

L'ozone stratosphérique

Rôles complexes du Soleil et des activités humaines dans son équilibre

Sophie Godin-Beekmann

Résumé Les réactions photochimiques induites par le rayonnement solaire jouent un rôle central dans la chimie de l'atmosphère : elles représentent la principale source d'espèces radicalaires et permettent d'initier des cycles de réactions chimiques complexes. Ces cycles régissent l'abondance de milliers d'espèces chimiques présentes dans l'atmosphère et notamment celle de l'ozone qui joue un rôle déterminant dans l'atmosphère terrestre du fait de ses propriétés chimiques et radiatives. Cet article présente ces mécanismes photochimiques et se focalise sur un phénomène d'importance sociétale : la destruction catalytique de l'ozone stratosphérique en région polaire.

Mots-clés Ozone, cycles catalytiques, stratosphère, trou d'ozone.

Abstract **Stratospheric ozone: complex interplay of the Sun and human activities in its global balance** Photochemical reactions induced by solar radiation play a central role in the atmosphere. They generate very reactive radical species that initiate complex chemical cycles, which drive the abundance of thousands of chemical species in the atmosphere, including that of ozone. Due to its radiative and chemical properties, this constituent is one of the most important species in the Earth's atmosphere. This article presents atmospheric photochemical mechanisms and focuses on a phenomenon of societal importance: the catalytical destruction of stratospheric ozone in the polar region.

Keywords Ozone, catalytic cycles, stratosphere, ozone hole.

En plus de son rôle essentiel au maintien de la vie sur Terre via la photosynthèse, le rayonnement solaire est le moteur de nombreux processus atmosphériques. Il est à l'origine de la circulation atmosphérique de grande échelle, liée aux différences d'ensoleillement entre équateur et pôles. Dans la troposphère (région atmosphérique entre la surface et 10-16 km suivant la latitude), le rayonnement infrarouge émis par la Terre pour contrebalancer l'apport d'énergie liée au Soleil et son piégeage par certains gaz atmosphériques induit l'effet de serre qui permet de maintenir une température moyenne à la surface de l'ordre de 15 °C au lieu de -18 °C en son absence. Au sein de l'atmosphère, le Soleil gouverne les processus physiques dans les nuages ainsi que les processus chimiques qui déterminent la composition atmosphérique.

Composée majoritairement d'azote et d'oxygène, l'atmosphère terrestre comprend un certain nombre d'espèces minoritaires importantes pour les écosystèmes, telles que le dioxyde de carbone, acteur majeur de l'effet de serre additionnel lié aux activités humaines, ou bien l'ozone, constituant remarquable en raison de ses propriétés chimiques et radiatives. Bien que très minoritaire (son abondance relative maximale est de l'ordre de huit molécules par million de molécules d'air, soit 8×10^{-6}), ce constituant joue un rôle central dans l'atmosphère terrestre. La distribution verticale d'ozone dans l'atmosphère est représentée sur la *figure 1*. Dans la haute atmosphère, l'ozone est un gaz vital qui protège la vie sur Terre en filtrant le rayonnement ultraviolet (UV) du Soleil,

destructeur pour les organismes vivants. L'ozone est le principal gaz atmosphérique absorbant dans le domaine des UV-B (entre 280 et 315 nm). Du fait de l'absorption du rayonnement ultraviolet, l'ozone est aussi responsable du gradient positif de la température dans la stratosphère (région située au-dessus de la troposphère et jusque vers 50 km d'altitude), jouant ainsi un rôle important dans le système climatique terrestre. À basse altitude, le caractère fortement oxydant de l'ozone en fait, malgré sa faible abondance relative généralement inférieure à 10^{-7} , un poison nuisible au bon fonctionnement du vivant. L'ozone est donc préjudiciable ou bénéfique à la vie sur Terre suivant sa localisation en altitude.

Malgré son rôle central dans l'atmosphère terrestre, l'équilibre de l'ozone est fragile. Il est régi par des processus chimiques complexes dont les principaux acteurs sont le rayonnement solaire et des espèces chimiques émises dans l'atmosphère, qui pour certaines ont une abondance de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle de l'ozone. L'objectif de cet article est de présenter ces mécanismes photochimiques, en se focalisant sur un phénomène particulier d'importance sociétale : la destruction catalytique de l'ozone stratosphérique en région polaire.

