

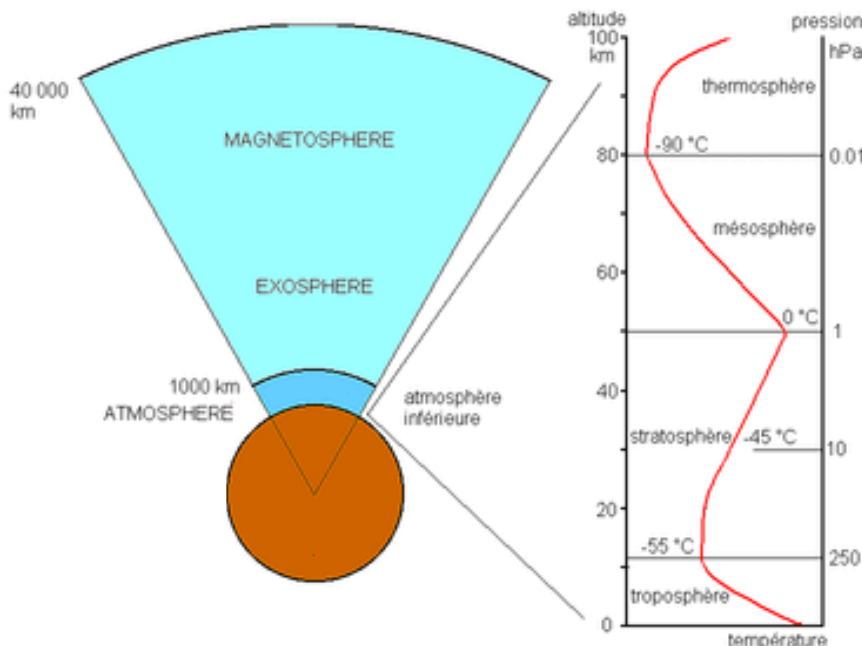
# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1. Généralités

L'atmosphère terrestre est un mélange formé de gaz présents en différentes concentrations et de particules diverses. Ce mélange est retenu autour de la Terre grâce au champ gravitationnel de cette dernière. La nature des gaz composant l'atmosphère ainsi que leur importance relative confèrent à celle-ci son caractère unique dans le système solaire, ainsi que son rôle de premier plan aussi bien dans l'apparition que dans le maintien de la vie sur Terre.

Les gaz composant l'atmosphère sont distribués de façon non-uniforme dans les quatre couches principales de l'atmosphère définies selon le comportement du gradient de température soit, en partant du sol, la troposphère, la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère. Ces couches sont caractérisées par plusieurs propriétés physiques comme la pression, la température, la densité et la présence de divers gaz (Figure 1). La presque totalité de la masse atmosphérique se retrouve dans la troposphère et la stratosphère : 75% se trouve en dessous de 15 km et 99%, en dessous de 30 km.



Bien qu'il soit présent en traces un peu partout dans l'atmosphère, c'est au niveau de la stratosphère, à environ 25 km d'altitude, que l'ozone est le plus concentré.

Figure 1 - Structure verticale de l'atmosphère terrestre.

[<http://www.ifremer.fr/po/cours/mouvement/sab12.html>]

Il est important de distinguer l'ozone troposphérique (qui joue un rôle dans l'effet de serre) de l'ozone stratosphérique, qui forme ce qu'on appelle communément la couche d'ozone. Cette couche de plusieurs kilomètres d'épaisseur filtre une partie des rayons ultraviolets nocifs du Soleil et les empêche d'atteindre la surface terrestre : elle est donc nécessaire à la vie sur Terre. C'est sa formation, 1,5 milliard d'années après la formation de la Terre, soit il y a 3 milliards d'années, qui a permis le développement de la vie sur notre planète. Il est à noter que les premiers organismes marins sont apparus avant, protégés des rayons ultraviolets par l'eau.

S'il est cependant intéressant de constater que l'atmosphère terrestre a permis l'apparition et le maintien de la vie, en retour, la présence de la vie a fortement altéré la composition de l'atmosphère. À titre d'exemples, la photosynthèse des végétaux a permis à une grande partie du gaz carbonique d'être transformée en oxygène, constituant qui, jusqu'alors, était présent en faible pourcentage. Le mécanisme photosynthétique se poursuivant encore aujourd'hui, l'oxygène a gagné en importance relative et est devenu le deuxième gaz dans l'atmosphère après l'azote. La Figure 2 fournit une idée des proportions relatives des principaux gaz atmosphériques. Il est à noter que le pourcentage de vapeur d'eau étant fortement variable, l'importance des gaz à effet de serre peut fluctuer dans ce diagramme. L'activité humaine contribue aussi à modifier la composition de l'atmosphère en y accroissant, par émission, l'importance de certaines substances (comme le gaz carbonique) et en y injectant de nouvelles (par exemple, les chlorofluorocarbones dits CFC). Certaines activités humaines produisent des gaz dits «à effet de serre» (GES); par ceci, on désigne ceux qui ont la capacité d'absorber partiellement le rayonnement infrarouge émis par la Terre, tout en étant transparent à la lumière visible.

