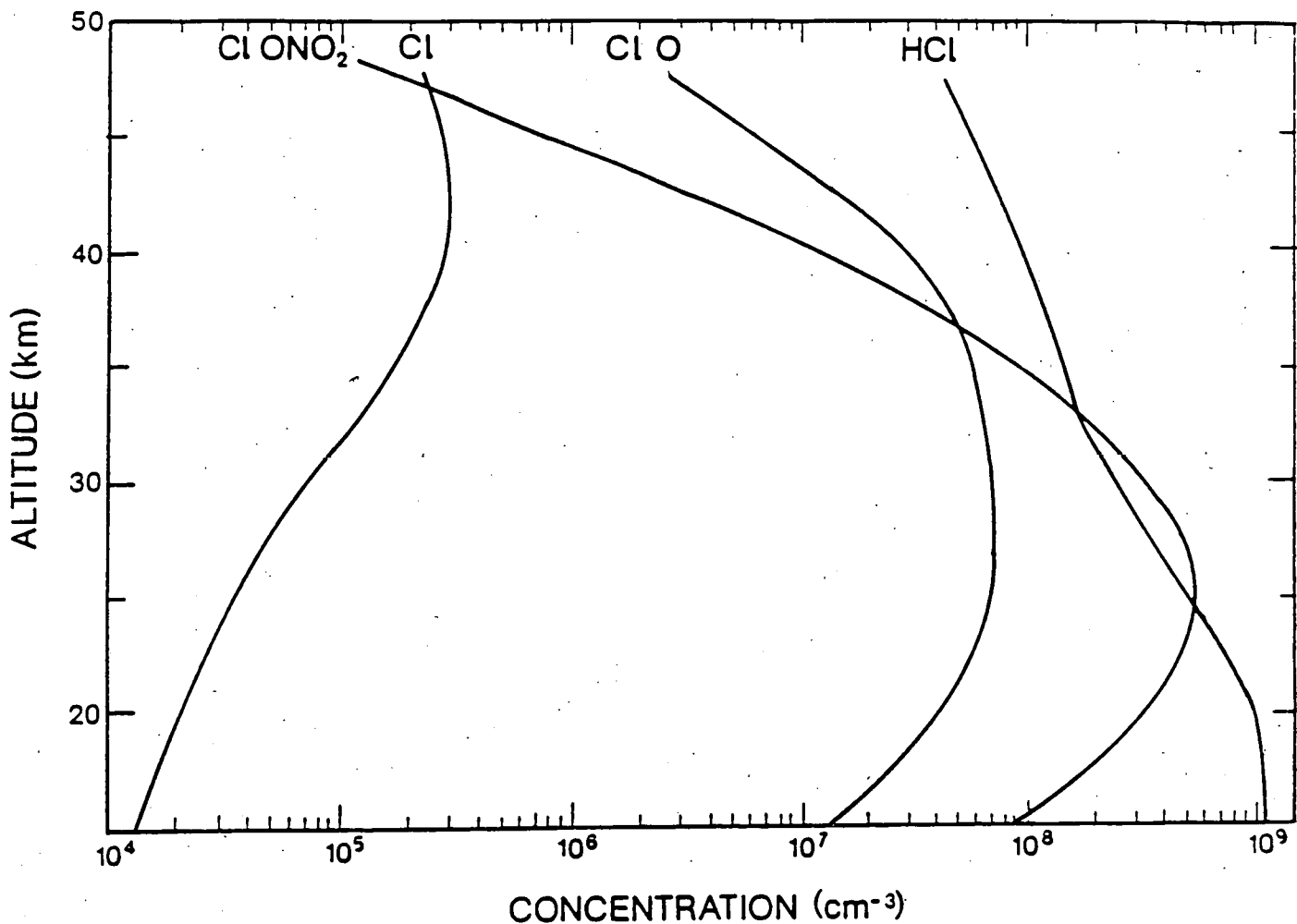


Figure 14. Exemple typique d'une distribution verticale admissible de HCl et de constituants actifs du chlore dans la stratosphère. HCl est, en tout cas, le composant principal au niveau de la tropopause et ClONO₂ peut être un réservoir temporaire du chlore.

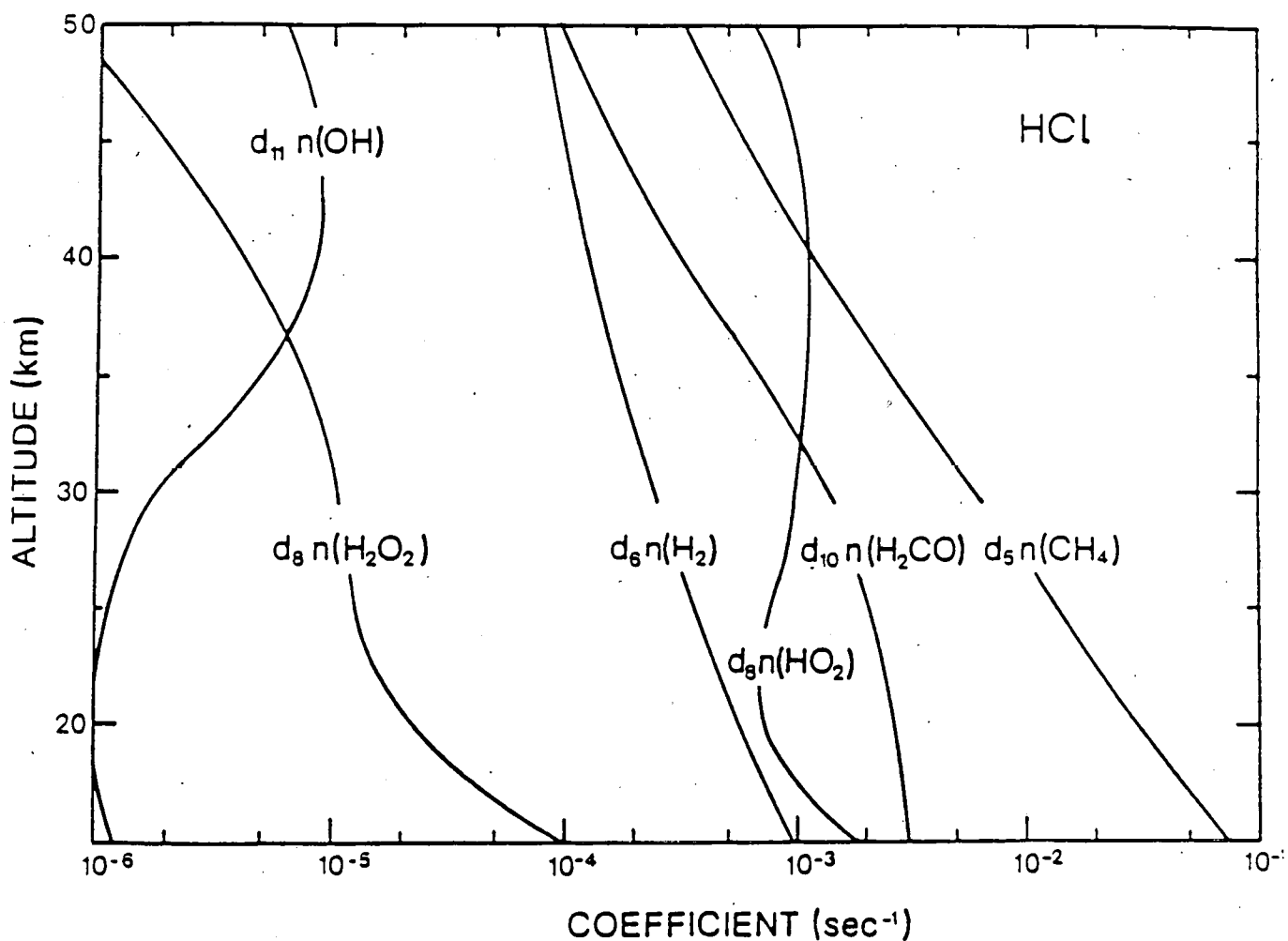


Figure 15. Exemple caractéristique de la formation aéronomique de HCl par réaction de Cl avec CH_4 , H_2CO , HO_2 , H_2 et H_2O_2 et de sa destruction par sa réaction avec OH.

Quelle que soit la concentration de l'hydroxyle, l'acide chlorhydrique apparaît bien comme le réservoir du chlore stratosphérique.

Un tel constat conduit à la conclusion qu'une multiplicité de questions doit être posée. Elle s'adresse non seulement au comportement aéronomique ou météorologique des diverses formes d'importation des constituants hydrogénés, azotés et halogénés dans la stratosphère, mais également à celui pouvant amener à leur réexportation éventuelle. L'introduction dans la stratosphère, ou même la présence dans la troposphère, de tout constituant additionnel est liée à des contingences naturelles et à des actions matérielles qu'il est possible par une attention correcte d'expertiser avec l'exactitude requise. Mais, la rétroaction atmosphérique est encore loin d'être visualisée à bon escient, même dans ses aspects élémentaires.

