

Chimie et environnement atmosphérique : les grands problèmes

J.C. Déchaux

Le but de cet article est de sensibiliser les chimistes "classiques", ceux de laboratoire et de production, sur les conséquences insidieuses de leurs activités et de faire le point sur les grandes questions que l'avènement de l'ère industrielle pose quant à l'évolution à court terme du système terrestre où nous vivons : effet de serre, "smog" photochimique, destruction de la "couche" d'ozone stratosphérique, pollution par le SO_2 et "pluies acides", poussières et aérosols. Les technologies humaines rejettent en effet dans l'environnement, et en particulier dans l'atmosphère, de grandes quantités de substances variées ; on a, depuis peu, pris conscience de leur caractère parfois dangereux. Sans verser dans le catastrophisme, nous montrons que la situation est digne d'attention et que les scientifiques, en général, et les chimistes, en particulier, se doivent d'avoir une connaissance du problème afin de le contrôler, et qu'une telle tâche ne peut être laissée à d'autres.

Situation du problème

Revenez 20 ans en arrière et demandez à un chimiste d'alors, représentatif de l'espèce, quelles sont les réactions chimiques se produisant sur notre terre : ce chimiste vous en aurait sans doute parlé comme d'un système figé et peu réactif avec d'un côté de l'oxygène et de l'azote, de l'autre de l'eau, le tout recouvrant la surface d'une boule de silicates. Ceci n'est effectivement pas le meilleur exemple d'un mélange réactif conduisant à une cinétique rapide.

Cependant en réalité nous vivons dans un réacteur géant, la terre, système à évolution lente, et il importe de savoir si les activités humaines, surtout depuis l'avènement de l'ère industrielle, ont un impact notable sur ce système, qui a mis fort longtemps pour arriver à l'équilibre. Il importe surtout de quantifier cet impact afin de déterminer si nous allons vers des conséquences dommageables. Le but fixé est important, et sans verser dans un romantisme débridé c'est, peut-être, le problème de la survie qui est posé.

Nous nous limiterons ici à l'aspect purement scientifique de la question. Nous pouvons discerner tout de suite que ces préoccupations seront obligatoirement pluridisciplinaires en raison de la structure du système étudié, qui est représenté très schématiquement sur la figure 1 : ces 4 sphères ont des évolutions qui leur sont propres, mais ont entre elles des échanges d'importance variable, échanges qui concernent matière et énergie et mettent en jeu des phénomènes chimiques, physiques et biologiques. L'équilibre résulte d'un ensemble complexe de phénomènes qui peuvent être décrits à partir de la notion de cycle : des constituants "sources" ont été et sont encore émis à la surface par des processus physiques et biologiques, ils diffusent ensuite dans l'atmosphère où ils sont soumis à l'influence du rayonnement solaire

qui initie des réactions photochimiques modifiant la composition initiale. Le cycle est alors fermé par des espèces "puits" qui disparaissent par réaction chimique homogène, par destruction sur les surfaces ou par captation par les pluies.

La science qui s'intéresse au problème est une science jeune par elle-même mais fait appel aux sciences fondamentales établies depuis des décennies. Dans la suite de cet article, c'est surtout l'aspect physico-chimique du problème que nous examinerons. Cependant, il est tout à fait indispensable de posséder d'autres notions et, en particulier pour commencer, il faut connaître la structure physique du réacteur atmosphérique et donc avoir des notions succinctes de physique atmosphérique et de météorologie. C'est l'absence de connaissances dans ce domaine qui a, par

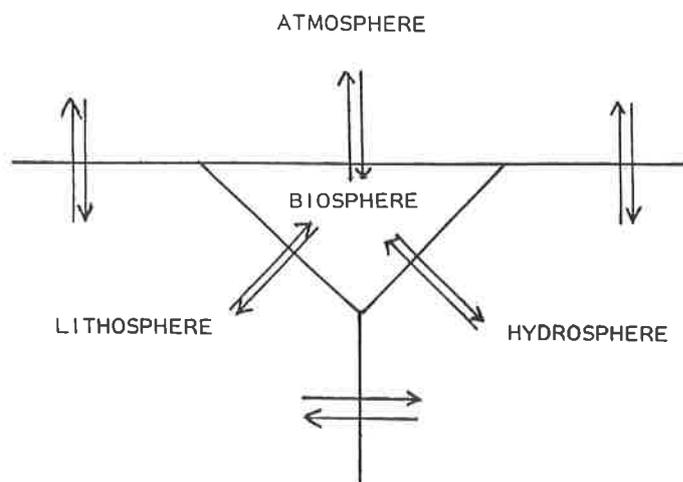


FIGURE 1. - Représentation schématique du "système terre".

exemple, conduit à "l'erreur historique des chimistes", à savoir la fabrication de millions de tonnes de chlorofluorocarbones. Les chimistes en question, à savoir des sociétés telles que Du Pont, ICI et Atochem, en ont maintenant bien pris conscience et vont cesser de fabriquer ces produits en leur cherchant des produits de substitution.

Structure de l'atmosphère et météorologie

On définit la structure de l'atmosphère au moyen de paramètres physiques fondamentaux tels que température, humidité et pression ; ceci montre que l'atmosphère terrestre n'est pas homogène de ce point de vue.

Structure thermique verticale de l'atmosphère

Les 4 grandes régions de l'atmosphère sont représentées sur la figure 2 : du sol jusqu'à 12 km environ, c'est la troposphère où, en général, la température décroît quand l'altitude augmente ; cette région est chauffée par en-dessous, par absorption du rayonnement visible et infrarouge réémis par le sol à partir du rayonnement solaire incident. Cette région convectivement instable est le siège des phénomènes météorologiques. A plus haute altitude, la température augmente à nouveau et passe par un maximum vers 50 km, c'est la stratosphère, dont l'échauffement est dû à l'absorption des ultraviolets solaires par l'ozone qui s'y trouve, dans la région 200 à 300 nm (bandes de Hartley). Cette zone est très stable dans le sens vertical, d'où son nom. On trouve, plus haut, la mésosphère et la thermosphère. On voit sur la même figure que l'atmosphère contient naturellement de l'ozone avec un maximum de concentration vers 20-25 km : la "couche" d'ozone.

Si la température est variable à la surface de la terre, c'est essentiellement par l'intervention de deux facteurs : le facteur astro-

nomique, dû au fait que l'axe des pôles n'est pas toujours incliné de la même façon vers le soleil, et la somme des facteurs physique et géographique, eau et sol réagissant différemment à cause de leurs chaleurs massiques différentes ; la couleur d'une substance influe sur la quantité de rayonnement qu'elle absorbe (albedo). L'orientation et la pente de la surface interviennent aussi. Les processus de refroidissement et de réchauffement atmosphérique sont essentiellement des processus radiatifs, des processus thermodynamiques (par exemple condensation-évaporation), et des processus advectifs (déplacement horizontal d'une masse d'air). L'humidité est un facteur indissociable de la température.

Le vent est un paramètre très important, car c'est lui qui assure le transport des masses d'air et donc la dispersion des polluants. Une notion fort utile à connaître pour éviter des erreurs grossières d'interprétation est la notion d'équilibre géostrophique : chacun sait que, sur une carte, on peut tracer des lignes isobariques ; on aurait tendance à croire que, si un vent s'établit, il va souffler perpendiculairement à ces isobares à cause du gradient de pression, et bien sûr de la pression la plus forte vers la plus faible. En fait le vent tend à souffler parallèlement aux isobares en raison de l'existence de la force de Coriolis, due au spin terrestre ; dans l'hémisphère nord, cette force agit pour faire dévier vers la droite tout corps en mouvement. On doit composer la force du gradient de pression et la force de Coriolis, et en pratique la masse d'air est déviée jusqu'à ce que la force de Coriolis devienne égale et opposée à la force du gradient de pression, la force résultante étant alors nulle. Par exemple, autour d'une haute pression, la rotation se fait dans le sens des aiguilles d'une montre : circulation anticyclonique. En réalité, cet équilibre géostrophique n'est valable qu'à des altitudes où le sol ne perturbe pas l'écoulement de l'air ; en-dessous, une force de friction diminue la vitesse du vent et le vent souffle au travers des isobares. Le vent varie avec l'altitude jusqu'à ce que l'équilibre géostrophique soit réalisé, ceci à une altitude de l'ordre de 1 000 m selon la topographie. Si on le projette sur un plan, ce changement de vitesse et de direction forme une spirale appelée spirale d'Ekman (figure 3).

En dehors de ces effets à grande échelle, le transport des masses d'air est soumis à toute une série d'effets locaux : turbulences thermiques, turbulences mécaniques, effets de relief et d'obstacles, brise de terre et brise de mer. Ce dernier effet est à connaître pour des régions en bord de mer, telles que la zone industrielle de Fos-Berre : le jour, la température du sol augmente plus vite que celle de l'eau donc la masse d'air qui se trouve au-dessus du continent devient plus chaude que celle se trouvant au-dessus de la mer, elle amorce donc un mouvement vers le haut (figure 4). L'ascension se fait en bloc et la chute de pression consécutive engendre un appel d'air en provenance du large, et la circulation a tendance à se boucler. La brise de terre se fait par l'inversion du mécanisme pendant la nuit.

Un dernier point fondamental est à connaître : c'est ce qu'on nomme la théorie de la parcelle adiabatique, qui vise à décrire les différentes catégories de stabilité de l'atmosphère, c'est-à-dire à comprendre sur la base d'une explication physique simple pourquoi dans certaines conditions les polluants sont rapidement dispersés et pourquoi ils ne le sont pas dans d'autres. On admet, dans cette théorie, que l'atmosphère est un système thermodynamique où à moyenne échelle aucun échange avec le milieu ambiant ne se fait à une vitesse suffisante pour homogénéiser les températures. On admet donc que tout déplacement vertical suit un processus adiabatique, c'est-à-dire qu'on assimile une masse d'air en déplacement à un ballon libre, et alors, si cette parcelle d'air monte, elle respecte en ce qui la concerne une décroissance de température nommée gradient adiabatique sec (la pression est de plus en plus basse au fur et à mesure de la montée, donc il y a dilatation et baisse de température) ; ce taux de refroidissement théorique, gradient adiabatique sec, est de l'ordre de 1 °C pour 100 m. Cependant la décroissance réelle de la température de l'atmosphère dans le sens vertical n'est pas en général égale à celle du gradient adiabatique sec, elle lui est supérieure, inférieure, ou égale, alors que la parcelle d'air est une entité physique qui obéit à la décroissance adiabatique sèche. Dans le cas où il y a indifférence atmosphérique, c'est parce que les conditions théoriques d'adiabaticité sont respectées, c'est-à-dire que la

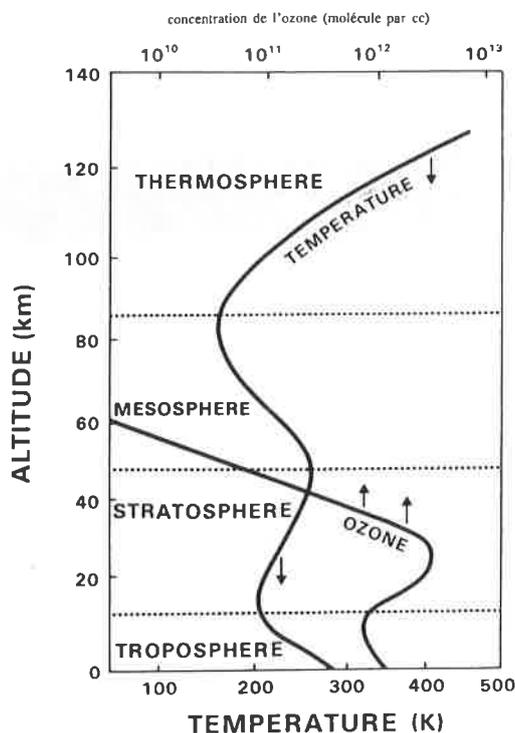


FIGURE 2. - Les grandes régions de l'atmosphère.