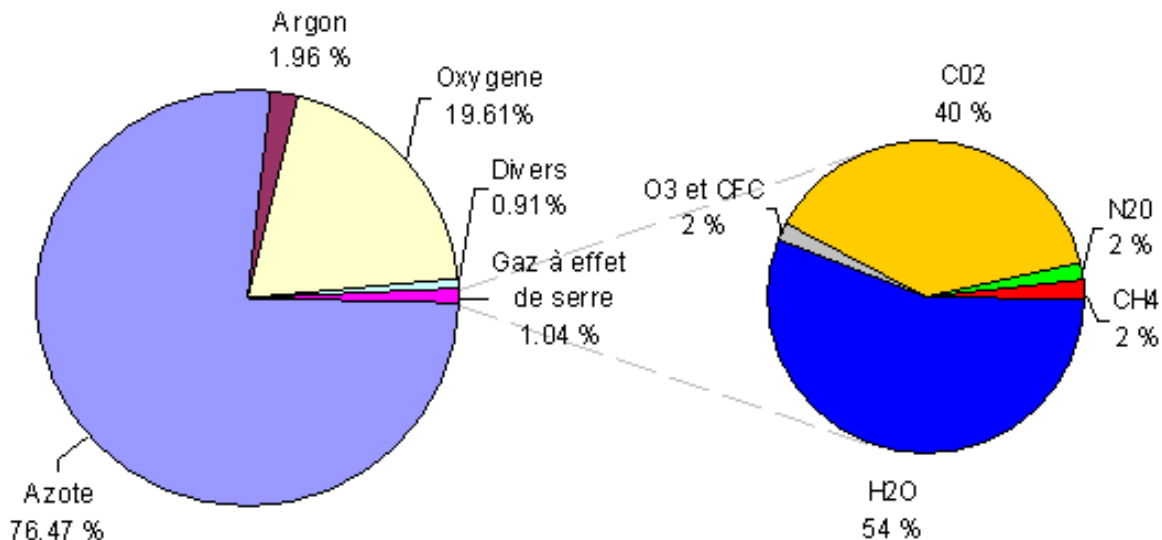


Figure 2 - Importance relative des gaz constituant l'atmosphère terrestre. La répartition des concentrations des différents gaz à effet de serre présents dans l'atmosphère en 1992 (les proportions n'ont pas beaucoup varié aujourd'hui) est reprise dans la partie droite.

<http://la.climatologie.free.fr/rechauffement/rechauffement1.htm>

## 1.2. L'effet de serre

Ce qui assure à un gaz particulier la capacité d'absorber le rayonnement infrarouge est sa structure moléculaire. Ainsi, l'azote et l'oxygène n'absorbent pas le rayonnement infrarouge à cause de leur nature diatomique qui leur dicte une structure moléculaire linéaire. Elles ont peu de possibilités d'oscillation, et par conséquent, un moment dipolaire électrique peu mobile. L'absorption de photons infrarouges n'est pas possible : les molécules diatomiques ne sont pas des gaz à effet de serre.

En revanche, lorsque les molécules sont constituées d'un plus grand nombre d'atomes, leurs possibilités d'oscillation augmentent. Par exemple, une molécule triatomique peut présenter des modes de vibration d'étirement avec moment dipolaire fixe ou mobile, ou des modes de pliage où le moment dipolaire est mobile. Il y aura, dans le cas des molécules triatomiques et polyatomiques, une bande d'absorption associée à chaque longueur d'onde provoquant un mode de vibration (d'étirement ou de pliage) où le moment dipolaire est mobile.

La Figure 3 illustre le spectre d'émission vers l'espace du système Terre - atmosphère (trait continu). Les courbes en pointillés correspondent aux courbes d'émission de corps noirs à différentes températures : les écarts observés par rapport à la courbe d'un corps noir ayant la température de la surface terrestre (entre 280K et 295K) sont l'effet des principales molécules absorbantes de l'atmosphère.

Les gaz atmosphériques qui interviennent dans l'effet de serre sont très minoritaires puisqu'ils constituent environ 1 % de l'atmosphère (revoir la Figure 2).

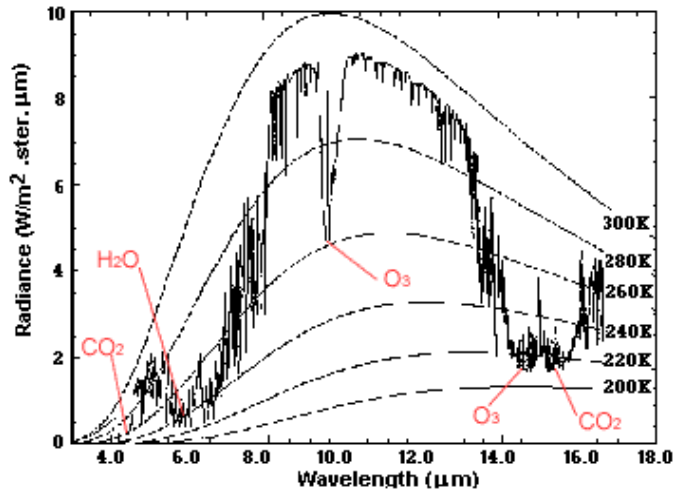


Figure 3 - Mise en évidence des bandes d'absorption infrarouges associées à la vapeur d'eau, au  $\text{CO}_2$  et à l'ozone.

[\[http://www.ens-lyon.fr/Planet-Terre/Infosciences/Climats/Rayonnement/Cours/partie2/partie2\\_2.htm\]](http://www.ens-lyon.fr/Planet-Terre/Infosciences/Climats/Rayonnement/Cours/partie2/partie2_2.htm)

Cependant, si le chauffage supplémentaire lié à cet effet de serre n'existait pas, la surface terrestre aurait une température moyenne de  $-18^\circ\text{C}$  plutôt que de  $+15^\circ\text{C}$ , rendant notre planète tout à fait inhospitalière. L'effet de serre de notre atmosphère est donc un phénomène bénéfique.

Ce qui est dangereux n'est pas le phénomène lui-même, parfaitement naturel et essentiel à notre existence, mais sa modification rapide du fait de l'homme : alors qu'une partie de ces gaz à effet de serre existait dans l'atmosphère bien avant l'apparition de l'homme, une autre

n'y a été introduite qu'après le début de l'ère industrielle. Comme on le verra plus loin, cette modification est porteuse de graves dangers potentiels qui ne se résument pas uniquement à un changement de température, loin s'en faut.

### Principaux gaz à effet de serre

#### La vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O)

Le GES à plus grande concentration (et variabilité) dans l'atmosphère est la vapeur d'eau, ce qui explique pourquoi les nuits estivales dans les régions humides sont habituellement plus chaudes : les particules d'eau dans l'air retiennent efficacement la chaleur absorbée pendant la journée. Au contraire, dans le désert du Sahara, où l'air est extrêmement sec, les

températures nocturnes peuvent chuter sous les 0°C. Une grande quantité de vapeur d'eau amplifie donc ce phénomène. La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère terrestre n'est pas directement reliée aux activités humaines mais y trouve naturellement sa place, dans le cadre du cycle de l'eau (Figure 4).