La troposphère se caractérise par un brassage rapide d'un milieu où la phase aqueuse joue un rôle essentiel en même temps que le dépôtage au niveau du sol. De là, le passage de la production à la destruction se produit essentiellement par décantation ou par entreposage. Ainsi, l'escamotage des faits n'est pas exclu, car il peut être subtil sous l'emprise de l'avantage matériel.

La stratosphère inférieure avec ses multiples ruptures d'équilibre chimique ou photochimique déclenche le transport comme paramètre météorologique qui s'impose à l'activité aéronomique. La création de réservoirs au-dessus de la tropopause est un des résultats. Elle est caractérisée par une participation marquée de l'ozone avec les composés associés à son comportement. Ces composés sont évidemment des constituants hydrogénés, azotés et halogénés. Après la vapeur d'eau et le méthane, on peut les identifier essentiellement avec les acides nitrique, chlorhydrique, bromhydrique et fluorhydrique. HNO_3 a une durée de vie relativement longue au niveau de la tropopause même dans le champ de radiation du Soleil tandis que HCl , HBr et HF ne sont pas photodissociés à une telle altitude. Le problème posé est donc l'éventualité de leur

passage avec ses incertitudes au travers de la tropopause vers le troposphère où, entre autre choses, la solubilité tend à s'imposer et amène à leur disparition. Mais les règles du franchissement de la tropopause exigent de tenir compte des situations géographiques et saisonnières qui déterminent son altitude et sa stabilité. L'observation atmosphérique devrait fournir les bases fermes d'une réponse. Quelle est pour chaque acide, la distribution géographique et verticale en toute saison de sa concentration avec sa variation en fonction du déroulement des années. Malheureusement, le support apporté à de telles observations n'a pas atteint le minimum requis. L'attention générale, qui leur a été accordée, a manqué de constance et le soutien technique voire financier, a été trop relâché. Si, par exemple, on constate que HCl ne varie pas, que HF augmente et que HBr oscille ou est indéterminé en l'un ou l'autre endroit, il n'est pas possible d'arriver à des conclusions valables à l'échelle du Globe. Les accords ou désaccords que l'on pourrait détecter entre les divers types d'observation sont une invite pressante à leur développement et à leur multiplication.

Il faut se rendre à l'évidence : la durée de vie des réservoirs d'acidifications au niveau de la tropopause détermine l'évolution de l'action des éléments perturbateurs introduits dans la stratosphère. La tournure des événements dans l'avenir proche ou lointain est fixée par les temps de fuite que ces acides requièrent pour passer de la stratosphère à la troposphère. Il n'est pas exclu qu'il y ait entre la production et la sortie des acides, une certaine compensation dont la promptitude serait adéquate en vue de limiter l'accumulation, sinon l'amoncellement excessif dans des conditions à préciser. Il n'est pas facile de conclure simplement lorsqu'il faut résoudre une équation de continuité basée sur des conditions aux limites supérieures correspondant à l'équilibre photochimique, alors que les conditions aux limites inférieures sont variables et, au surplus, sont perdues dans la conjecture. Un ajustement des faits et des idées doit être une priorité dans le programme scientifique à mettre en oeuvre.

LA DIVERSITE DANS L'IRRADIANCE SPECTRALE SOLAIRE

L'observation des irradiances spectrales du Soleil à partir de satellites, de fusées, de ballons stratosphériques, d'avions et également au niveau du sol doit être permanente. Elle est en effet, d'une importance fondamentale pour une interprétation correcte des phénomènes atmosphériques sous leurs multiples formes à effet immédiat ou à caractère cyclique. Si l'irradiance totale a pu être et est encore observée avec une bonne précision, on est encore loin du compte dans le cas de la distribution énergétique des irradiances spectrales ultraviolettes (voir, pour références Nicolet, 1989). Dans le domaine visible au delà de 400 nm la seule observation directe de l'irradiance spectrale que l'on peut retenir aujourd'hui est celle effectuée par Arvesen et al. (1969) en avion à l'altitude de 12 km. A des longueurs d'onde inférieures à 400 nm dans l'ultraviolet A, un certain nombre d'observations effectuées récemment permet des comparaisons. La figure 16 représente un élément des données les plus récentes d'irradiances spectrales obtenues en 1985 dans Spacelab 2 par VanHoosier et al. (1987) : the Solar Ultraviolet Spectral Irradiance Monitor, dit SUSIM. Elles couvrent ici le domaine spectral de 375 à 400 nm et révèlent pour une résolution de 0.15 nm la structure détaillée et variée du spectre. Celle-ci doit être prise en compte lors d'une analyse où l'absorption d'un constituant atmosphérique n'est pas uniforme en fonction de longueur d'onde. Cependant, l'introduction de l'une ou l'autre structure spectrale n'apporte pas la garantie scientifique de l'exactitude. A la figure 17, la comparaison des valeurs rapportées à 1 nm fournies par Spacelab 1 avec celles fournies par Heath (1978) à la suite d'observation effectuées par satellite en 1978, ou avec celles déduites à partir d'un certain type d'observations effectuées au sol par Labs et Neckel (1984) ou, enfin avec les données d'Arvesen et al. (1969) permet de constater que les différences sont d'importance. Les valeurs moyennées sur 5 nm (voir figure 17) font apparaître un décalage systématique de la valeur adoptée ici comme référence et des différences entre les autres valeurs que l'on doit attribuer au domaine des erreurs accidentelles. Cette comparaison souligne donc l'importance d'observations répétées avec des instruments parfaitement calibrés.

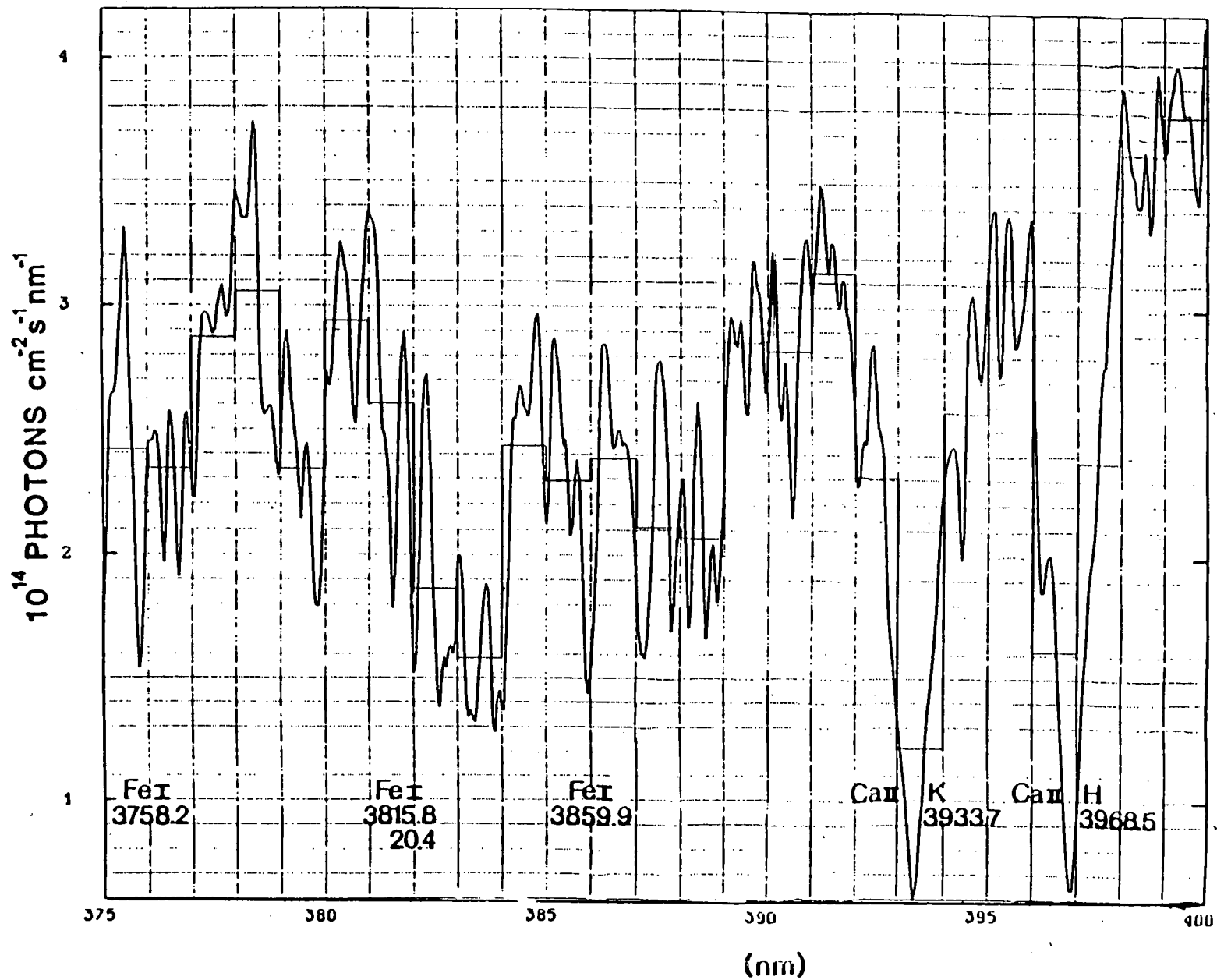


Figure 16. Irradiances spectrales solaires observées (SUSIM) par Spacelab 2 et leurs moyennes pour un intervalle de 1 nm entre 375 et 400 nm.