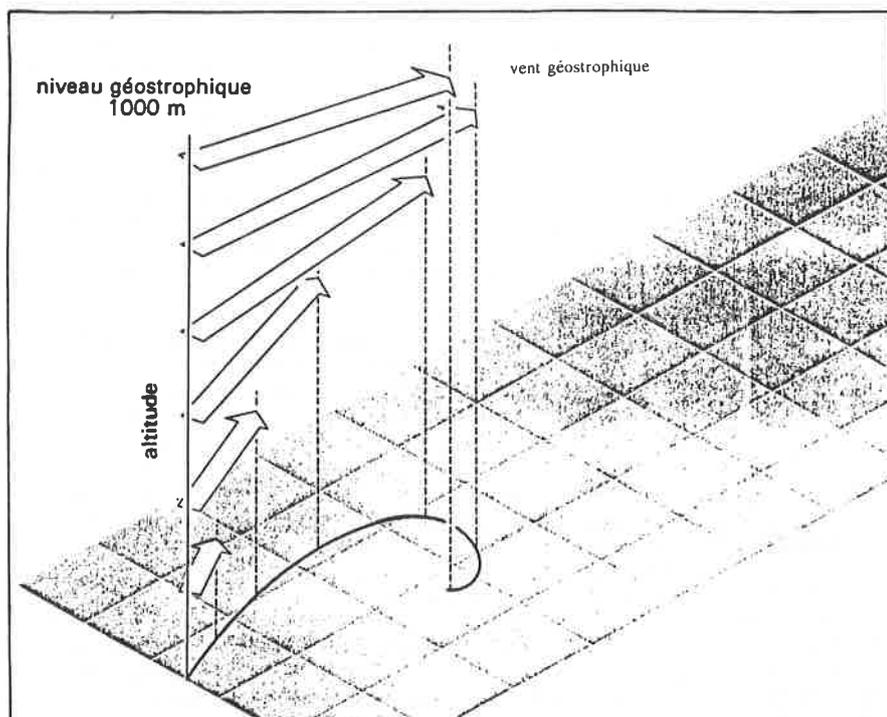


FIGURE 3. - Variation de la vitesse et de la direction du vent avec l'altitude : la spirale d'Ekman.

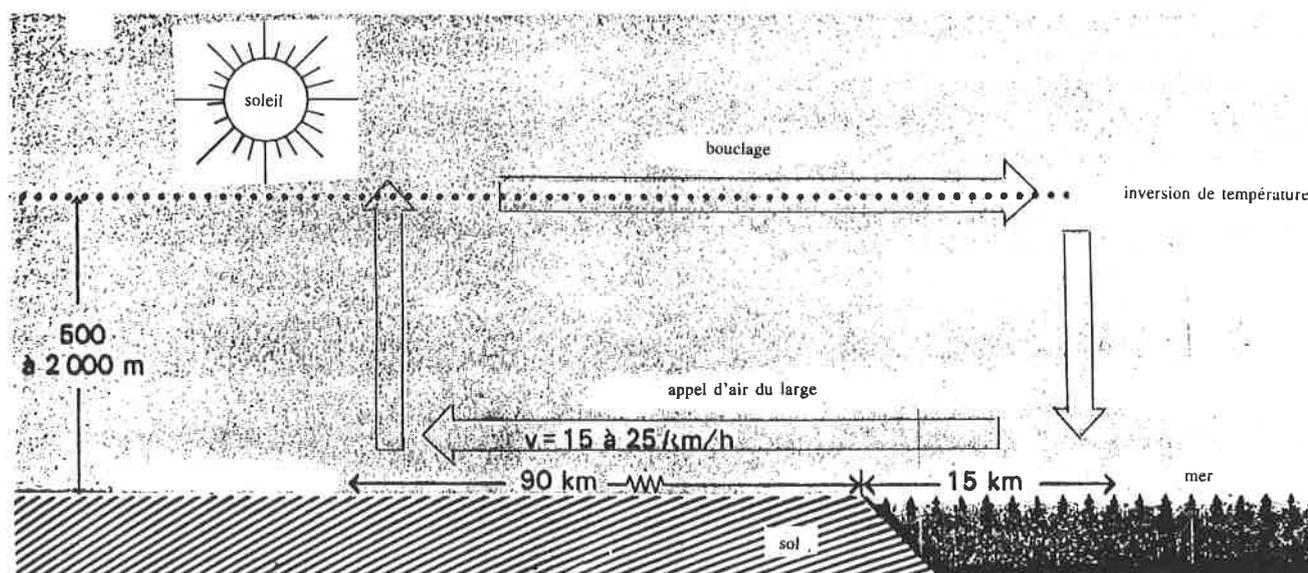


FIGURE 4. - Phénomène de brise de mer.

décroissance réelle de l'atmosphère ambiante entourant la parcelle d'air est celle du gradient adiabatique sec. Donc quelle que soit la position de la parcelle dans l'air ambiant, elle sera à la même température que l'atmosphère, donc elle aura la même densité, et n'aura par conséquent aucune tendance à continuer son chemin. Le niveau final occupé par la parcelle sera donc déterminé par les seules conditions initiales de déplacement. En revanche, s'il y a stabilité atmosphérique, la décroissance réelle de la température est plus faible que le gradient adiabatique sec. Si la particule est soumise à une montée, elle sera plus froide que l'air ambiant, donc plus dense, et aura tendance à redescendre ; si inversement elle a reçu une impulsion vers le bas, elle sera plus chaude que l'air ambiant et aura tendance à remonter. Donc la parcelle s'oppose à tout mouvement et a constamment tendance à rejoindre son état initial. Une des principales causes de stabilité est l'inversion de température de surface ; dans la journée, par temps clair, la répartition verticale des températures est proche

de l'adiabaticisme sec à cause du fort échauffement du sol par le soleil. Après le coucher du soleil, le sol se refroidit vite et refroidit les basses couches d'air à son contact. Cette tendance ne se propage, lentement, qu'à des altitudes modérées, pour lesquelles on constate qu'alors la température augmente quand l'altitude augmente. L'air chaud étant en haut, il n'y a pas de mouvement de convection et les conditions sont très stables, les polluants ne sont pas dispersés. Les accidents graves causés par la pollution coïncident avec des périodes de stabilité prolongée, généralement en période anticyclonique. Ces conditions physiques régissent, en particulier, la dispersion des effluents des cheminées industrielles, les panaches correspondants adoptant d'ailleurs des formes caractéristiques des conditions de stabilité de l'atmosphère. Tout ceci a été décrit par Pasquill.

Une autre notion liée à celle-ci est la notion de couche de mélange : les mouvements convectifs assurant le brassage de l'air se

produisent à l'intérieur d'une couche en contact avec le sol et dont l'épaisseur augmente au cours de la journée, pouvant atteindre des valeurs maximales de l'ordre de 2 000 m en milieu d'après-midi. Il s'agit là d'un paramètre très important qu'on détermine de façon routinière par des radars soniques (sodars) ou des ballons sondes munis de capteurs.

Enfin, il est très important de savoir que l'atmosphère est bombardée en permanence par des photons solaires qui jouent un rôle physique déterminant et initient des réactions photochimiques. L'allure du flux solaire en fonction de la longueur d'onde, en dehors de l'atmosphère et au niveau de la mer est représenté sur la figure 5. La figure 6 montre comment un élément de volume de l'atmosphère est soumis au rayonnement.

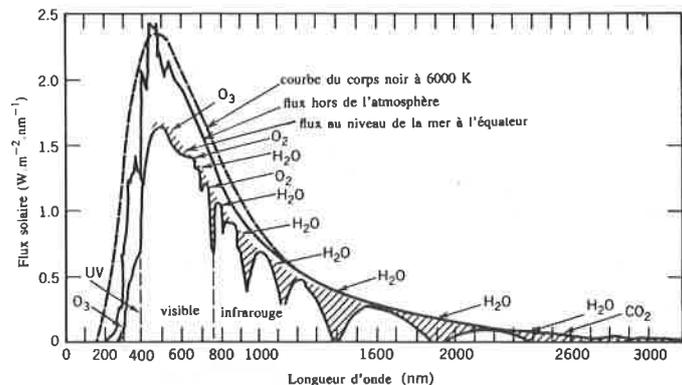


FIGURE 5. - Flux solaire au niveau du sol et hors de l'atmosphère.

Modifications de l'environnement attribuées à la pollution atmosphérique

Toute démarche scientifique s'appuie sur des relations de cause à effet. Y a-t-il des effets ? et, de plus, pour discerner si les causes incriminées sont sérieuses il nous faut des références, c'est-à-dire qu'il nous faudrait savoir ce qui se passait avant l'ère industrielle. Malgré l'absence de mesures à ces époques on a des informations grâce aux techniques de la glaciologie. En effet, les calottes polaires sont des archives fidèles de notre environne-

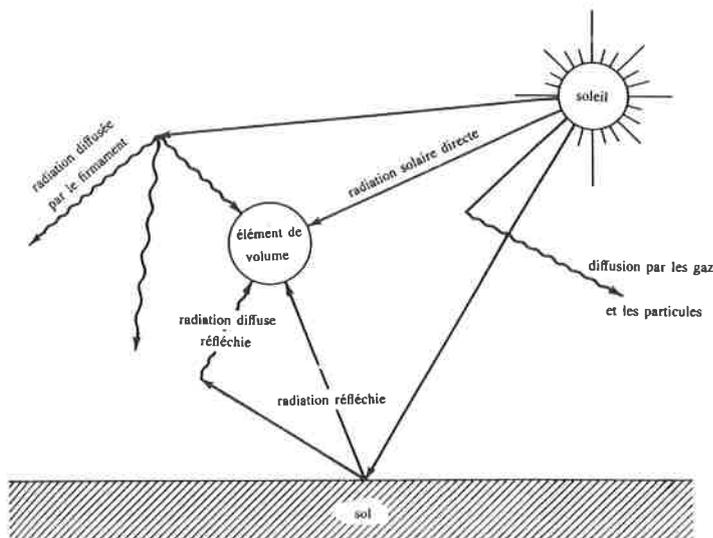


FIGURE 6. - Origine des diverses radiations agissant sur un élément de volume de l'atmosphère.

ment, elles contiennent des bulles d'air emprisonnées depuis des dizaines de milliers d'années et il suffit en principe d'y faire des carottages suivis d'analyses pour évaluer l'évolution à long terme de la pollution de fond, c'est-à-dire l'évolution des concentrations moyennes dans l'atmosphère. Un exemple de carottage correspondant à une période assez récente, 1800-1830, est représenté sur la figure 7 qui donne les variations de l'acidité et des teneurs en ions sulfate et nitrate. On voit que les glaces ont bien enregistré des éruptions volcaniques connues, qui se sont produites à des milliers de kilomètres de là. Pour les gaz, l'évolution de 1600 à nos jours met en évidence des augmentations de CH₄, CO₂ et N₂O, et lors de cette période CO₂ est passé de 280 à 330 ppm (facteur de conversion : 1 microgramme par m³ = 1 ppm × 40,9 × masse molaire), CH₄ de 0,8 à 1,6 ppm (figure 8) ; ces augmentations coïncident avec le démarrage de l'ère industrielle.

Sur la figure 9 est reportée l'évolution du méthane atmosphérique sur une échelle de temps beaucoup plus longue déduite par un procédé analogue, sur un laps de temps de 10 000 ans finissant en 1980. Sur une échelle de temps plus courte les augmentations mesurées à des endroits très éloignés des sources sont très nettes

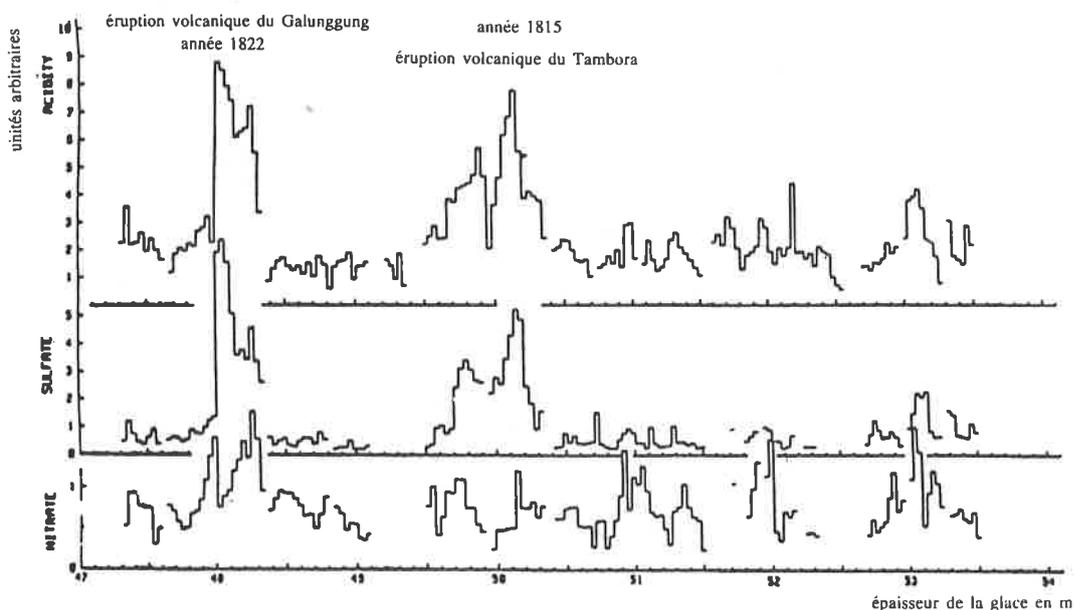


FIGURE 7. - Informations concernant l'acidité, la teneur en sulfates et en nitrates, pour la période 1800-1830, à la suite de l'analyse de carottes de glace du pôle Sud.