Processus photochimiques dans l'atmosphère

En dehors des activités humaines, la composition chimique de l'atmosphère est déterminée dans une large

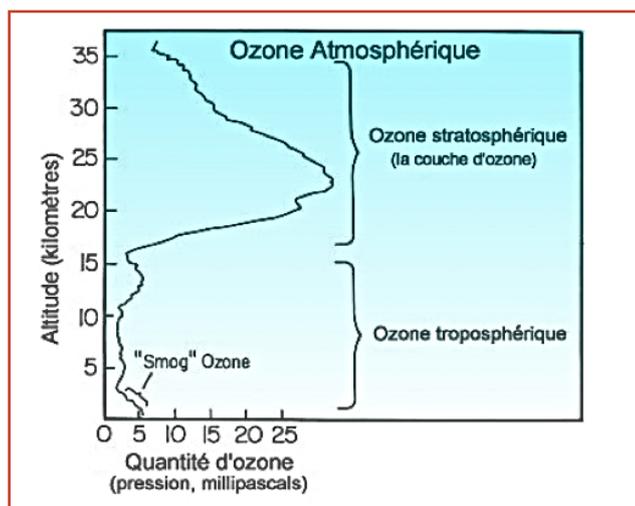


Figure 1 - Distribution verticale de la pression partielle d'ozone en fonction de l'altitude.

mesure par l'activité biologique des écosystèmes terrestres et des océans. Ainsi la formation de l'oxygène moléculaire dans l'atmosphère est due à l'apparition d'organismes vivants et aux mécanismes de respiration et de photosynthèse. La photolyse de l'oxygène dans la haute atmosphère a conduit à l'apparition de l'ozone, constituant composé de trois atomes d'oxygène, qui du fait de ses propriétés d'absorption du rayonnement ultraviolet solaire, a permis le développement d'organismes multicellulaires en dehors des océans. C'est donc la formation de l'ozone qui a permis aux premiers animaux et végétaux terrestres d'apparaître à la surface des continents. La présence de constituants minoritaires dans l'atmosphère est liée à la notion de cycles biogéochimiques qui peut se résumer brièvement de la façon suivante : des constituants sources sont émis dans l'atmosphère au niveau des continents ou des océans. Suivant leur réactivité chimique, ces constituants vont être engagés dans des processus chimiques complexes qui font apparaître d'autres composés encore plus minoritaires. Des mécanismes d'élimination tels que le lessivage par les pluies ou le dépôt sec au sol assurent ensuite la fermeture du cycle. Un constituant émis dans l'atmosphère n'y restera donc que pendant un temps fini et sa durée de vie est déterminée par des processus physico-chimiques dans lesquels le rayonnement solaire joue un rôle central. Ce rayonnement, dont la puissance au sommet de l'atmosphère est de l'ordre de $1\,370\text{ W m}^{-2}$, est la principale source d'énergie du système Terre [1]. Répartie sur l'ensemble du système Terre, la puissance du rayonnement solaire, principalement fourni sous forme de radiations dans les domaines ultraviolet, visible et proche infrarouge, est de 342 W m^{-2} en moyenne. Avant d'atteindre la surface de la Terre, une partie de ce rayonnement (25 %) est absorbée par les constituants atmosphériques et une autre partie (23 %) est diffusée par les particules et molécules atmosphériques et réfléchiée par les nuages.