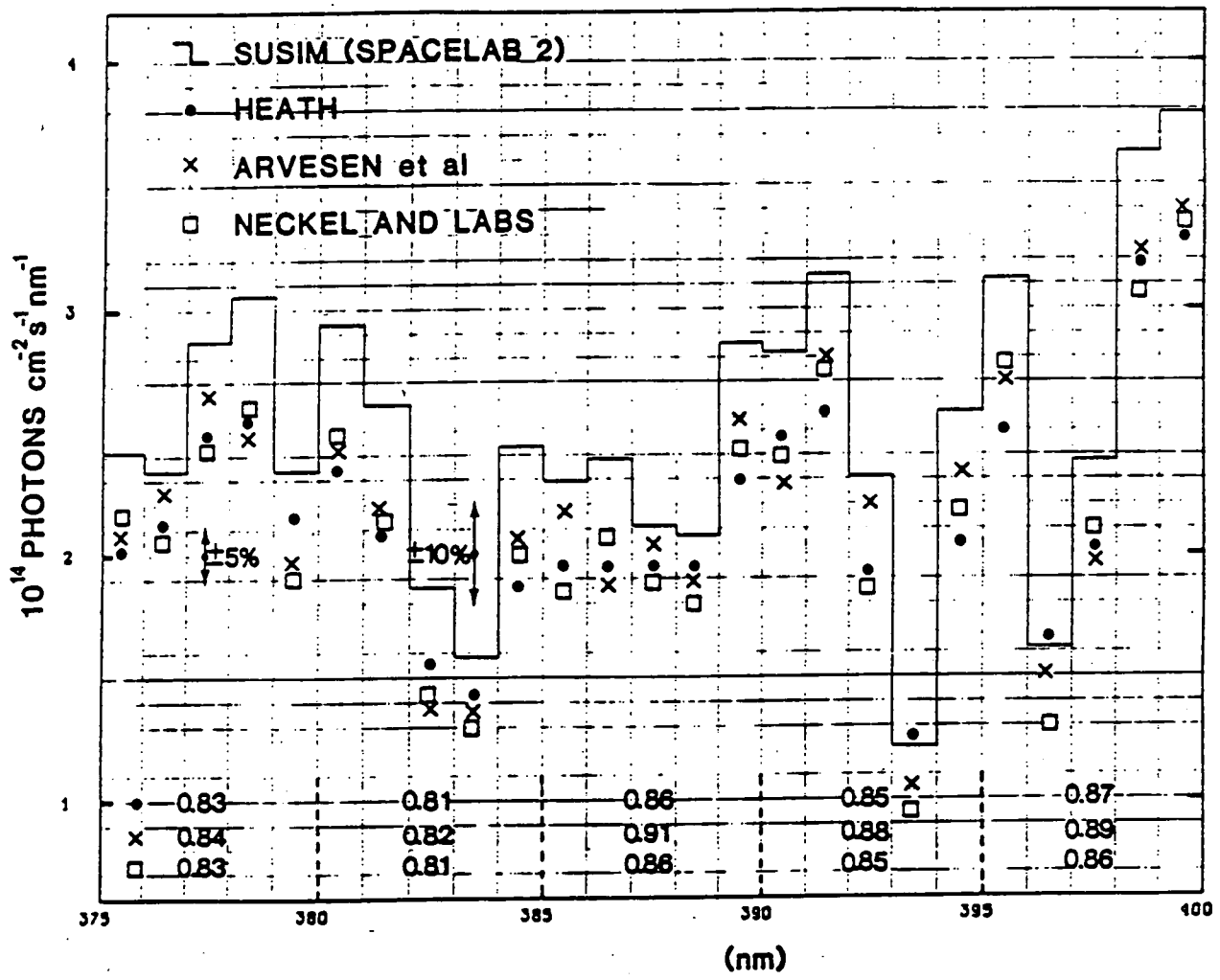


Figure 17. Comparaison de diverses observations des irradiances spectrales ramenées à des intervalles de 1 nm: SUSIM (Spacelab 2), Heath, Arvesen et al., et Neckel et Labs. Des rapports numériques sont également présentés pour des intervalles spectraux de 5 nm.

Les figures 18 et 19 tentent d'illustrer l'importance de la structure spectrale de l'irradiance solaire et de celle de l'élément intervenant dans l'absorption atmosphérique. La figure 18 s'adresse aux détails principaux (maxima et minima) de l'absorption de O_3 entre 320 et 340 nm alors que la figure 19 couvre pratiquement ce même domaine spectral de 325 à 350 nm. On devine aisément que cette double structure spectrale à la fin de l'ultraviolet A peut conduire à des conclusions erronées d'autant plus que l'absorption de l'ozone représentée ici pour $T = 223$ K varie fortement avec la température qui passe de 300 K à moins de 200 K dans la troposphère.

Lorsqu'on aborde l'ultraviolet B, l'absorption par l'ozone augmente rapidement avec la diminution de la longueur d'onde. La distribution spectrale dans la stratosphère dépend dès lors très fortement de la distance zénithale du Soleil car toute amplification de la masse d'air intervient dans un terme exponentiel et joue ainsi un rôle primordial. Deux cas sont placés en exemplification aux figures 20 et 21. Elles couvrent les domaines spectraux de $3350 - 33000$ cm^{-1} et $33000 - 32500$ cm^{-1} correspondant respectivement aux intervalles en longueurs d'onde 298 - 303 nm et 303 - 308 nm. On note qu'aux altitudes successives de 10, 15, 20 et 25 km, les pourcentages indiqués, qui représentent les parts apportées par le bande de Hartley intervenant dans la photodissociation de l'ozone, varient fortement en fonction de la distance zénithale du Soleil : $\sec \chi = 1$ (Soleil au zénith) = 1.41 à 45° , = 2 à 60° et = 4 à environ 75° . Il faut encore ajouter qu'une température constante de 243 K a été adoptée pour les besoins de simplification du calcul, mais dans la réalité il faut tenir compte d'une variation pouvant aller de 300 K à 190 K.

Peut-être n'est-il pas inutile par cette intrusion cursive dans le domaine des irradiances spectrales du Soleil de consacrer quelques remarques s'adressant directement à l'intervalle spectral du continuum de Herzberg. Celui-ci est, en effet, responsable de la photodissociation directe de l'oxygène et ainsi essentiellement de la formation d'ozone dans la stratosphère. Les figures 23 et 24 représentent la structure