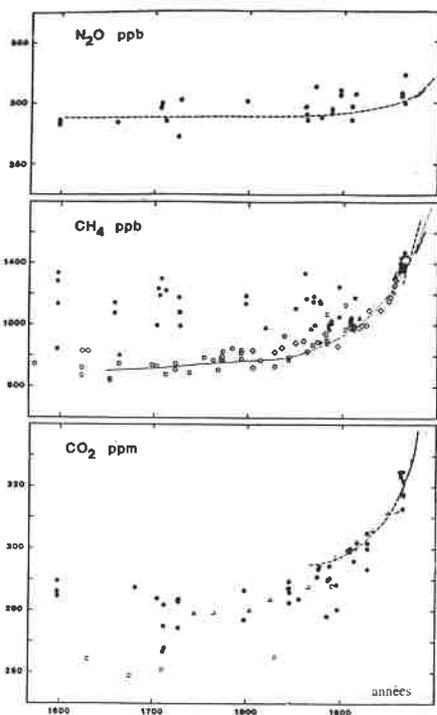


FIGURE 8. - Evolution de la pollution de fond de la planète, de 1600 à nos jours, déduite de mesures glaciologiques.

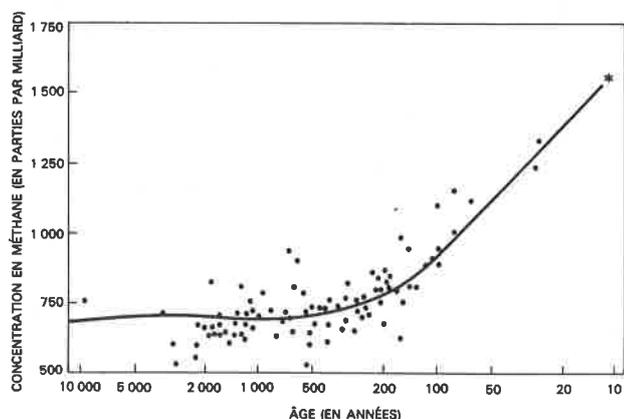


FIGURE 9. - Evolution de la concentration moyenne du méthane atmosphérique sur une période de 10 000 ans finissant en 1980, obtenue par les méthodes de la glaciologie.

pour CO_2 , pour CH_4 et pour N_2O (figure 10). On est évidemment tenté de croire que ces accroissements sont en relation avec le démarrage des activités industrielles au siècle dernier mais d'autres facteurs corrélés interviennent probablement, tels que les développements démographique et agricole.

Un autre aspect de la question est celui du dépérissement des forêts. C'est en Europe du Nord qu'on a commencé à constater des dégâts en 1970, en particulier en Bavière et en Forêt Noire. En France, en 1983, les forestiers ont identifié un nombre important de peuplements résineux fortement défoliés dans le massif vosgien. Malheureusement un contexte dominé par le débat très passionnel qui agitait la République Fédérale Allemande à ce sujet ne facilitait pas un examen objectif de la situation. Les polémiques sont cependant moins vives en France que dans d'autres pays, alors que la plupart des pays européens et l'Amérique du Nord ont lancé sur ce thème des programmes de recherche qui ont parfois une énorme ampleur. En fait, la diversité des appréciations sur la gravité des dommages n'est pas l'aspect le moins

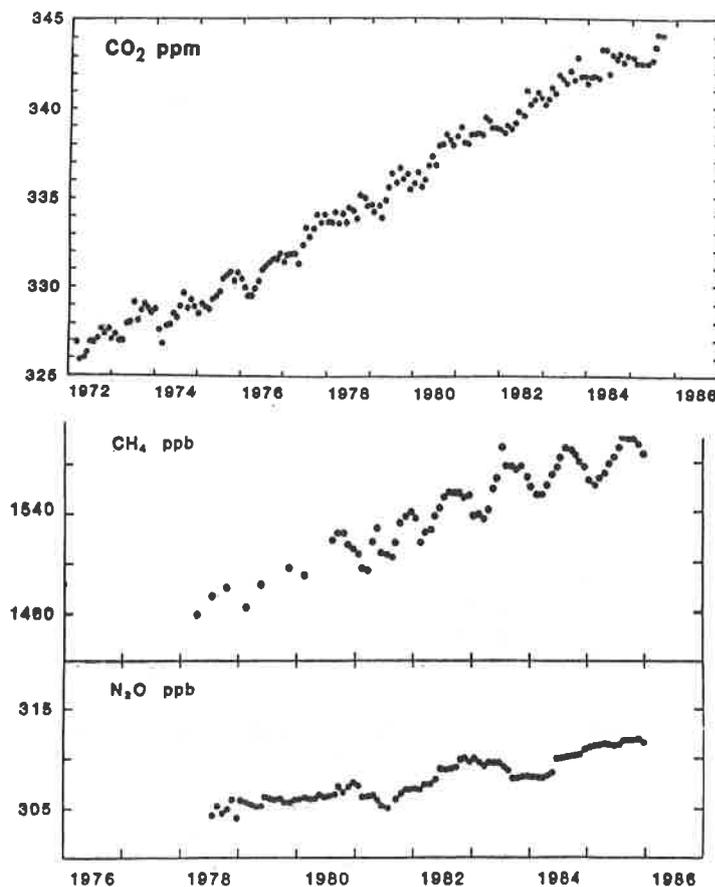


FIGURE 10. - Evolution récente de la teneur moyenne de l'atmosphère en CO_2 , CH_4 et N_2O (mesures en zones très éloignées de toute source d'origine humaine).

surprenant de ce dossier car il est très difficile d'établir un système d'appréciation unique de l'état sanitaire d'un peuplement forestier qui soit pertinent et fiable. Pour prendre un exemple concret, la proportion de sapins "atteints" dans les Vosges en 1985 était de 24 % ou de 59 % selon le seuil de défoliation adopté comme critère (10 % ou 25 % de perte des aiguilles). L'impact médiatique n'est évidemment pas le même. De toute façon, la défoliation est un phénomène normal au cours du vieillissement. La composante émotionnelle du problème est donc un obstacle majeur à l'examen objectif du problème. Malgré ces difficultés, la tentative d'évaluation se poursuit ; les dommages les plus graves sont localisés dans les monts Métallifères à la frontière RDA-Tchécoslovaquie, où les arbres sont soumis depuis des décennies à une pollution soufrée importante due à l'utilisation de lignite très riche en soufre dans les centrales thermiques, et là on peut dire que plusieurs centaines de milliers d'hectares détruits l'ont été par la pollution atmosphérique. Pour conclure, les experts français pensent que, à l'heure actuelle, l'origine des dépérissements n'est pas claire ; de toute manière on incrimine plutôt une multiplicité de causes, incluant la sécheresse des années 70, une mauvaise structuration des peuplements, et l'action de polluants atmosphériques, essentiellement l'ozone au niveau du feuillage et les produits acides à ce même niveau et au niveau du sol dont le pH diminue.

En dehors de cet aspect, l'effet de la pollution atmosphérique sur les matériaux est bien établi. L'état d'un certain nombre de monuments historiques tels que le Parthénon ou la cathédrale de Strasbourg sont là pour en témoigner. Quant aux effets sur la santé humaine, il semble que le problème soit également difficile à régler. On peut dire que la pollution olfactive est d'évidence une des nuisances les plus mal tolérées par les populations qui en subissent les désagréments, et elle est souvent à l'origine de res-

sentiments se développant vis-à-vis du monde industriel. Les effets toxicologiques de nombreux produits rejetés dans l'environnement sont bien connus, mais il est délicat d'établir des relations de cause à effet entre les produits présents à l'état de traces et une éventuelle détérioration de la santé humaine. Les éléments permettant de cerner ce problème sont les suivants : des accidents bien connus ayant provoqué des décès et des maladies graves ; l'expérimentation sur des animaux de laboratoire ; l'observation sur les sujets exposés au moyen d'enquêtes épidémiologiques qui serait la méthode idéale si on pouvait l'appliquer de façon systématique ; l'observation sur des cellules humaines en culture, par exemple des macrophages alvéolaires, cellules mobiles présentes dans les poumons et qu'on prélève par lavage bronchique. Un exemple de résultats est représenté sur la figure 11 et montre nettement que l'exposition à l'ozone, à un niveau de concentration qu'on rencontre presque quotidiennement dans les villes les plus polluées du monde, telles que Mexico, a un effet très net sur les fonctions pulmonaires.

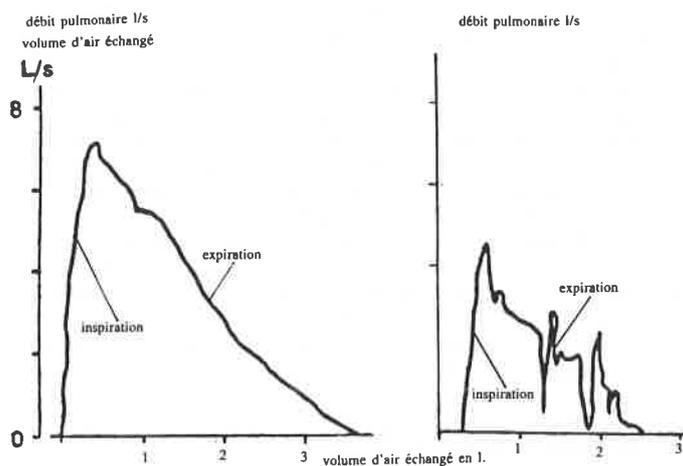


FIGURE 11. - Tracés des courbes débit-volume provenant d'un adulte en bonne santé exécutant des expirations forcées en même temps qu'un exercice physique intense avant et après une exposition d'une heure à une atmosphère contenant $640 \mu\text{g}$ d'ozone par m^3 . On constate une réduction du volume pulmonaire et l'expiration forcée entraîne une toux.

Sources de pollution et métrologie des polluants

Les émissions de "polluants" peuvent avoir des origines "naturelles" ou bien résulter directement des technologies humaines. Reste à savoir le rapport de force existant entre les deux origines. Des estimations semblent indiquer, pour le soufre, que les sources d'origine humaine représentaient, en 1976, 40 % des émissions totales, les sources naturelles venant des volcans, des aérosols marins, du soufre biologique ; pour les oxydes d'azote, on a également des quantités comparables venant des deux origines, les émissions d'origine humaine représentant aux USA 23.10^6 tonnes de NO_2 et les émissions naturelles de 65 à 126.10^6 selon les auteurs. En général, au niveau de la planète les deux origines sont comparables ce qui signifie que les activités humaines atteignent un niveau de rejets qui est voisin du niveau naturel. Sur la figure 12 sont représentés les inventaires d'émissions estimés au niveau français, on remarque que les transports rejettent presque 50 % de la quantité totale d'oxydes d'azote NO_x , et un peu moins en ce qui concerne les hydrocarbures ; les transports ont un rôle mineur en ce qui concerne le SO_2 . On remarquera aussi que, bien que les quantités rejetées par les sources naturelles et humaines soient voisines, leur répartition spatiale est très différente.

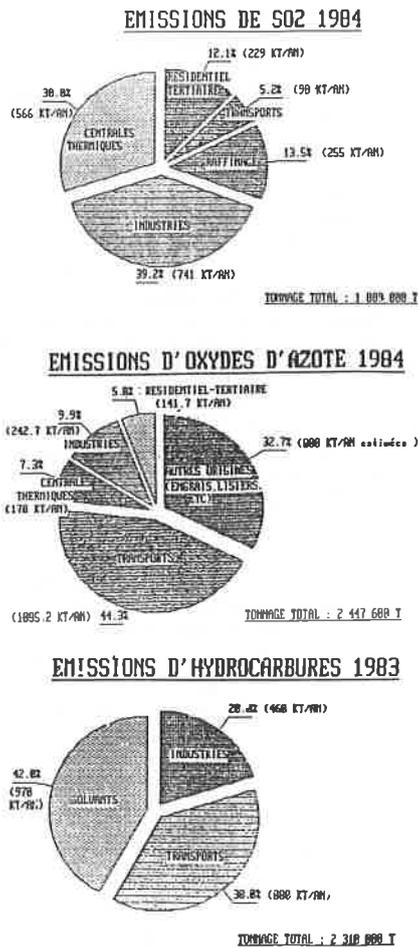


FIGURE 12. - Inventaires d'émission de SO_2 , oxydes d'azote et hydrocarbures en France en 1983 et 1984.

Au niveau européen, la France est un émetteur modeste de SO_2 car une part importante de l'électricité produite est d'origine nucléaire. La répartition par pays en 1982, estimée par l'institut suédois Beijer, montre que les pays de l'Est sont de gros "producteurs" de SO_2 (2,5 millions de tonnes par an en France, 4 millions en RDA et 25,5 millions en URSS), Grande-Bretagne et RFA en produisent un peu moins.