Le rayonnement solaire au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer est représenté sur la figure 2, avec les principales bandes d'absorption des constituants atmosphériques. La disponibilité du rayonnement solaire aux fréquences d'absorption des constituants atmosphériques gouverne les réactions photochimiques. Ces réactions représentent la principale source d'espèces radicalaires. Ces composés, qui possèdent un électron non apparié dans leur couche de valence, sont les acteurs essentiels des

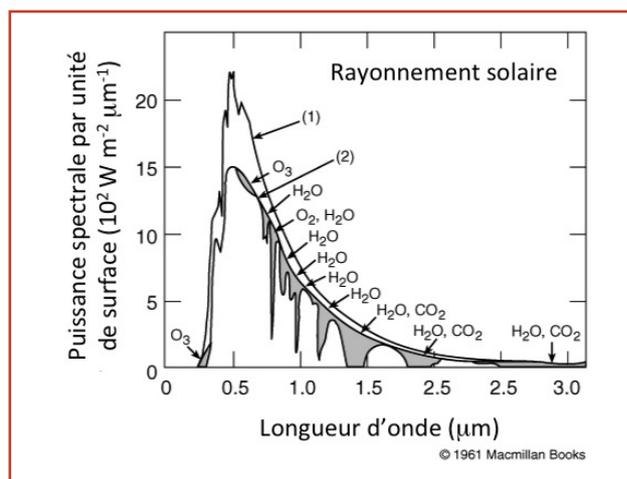


Figure 2 - Rayonnement solaire en fonction de la longueur d'onde : (1) au sommet de l'atmosphère et (2) au niveau de la mer dans des conditions de ciel clair. Les régions grisées représentent les bandes d'absorption des principaux gaz atmosphériques (d'après [1]).

transformations chimiques en phase gazeuse dans l'atmosphère. Parmi ceux-ci, le plus réactif est le radical hydroxyle OH^\bullet , qui malgré sa très faible abondance, caractérisée par des rapports de mélange de l'ordre de 10^{-14} en moyenne globale, joue un rôle essentiel dans la chimie de la basse atmosphère. Ce radical est capable d'oxyder la plupart des espèces émises dans l'atmosphère, les transformant en constituants plus facilement éliminables via leur dissolution dans les pluies ou par dépôt à la surface. Le radical OH^\bullet est ainsi considéré comme le « détergent » de la basse atmosphère. Seuls quelques constituants ne réagissent pas du tout ou réagissent très lentement avec OH^\bullet . Il s'agit en particulier de certains gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone (CO_2) ou l'oxyde nitreux (N_2O) ou bien les chlorofluorocarbures qui jouent un rôle dans la destruction de l'ozone stratosphérique.

Destruction de l'ozone stratosphérique en région polaire

La présence d'une couche d'ozone à haute altitude dans l'atmosphère a été établie au début du XX^{e} siècle à partir de l'observation du rayonnement ultraviolet solaire. Cette présence a ensuite été théorisée en 1930 par Chapman [2], qui a proposé un cycle de réactions chimiques pour expliquer la formation de l'ozone. Le mécanisme de Chapman est le premier mécanisme réactionnel introduit en chimie de l'atmosphère. Selon ce mécanisme, représenté sur la figure 3, l'ozone est produit à tout instant par la photodissociation de l'oxygène moléculaire par le rayonnement solaire ultraviolet, suivie de la recombinaison des atomes d'oxygène produits avec les molécules d'oxygène avoisinantes. L'ozone est dissocié rapidement par le rayonnement ultraviolet et réagit avec l'oxygène atomique pour reformer de l'oxygène moléculaire. Les mesures du profil vertical (en altitude) de la concentration d'ozone ont montré dès les années 1940-1950 que les valeurs théoriques issues du mécanisme de Chapman étaient nettement supérieures aux valeurs observées. La réaction de photodissociation de l'oxygène étant relativement bien contrainte par les données spectroscopiques, il est apparu que d'autres processus de destruction de l'ozone devaient être pris en compte pour rendre compte des observations.