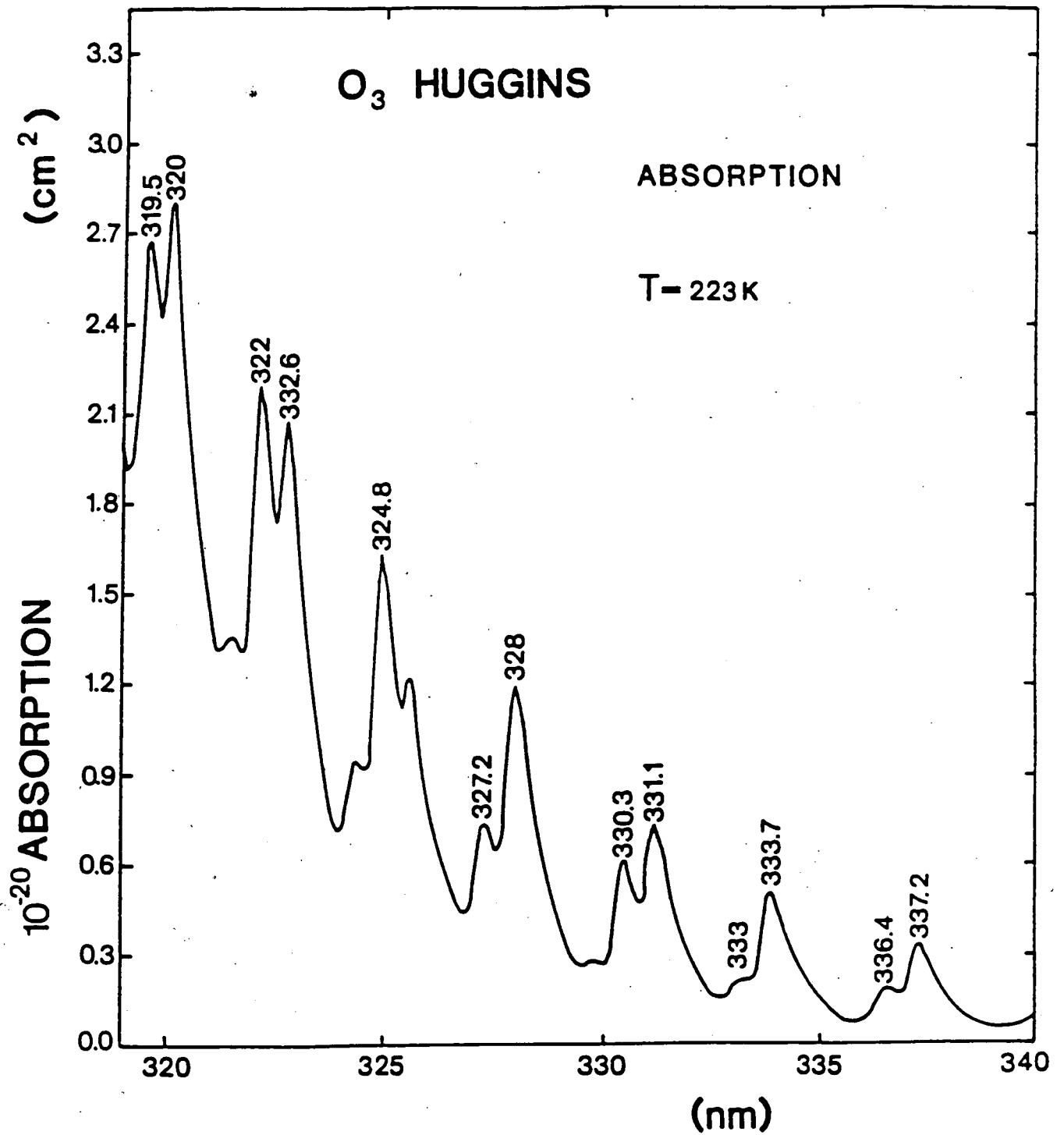


Figure 18. Sections efficaces d'absorption de O₃ (10⁻²⁰ cm²) en fonction de la longueur d'onde (nm) représentées ici pour une température arbitraire de 223 K. Le rapport des maxima et minima d'absorption en fonction de la température doit encore être l'objet d'une attention soutenue au laboratoire et les applications à l'atmosphère sérieusement contrôlées.

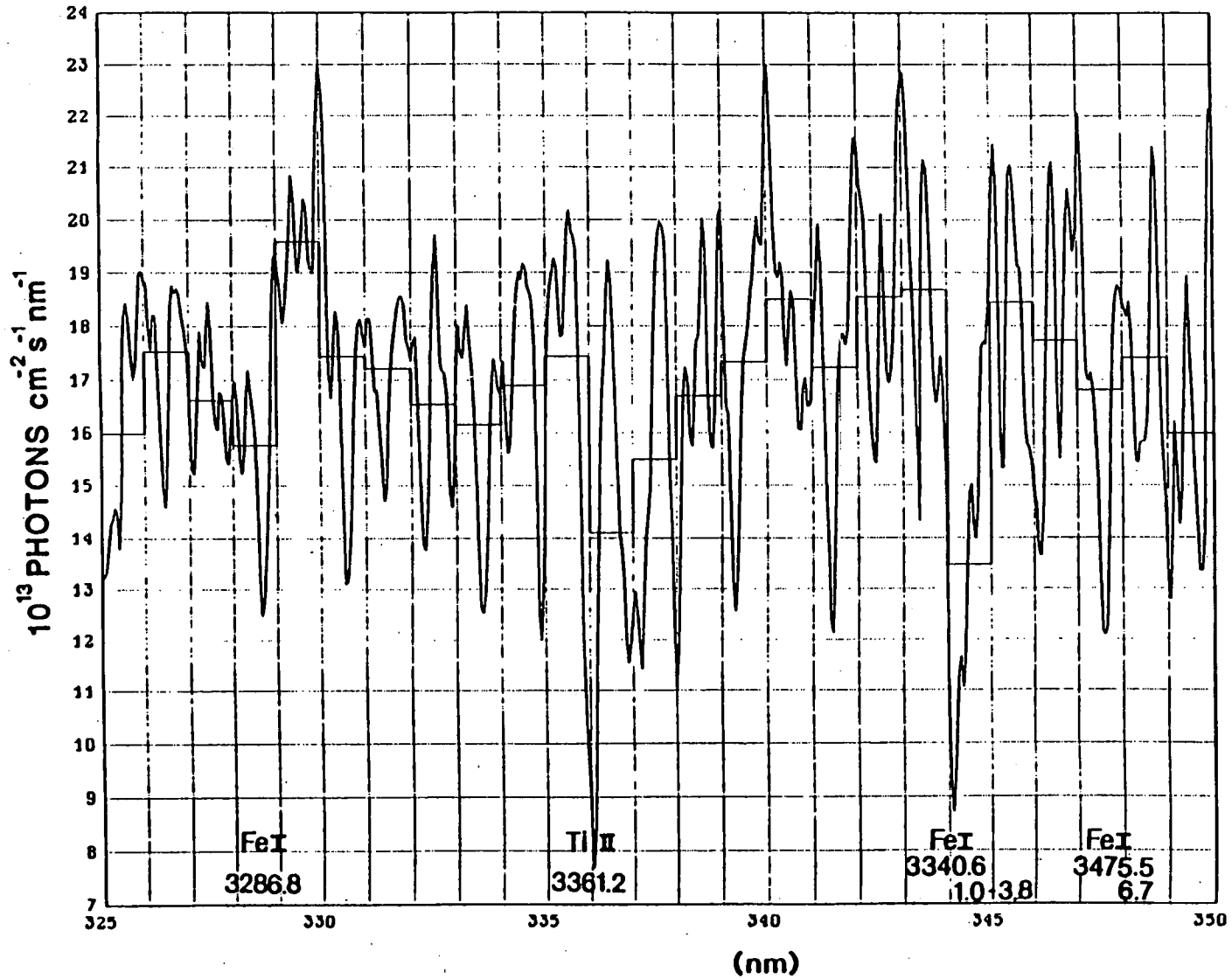


Figure 19. Irradiances spectrales solaires entre 325 et 350 nm obtenues par Spacelab 2 (SUSIM). Le nombre de photons peut osciller entre 8 et $23 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ à la suite de la multiplicité et de la diversité des raies d'absorption solaire.