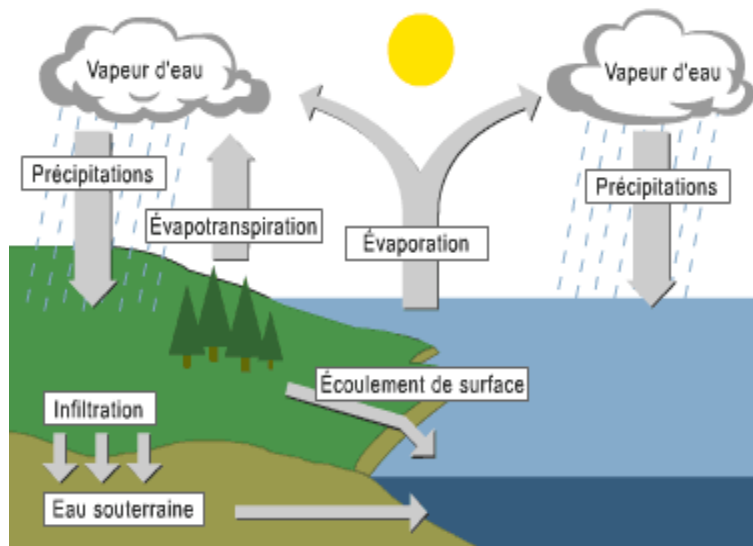


Figure 4 - Le cycle de l'eau  
[http://www.cfl.scf.rncan.gc.ca/ecosys/dynamic/water\\_f.htm](http://www.cfl.scf.rncan.gc.ca/ecosys/dynamic/water_f.htm)

La Figure 5 fournit l'allure typique de distribution printanière de vapeur d'eau en fonction de l'altitude et de la latitude, mesurée à partir du satellite HALOE (*The Halogen Occultation Experiment*). Les taux de mélange les plus bas (valeurs typiques de moins de 3 ppmv) sont observés au niveau de la tropopause tropicale (niveau de pression de 150 mbars environ) où les masses d'air passant dans la stratosphère

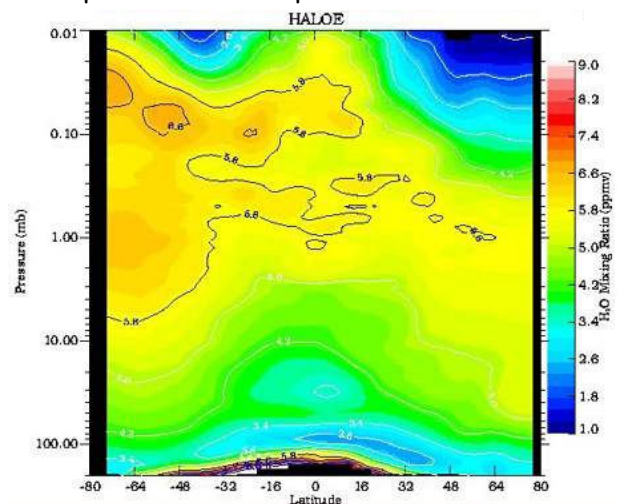


Figure 5 - Distribution typique de vapeur d'eau. Observations moyennées du satellite HALOE, entre mars et avril 1993.  
[http://www.ccpo.ou.edu/SEES/ozone/class/Chap\\_5/5\\_thumbs.htm](http://www.ccpo.ou.edu/SEES/ozone/class/Chap_5/5_thumbs.htm)

sont froides et sèches, particulièrement pendant l'hiver. Aux latitudes plus élevées, le taux de mélange en vapeur d'eau augmente depuis la basse jusqu'à la moyenne stratosphère, résultat de l'oxydation du  $\text{CH}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Le gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ )

On peut considérer que le principal gaz à effet de serre d'origine anthropique est le  $\text{CO}_2$ , dont la concentration a fortement varié au cours du dernier millénaire (Figure 6). La

quantité de  $\text{CO}_2$  émise par les humains a créé un déséquilibre dans le cycle naturel du carbone (Figure 7), qui est l'élément essentiel de la vie sur notre planète, de sorte que la concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère a augmenté de 25% par rapport à la teneur préindustrielle. Quoiqu'elle constitue une proportion assez petite de l'atmosphère (moins de 0,1%), cette augmentation est très significative. À travers son histoire, l'homme a contribué de plus en plus aux émissions de ce gaz, depuis la découverte du feu, en passant par le développement de l'agriculture, les feux de forêts accidentels, les brûlis (défrichement par le feu) et avec l'essor récent des activités industrielles.

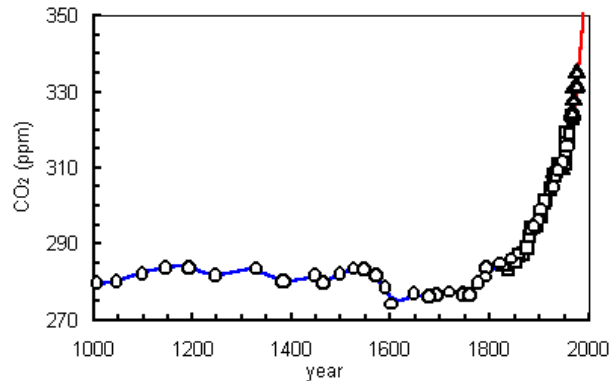


Figure 6 - Evolution du gaz carbonique atmosphérique au cours du dernier millénaire. Données obtenues à partir de carottages antarctiques et de sondages atmosphériques. [\[http://www.2think.org/keeling\\_curve.shtml\]](http://www.2think.org/keeling_curve.shtml)

En consommant les réserves de carbone fossile, comme le gaz naturel, le pétrole et le charbon, réserves non renouvelables à l'échelle humaine, nous émettons entre 6 et 8 Giga Tonnes de  $\text{CO}_2$  dans l'air chaque année. La déforestation correspond à un autre flux positif de  $\text{CO}_2$  vers l'atmosphère. Ces injections anthropiques sont tellement volumineuses que les océans ne peuvent remplir leur rôle d'épurateur dans le cycle naturel du carbone, étant incapables d'absorber tous les excédents de  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère (Figure 7). Ces surplus continuent donc à s'accumuler à un tel rythme qu'il faudra attendre plusieurs centaines d'années pour qu'ils soient tous enfouis dans les profondeurs des océans, et ce, même si on cesse d'en émettre à cet instant même.