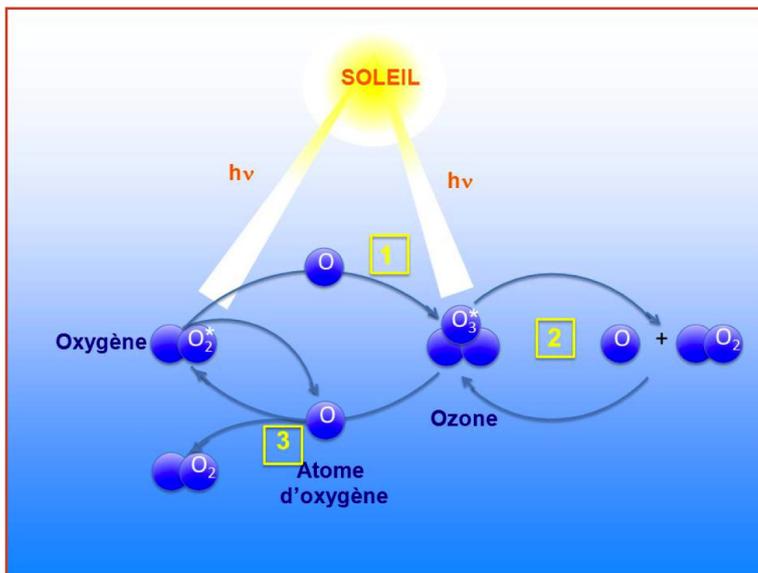


Figure 3 - Représentation du cycle historique de Chapman [2] : (1) les molécules d'oxygène sont photodissociées et donnent deux atomes d'oxygène (réaction lente) ; (2) le rayonnement UV photodissocie l'ozone tandis que les atomes et molécules d'oxygène se recombinent (réactions rapides) ; (3) l'ozone réagit avec un atome d'oxygène pour former deux molécules d'oxygène (réaction lente).

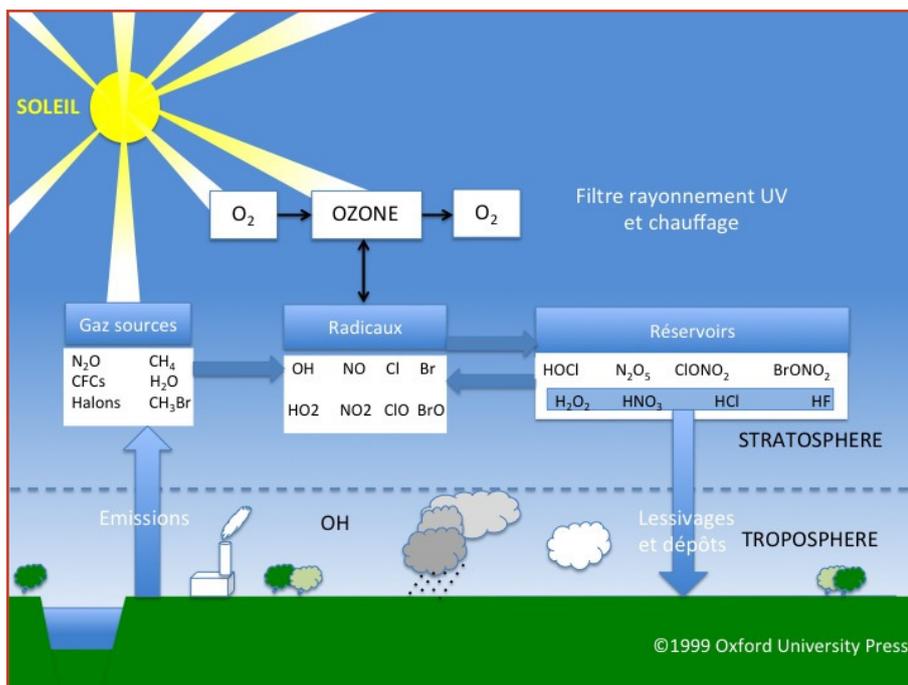
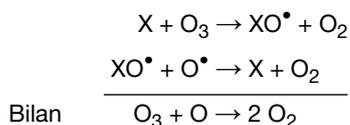


Figure 4 - Représentation schématique des cycles catalytiques pilotant l'équilibre de l'ozone dans la stratosphère (d'après [1]).

À l'heure actuelle, il est établi que la production d'ozone est compensée par des réactions de destruction faisant intervenir un grand nombre d'espèces par le biais de cycles catalytiques qui régénèrent le constituant initial réagissant avec l'ozone. Ces cycles ont pour forme :



Après un certain nombre de cycles, les espèces X et XO[•] sont séquestrées temporairement dans des espèces réservoir

moins réactives ou éliminées par transport vers la troposphère. Suivant l'altitude, on estime ainsi de 1 000 à 10 000 le nombre de cycles que les différents couples de composés réactifs peuvent accomplir avant de disparaître dans les espèces réservoir.