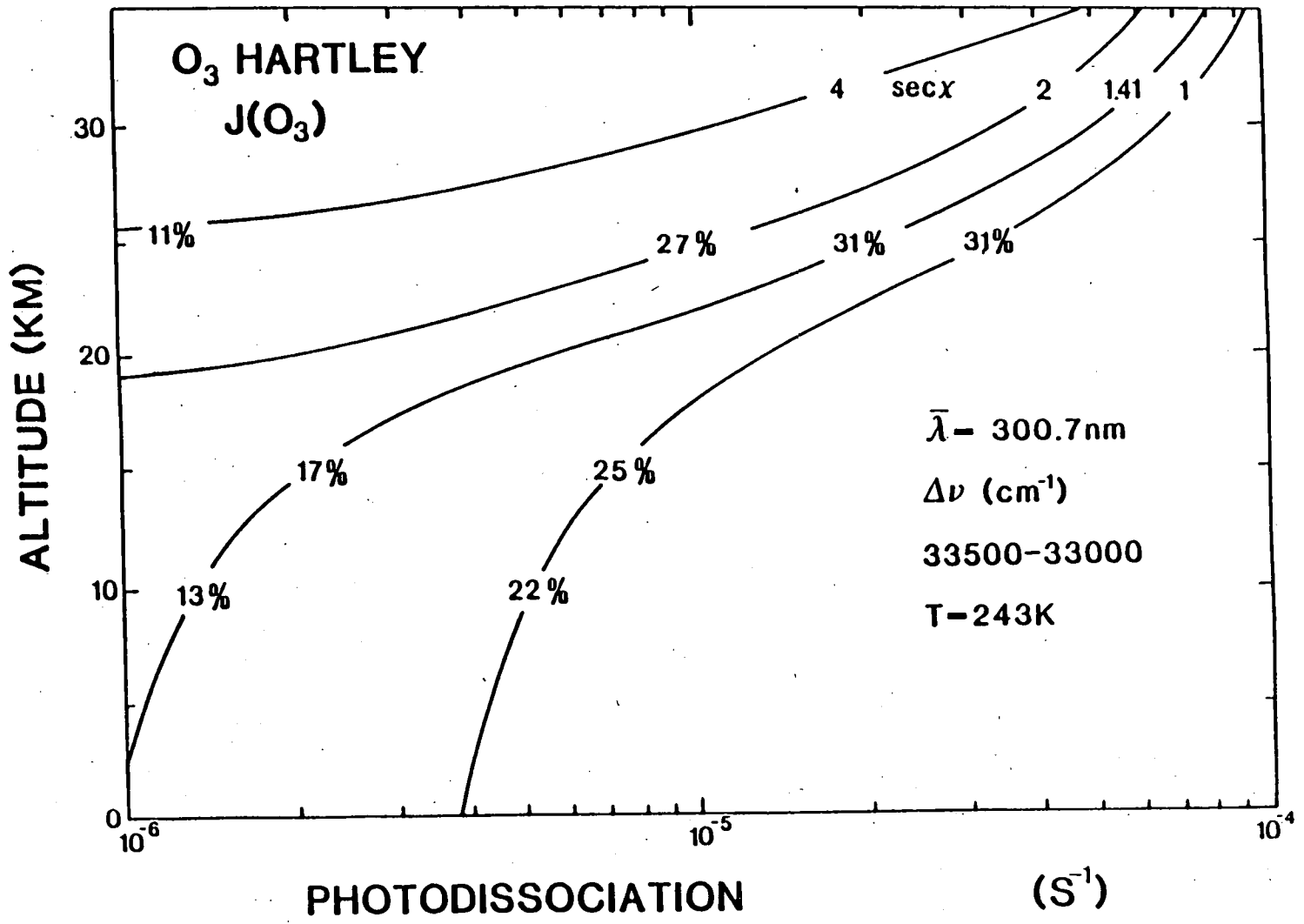


Figure 20. Photodissociation de l'ozone (fréquence par seconde) pour le domaine spectral de 5 nm centré à 301 nm en fonction de la distance zénithale (voir texte) du Soleil.

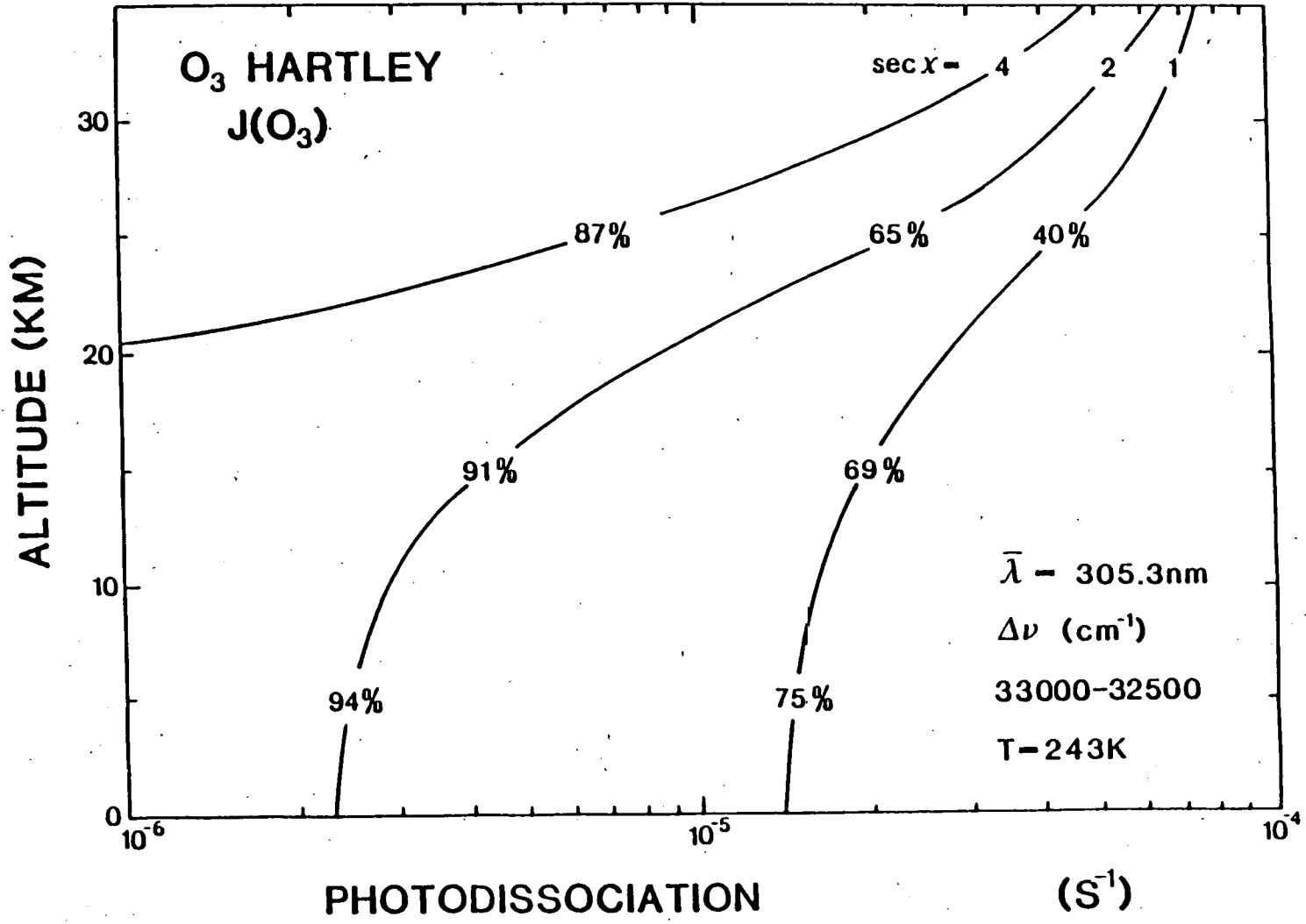


Figure 21. Photodissociation de l'ozone (fréquence par seconde) pour le domaine spectral de 5 nm centré à 305 nm en fonction de la distance zénithale (voir texte) du Soleil).