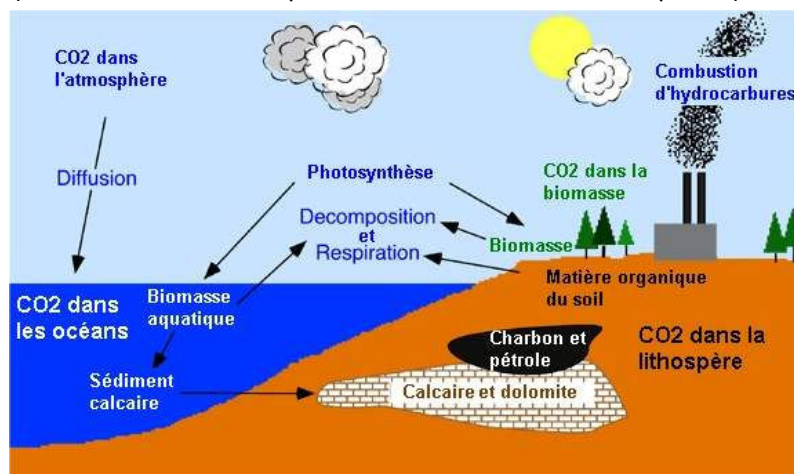


Figure 7 - Représentation schématique des échanges entre les 4 grands réservoirs de  $\text{CO}_2$ . [\[http://membres.lycos.fr/asniereseologie/co2.html\]](http://membres.lycos.fr/asniereseologie/co2.html)

## Le méthane (CH<sub>4</sub>)

Après la vapeur d'eau et le CO<sub>2</sub>, le méthane est le plus abondant des gaz organiques présents en traces dans l'atmosphère, avec un taux de mélange troposphérique moyen d'environ 1740 ppb dans l'Hémisphère Nord et d'environ 1620 ppb dans l'Hémisphère Sud (Dlugokencky *et al.*, 1994 ; Figure 8). Le CH<sub>4</sub> est aussi le GES le plus abondant dans la

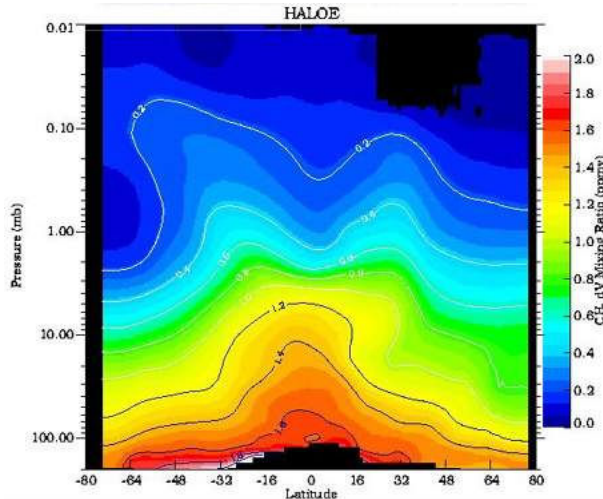


Figure 8 - Distribution typique de méthane. Observations moyennées du satellite HALOE, entre mars et avril 1993. Noter la diminution de concentration stratosphérique, en corrélation avec la Figure 5.

[http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/class/Chap\\_5/5\\_thumbs.htm](http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/class/Chap_5/5_thumbs.htm)

joue un rôle important aussi bien dans la chimie troposphérique que stratosphérique : son oxydation par OH dans la troposphère aboutit à la formation de formaldéhyde, de monoxyde de carbone et, dans un environnement suffisamment riche en NO<sub>x</sub>, d'ozone. Dans la stratosphère, le méthane constitue un puits pour les atomes de chlore, d'où son importance pour l'ozone stratosphérique. Nous avons aussi déjà mentionné plus haut qu'il constitue une source importante de vapeur d'eau dans la stratosphère. Une partie des émissions de méthane est attribuable aux activités humaines. Provenant essentiellement de la décomposition biochimique des végétaux, il est dégagé lors de la fermentation entérique des animaux herbivores (surtout les ruminants). C'est également le gaz des rizières et des marais. La quantité d'émissions de méthane est donc étroitement liée à la pratique de

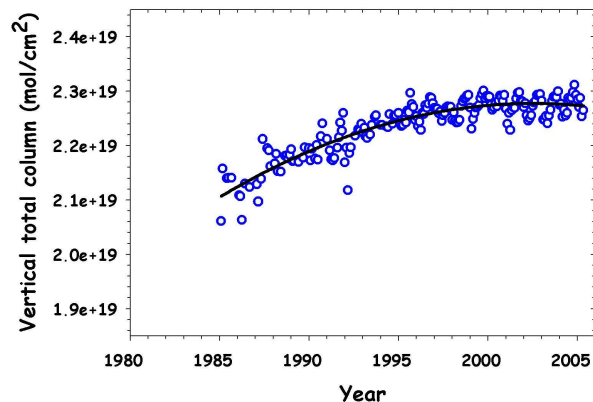


Figure 9 - Evolution de la colonne verticale de CH<sub>4</sub> au-dessus du Jungfraujoch. Le trait noir représente l'ajustement des moyennes mensuelles (cercles bleus) par un polynôme du second ordre.

l'agriculture et, en conséquence, à la croissance de la population. D'importantes quantités de méthane sont également dégagées par l'utilisation de combustibles fossiles et par le brûlage de la biomasse.