Les principaux cycles catalytiques de ce type dans la stratosphère font intervenir des radicaux libres tels que les composés hydrogénés (OH[•], HO₂[•]), azotés (NO, NO₂), chlorés (Cl[•], ClO[•]) et bromés (Br[•], BrO[•]). Les principaux constituants source de ces composés sont respectivement le méthane et la vapeur d'eau, l'oxyde nitreux (N₂O), les chlorofluorocarbures (CFC) produits industriellement, le chlorure de méthyle (CH₃Cl), seule source naturelle de chlore dans la stratosphère, le bromure de méthyle (CH₃Br) et les halons, ces derniers étant des composés bromés également produits industriellement. Après leur émission dans l'atmosphère, ces constituants source ont une durée de vie suffisamment longue pour pénétrer dans la stratosphère, au-dessus de 10-15 km d'altitude, où ils sont décomposés par le rayonnement solaire ultraviolet plus puissant à cette altitude, et où ils forment des constituants impliqués dans les cycles de destruction de l'ozone. La figure 4 illustre de façon schématique l'ensemble de ces cycles dans la stratosphère.

Ces cycles catalytiques expliquent pourquoi des composés, dont l'abondance relative est de trois ordres de grandeur inférieure à celle de l'ozone, déjà de l'ordre de 10⁻⁶, peuvent avoir un impact sur cet élément, si important pour la vie sur Terre. La compréhension progressive du bilan de l'ozone dans la stratosphère, établie entre les années 1950, avec l'introduction des composés hydrogénés, et les années 1970-1980, avec celle en dernier lieu des composés chlorés et bromés, a permis de mesurer la fragilité de l'équilibre de l'ozone. La menace sur cet équilibre, liée à la perspective, finalement non réalisée, de l'émission d'oxydes d'azote par une flotte d'avions supersoniques volant dans la stratosphère, et celle, réelle, de chlorofluorocarbures (CFC) produits par l'industrie chimique et libérant massivement des constituants chlorés dans la stratosphère, a été identifiée dans les années 1960 et 1970. Mais c'est la découverte du trou d'ozone au-dessus de l'Antarctique au début des années 1980 [3], qui a permis de confirmer de façon indiscutable l'impact des activités humaines sur l'équilibre de l'ozone.

Pour comprendre ce phénomène, correspondant à une disparition quasi totale pendant le printemps austral des molécules d'ozone vers 20 km d'altitude, à un niveau où leur abondance est maximale (figure 5), il a fallu faire appel à la chimie en phase hétérogène, modifiant ainsi radicalement la compréhension antérieure de l'équilibre de l'ozone, fondée jusqu'à uniquement sur les processus de chimie homogène en phase gazeuse [4]. Avant la découverte du trou d'ozone, on était en effet arrivé à la conclusion que l'influence des composés halogénés sur l'évolution de l'ozone stratosphérique était maximale vers 40 km, soit bien au-dessus de l'altitude de son maximum de concentration [5].

Les campagnes de mesures effectuées dès 1987 ont montré que la destruction de l'ozone se déroulait en deux