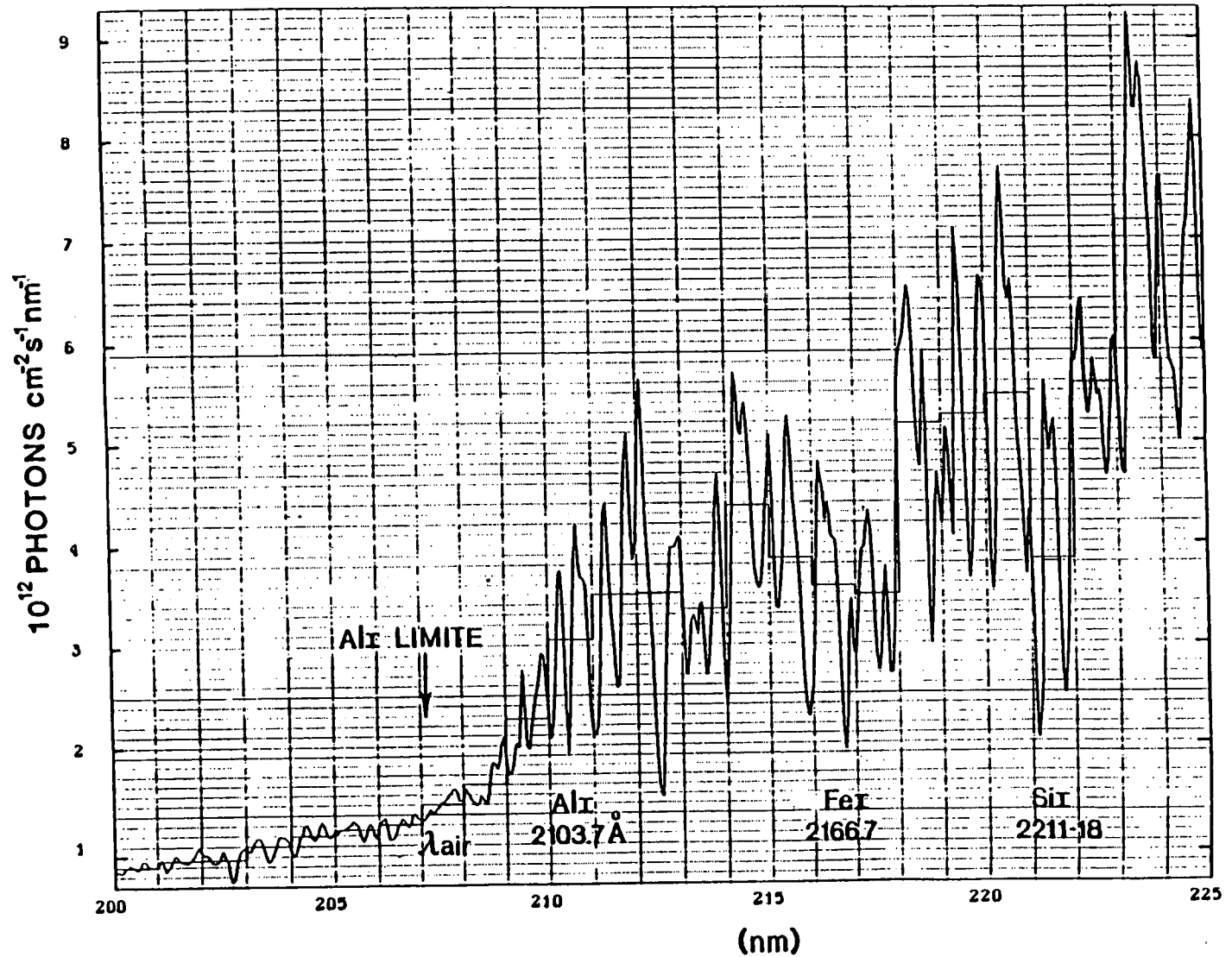


Figure 22. Irradiances spectrales solaires entre 200 et 225 nm obtenues par Spacelab 2 - SUSIM. A des longueurs d'onde inférieures à 210 nm le continuum d'ionisation de l'aluminium neutre donne un autre caractère au spectre.

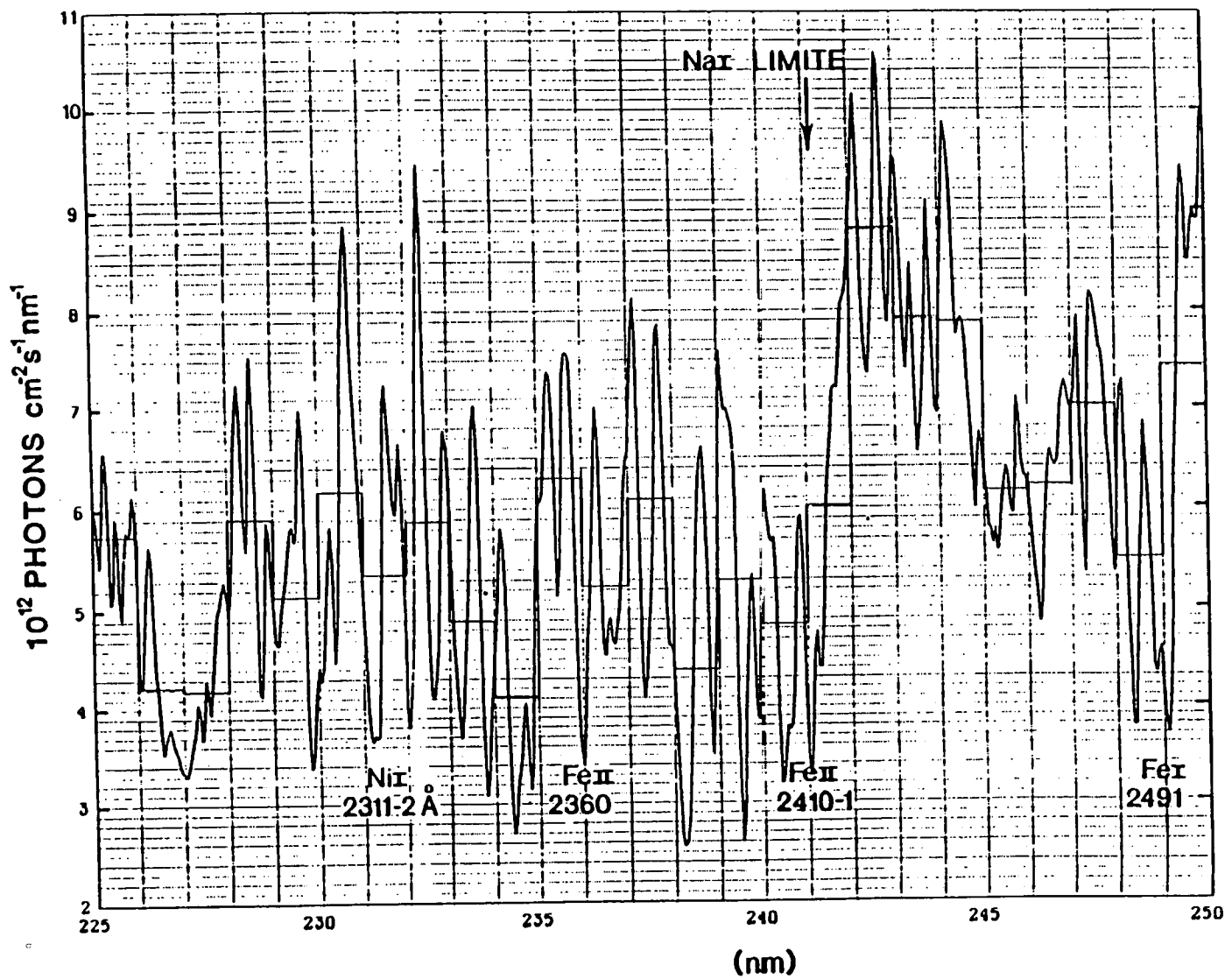


Figure 23. Irradiances spectrales de 225 à 250 nm d'après SUSIM, oscillant jusqu'à la limite de photodissociation de O_2 à 242 nm aux environs de $(6 \pm) \times 10^{12} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-1}$.

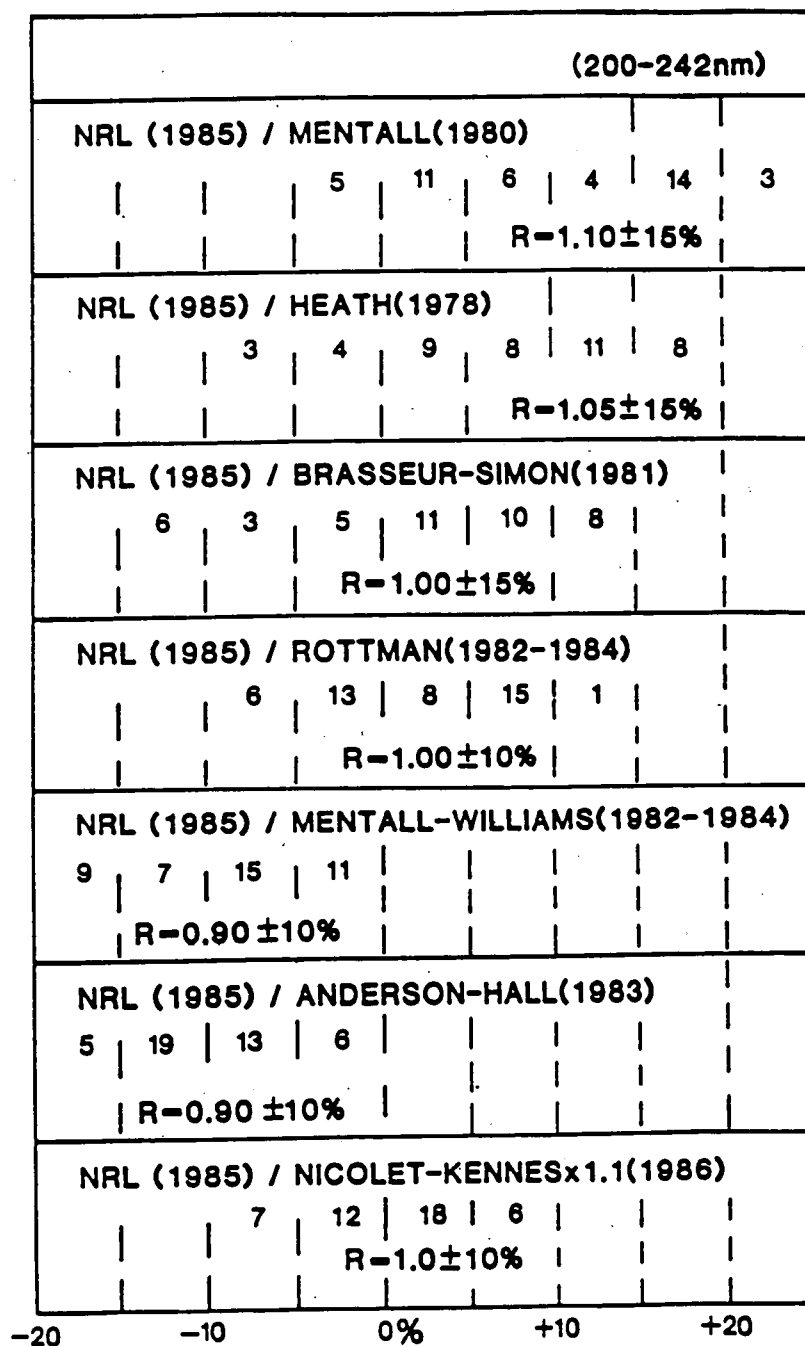


Figure 24. Distribution entre 200 et 242 nm, des rapports des irradiances spectrales solaires ramenées à des intervalles de 1 nm. Le nombre de ces intervalles présentés pour des différences de 5% est indiqué avec le rapport moyen et ses écarts avec SUSIM.