La métrologie des polluants atmosphériques est un domaine où la science de l'instrumentation a encore beaucoup à faire. Il y a toujours un pas important à franchir entre la mise au point au laboratoire et l'application sur le terrain en raison des problèmes d'interférences dus aux mélanges réels qui sont toujours très complexes. Les méthodes fiables doivent donc satisfaire à des exigences précises qui sont : une sensibilité élevée, une spécificité digne de confiance et qui est souvent difficile à satisfaire, un temps de réponse rapide et, enfin, une mise en œuvre facile qui signifie que les méthodes presse-bouton sont les bienvenues et qu'en général les méthodes obligeant à "faire de la chimie" sont très mal accueillies. Enfin, le problème du prélèvement et de l'échantillonnage est très important car l'échantillon doit être représentatif de la réalité.

Il existe actuellement sur le marché des appareils répondant en principe, selon les constructeurs, à ces exigences pour les polluants les plus courants tels que SO_2 , NO_x , ozone, CO, utilisant des techniques telles que photométrie de flamme, fluorescence, chimiluminescence, spectroscopie UV ou IR. Néanmoins, on a parfois des surprises très désagréables en testant la spécificité des appareils. Par exemple, les analyseurs d'oxydes d'azote à chimiluminescence universellement utilisés se sont révélés donner une réponse quantitative à des produits tels que les acides nitreux et

nitrique, le nitrate d'ammonium, les peroxydes nitrés, alors qu'ils sont en général présentés comme sélectifs pour doser NO et NO₂. Les méthodes physiques semblent les plus sûres a priori, cependant il existe encore un grand nombre de polluants importants pour lesquelles ces méthodes ne sont pas assez développées. Par exemple, le radical OH qui joue un rôle clé dans la chimie atmosphérique attend d'être dosé avec fiabilité et facilité. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie à diode laser accordable encore plus sensible mais à gamme spectrale plus réduite, et la spectroscopie d'absorption optique différentielle paraissent très prometteuses, mais leur potentiel n'est pas encore bien exploré. Par ailleurs, des méthodes chimiques dites de référence, telle que la méthode de Griess-Saltzman censée doser le peroxyde d'azote semblent douteuses dans certaines conditions. Enfin, si on veut procéder au dosage de produits tels que HNO₃, HNO₂, H₂O₂, peroxydes nitrés, dont on se préoccupe au niveau de la recherche et pas encore au niveau des mesures de routine, beaucoup de travail reste à faire. L'analyse des hydrocarbures présents dans l'atmosphère est un point très important, d'une part en fonction de leur toxicité propre, d'autre part et surtout à cause de leur participation à la formation d'ozone indésirable dans la troposphère. Il existe sur le marché des analyseurs d'hydrocarbures "non méthaniques" utilisant le principe de la détection par chromatographie à ionisation de flamme ; mais cette notion d'hydrocarbures non méthaniques est sérieusement dépassée et la mise au point définitive de systèmes permettant l'analyse des hydrocarbures espèce par espèce (à partir de mélanges complexes de plusieurs centaines de composés) s'avère de plus en plus utile.

Par ailleurs, la télédétection, utilisant des méthodes optiques, semble un domaine très prometteur, par exemple pour atteindre les profils verticaux des espèces intéressantes. L'utilisation du système LIDAR est en développement ; il en existe un exemplaire en fonctionnement, en France, à l'observatoire de Haute-Provence.

L'analyse des polluants particuliers (aérosols de liquides et de gaz) comporte trois aspects : l'analyse pondérale donnant la masse de substance en suspension par unité de masse d'air, l'analyse granulométrique pour déterminer la taille des particules, et enfin l'analyse chimique. La présence des aérosols dans l'atmosphère peut résulter directement d'une émission, elle peut provenir de réactions secondaires en particulier dans le cas du "smog" photochimique qui produit des aérosols organiques dont la nature est mal connue et aussi dans l'oxydation de SO₂ aboutissant à des aérosols de H₂SO₄.

La conclusion de ce rapide examen des techniques analytiques est la suivante : un gros travail reste à faire pour obtenir des données vraiment fiables, et pour cela les méthodes physiques et physico-chimiques sont apparemment les meilleures.

L'effet de serre

Les anglo-saxons nomment "green-house effect" l'impact sur le climat de l'augmentation des constituants traces tels que CO₂, CH₄, N₂O qui apparaît sur les figures 8 et 10.

Il faut, cependant, ne pas perdre de vue que l'eau est en fait, et de très loin, le constituant de l'atmosphère dont l'influence est la plus grande sur l'effet de serre mais on appréhende mal son évolution prévisible dans les prochaines décennies, d'où l'accent mis sur les autres gaz "actifs". Il faut noter que les CFC ont également un potentiel d'échauffement énorme, mais leur teneur ne devrait pas croître à l'avenir, en conformité avec l'application du protocole de Montréal.

Par suite de l'absorption du rayonnement solaire, le sol voit sa température augmenter et, comme tout corps dont la température est supérieure à 0 K, il émet des infrarouges que l'atmosphère absorbe en partie et se réchauffe à son tour. L'absorption du rayonnement IR secondaire se fait par les constituants traces

qui ont des bandes d'absorption intense dans le domaine 5 à 20 microns alors que O₂ et N₂ n'absorbent pas dans cette gamme.

L'augmentation de leurs concentrations entraîne une amplification de cet effet et donc une augmentation de la température de surface conduisant à la modification des équilibres climatiques. Le cas du CO₂ a été le plus étudié ; il est en partie capté par les océans mais il semble que si on continue à brûler le carbone fossile au rythme d'une augmentation de 3 à 4 % par an, on devrait atteindre une teneur moyenne de 400 ppm en l'an 2000, il faudrait 1 500 ans aux océans pour absorber cet excédent. Vers 2030 on aurait un doublement global de l'ensemble des gaz à effet de serre.

Ce sont surtout les zones polaires à eaux profondes et froides qui piègent le gaz carbonique à l'opposé des zones tropicales qui sont plutôt des sources. Globalement, environ 200 milliards de tonnes de carbone par an sont échangées entre les océans, la biosphère continentale et l'atmosphère, soit le tiers du contenu de l'atmosphère en gaz carbonique. A ce cycle naturel s'ajoute l'injection de 10 milliards de tonnes de carbone provenant des activités humaines. De nombreuses études ont été faites pour tenter d'évaluer les conséquences climatiques à l'aide de modèles unidimensionnels de type radiatif-convectif ne représentant que la structure verticale d'une colonne, ou de modèles de circulation générale à 3 dimensions tenant compte de la dynamique atmosphérique à grande échelle. Ces divers modèles semblent maintenant s'accorder pour prévoir dans le cas d'un doublement du CO₂ un réchauffement de 2 à 4 °C en moyenne des températures de surface (avec une incertitude probable d'un facteur 2), et de plus ce réchauffement ne serait pas réparti de façon homogène à la surface du globe, mais serait plus accentué dans les zones polaires. Pour les autres constituants traces le problème est plus difficile que pour CO₂ car leur équilibre résulte d'interactions physico-chimiques plus complexes ; on admet, cependant, que leur effet cumulatif sur la température de surface serait du même ordre de grandeur que celui de CO₂. Ceci tient en partie au fait qu'ils absorbent les infrarouges à des longueurs d'onde où CO₂ et H₂O, responsables de l'effet de serre naturel, sont transparents.

De plus, il faut noter que les effets seraient au moins aussi importants sur la stratosphère dont l'état résulte d'un équilibre radiatif entre l'absorption des UV solaires par l'oxygène et l'ozone, et l'émission des IR faisant intervenir CO₂ et O₃. Une augmentation de CO₂ pourrait provoquer un refroidissement de 10 °C de la stratosphère.

En tous cas, les conséquences du réchauffement seraient multiples : élévation du niveau des mers due à la dilatation thermique et à la fonte des calottes polaires, avec inondations, érosion, modification des écosystèmes végétaux et animaux, perturbation des cultures et des ressources en eau douce, modification du moment d'inertie de la planète.

Il s'agit donc là d'un problème sérieux, mais il faut reconnaître que, sans être de la science-fiction, la recherche dans ce domaine n'en est encore qu'à un stade préliminaire et qu'elle souffre d'un certain nombre d'incertitudes. On espère que les conclusions sont trop pessimistes et que, dans le cas inverse, l'espèce humaine et les autres sauront s'adapter.

C'est la demande énergétique croissante qui semble donc à incriminer et qui produit du CO₂ par l'intermédiaire des processus de combustion. On pourrait penser à nucléariser encore plus la production d'énergie, mais ce n'est pas là un remède possible car on a pu calculer que sa substitution au charbon dans les seuls pays développés imposerait la construction d'une centrale nucléaire tous les 6 jours pendant 30 ans !

La destruction de la "couche" d'ozone

Comme on l'a vu sur la figure 1, un maximum de concentration

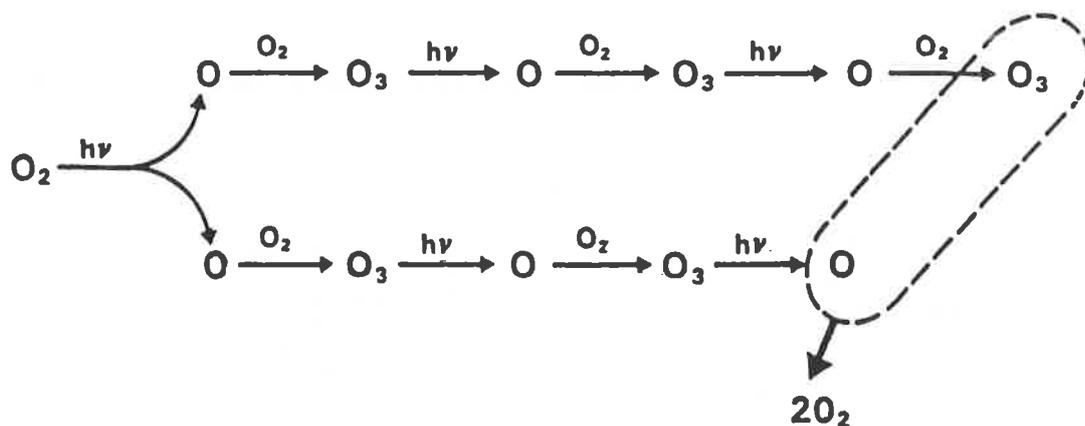
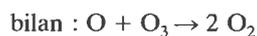
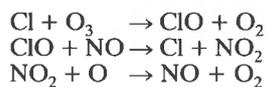
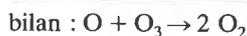
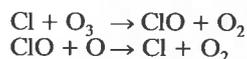


FIGURE 13. - Schéma représentant le mécanisme de formation de l'ozone dans la stratosphère par action du spectre solaire ultraviolet de courte longueur d'onde sur les molécules d'oxygène.

en ozone existe vers 20-25 km. L'ozone se forme grâce à l'action sur l'oxygène des radiations de longueur d'onde inférieure à 240 nm, selon la chaîne représentée sur la figure 13. L'équilibre qui s'installe est illustré de façon schématisée et très approximative par l'analogie du seau percé de la figure 14 : une production continue d'ozone par l'action du soleil, et une destruction également continue d'ozone par des cycles catalytiques qui font intervenir des constituants oxygénés O_x , azotés NO_x , hydrogénés HO_x et chlorés ClO_x . L'origine de ces produits est représentée sur la figure 15 : au sol il existe des sources naturelles de produits tels que CH_4 , H_2O , N_2O , qui n'ont qu'une réactivité négligeable dans la couche où nous vivons. Rien ne les empêche donc de diffuser petit à petit en altitude, et après des temps de transfert qui sont de plusieurs dizaines d'années, ils arrivent dans la stratosphère où, par photolyse due aux UV durs existant à ce niveau, ils donnent les espèces O_x , HO_x et NO_x , ceci de façon tout à fait naturelle. En revanche, la production de fréons par l'homme a pratiquement créé le trou d'ozone de la figure 17, ces produits étant aussi photolysés à ce niveau, ce qu'on a longtemps ignoré jusqu'à ce que Rowland et Molina, en 1974, en fassent l'hypothèse dans la revue *Nature*.

Les espèces ClO_x réagissent avec l'ozone selon des cycles catalytiques tels que :



en donnant des espèces "réservoirs" qui peuvent redescendre vers les basses couches et sont lessivées par les pluies.

Les travaux effectués in-situ dans l'Antarctique par des équipes internationales ont confirmé et précisé sérieusement ce point de vue. En particulier, des mesures faites par avion ont montré la destruction de l'ozone en présence de ClO au-dessus de l'Antarctique en 1987.

Ce sont donc surtout les fréons qu'on incrimine comme étant les principaux responsables des dégâts, mais on peut aussi y ajouter N_2O , dont les concentrations atmosphériques augmentent, et ces trois produits sont surtout la conséquence des technologies humaines.