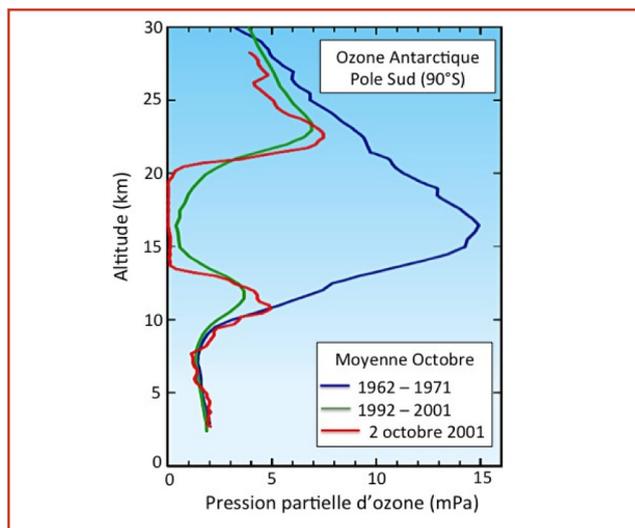


Figure 5 - Distribution verticale (en altitude) de l'abondance d'ozone (en pression partielle) pendant la période du trou d'ozone polaire (courbe verte : moyenne 1992-2001 ; courbe rouge : le 2 octobre 2001) comparée à la distribution verticale observée dans les années 1967-1971 (courbe bleue), avant l'apparition du trou d'ozone (d'après [7]).

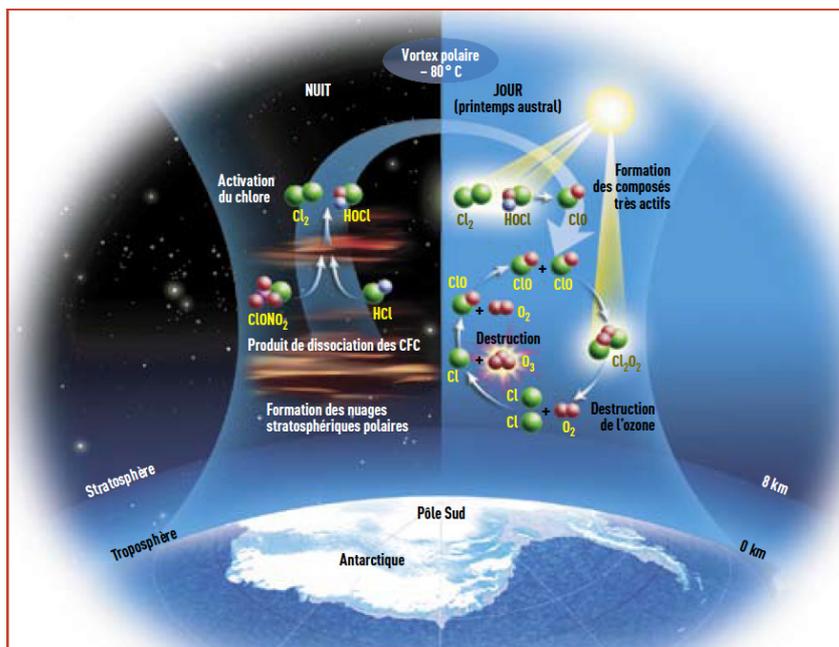


Figure 6 - Représentation schématique de la destruction d'ozone stratosphérique en Antarctique avec à gauche, la phase d'activation des composés chlorés pendant la nuit polaire, et à droite, la phase de destruction avec les cycles catalytiques de destruction pendant le printemps austral (d'après [8]). © Sylvie Dessert.

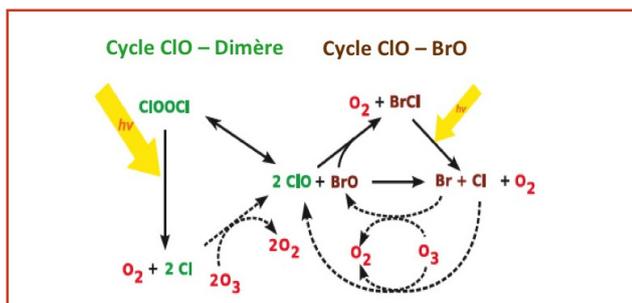


Figure 7 - Principaux cycles de destruction de l'ozone polaire : cycle ClO et dimère (ClOOCI) et cycle ClO + BrO.