spectrale de l'irradiance solaire de 200 nm jusqu'à 242 nm, début de la photodissociation directe de l'oxygène. L'adoption de cette irradiance comme spectre de référence permet de procéder à des comparaisons avec d'autres résultats d'observation. Le résultat est synthétisé à la figure 24 dans laquelle les rapports moyens (différences systématiques) sont exprimés par des valeurs allant de 1.10 à 0.90 et que les rapports individuels pour des intervalles de 1 nm peuvent différer de 10 à 15%. Dans ces conditions, l'extraction d'un effet d'activité solaire dans cette région spectrale est encore un jeu hasardeux. Il est extrêmement difficile de déterminer, pour ce domaine spectral, le rôle quantitatif des facules et des tâches solaires sur l'ensemble de l'irradiance spectrale moyenne; les observations nous placent dans un cadre d'erreurs systématiques et accidentelles de 10 à 15% plein de risques. On ne peut donc que renouveler l'appel à l'aide pour le soutien constant (nécessaire et suffisant) des participants à l'observation de l'irradiance spectrale solaire.

En terminant ce chapitre, il n'est pas requis de retracer tous les tenants et aboutissants de la diffusion moléculaire multiple anisotropique doublée d'une réflectance au niveau inférieur; cependant, aucun effet néfaste ne peut résulter si ce survol des problèmes scientifiques posés pour l'obtention correcte de l'irradiance spectrale solaire s'accompagne d'une illustration présentée à la figure 25. Pour des albédos compris entre 0 et 1, un facteur d'amplification des irradiances solaires atteignant 5 km a été déterminé pour un soleil au zénith dans le domaine de l'ultraviolet A pour le domaine de longueur d'onde s'échelonnant de 400 nm à 320 nm. Le rapport d'amplification correspond au facteur de multiplication qu'il faut apporter à l'action directe du Soleil sur une molécule. On constate qu'à 50 km, au niveau de la stratopause, le renforcement se manifeste par des rapports de l'ordre de 1.5 ± 0.1 sans effet d'albedo et atteignant en moyenne 2.6 ± 0.3 sous réflectance parfaite pour tout angle du Soleil allant du zénith à l'horizon. On note que l'effet de la diffusion s'amplifie avec la décroissance de la longueur d'onde; le rapport s'élève jusqu'à 6 à 320 nm et un albedo maximum. De tels résultats doivent susciter des attentions allant au-delà de considérations fragmentaires.

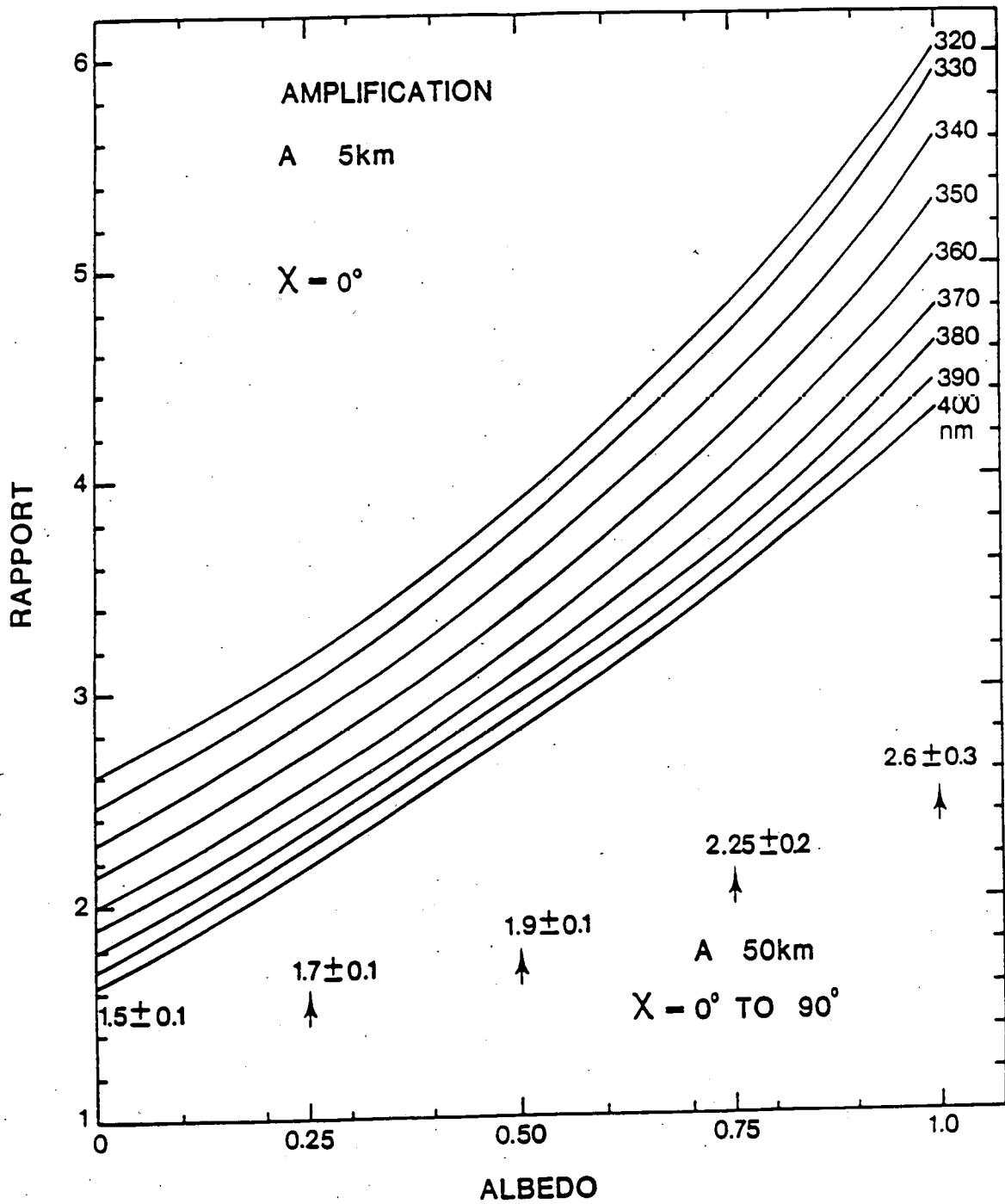


Figure 25. Rapport d'amplification du champ de radiation solaire résultant des effets de la diffusion moléculaire et de l'albedo. Longueurs d'onde de 400 nm à 320 nm. Altitude 5 km et valeurs à la stratopause. Voir texte.

TERMINAISON

A la suite de cet examen de quelques aspects de conditions à caractère aéronomique ou météorologique dans l'Atmosphère le dépôt de conclusions scientifiques assurées amènerait à des controverses. C'est pourquoi, après une telle forme d'analyse, il suffit de requérir simplement l'attention des critiques en vue de propager l'une ou l'autre idée, en particulier la nécessité d'accorder un crédit tangible à la détermination précise, sinon exacte, de paramètres fondamentaux d'une physique rationnellement concertée.

ANNOTATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

I. Il y a 60 ans, la première conférence sur les problèmes de l'ozone atmosphérique fut organisée à Paris (15-17 mai 1929). Un "Rapport de la Réunion de l'ozone et de l'absorption atmosphérique avec 27 mémoires et notes" mis en ordre par Charles Fabry a été publié dans Gerlands Beiträge zur Geophysik, vol. 24, pages 1-77, 1929. Les auteurs étaient :

1. FABRY, Ch., Introduction.
2. DOBSON, G.M.B., Atmospheric Ozone.
3. HOELPER, O., Diskussion mit Dr. Dobson.
4. LINKE, F., Bemerkung über die Mitteilung des Herrn Dobson.
5. BUISSON, H., Comparaison des mesures d'ozone faites à Marseille et à Arosa.
6. RUEDY, R., Observations sur l'ozone faites au Canada.
7. CHALONGE, D. et GÖTZ, P., Comparaison entre les teneurs en ozone de la haute atmosphère pendant le jour et pendant la nuit.
8. HOELPER, O., Über die spektrale Durchlässigkeit der Atmosphäre.
9. BUISSON, H., Spectrographe double pour la mesure de l'ozone atmosphérique.
10. GÖTZ, P., Der Aroser Ultraviolettspektrograph.
11. DEMBER, H., Ein lichtelektrisches Universalspektrometer.
12. GÖTZ, P., Ozonbestimmung ohne Intensitätsmessung.
13. FABRY, Ch., Remarques sur les coefficients d'absorption de l'ozone.
14. LADENBURG, R., Bemerkung über die Absorptionskoeffizienten des Ozons.
15. LAMBREY, L., et CHALONGE, D., Structure de la bande d'absorption ultra-violette de l'ozone.
16. RUEDY, R., Note on the study of atmospheric ozone.
17. ROSSELAND, S., A theoretical remark on the distribution of ozone in the atmosphere.
18. LINDHOLM, F., Note sur l'absorption de l'ozone dans la partie infrarouge du spectre solaire.
19. GOWAN, E.H., The effect of ozone on the temperature of the upper atmosphere.
20. LINKE, F., Bemerkung über die Mitteilung von Gowan.