### Le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O)

La libération d'oxyde d'azote dans l'atmosphère se fait essentiellement de manière naturelle, par les sols et les mers, dans le cadre du cycle de l'azote (Figure 10). Trois processus de base interviennent dans le recyclage de l'azote : la fixation, la nitrification et la dénitrification. La fixation correspond à la conversion de l'azote atmosphérique en azote utilisable par les plantes et les animaux. Elle s'effectue par l'intermédiaire de certaines bactéries qui vivent dans les sols ou dans l'eau. La nitrification transforme les produits de la fixation (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>3</sub>) en NO<sub>x</sub> (soit NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), des nitrites et nitrates. C'est une réaction d'oxydation qui se fait par catalyse enzymatique reliée, elle aussi, à des bactéries présentes dans les sols et dans l'eau. Enfin, la dénitrification retourne l'azote à l'atmosphère sous sa forme moléculaire N<sub>2</sub> avec production de CO<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub>O. Il s'agit d'une réaction de réduction de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par l'intermédiaire de bactéries transformant la matière organique. Ce processus naturel du cycle de l'azote ne présenterait pas de réel problème si ce n'est que l'activité humaine contribue à l'augmentation de la dénitrification : les sols, enrichis par l'homme en engrais azotés, produisent davantage de protoxyde d'azote et leur utilisation répandue ne fait que croître la concentration de N<sub>2</sub>O dans l'air. Dans une moindre mesure, d'autres sources anthropogéniques de protoxyde d'azote existent (activité industrielle, incendie de la biomasse, etc), même si elles ne sont pas encore quantifiées de manière exacte. C'est au

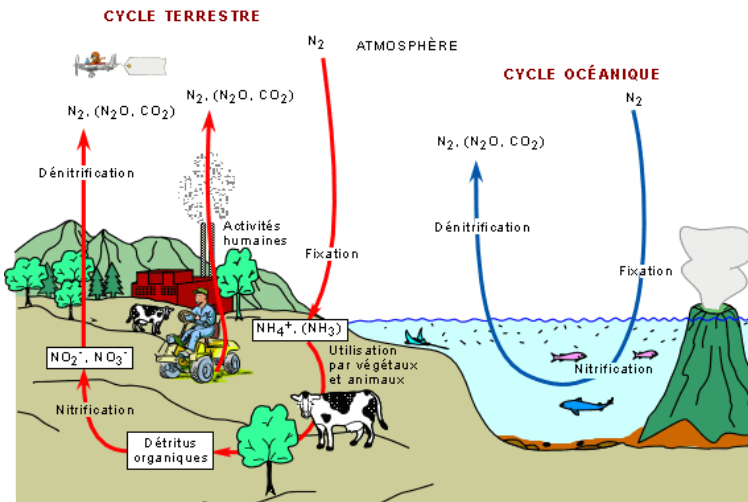
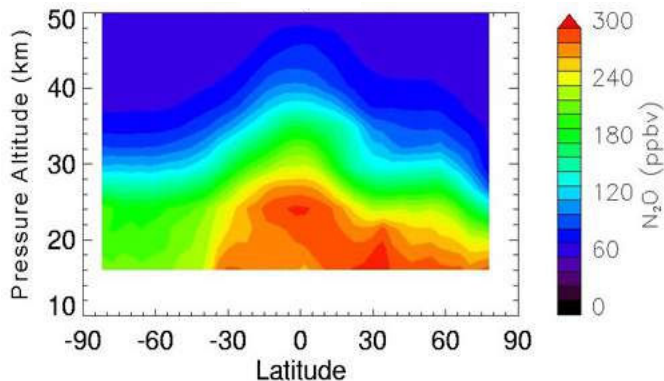


Figure 10 - Le cycle de l'azote et ses 3 processus de base : fixation, nitrification et dénitrification.

[\[http://www.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s3/cycle.azote.html\]](http://www.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s3/cycle.azote.html)

niveau des tropiques (Figure 11), là où l'exploitation des sols a connu de nombreuses modifications au



niveau des tropiques (Figure 11), là où l'exploitation des sols a connu de nombreuses modifications au

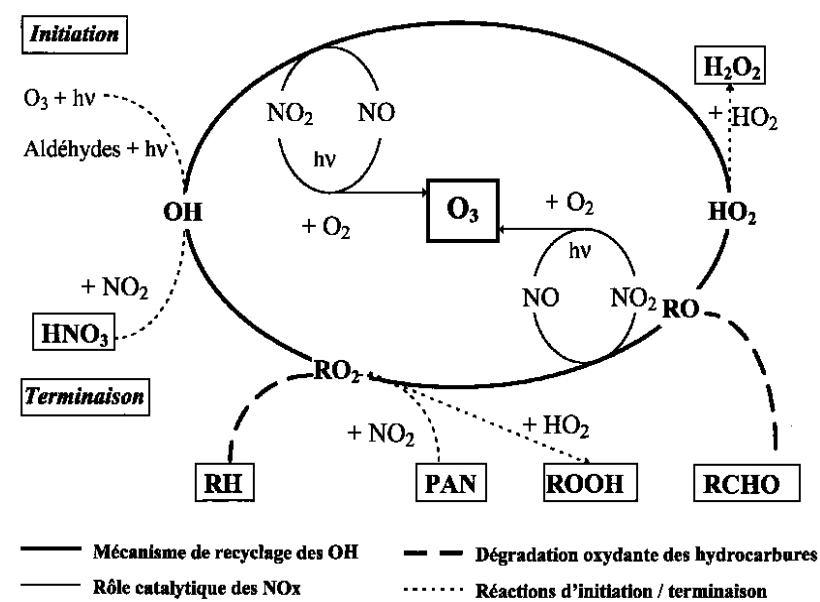
Figure 11 - Distribution typique de N<sub>2</sub>O au niveau de la stratosphère. Observations de janvier 1993 du spectromètre CLAES, embarqué à bord du satellite UARS en 1991.

[\[http://www.ccpo.ou.edu/SEES/ozone/class/Chap\\_5/5\\_thumbs.htm\]](http://www.ccpo.ou.edu/SEES/ozone/class/Chap_5/5_thumbs.htm)

cours de ces dernières années, que les sources de N<sub>2</sub>O sont les plus importantes. On estime en effet que les terres des zones tempérées libèrent près de la moitié seulement de la charge totale libérée au niveau des tropiques. La contribution océanique réelle reste encore difficile à quantifier. Le N<sub>2</sub>O atmosphérique est principalement détruit par photolyse, au niveau de la stratosphère. Sa consommation par certains types de sols constitue un autre puits potentiel, mais dont l'importance est encore méconnue.