phases, résumées sur la *figure 6*. Une première phase d'activation des composés chlorés vis-à-vis de la destruction d'ozone a lieu pendant la nuit polaire, et une deuxième phase correspond à la destruction photocatalytique de l'ozone proprement dite, dès la réapparition du Soleil au-dessus de l'horizon. La phase d'activation commence dès la fin de l'automne austral, en mai et juin, lorsque le Soleil disparaît progressivement au-dessus du continent antarctique. Cette disparition entraîne la formation du vortex polaire, une ceinture de vents d'ouest très intenses, qui isole les masses d'air polaires des régions avoisinantes. Le fort refroidissement radiatif de la stratosphère polaire lui permet alors d'atteindre des températures très faibles (inférieures à -85 °C), propices à l'apparition de nuages stratosphériques polaires, formés de particules solides ou liquides composées d'eau, d'acide sulfurique et d'acide nitrique. À la surface de ces particules, des réactions chimiques en phase hétérogène, c'est-à-dire faisant intervenir les phases solides/liquides et gazeuses, transforment les composés chlorés issus de la dissociation des CFC, majoritairement l'acide chlorhydrique (HCl) et le nitrate de chlore (ClONO_2), peu réactifs à cette altitude, en composés plus actifs. Dès la réapparition du Soleil au-dessus du pôle à la fin du mois d'août, ces composés forment en grande quantité du monoxyde de chlore (ClO^*) qui, sous l'action du rayonnement solaire, initie des cycles catalytiques extrêmement efficaces vis-à-vis de la destruction de l'ozone. Les deux principaux cycles sont représentés sur la *figure 7*.

Le premier cycle fait intervenir un composé très rare dans la stratosphère, le dimère du monoxyde de chlore (ClOOCI). Après la phase d'activation, la concentration du monoxyde de chlore (ClO^*) dans la stratosphère antarctique est multipliée par environ 50. Elle devient alors tellement abondante que ce composé réagit avec lui-même pour former le dimère ClOOCI . La photolyse de ce dimère entraîne la formation de chlore atomique qui réagit avec l'ozone pour former une molécule d'oxygène et du monoxyde de chlore, initiant ainsi à nouveau le cycle de destruction.

Dans le second cycle, le monoxyde de chlore réagit avec le monoxyde de brome (BrO^*) pour former une molécule d'oxygène et deux atomes de chlore et de brome ou bien une molécule d'oxygène et le constituant BrCl . Ce dernier constituant est alors photodissocié pour former deux atomes de chlore et de brome. Ces atomes réagissent ensuite avec l'ozone pour former une molécule d'oxygène et du monoxyde de brome ou de chlore, ré-initiant le processus.

L'efficacité de ces cycles de destruction est telle que l'ozone est détruit au rythme de plusieurs pour cent par jour dans le courant du mois de septembre, ce qui aboutit à la disparition quasi complète de l'ozone entre 15 et 20 km d'altitude. Au mois d'octobre, la stratosphère antarctique se réchauffe progressivement et les réactions de destruction d'ozone s'interrompent, mais le trou d'ozone reste confiné à l'intérieur du vortex polaire (*figure 8*). C'est seulement à la fin du printemps polaire, vers le mois de novembre, que le vortex polaire se désagrège, entraînant la dilution des masses d'air appauvries en ozone dans tout l'hémisphère sud.

L'apparition du trou d'ozone dans les années 1980 est liée à une augmentation très importante de l'abondance des composés chlorés dans la stratosphère entre les années

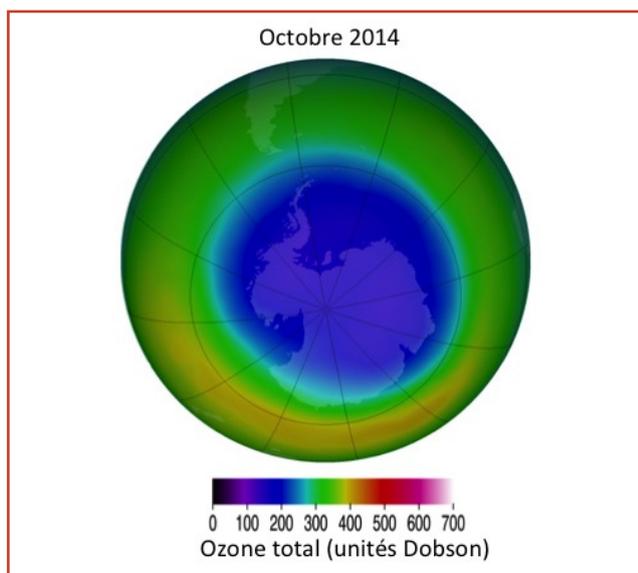


Figure 8 - Contenu total moyen d'ozone au-dessus de l'Antarctique en octobre 2014. La région bleutée montre le trou d'ozone. D'après Ozone Hole Watch : <http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov>.