21. ROSSELAND, S., On the temperature of the upper atmosphere.
22. ÅNGSTRÖM, A., La quantité d'ozone dans l'atmosphère et sa relation avec les problèmes climatologiques.
23. BJERKNES, V., Sur les relations entre l'ozone et les mouvements de la troposphère.
24. CHAPMAN, S., On the variations of ozone in the upper atmosphere.
25. DAWSON, L.H., GRANATH, L.P., and HULBURT, E.O., The attenuation of ultraviolet light by the lower atmosphere.
26. REGENER, E., Ozon und Leitfähigkeit der Atmosphäre.
27. WHIPPLE, F.J.W., Researches on the transmission of air waves to great distances.
28. GUTENBERG, B., Bemerkung über die Temperatur der Stratosphäre.
29. Conclusions.

II. Dix ans plus tard, une mise à jour était publiée :

GÖTZ, F.W.P., Die verticale Verteilung des atmosphärischen Ozons, Ergebnisse der kosmischen Physik, Vol. 3, pages 253-325, 1938 avec 318 références. Cette mise au point révèle la rapide évolution des connaissances sur les problèmes atmosphériques à la veille de la seconde guerre mondiale.

III. Dix ans plus tard, en août 1948, l'Assemblée générale de l'Union de Géodésie et de Géophysique Internationale réunie à Oslo fut l'occasion requise pour la création d'une Commission internationale d'ozone, dont le premier président fut Dobson, et également pour la présentation des premiers résultats scientifiques obtenus par fusées. Voir, par exemple, Association of Terrestrial Magnetism and Electricity, Transactions of Oslo Meeting August 19-28, 1948, edited by J.W. Joyce, IATME Bulletin no. 13, Washington 1950. La conquête pratique de la troisième dimension avait commencé.

IV. Dix ans plus tard, l'Année Géophysique Internationale (1957-58) avec sa cohérence de programmes scientifiques stratégiquement coordonnés à l'échelle planétaire et avec sa synergie dans la stridente apparition des premiers satellites dans la matérialité du ciel conduisit à une vaste

synthèse. Celle-ci fixa dans les esprits, les facteurs aéronomiques et météorologiques intervenant dans l'environnement de la Terre. Pour la découverte du panorama de l'ensemble, la consultation des Annals of the International Geophysical Year, 43 volumes publiés au cours d'une dizaine d'années par Pergamon Press, Oxford, est conseillée.

V. L'anomalie de l'ozone observée dans l'Antarctique au cours de la période des observations rattachées à l'Année Géophysique Internationale fut révélée dès 1960 par une publication de

MacDOWALL, J., Some observations at Halley Bay in seismology, glaciology and meteorology, Proceedings of the Royal Society, London, A256, 149-197, 1960. Aux pages 184 et 185, les différences de comportement météorologique des régions correspondant aux deux calottes polaires des deux hémisphères sont particulièrement soulignées. Il y a plus de 20 ans, Dobson a décrit en détail les tenants et les aboutissants de cette anomalie Sud-Nord, en particulier dans les publications suivantes :

DOBSON, G.M.B., Ozone in the atmosphere, Chapter 6, pages 103 à 127 de Exploring the Atmosphere, Clarendon Press-Oxford, 1963; Annual variation of ozone in Antarctica, Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, Vol. 92, pages 549 à 552, 1966; Forty Years' Research on Atmospheric Ozone at Oxford : A History, Applied Optics, Vol. 7, pages 387 à 405, 1968.

VI. A chaque domaine lié au contentieux atmosphérique sont attachés de multiples exposés ressortissant à l'un ou l'autre aspect de la recherche ou de la mise au point ou parfois de la mise en scène. Il y a dix ans, en octobre 1979, avait lieu une conférence au Portugal dans l'Algarve à Aldeia das Acoteias à laquelle participèrent environ 150 scientifiques et où quelque 50 exposés furent présentés. L'état de la question de l'ozone apparaît sous tous ses aspects comme l'indiquent les 1000 pages de la publication suivante :

Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Atmospheric Ozone : Its Variation and Human Influences, Report No. FAA-EE-80-20, U.S. Department of Transportation, Federal Aviation Administration, Office of Environment and Energy, Washington D.C. M. Nicolet, Director, A. Aikin, Editor.

A la même date, allait également paraître un exposé à caractère synthétique, 500 pages et 500 références.

M. NICOLET, Etude des réactions chimiques de l'ozone dans la stratosphère, Institut Royal Météorologique de Belgique, 1180 Bruxelles dont le sommaire est :

Préliminaires.

1. Les conditions photochimiques de l'ozone et de l'oxygène.
2. Le rayonnement solaire et ses actions de dissociation.
3. Les réactions des constituants hydrogénés.
4. Les réactions des composés azotés.
5. Les réactions des composés halogénés.
6. Actions simultanées des réactions et des photodissociations.

Dans la multiplicité des communications, on peut signaler un cas typique d'exposé simple d'environ 40 pages qui avait été publié quelques années auparavant :

NICOLET, M., Stratospheric Ozone : An Introduction to its Study, Review of Geophysics and Space Physics, 13, 593, 1975.

VII. L'exemple typique d'une publication constituée d'un ensemble voulant s'attacher à tous les aspects est :

"Atmospheric Ozone 1985", Assessment of our understanding of the processes controlling its present distribution and change, Report no. 16 World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project. Elle présente en quelque 1000 pages les sujets suivants répartis en 15 chapitres et plusieurs appendices avec toutes leurs références:

1. Introduction and Science Summary.
2. Stratospheric chemistry.
3. Tropospheric trace gases : sources, distributions and trends.
4. Tropospheric chemistry : processes controlling ozone and hydroxyl radical.
5. Stratosphere - troposphere exchange.
6. Dynamical processes.
7. Radiative processes : solar and terrestrial.
8. Oxygen species : observations and interpretation.
9. Hydrogen species : observations and interpretation.
10. Nitrogen species : observations and interpretation.
11. Halogenated species : observations and interpretation.

12. Assessment models.
13. Model predictions of ozone changes
14. Ozone and temperature trends.
15. Trace gas effects on climate.

A l'inverse, les données nécessaires à une recherche particulière ne peuvent être trouvées que dans les publications les plus récentes. A titre d'exemple, la détermination de la photodissociation atmosphérique de l'oxygène et donc la production de l'ozone doit être basée aujourd'hui sur des paramètres développés récemment à partir de résultats expérimentaux incontestables :

NICOLET, M. et KENNES, R., Aeronomic Problems of molecular oxygen photodissociation, Planetary Space Science, vol 34, 103, 1986; 36, 1059, 1988a; 36, 1069, 1988b; 37, 459, 1989.

VIII. Lorsqu'une connaissance détaillée est requise sur un sujet déterminé comme les valeurs des coefficients de réactions chimiques, il faut s'adresser aux publications les plus récentes :

ATKINSON, R., BAUCH, D.L., COX, R.A., HAMPSON Jr., R.F., KERR, J.A. and TROE, J., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, Journal of Physical and Chemical Reference Data, vol. 18, pages 881-1097, 1989 comportant la description de 360 réactions chimiques et photochimiques.

IX. Des publications d'un tout autre genre comme celle de L.R. Brown et ses associés intitulée en anglais : State of the World 1989, A Worldwatch Institute Report on Progress toward a Sustainable Society, 256 pages, N.W. Norton, New-York, ou en français : L'état de la Planète 1989, un monde en danger, sous-titré : réchauffement de la terre, la couche d'ozone, famine et alimentation, l'environnement menacé, sida et l'avenir de l'automobile, 389 pages, Economica, Paris, révèlent aux scientifiques même les moins attentifs les allées et venues d'avènements à placer dans l'arsenal des prévisions.

X. On ne peut qu'attirer l'attention du lecteur sur la parution prochaine d'exposés détaillés dont le caractère est différent, mais dont les conclusions ou les évaluations sont encore en état de gestation.