### L'ozone (O<sub>3</sub>)

Alors que l'ozone stratosphérique nous protège des rayons ultraviolets du Soleil, l'ozone troposphérique, bien qu'uniquement présent à l'état de traces, est tout aussi important et ce, à double titre. Radiativement d'abord, ses fortes bandes d'absorption centrées à 9.6 µm en font un GES très efficace, particulièrement dans la haute troposphère où les températures sont plus basses. L'ozone troposphérique joue de plus un important rôle de contrôle dans la capacité d'oxydation de notre atmosphère. Sans ozone, des constituants tels que le monoxyde de carbone CO, les hydrocarbures ainsi que la plupart des composés soufrés et azotés s'accumuleraient dans l'atmosphère à des concentrations supérieures à celles observées de nos jours. D'un point de vue environnemental cependant, de trop fortes concentrations d'ozone, au niveau de la surface, ont un effet polluant, de par son effet nocif pour la santé des êtres vivants (problèmes de respiration) et pour les végétaux (entrave au processus de photosynthèse). Ce polluant provient surtout des usines et de l'utilisation d'automobiles. Il est la principale composante du smog, brouillard brunâtre qui flotte au-



dessus des grandes villes (comme Athènes ou Mexico par exemple) pendant les journées chaudes et ensoleillées d'été, puisque le soleil procure le rayonnement ultraviolet qui sert de catalyseur à la réaction (Figure 12). La production d'ozone dans la troposphère est le résultat de l'oxydation des composés organiques volatils (COV) - principalement des hydrocarbures (RH) - en présence des oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub> (NO<sub>x</sub>). Les oxydes d'azote jouent un rôle dans ce processus.

Figure 12 - Mécanisme simplifié de production de l'ozone troposphérique.

[http://www.lisa.univ-paris12.fr/Photox/ozone\\_cycle04.html](http://www.lisa.univ-paris12.fr/Photox/ozone_cycle04.html)



En effet, selon leurs concentrations, ils conditionnent les rapports de branchement entre réactions compétitives. Ils gouvernent ainsi l'intensité de la production, voire de la destruction, de l'ozone troposphérique. L'évaluation de la production d'ozone dépend donc de notre connaissance de la distribution des composés azotés de l'atmosphère. Les réactions chimiques mises en jeu sont des réactions en chaînes initiées par le radical OH : ce radical est ainsi le réactif clé du processus de production d'ozone. Il est produit par des réactions photochimiques impliquant principalement l'ozone et les aldéhydes (réaction d'initiation). Ce radical OH réagit avec un hydrocarbure (RH) pour conduire à un nouveau radical ( $RO_2$ ). En présence de NO, ce radical peroxy va permettre l'oxydation rapide du NO en  $NO_2$ ,  $RO_2$  étant quant à lui converti en radical RO. L'évolution de RO conduit à un aldéhyde (RCHO) et au radical  $HO_2$ . Pour terminer le cycle,  $HO_2$  réagit avec NO pour reformer le radical OH initial et une molécule de  $NO_2$ . Au cours de ce cycle, les deux molécules de dioxyde d'azote formées vont rapidement se photolyser en présence d'oxygène pour conduire à deux molécules d'ozone. On constate que lors de ce processus, les hydrocarbures sont dégradés en espèces plus oxydées (aldéhydes). En zone urbaine et périurbaine, milieux riches en  $NO_x$ , il ressort que, pour des concentrations en  $NO_x$  supérieures à quelques ppb, la régénération du radical OH est quasi-totale. Dans ces conditions, pour chaque tour du cycle, on constate que deux molécules d'ozone sont produites. Le radical OH est recyclé et va pouvoir réagir avec un nouvel hydrocarbure (RH) pour produire deux nouvelles molécules d'ozone et ainsi de suite. Au final, la production d'ozone troposphérique est ainsi fonction notamment du rapport  $COV/NO_x$ , de la spéciation des COV (notamment à travers la distinction de leur réaction avec OH), de l'efficacité des sources de radicaux (donc de l'ensoleillement). La Figure 13 reproduit les cartes de distribution globale d'ozone troposphérique pour les 4 saisons de l'année : elles ont été obtenues par différence entre les colonnes d'ozone totale et stratosphérique, observées respectivement depuis l'espace par le spectromètre TOMS (*Total Ozone Mapping*

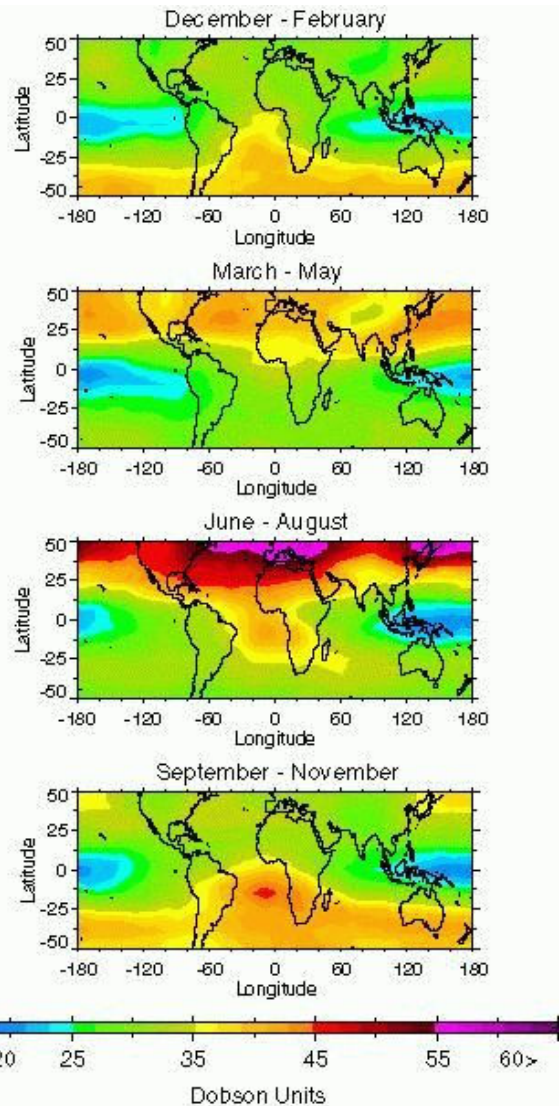


Figure 13 - Distributions saisonnières d'ozone troposphérique, exprimées en unités Dobson (DU) : 100 DU équivalent à une couche d'ozone pur de 1 millimètre d'épaisseur, ramené au niveau de la mer.