C'est bien là, semble-t-il, un exemple frappant d'une erreur fondamentale due à la méconnaissance de l'éventail complet des propriétés des produits fabriqués, et précisément ici de leur devenir dans l'atmosphère. En effet, si l'industrie chimique a

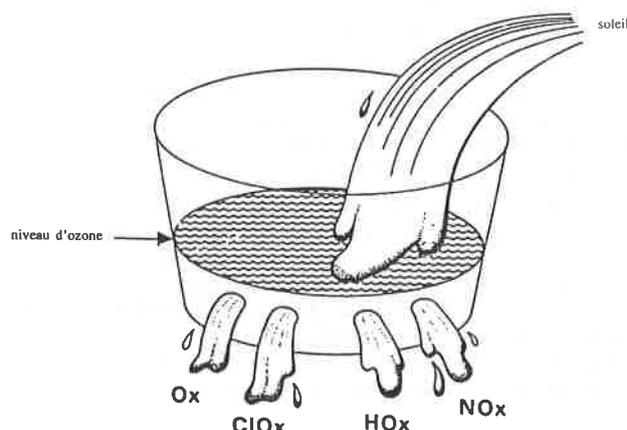


FIGURE 14. - Analogie du "seau percé" illustrant l'équilibre entre la formation et la destruction de l'ozone dans la stratosphère.

fabriqué des millions de tonnes de CFC c'est en raison de leurs propriétés physiques intéressantes (propulseurs de bombes aérosols, fluides réfrigérants, agents de fabrication des plastiques expansés), de leur absence de toxicité et de leur inertie chimique, ou plutôt ce qu'on croyait qu'elle était. On sait maintenant que, pour les divers produits rejetés dans l'atmosphère, il est neces-

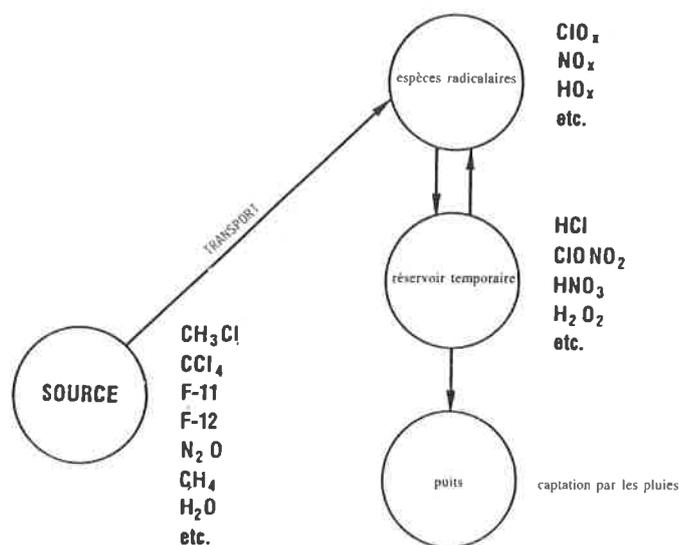


FIGURE 15. - Schéma indiquant les transformations subies par les constituants sources provenant de la surface et qui affectent la stratosphère après des temps de transport très longs.

Le trou d'ozone existait vraisemblablement dès 1958

La très grande variabilité des phénomènes atmosphériques fait qu'il est difficile de déceler une tendance à long terme, a fortiori si on se contente d'étudier les mesures des dix dernières années. La France, dont les chercheurs furent les pionniers en ce qui concerne l'étude de l'ozone atmosphérique, possède un gisement de données important dans ce domaine. Les chercheurs de l'Institut de Chimie de Jülich (Allemagne) se sont d'ailleurs servis du *Bulletin hebdomadaire statistique municipal de la Ville de Paris* qui publiait, au siècle dernier, les remarquables observations journalières du Parc Montsouris. Cette équipe a pu ainsi confirmer et expliquer l'augmentation considérable de l'ozone troposphérique – c'est-à-dire dans les couches atmosphériques de 0 à 12 kilomètres en Europe durant les mois d'été.

Le "trou d'ozone" antarctique révélé en janvier 1985 par Farman, Gardiner et Shanklin retentit comme un coup de tonnerre dans les recherches sur l'ozone qui étaient alors dominées par les études sur l'augmentation de l'ozone troposphérique qui participe à l'effet de serre.

Cette révélation mettait en défaut les modèles prédictifs de l'ozone stratosphérique. Pourtant des épaisseurs très faibles d'ozone avaient déjà été mesurées aux hautes latitudes. M^{me} Losiowa, de l'Institut de Géophysique Polonais, avait obtenu un résultat étonnant, de l'ordre du millimètre seulement dans l'hémisphère Nord. Arlette Vassy (CNRS) avait, pour l'*Année géophysique internationale*, publié des valeurs inhabituelles de cette épaisseur, les mesures ayant été faites

à la station Dumont d'Urville en Terre Adélie.

Deux chercheurs CNRS, Pierre Rigaud et Bernard Leroy (Laboratoire de physique solaire, unité associée CNRS - Observatoire de Paris, Meudon) savaient qu'une partie de ces dernières mesures avait eu pour support des plaques photographiques. Les archives Vassy ayant été conservées à la station scientifique du Val Joyeux à Villepreux (Yvelines), une fouille méthodique amena la découverte de ces précieuses plaques. Ils ont pu y voir sur les spectres stellaires photographiés les bandes d'absorption caractéristiques de l'ozone.

Etant resté en rapport avec l'expérimentateur de l'époque, M. Jeulin, qui avait conservé ses cahiers d'expérience, les chercheurs ont pu redépouiller ces plaques spectrographiques et ainsi confirmer la présence d'un déficit important de l'épaisseur de l'ozone au-dessus de Dumont d'Urville au moins de septembre et au début du mois d'octobre 1958. Ces résultats ont été publiés dans *Annales Geophysicae* (novembre 1990). On espère que cet exemple suscitera la recherche et l'examen approfondi de mesures passées.

Il est, en effet, très important de savoir si le "trou d'ozone" est un phénomène naturel à amplitude variable – en 1988, il n'y a pas eu de "trou d'ozone" – ou le signe précurseur d'une tendance à long terme de destruction de l'ozone stratosphérique par suite de la pollution industrielle.

Contact chercheur : Pierre Rigaud, Laboratoire de physique et chimie de l'environnement, Meudon

saire de connaître leur ODP (ozone depletion potential), et aussi, bien sûr, leur GWP (greenhouse warning potential).

L'apparition du "trou" d'ozone au-dessus du pôle sud correspond à une diminution de plus de 50 % de la quantité d'ozone entre 1979 et 1987, pendant les mois de septembre et d'octobre de ces années, ce qui est représenté sur la figure 16.

La figure 17 représente le résultat des observations satellitaires effectuées par TOMS, le 6 octobre 1989, lors de son maximum d'extension géographique. Il faut préciser que ce phénomène est saisonnier et localisé au pôle sud pour le moment. L'explication actuellement mise en avant repose sur des conditions météorologiques particulières et sur la présence de nuages stratosphériques

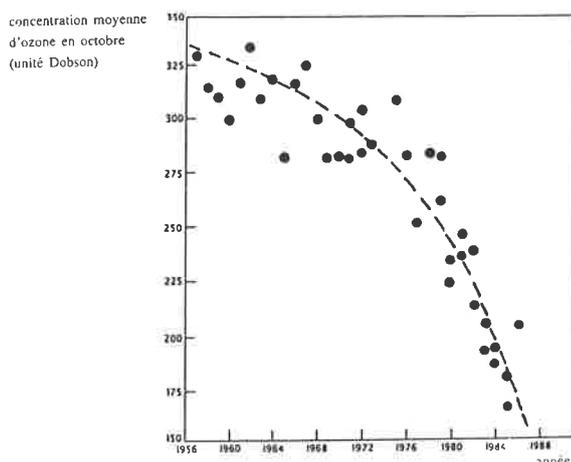


FIGURE 16. - Evolution de la quantité intégrée d'ozone au-dessus du continent Antarctique pendant le mois d'octobre entre 1956 et 1988.

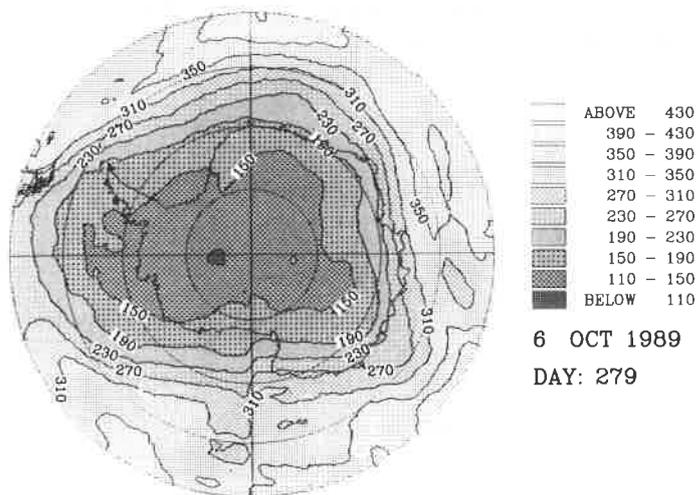


FIGURE 17. - Carte du trou d'ozone Antarctique observé par TOMS, le 6 octobre 1989, lors de son maximum d'extension géographique. La valeur minimale de la colonne d'ozone au voisinage du pôle Sud est de 110 unités Dobson (données TOMS transmises par le World Data Center et traitées par le Service d'Aéronomie du CNRS).

induisant des réactions hétérogènes spécifiques à basse température. Ceci conduit à multiplier par 500 la concentration des espèces chlorées actives pendant la période critique et à diviser par 10 celle des espèces azotées. A l'heure actuelle, certes, seuls les manchots et les éléphants de mer se plaignent, mais on peut toujours craindre un élargissement du "trou", ou plus précisément son extension aux autres latitudes ; récemment on a mis en évidence l'apparition de perturbations du même type en Arctique,

à un degré restant moindre pour le moment.

Enfin, on n'oubliera pas que le système présente une grande inertie temporelle, c'est-à-dire qu'une molécule de CFC, présente aujourd'hui même dans la stratosphère, a mis 20 ou 30 ans pour y arriver, et donc les conséquences heureuses d'un arrêt de la fabrication de ces produits ne seront sensibles qu'après ce laps de temps. Dans l'intervalle, on ne peut rien faire sinon envisager des molécules de remplacement. L'idée de base est donc d'utiliser des molécules qui seront détruites dans la troposphère, donc ayant des hydrogènes mobiles, et qui ne monteront donc pas dans la stratosphère. Cependant de telles molécules participeront alors probablement à la formation des oxydants photochimiques dont nous allons maintenant parler.

La formation des "oxydants chimiques"

On désigne sous ce nom un certain nombre de produits dont le plus connu est l'ozone, produits qui se forment dans les basses couches où nous vivons (troposphère), par un mécanisme qui repose essentiellement sur la réaction entre des hydrocarbures et des oxydes d'azote, initiée photochimiquement par les UV solaires. C'est aux Etats-Unis, et plus précisément dans la région de Los Angeles, qu'on a mis en évidence vers les années 50 un phénomène que les américains ont nommé "smog" photochimique, caractérisé par de fortes concentrations en ozone, avec forte réduction de la visibilité. Ces niveaux de pollution ne sont pas permanents, ils dépendent de nombreux facteurs, et il peut s'agir "d'épisodes" parfois très sévères, mais la maladie peut aussi être chronique. Pour illustrer la façon dont se présente un épisode de pollution photochimique on peut prendre celui qui, en septembre 1982, a affecté toute l'Europe occidentale. Sur la figure 18 est présentée la variation de la concentration trihoraire à la station automatique de Roubaix. On remarque une variation périodique de l'ozone, liée au cycle solaire, et ayant atteint des niveaux très élevés les 15, 16 et 17. A l'échelle de la journée, on observe des variations typiques de NO_x, hydrocarbures et ozone et la concentration maximale de ce composé se situe en début d'après-midi.