1960 et les années 1980, leur concentration étant multipliée par 5, du fait des nombreuses applications des CFC. Le trou d'ozone antarctique reste un phénomène saisonnier récurrent dans l'hémisphère sud. Il perdurera tant que les CFC et les halons subsisteront dans la stratosphère. Compte tenu de leur très longue durée de vie dans l'atmosphère, l'évacuation

de ces gaz devrait prendre plusieurs décennies et ce phénomène ne disparaîtra pas avant 2050 [6].

Références

- [1] *Atmospheric Chemistry and Global Change*, G.P. Brasseur, J.J. Orlando, G.S. Tyndall (eds), Oxford University Press, **1999**.
- [2] Chapman S., On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere, *Philos. Mag.*, **1930**, *10*, p. 369.
- [3] Farman J.C., Gardiner B.G., Shanklin J.D., Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, **1985**, *35*, p. 207.
- [4] Solomon S., Stratospheric ozone depletion: a review of concepts and history, *Reviews of Geophysics*, **1999**, *37*, p. 275.
- [5] World Meteorological Organization, Atmospheric Ozone, *WMO, Report 16*, **1985**.
- [6] World Meteorological Organisation, Global Ozone Research and Monitoring Project, Scientific Assessment of Ozone Depletion, *WMO, Report 55*, **2014**.
- [7] Twenty questions and answers about the ozone layer: 2006 update, http://ozone.unep.org/Assessment_Panels/SAP/Scientific_Assessment_2006/Twenty_Questions.pdf
- [8] Godin-Beekmann S., Comment rétablir la couche d'ozone ?, *Les dossiers de La Recherche* « Le défi climatique : maîtriser le réchauffement », **2008**, *31*, p. 83.



Sophie Godin-Beekmann

est directrice de recherche au CNRS et directrice de l'Observatoire de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, CNRS/Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines*.

* Observatoire de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 11 boulevard d'Alembert, F-78200 Guyancourt.
Courriel : sophie.godin-beekmann@atmos.ipsl.fr

Institut de Chimie Radicalaire – UMR7273

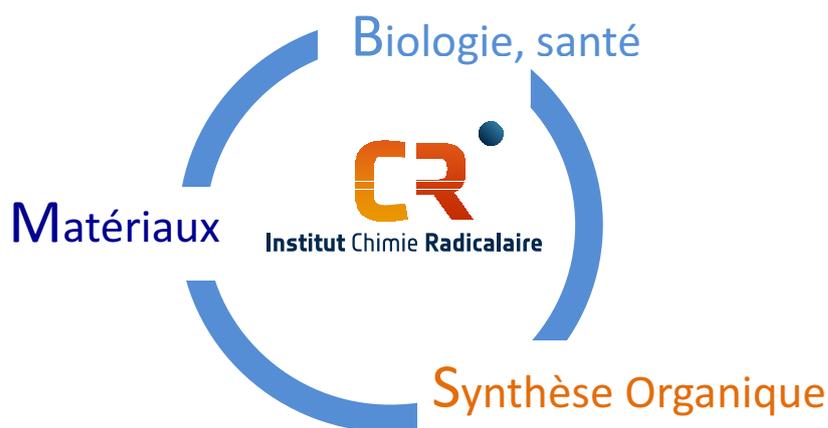


<http://icr-amu.cnrs.fr>

120 personnes - 8 équipes
(80 permanents)
Marseille - FRANCE

Etude, synthèse et utilisation des espèces radicalaires aux interfaces

...de la biologie, de la synthèse organique et des matériaux



polymères de spécialités RPE Synthèse
stress-oxydant **radicaux** Spectrométrie de masse
Chimie thérapeutique physico-chimie nitroxydes
Chimie théorique RMN-PDN supramoléculaire