[\[http://www-gte.larc.nasa.gov/trace/tra\\_fig1.htm\]](http://www-gte.larc.nasa.gov/trace/tra_fig1.htm)

respectivement depuis l'espace par le spectromètre TOMS (*Total Ozone Mapping*

*Spectrometer*) et l'instrument par visée au limbe SAGE-II (*Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II*). Comme attendu, les valeurs maximales sont obtenues lors des mois d'été de l'Hémisphère Nord, aux latitudes moyennes, où les émissions industrielles sont les plus abondantes. Plus surprenantes sont les valeurs élevées observées de Septembre à Novembre au-dessus de l'Atlantique, entre l'Afrique et l'Amérique du Sud, et qui forment une bande, centrée sur 30° de latitude Sud, empiétant sur une partie de l'Océan Indien et de l'Océan Pacifique. Elle pourrait résulter d'incendies de la biomasse.

## Les halocarbures

Contrairement au  $CO_2$ , au  $CH_4$ , au  $N_2O$  et à l' $O_3$ , la présence d'halocarbures dans l'atmosphère ne remonte qu'au début de l'ère industrielle : ils ont été donc introduits uniquement par l'homme. Les halocarbures (de formule générique de type  $C_xH_yHal_z$  où Hal représente un ou plusieurs halogènes) constituent une vaste famille de gaz obtenus en remplaçant, dans une molécule d'hydrocarbure (le propane, le butane, ou encore l'octane, que l'on trouve dans l'essence), de l'hydrogène par un gaz halogène (comme le fluor ou le chlore). Les molécules ainsi obtenues ont deux propriétés principales :

- Absorption importante du rayonnement infrarouge
- Molécules « solides » : elles sont donc chimiquement très stables dans l'atmosphère, et seule la composante « dure » du rayonnement solaire et intersidéral (les ultraviolets et les rayons cosmiques) peut briser les plus résistantes de ces molécules. Comme ces processus sont lents et n'interviennent que loin du sol, ces molécules d'halocarbures ont des durées de vie dans l'atmosphère qui peuvent être très longues, puisqu'il faut attendre qu'elles diffusent dans la stratosphère - donc qu'elles montent haut alors qu'elles sont souvent très lourdes - avant d'être « cassées », ce qui peut prendre plusieurs centaines d'années.

Une sous-famille particulière d'halocarbures, les CFC (pour « chlorofluorocarbures »), comporte de nombreux représentants, qui sont cependant tous bâtis sur le même principe : pour obtenir une molécule de chlorofluorocarbure, on prend une molécule d'hydrocarbure et on y remplace en totalité l'hydrogène par une combinaison de chlore et de fluor. La formule générique d'un CFC est donc  $C_xCl_yF_z$  : ils contiennent uniquement du carbone, du fluor et du chlore. Les CFC sont notamment utilisés dans les appareils de réfrigération, pour l'air conditionné, pour la fabrication de récipients en polystyrène, des mousses isolantes ou pour les propulseurs d'aérosols, à cause de leurs propriétés thermodynamiques et leur inertie chimique. En plus d'être des gaz à effet de serre très efficace, les CFC sont également des précurseurs de la destruction de l'ozone stratosphérique. Pour cette raison, on a condamné leur emploi par le protocole de Montréal de 1987 et ses Amendements et Ajustements successifs, et ils ont été remplacés par des hydrofluorocarbures (HFC) ou par des hydrocarbures perfluorés (PFC), gaz à effet de serre réglementés par le protocole de Kyoto dix ans plus tard.

## L'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>)

Un autre gaz industriel que l'on mentionne souvent dans les milieux spécialisés est l'hexafluorure de soufre SF<sub>6</sub>. L'hexafluorure de soufre est un gaz isolant très répandu, non inflammable, non toxique, non corrosif, relativement inerte et peu coûteux. Il est utilisé dans un grand nombre d'applications techniques, comme dans les équipements électriques par exemple, les doubles vitrages ou les semelles des chaussures de sport. Même s'il n'est pas émis en grande quantité (sa concentration est de l'ordre de quelques ppt), le SF<sub>6</sub> participe de façon très active à l'effet de serre compte tenu de son grand pouvoir absorbant de rayonnement. En outre, sa bonne résistance à la composante « dure » du rayonnement solaire lui confère une très longue durée de vie dans l'atmosphère. Le protocole de Kyoto réglemente par conséquent les émissions industrielles de SF<sub>6</sub>.

Tous les GES mentionnés jusqu'ici ne contribuent pas de la même manière à l'effet de serre puisqu'ils n'ont pas tous les mêmes bandes d'absorption. Pour comparer leur potentiel, on les compare fréquemment au CO<sub>2</sub>, sur une durée de 100 ans, et on calcule leur « pouvoir de réchauffement global » (PRG). Le pouvoir de réchauffement global d'un gaz se définit comme le « forçage radiatif » (c'est à dire la puissance radiative que le gaz à effet de serre renvoie vers le sol), cumulé sur une durée qui est conventionnellement fixée à 100 ans, d'une quantité de gaz donnée. C'est une notion qui permet d'appréhender à la fois sa « puissance instantanée » (le forçage radiatif), découlant de ses raies d'absorption, et sa durée de vie, puisque sur 100 ans, nous ne sommes pas loin de la durée de vie de l'essentiel des gaz à effet de serre. Cette valeur ne se mesure pas dans l'absolu, mais relativement au CO<sub>2</sub>. Le PRG d'un gaz exprime donc « combien de fois plus » (ou « combien de fois moins ») un gaz « engendre un effet de serre sur 100 ans », s'il est émis en même quantité que le CO<sub>2</sub>. Le Tableau 1 reprend le PRG des principaux gaz à effet de serre. On en déduit par exemple que le méthane est un gaz environ 20 fois plus efficace que le CO<sub>2</sub> pour l'effet de serre ; autrement dit, un rejet d'un kilogramme de méthane dans l'atmosphère équivaut à y rejeter 20 kilogrammes de gaz carbonique.