Parmi les grandes métropoles urbaines, c'est la ville de Mexico qui souffre actuellement le plus de ce type de pollution. Ville géante, ayant presque 20 millions d'habitants, et s'étendant sur une surface de 40 km de côté, elle donne lieu à des accidents sérieux et fréquents liés aux oxydants photochimiques. Surnommée par ses habitants "el caldero del diablo", c'est une cuvette entourée de hautes montagnes sur trois côtés, comme on le remarque sur l'image informatique de la figure 19. A cette topographie défavorable viennent s'ajouter une altitude élevée (2 300 m) entraînant un flux photolytique solaire intense, des conditions météorologiques et climatiques s'opposant à la dispersion des polluants, une température assez forte ; de plus, le parc automobile compte près de 3 millions de véhicules dont l'âge moyen est de 7 ans et dont l'état entraîne des rejets importants de NO₂ et hydrocarbures. Enfin, de nombreuses industries

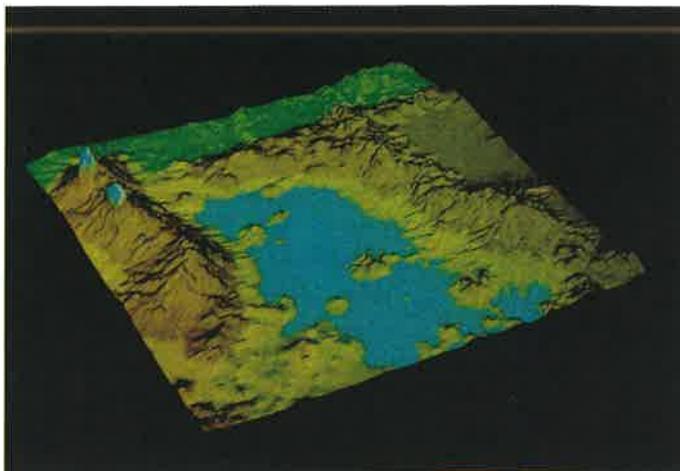
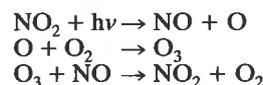


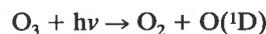
FIGURE 19. - Image informatique montrant la cuvette qu'est la vallée de Mexico ; la partie en bleu représente la zone urbanisée ; la partie haute du document est orientée vers le sud.

jusqu'ici peu soucieuses des questions d'environnement sont enclavées parfois en pleine ville. Tout ceci a conduit à atteindre un seuil de criticité qui inquiète sérieusement les autorités et la population.

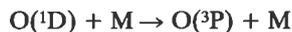
On connaît bien maintenant les conditions de déclenchement de tels épisodes où la météorologie joue un rôle important : apport abondant de NO_x et hydrocarbures, flux solaire intense, température élevée, vents faibles, hauteur de mélange réduite. Les études, réalisées au laboratoire dans des chambres de simulation (voir un schéma de principe figure 20) qui recréent les conditions du terrain, ont permis de connaître les grandes lignes de la chimie sous-jacente dont le moteur sont des réactions photolytiques telle que la photolyse de NO₂ qui donne NO et des atomes d'oxygène ; ces atomes d'oxygène réagissent avec O₂ pour donner de l'ozone. Ce dernier réagit avec NO pour redonner du NO₂ et de l'oxygène :



En plus, l'ozone absorbe les photons de longueur d'onde inférieure à 315 nm, donnant des atomes d'oxygène électroniquement excités :



lesquels, en réagissant avec l'oxygène ou l'azote (notés M), vont repasser à l'état fondamental :



A ce stade le bilan réactionnel est nul. Mais les atomes (O^{1D}) réagissent avec H₂O vapeur en donnant des radicaux hydroxyles OH :

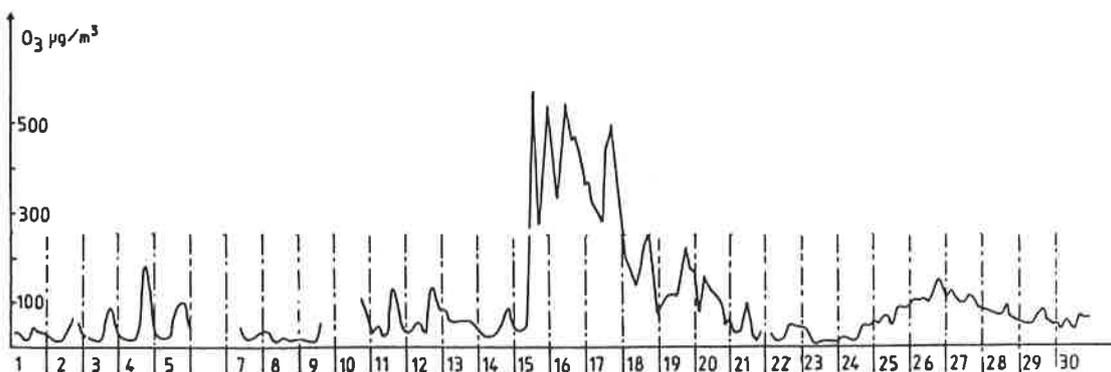


FIGURE 18. - Variation de la concentration trihoraire en ozone mesurée à la station automatique de Roubaix en septembre 1982.

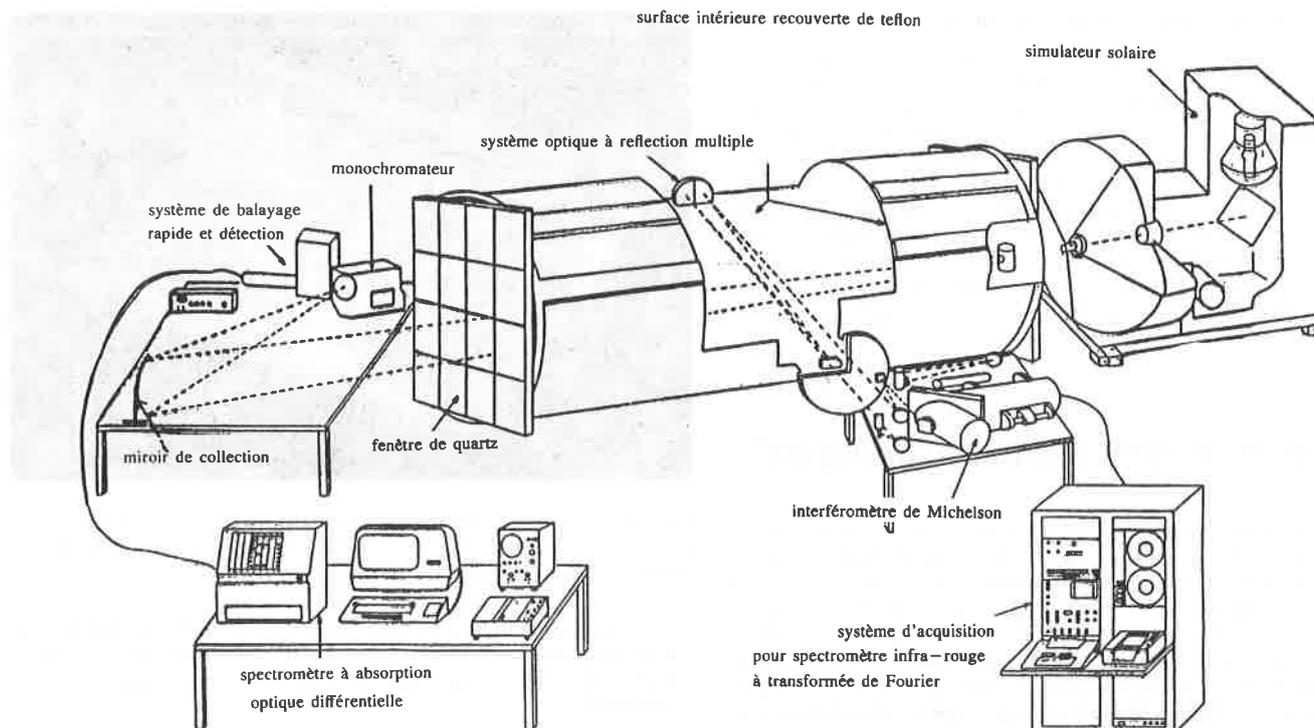
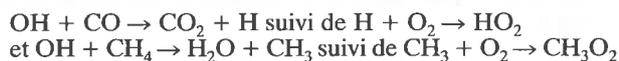


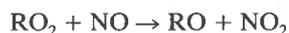
FIGURE 20. - Schéma d'une chambre de simulation atmosphérique.

qui ont un rôle clé en chimie atmosphérique. Il existe naturellement du méthane et du monoxyde de carbone dans l'atmosphère et OH réagit avec ces deux corps :



Les radicaux HO₂ redonnent ensuite OH et le radical CH₃O₂ conduit au formaldéhyde qui sera une deuxième source majeure de radicaux OH par dissociation photochimique.

Dans des atmosphères urbaines ou industrielles, la concentration en hydrocarbures divers est élevée (en dehors de CH₄ qui est toujours majoritaire) et les radicaux OH les attaquent de façon variable selon leur réactivité donnant en particulier des radicaux de type RO₂ dont une réaction importante est :



ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de transformation de NO en NO₂ et, par conséquent, la concentration de l'ozone va augmenter. L'ensemble du processus est représenté de façon très simplifiée sur la figure 21 pour les alcanes. On notera que d'autres polluants secondaires se forment dans ces conditions en dehors de l'ozone : le PAN de formule RCO₃NO₂, H₂O₂, HNO₃, HNO₂, ainsi que des aérosols de sulfate en présence de SO₂. Le

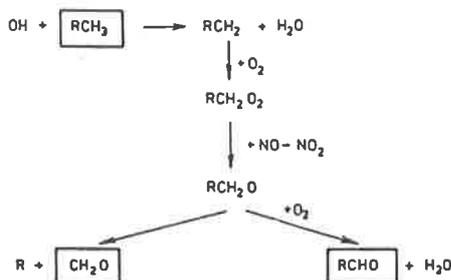


FIGURE 21. - Représentation simplifiée des processus chimiques intervenant dans la formation du smog photochimique.

processus chimique réel est infiniment plus complexe que celui de la figure 21 qui ne fait intervenir qu'un seul hydrocarbure RCH₃ alors qu'un échantillon réel d'atmosphère révèle habituellement la présence de plusieurs centaines de composés hydrocarbonés différents. On conçoit, dans l'état actuel des connaissances mécanistiques et cinétiques, qu'il soit pour le moment impossible d'écrire le schéma de dégradation réel de tous ces composés et donc il va falloir procéder à des simplifications pour écrire un schéma réactionnel qui ne soit pas gigantesque et donc inutilisable en pratique. Cependant, des modes de simplification non équivalents ont été proposés par divers auteurs, ce qui aboutit à des mécanismes chimiques dont les prédictions, lorsqu'on procède à des simulations numériques, divergent notablement, ce qui pose évidemment un sérieux problème dont on se préoccupe beaucoup. A l'heure actuelle, on n'en est plus à faire de simples observations qualitatives sur le terrain, mais des techniques de simulation numérique utilisant des modèles sont en usage comme outil interprétatif. Les modèles utilisés sont censés prendre en compte tous les paramètres importants qui régissent le transport et la réactivité dans l'atmosphère (figure 22). Ces modèles sont de 2 types ; d'une part, les modèles lagrangiens qui rendent compte de l'évolution spatio-temporelle d'une masse d'air douée d'une identité physique et dont un exemple approximatif est celui d'un ballon neutre qu'on lâcherait d'une zone émettrice ; ce système constitue un réacteur chimique qui, lors de son déplacement au gré des vents, est soumis à un flux solaire, est dilué, reçoit un apport de polluants, subit des réactions chimiques homogènes et hétérogènes à température et humidité variable ; d'autre part, les modèles eulériens qui sont en général plus compliqués sur le plan physique et qui consistent à utiliser un système de coordonnées fixes ou grille, placé sur la zone considérée. Dans chaque élément de volume on calcule la concentration d'un corps quelconque en admettant des transferts avec les boîtes voisines et en appliquant une équation de conservation de la matière ainsi que l'équation des moments de Navier-Stokes et une équation de conservation de l'énergie. Les modèles eulériens nécessitent en général une puissance de calcul supérieure mais c'est souvent la partie chimique du modèle qui est la plus consommatrice de temps de calcul.

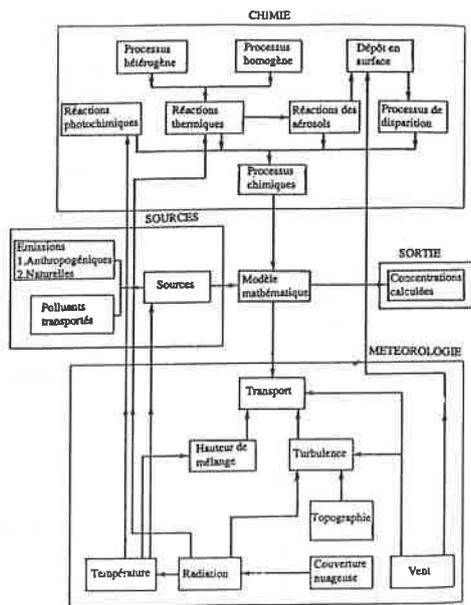


FIGURE 22. - Structure théorique générale d'un modèle réactivité-transport.

Comme nous venons de le dire, le problème du mécanisme chimique est délicat ; il faut utiliser des mécanismes simplifiés, mais les divers modes de simplification proposés ne sont pas tous équivalents et donnent des mécanismes de structures différentes. On dénombre de ce point de vue trois classes de mécanismes qui sont :

- les mécanismes comportant des espèces de remplacement ("surrogate species mechanisms") dans lesquels un nombre très

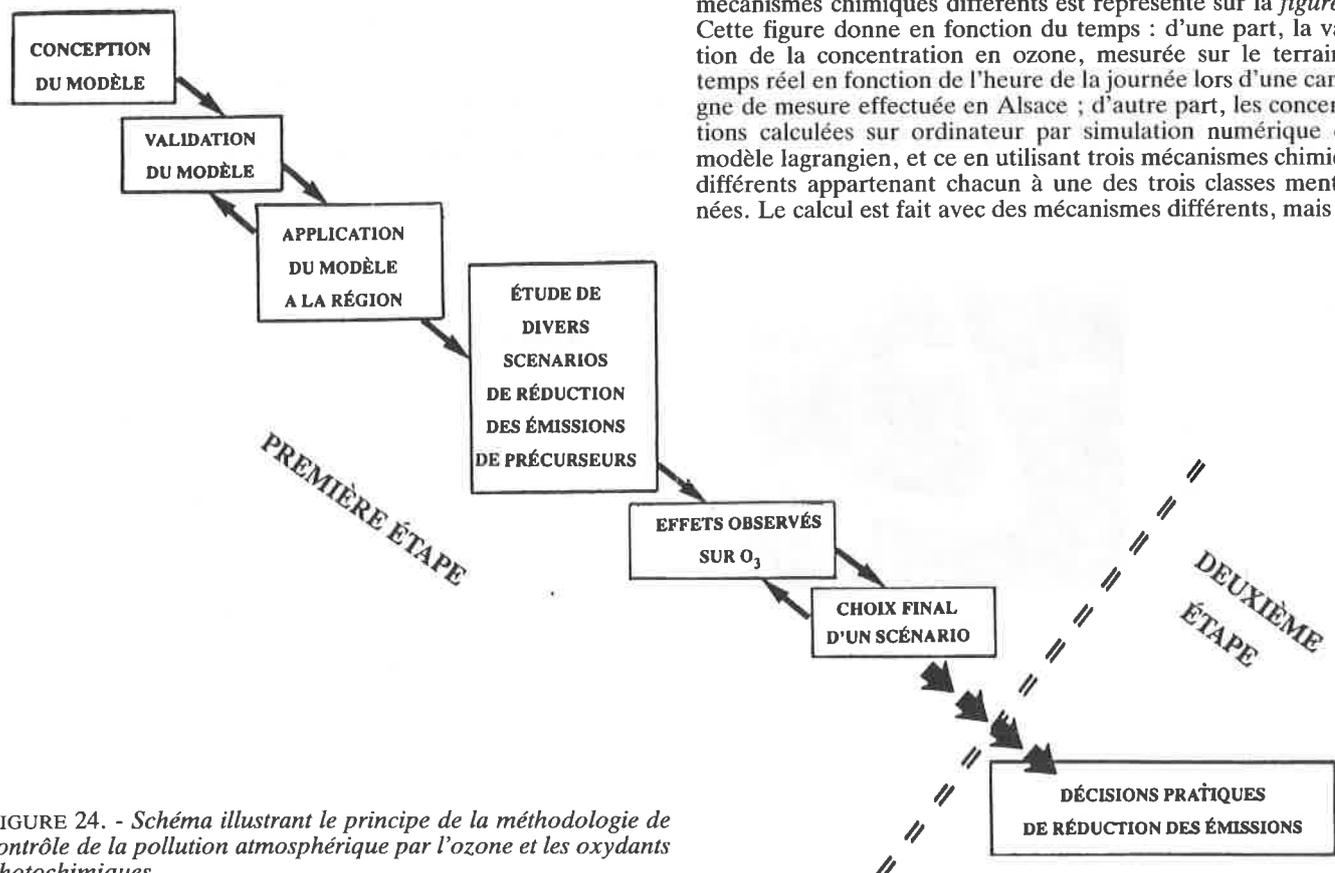


FIGURE 24. - Schéma illustrant le principe de la méthodologie de contrôle de la pollution atmosphérique par l'ozone et les oxydants photochimiques.

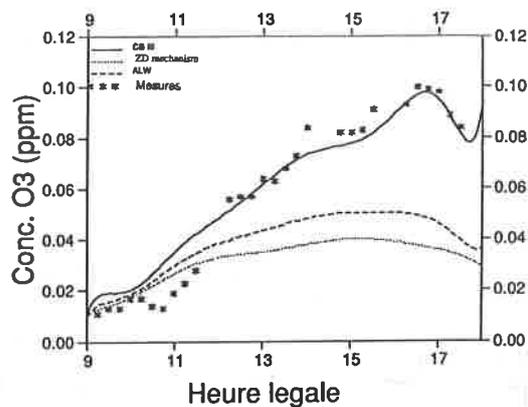


FIGURE 23. - Comparaison de la variation de concentration de l'ozone dans l'atmosphère mesurée sur le terrain et calculée au moyen d'un modèle lagrangien utilisant 3 mécanismes chimiques différents (toutes les autres données d'entrée étant identiques).

limité d'hydrocarbures est censé les représenter tous. Exemple : butane et propylène plus formaldéhyde et acétaldéhyde dans le mécanisme de Dodge ;

- les mécanismes condensés en familles moléculaires ("lumped molecule mechanisms") dans lesquels des espèces types sont censées représenter la chimie de chaque classe, par exemple le mécanisme d'Atkinson, Lloyd et Wings ;

- les mécanismes condensés en familles structurales ("lumped structure mechanisms") pour lesquels une molécule donnée peut être répartie dans plusieurs familles selon les types de liaison carbone-carbone qui s'y trouvent ; l'exemple est le mécanisme du "carbon-bond" ; ainsi, si on considère 3 ppmC de propylène, 1/3 des carbones soit 1 ppmC sera placé dans la famille dite PAR, et 2/3 des carbones (double liaison C = C) seront placés dans la famille dite OLE.

Un exemple des différences de prédiction dues à l'utilisation de mécanismes chimiques différents est représenté sur la figure 23. Cette figure donne en fonction du temps : d'une part, la variation de la concentration en ozone, mesurée sur le terrain en temps réel en fonction de l'heure de la journée lors d'une campagne de mesure effectuée en Alsace ; d'autre part, les concentrations calculées sur ordinateur par simulation numérique d'un modèle lagrangien, et ce en utilisant trois mécanismes chimiques différents appartenant chacun à une des trois classes mentionnées. Le calcul est fait avec des mécanismes différents, mais tou-

tes les données d'entrée du modèle sont strictement identiques. On constate qu'un des trois mécanismes, noté CB III, donne des résultats simulés proches de la réalité alors que les deux autres sont sous-prédictifs. Parmi les causes de divergence entre les mécanismes figure un choix parfois différent de certaines constantes de vitesse, dû au fait qu'il subsiste à l'heure actuelle des incertitudes quant à certaines valeurs numériques qu'il faut leur attribuer. C'est par la mise au point de méthodes de sensibilité qu'on arrive à cerner les réactions pour lesquelles il est indispensable de connaître avec plus de précision les valeurs numériques en question et ceci permet de définir un critère d'urgence pour les équipes se livrant à ce genre de déterminations.

N'oublions pas que le but ultime des recherches dans ce domaine est de définir une stratégie de contrôle de la pollution. L'homme étant impuissant contre la météorologie, il est clair que le seul moyen de contrôle est une maîtrise des rejets. En effet il s'agit là de phénomènes non linéaires, c'est-à-dire qu'il n'y a pas proportionnalité entre les quantités émises des précurseurs de l'ozone (hydrocarbures et oxydes d'azote) et les quantités d'ozone formées. Ce serait évidemment beaucoup plus simple si les produits émis étaient inertes. Le moyen le plus objectif de définir une stratégie de contrôle est donc d'utiliser un modèle prenant en compte tous les paramètres déterminants. L'ensemble de l'opération est illustrée sur la figure 24 et comporte deux grandes parties. La première partie doit comporter les étapes suivantes :

- la conception du modèle, qui fera appel à des notions de physique de l'atmosphère et de météorologie et à un ou plusieurs mécanismes chimiques pour lesquels des vastes connaissances mécanistiques et cinétiques sont indispensables (et qu'on obtient par des études fondamentales au laboratoire, par exemple dans des chambres de simulation), travail qui demande des mois sinon des années ;

- la validation du modèle, qui consiste à montrer qu'il est capable de reproduire avec succès par simulation numérique les résultats expérimentaux du terrain, ce qui se fera en général dans le cadre de campagnes de mesure spécialement conçues dans ce but, et qui imposent de disposer de méthodes d'analyse chimique fiables et de méthodes de détermination des paramètres physiques et météorologiques ; il faudra, en plus, disposer d'un inventaire d'émissions, c'est-à-dire savoir quels sont la nature et la quantité des divers polluants qui sont injectées dans la masse d'air qu'on veut modéliser ; l'expérience montre que ce n'est pas là un paramètre facile à obtenir, surtout s'il s'agit d'émissions d'origine industrielle qu'une certaine confidentialité tend à protéger ;

- si la phase de validation est franchie, on va ensuite utiliser le modèle sous forme d'un modèle scénarios, c'est-à-dire qu'il va

permettre de calculer les effets relatifs à la formation des oxydants photochimiques auxquels on peut s'attendre en restreignant les émissions des précurseurs de l'ozone, hydrocarbures et oxydes d'azote. Cette opération se fait en traçant par simulation numérique des diagrammes isopleths, tel que celui représenté sur la figure 25. Ce diagramme donne, en fonction des concentrations matinales en précurseurs portées sur les axes, la concentration maximale calculée en ozone qu'on obtiendra l'après-midi. Les concentrations matinales étant celles observées avant démarrage de l'activité photochimique, elles sont sensiblement proportionnelles aux émissions, et le diagramme permettra donc d'étudier les effets de diverses stratégies envisageables, qui devront bien sûr rester vraisemblables. Ceci permettra donc de faire un choix final (ou plusieurs) quant aux restrictions sur les émissions à envisager pour abaisser la teneur en ozone formée dans des proportions à choisir. La première grande partie du travail est alors terminée ; on voit qu'elle consiste, en quelque sorte, à faire un diagnostic ; pour le comprendre, on peut assimiler la zone urbaine ou industrielle considérée à un malade pour lequel un médecin aura identifié le mal et choisi le remède nécessaire. La deuxième grande partie de l'opération est plus pratique, c'est-à-dire qu'elle va consister à choisir sous quelle forme le remède est à administrer au malade : potion, pommade ou piqûre, c'est-à-dire en réalité quelles sont les mesures techniques à prendre : faut-il restreindre l'utilisation des solvants, modifier la composition des essences en y introduisant du méthanol, munir les véhicules d'un pot catalytique ou bien pourvoir les foyers industriels de certaines installations d'épuration, ceci étant fait en respectant les dosages définis dans la première partie de l'opération.

On notera qu'il peut se révéler très dangereux de prendre des décisions de réduction des émissions de polluants primaires (deuxième partie de la démarche) sans avoir préalablement procédé à une étude de diagnostic (première partie de la démarche). Il a été en effet montré par diverses équipes américaines, françaises, anglaises, allemandes et japonaises qu'on pouvait alors aboutir à une aggravation de la pollution par l'ozone si on prenait des mesures restrictives sans discernement. Un empirisme, même très technique, est donc à rejeter formellement car on ne peut se permettre d'imposer aux industriels et aux constructeurs automobiles des mesures contraignantes et coûteuses pour découvrir quelque temps plus tard que le but fixé n'est pas du tout atteint, ou bien même qu'on a aggravé la situation.

On sait maintenant que la formation des oxydants photochimiques est étroitement connectée avec le problème des pluies acides dont nous allons parler maintenant car diverses espèces formées lors du smog photochimiques ont le pouvoir d'oxyder SO_2 en acide sulfurique.

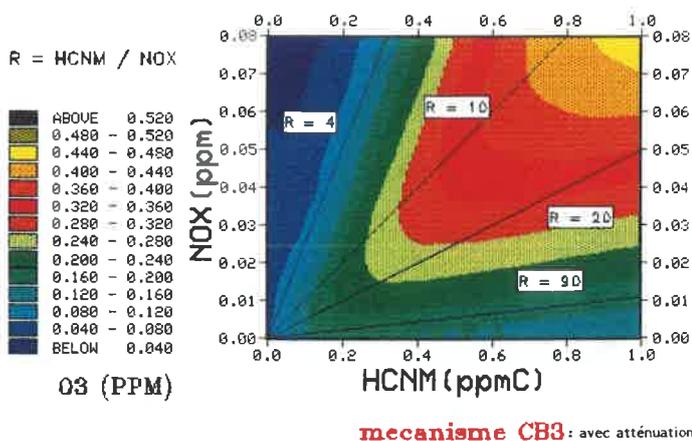


FIGURE 25. - Diagramme isopleth tracé par simulation numérique sur ordinateur indiquant, pour un jour donné, la concentration maximale en ozone qu'on obtiendra en fonction des concentrations matinales en précurseurs portées sur les axes. Ce type de diagramme est la base indispensable à l'élaboration de stratégies de contrôle de la pollution atmosphérique par l'ozone.

Les pluies "acides"

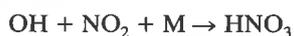
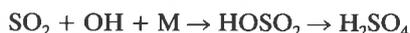
Notons tout d'abord qu'un calcul simple indique que le pH d'une pluie "pure" est normalement acide, en raison d'un équilibre rapide avec le CO_2 atmosphérique qui amène ce pH à la valeur de 5,66. Or, on a pu constater que dans certaines régions le pH des eaux de pluies était anormalement bas, pouvant aller jusqu'à 4, 3, ou même moins. Certains brouillards se sont révélés très acides, on a mesuré un pH de 1,69 en Californie en 1983.

Les pluies sont très variables sur le plan de la quantité mais aussi sur le plan de la composition chimique. D'un cas à l'autre la composition des ions peut varier dans un rapport pouvant atteindre 50 ou 100. Cette variabilité peut être encore plus grande entre le tout début de la précipitation (effet de lessivage de l'atmosphère) et le gros de la pluie qui ne fera descendre au sol que les éléments captés pendant la formation des gouttes. Par ailleurs, en France, les pluies océaniques et les pluies orageuses ont des spectres de pH et de conductivité nettement différents. De plus, les pluies orageuses sont plus acides que les pluies océaniques ; l'importance de la précipitation influe beaucoup sur le pH, la conducti-

tivité et la composition chimique, c'est-à-dire qu'en général les petites pluies sont les plus polluées. Enfin, on retiendra qu'il n'est pas aussi simple qu'on pourrait le croire de prélever un échantillon représentatif de pluie, à cause des sédimentations qui se produisent en période sèche, et on utilise donc de préférence des pluviomètres restant automatiquement fermés lorsqu'il ne pleut pas.

L'acidité des pluies provient essentiellement de l'oxydation de SO_2 et de NO_2 dans la troposphère pour former des acides sulfurique et nitrique qui sont ensuite déposés à la surface de la terre, soit par l'intermédiaire de la pluie et des brouillards (dépôt humide), soit en milieu sec (dépôt sec). Ces oxydations et dépôt peuvent se produire à des distances courtes des sources émettant les polluants primaires, mais aussi se produire à des distances de l'ordre du millier de kilomètre.

L'oxydation de SO_2 et NO_2 en phase gazeuse est initiée par réaction avec les radicaux OH :

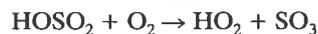


Dans le cas de SO_2 l'oxydation en phase aqueuse, présente dans l'atmosphère sous forme d'aérosols de particules, de nuages et de brouillard, est aussi importante. Donc SO_2 présent en phase gazeuse se dissout dans ces gouttelettes et peut y être oxydé par des espèces telles que H_2O_2 , l'ozone, l'oxygène, et par des radicaux tels que OH. L'oxydation sur des surfaces solides présentes en suspension dans l'air ou présentes dans les gouttes peut aussi exister.

Un grand nombre de réactions sont proposées pour expliquer la conversion de SO_2 gazeux en aérosols d'acide sulfurique et en sulfates, et celle de NO_x en acide nitrique et en nitrates. De plus, d'autres facteurs interviennent, tels que la météorologie et l'importance relative des émissions naturelles par rapport aux émissions technologiques. Depuis quelques années on pense que les effets attribués par le passé à l'acidité des pluies doivent l'être également à d'autres espèces telles que l'ozone. La combustion de fuels contenant du soufre donne des émissions de SO_2 qui sont proportionnelles à la teneur en soufre du fuel. On sait que les vitesses de conversion de SO_2 en acide sulfurique dans l'atmosphère sont plus fortes en été qu'en hiver, et plus fortes pendant la journée que pendant la nuit ce qui suggère l'importance de la photochimie et sans doute de la température. Ceci n'implique pas que le processus d'oxydation lui-même soit photochimique, mais plutôt qu'il demande la présence d'oxydants tels que H_2O_2 qui sont formés par des processus photochimiques. Cette idée est renforcée par des observations montrant que la vitesse d'oxydation de SO_2 dans un panache industriel augmente quand le panache est mélangé avec une atmosphère ambiante contenant des oxydants photochimiques. Des vitesses d'oxydation de SO_2 atteignant des valeurs de 30 % à l'heure ont été mises en évidence. Cependant, il y a aussi des cas indiquant qu'une conversion significative de SO_2 en sulfates se produit pendant la nuit, surtout en présence de la phase liquide de nuages, et on sait maintenant que la présence d'une phase liquide est un facteur important pour la vitesse globale de conversion de SO_2 ; on a effectivement observé une brusque poussée dans la teneur en sulfates quand un panache de centrale thermique passe dans une couche nuageuse, et ceci vaut également pour les nitrates.

La photochimie de SO_2 lui-même n'est pas déterminante car, bien qu'il absorbe significativement dans la troposphère, les états singulet et triplet sont essentiellement désactivés physiquement et donc la photo-oxydation directe de SO_2 en aérosol de H_2SO_4 est négligeable. Comme on l'a vu c'est sa réaction avec OH, donnant HOSO_2 , espèce identifiée, qui importe. Il y a donc un couplage entre deux processus atmosphériques majeurs, à savoir d'une part la formation des oxydants photochimiques et, d'autre part, les pluies acides, alors que pendant assez longtemps on les a considérés à tort comme indépendants. L'évolution de l'espèce

HOSO_2 comporte encore des zones d'ombre, des réactions avec O_2 , NO , NO_2 , SO_2 , H_2O et des radicaux tels que HO_2 et RO_2 sont envisagées ; on obtiendrait l'espèce HOSO_2O ainsi que HOSO_2ONO et $\text{HOSO}_2\text{ONO}_2$, qu'on n'a cependant pas identifiées ; un autre chemin serait donc :



SO_3 donnant ensuite de l'acide sulfurique. Des incertitudes mécanistiques subsistent dans le détail desquelles nous n'entreverrons pas. Par ailleurs, une autre voie ferait intervenir le radical de Criegee ou bien les atomes O(³P).

Tout l'aspect des réactions se produisant dans les gouttes a beaucoup d'importance mais beaucoup de données sont encore spéculatives ; l'importance des ions métalliques est connue.

On notera enfin que, une fois formés, les acides sulfurique et nitrique ont un comportement bien différent. HNO_3 est plus volatil et existe à des concentrations significatives en phase gazeuse, alors que H_2SO_4 a une tension de vapeur extrêmement faible ($< 10^{-7}$ atm) et existe sous forme particulaire. Ces deux espèces peuvent réagir avec des bases comme NH_3 pour former des sels selon une réaction qui n'est réversible que pour l'acide nitrique. Si les propriétés physiques et chimiques des deux espèces sont très différentes, leurs chimies sont cependant connectées via le radical OH et les autres oxydants convertissant NO_x et SO_2 en acides ; ceci conduit à admettre que les oxydants photochimiques peuvent non seulement exercer un contrôle sur les processus homogènes conduisant à la formation des acides, mais aussi sur les processus se produisant en phase liquide et sur les surfaces.

Enfin, pour terminer, on notera que les atmosphères "naturelles" et "propres" peuvent conduire à des pH de pluies nettement inférieurs à 5,65 car il y a des émissions naturelles significatives de composés soufrés et azotés ; par exemple H_2S et CH_3SCH_3 proviennent de processus biologiques, et SO_2 provient des volcans. De plus, des acides organiques comme les acides acétique et formique peuvent intervenir. Le pH seul n'est donc pas un indicateur absolu de la formation d'acides comme conséquences des technologies humaines.

Les matières en suspension

On s'accorde à les définir comme balayant une gamme de diamètres variant de 0,002 à 100 microns. En dessous, c'est plutôt un agrégat de molécules (clusters) et, au-dessus, elles ne restent pas en suspension.

Les particules peuvent être émises directement dans l'atmosphère (particules primaires) ou formées par des réactions chimiques qui y ont lieu (particules secondaires). Par exemple, dans une région où on brûle beaucoup de bois on a des particules primaires en quantité alors que, dans un épisode de smog photochimique, plus de la moitié des particules provient de réactions dans l'atmosphère. Les propriétés intéressantes des particules sont leur nombre, leurs concentration, taille, composition chimique, caractéristiques aérodynamiques et optiques. Quand on leur attribue un diamètre ceci n'implique pas une sphéricité car c'est ce qu'on appelle un diamètre équivalent, fondé sur les propriétés physiques intéressantes.

Chaque fois qu'on effectue un prélèvement le problème se pose de savoir si l'échantillon prélevé est bien représentatif de la masse d'air à étudier. En effet, lors de l'échantillonnage, il peut y avoir agglomération ou bien désagglomération des particules. De plus, les conditions cinétiques de prélèvement sont importantes ; en effet, si la vitesse d'aspiration dans la sonde de prélèvement est supérieure à la vitesse à laquelle se déplacent les particules, c'est-à-dire en gros à la vitesse du vent, l'échantillon sera artifi-

ciellement enrichi en petites particules. Ceci est dû au fait que les petites particules, de faible énergie cinétique, suivent les filets gazeux, alors que les grosses particules y sont moins sensibles. Le spectre granulométrique est donc déformé. Inversement, une vitesse de pompage trop faible conduit à un enrichissement en grosses particules. Ces exigences conduisent à la réalisation de systèmes de prélèvement complexes.

La science des aérosols fait appel à des domaines scientifiques fort variés, en particulier les spécialistes de l'état solide sont indispensables. Des méthodes telles que la fluorescence X, la spectroscopie d'absorption atomique, la spectroscopie d'émission X induite, toutes les techniques de spectroscopie d'émission, l'activation neutronique, la spectrométrie de masse, la spectrométrie ESCA, la chromatographie ionique, sont indispensables pour résoudre les problèmes extrêmement variés qu'on peut rencontrer et dont l'examen sort du cadre de cet article.

Conclusion

C'est essentiellement pour sérier les problèmes que nous les avons présentés comme étant relativement indépendants les uns des autres. En réalité, il faut retenir que tous sont étroitement connectés, et l'appréciation des évolutions futures de notre environnement atmosphériques ne peut se faire qu'en considérant un ensemble, faute de quoi des erreurs grossières sont à craindre. Certes la connaissance s'accompagne toujours d'une spécificité parfois pointue, mais ceci est bien la preuve que ce domaine est par excellence le champ d'application de collaborations interdisciplinaires, et par exemple des chimistes de nature aussi variée que des cinétiens, des spécialistes de l'état solide, des spectroscopistes, des spécialistes des réactions minérales en solution ou des chimistes théoriciens peuvent avec profit y laisser libre cours à leurs compétences.

L'examen de la situation que nous avons tenté de réaliser de la

manière la plus objective possible indique que les préoccupations scientifiques en matière d'environnement sont une nécessité, en dehors de toute notion de "mode", car le niveau des activités humaines est devenu tel qu'il interfère avec l'évolution naturelle du système terre selon une intensité jamais atteinte et qui augmentera encore, sans aucun doute, dans un avenir proche. C'est certes avec un état d'esprit quelque peu différent de celui des chimistes de laboratoire qu'il convient parfois d'aborder les questions qui se posent, et c'est bien normal car le réacteur qui préoccupe les chimistes de l'environnement est extra-muros : c'est celui où nous vivons. Tout le monde est concerné par la préservation de notre environnement ; et les scientifiques le sont au premier chef.

Bibliographie (non exhaustive)

Les lecteurs désireux d'en savoir plus pourront consulter les ouvrages suivants, qui ne sont qu'un échantillon très limité :

- Revue *Pollution Atmosphérique*, Janvier-mars 1987, n° 117.
- R. Leduc et R. Gervais, *Connaître la météorologie*, Presses de l'Université du Québec, 1986.
- B.J. Finlayson-Pitts et J.N. Pitts Jr., *Atmospheric Chemistry, Fundamentals and experimental techniques*, John Wiley, 1986.
- P. Mathy, *Air pollution and ecosystems*, D. Reidel Publishing Company, 1988.
- P. Jones et T. Wigley, *La terre se réchauffe*, *Pour la Science*, oct. 1990, n° 156, p. 38.
- A. Raval et V. Ramanathan, *Observational determination of the green house effect*, *Nature*, 1989, 342, 758.
- E. Zanzottera, *Absorption Lidar techniques in the determination of trace pollutants and physical parameters of the atmosphere*, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1990, 21, 279.
- G. Megie, *L'équilibre rompu*, Editions du CNRS, 1987.
- International panel on climate change report, mai 1990, Bracknell meteorological Office, U.K.