Gaz	PRG relatif/CO <sub>2</sub> (à 100 ans)	Durée de séjour dans l'atmosphère
CO <sub>2</sub>	1	100 ans
CH <sub>4</sub>	21	12 ans
N <sub>2</sub> O	310	120 ans
Halocarbures	de 140 à 11700 (selon espèce)	plusieurs siècles
SF <sub>6</sub>	23900	plusieurs milliers d'années

Tableau 1 - Pouvoir de réchauffement global et durée de séjour dans l'atmosphère des principaux gaz à effet de serre (selon l'*Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), 2001 (<http://www.ipcc.ch>))

Il est cependant important de savoir qu'il existe des « zones de recouvrement » entre les différents gaz à effet de serre : plusieurs d'entre eux absorbent les mêmes longueurs d'onde, ce qui fait que l'effet d'un supplément d'un des gaz n'est pas indépendant de la proportion des autres gaz déjà présents dans l'atmosphère. Le PRG est donc une manière

simplifiée de représenter les choses : si l'on voulait être exact, chaque PRG serait une fonction non seulement de la capacité d'absorption propre de chaque gaz et de sa durée de vie dans l'atmosphère, mais aussi de la concentration des autres gaz déjà présents.

Une fois dans l'atmosphère, les GES n'y restent pas éternellement. Ils peuvent être éliminés de l'atmosphère soit par suite d'un phénomène physique (telle que la pluie), par suite d'un phénomène chimique (réaction avec d'autres espèces atmosphériques, passage au sein d'un autre réservoir), soit enfin par suite d'un phénomène radiatif (photodissociation). Mis à part la vapeur d'eau, qui s'évacue en quelques jours, les gaz à effet de serre mettent très longtemps à s'en aller de l'atmosphère. Il n'est pas encore possible de savoir avec précision combien de temps est nécessaire, d'autant plus que les phénomènes qui déterminent leur destination dépendent de toutes les activités de la biosphère en général et aussi des activités humaines. On a malgré tout une estimation de la durée de séjour, c'est à dire du temps qui est nécessaire à ce que le gaz disparaisse de l'atmosphère. Le Tableau 1 fournit une idée de la durée de séjour dans l'atmosphère des principaux GES. Il est important de noter que les valeurs présentes dans le Tableau 1 sont issues de mesures et de calculs effectués sur base d'une atmosphère actuelle et qu'elles sont donc susceptibles d'évoluer, en même temps que les interrelations générales du climat.

Il est évident qu'un renforcement de l'effet de serre, et donc une variation du climat, surtout si elle est trop brusque, aura un grand nombre de répercussions sur la planète et ceux qui l'habitent. L'IPCC (<http://www.ipcc.ch>) a fait plusieurs simulations pour essayer de prévoir l'impact d'un réchauffement planétaire pendant le siècle en cours, en supposant que les concentrations de GES doubleraient. Les simulations indiquent une augmentation de la température moyenne allant d'environ de 2 à 6°C. Déjà à l'heure actuelle, des changements dans le climat et dans notre environnement sont observés. Tout d'abord, la hausse de la température générale de la Terre cause la fonte des glaciers et une disparition rapide des surfaces recouvertes de neige ou de glace, provoquant ainsi une augmentation du niveau de la mer. Ces fontes se produisent à une vitesse alarmante dans les régions polaires, le Groenland et les glaciers continentaux (comme dans les Alpes et dans l'Himalaya par exemple). D'autre part, le réchauffement des océans cause une dilatation thermique (une eau chaude est plus volumineuse qu'une eau froide). L'augmentation du niveau de la mer est donc à la fois le résultat de la dilatation thermique et des échanges avec les réservoirs d'eau de surface. En fait, on évalue que près de la moitié de l'élévation a été causée par la dilatation des eaux de la couche supérieure de l'océan reliée à leur réchauffement. On estime que le niveau est monté d'environ 20 cm au XX<sup>ème</sup> siècle, et si nous continuons à émettre autant de gaz à effet de serre, il pourrait monter de presque un mètre pendant le XXI<sup>ème</sup> siècle, inondant certaines zones côtières.

Tous les écosystèmes seront également affectés par ces changements climatiques. Si une région se réchauffe, les espèces qui l'habitent devront soit migrer dans des zones plus favorables, soit s'adapter. Celles qui ne réussiront pas disparaîtront. Des écosystèmes pourraient même complètement disparaître, remplacés par d'autres mieux adaptés aux nouvelles conditions du milieu, conséquence d'un déplacement général des espèces végétales et animales des basses vers les hautes latitudes.

Pour l'espèce humaine, le réchauffement de la planète s'avère une menace pour la santé, surtout pour les groupes les plus vulnérables que forment les personnes âgées, les jeunes enfants, les nourrissons et les malades chroniques. On doit ainsi s'attendre à voir diminuer le taux de mortalité pendant les saisons froides, et augmenter pendant les saisons chaudes. Des températures plus élevées permettront par ailleurs à certaines maladies infectieuses et parasitaires de s'étendre. Par exemple, le paludisme, maladie potentiellement mortelle dont le vecteur est un moustique, limitée actuellement aux régions tropicales, pourrait s'introduire dans les latitudes moyennes. On peut penser à de nombreux autres problèmes de santé qui pourraient découler d'un réchauffement planétaire : coups de chaleur, cancers de la peau, déshydratation, etc. Alors que la plupart des régions du globe connaîtront une augmentation de la température, il est également possible que quelques-unes se refroidissent. Puisque des facteurs comme le niveau des mers et les vents varieront, il se peut que l'efficacité de certains courants marins chauds, tel le «Gulf Stream» qui adoucit les températures en Europe, soit en effet ralentie. A une échelle plus globale, c'est tout le système de circulation des masses d'eau océaniques qui pourrait se trouver perturbé.

La variation de la quantité de précipitations affectant la surface dépend également de la localisation géographique : elles augmenteront surtout aux moyennes et hautes latitudes, tandis que les latitudes plus proches de l'équateur verront leur quantité de précipitations diminuer. On peut deviner que pour des pays en voie de développement en Afrique, au Moyen-Orient et en Amérique Latine, une diminution des réserves d'eau serait catastrophique, la pratique de l'agriculture et de l'élevage devenant plus difficile.

Enfin, des phénomènes extrêmes et des anomalies climatiques deviendraient plus fréquents dans les zones habitées : on ne parle pas d'une multiplication de ces événements désastreux, comme les sécheresses, les ouragans et les inondations, mais plutôt d'un déplacement des zones où ils sont susceptibles de se produire. En réalité, quelques catastrophes naturelles, telles que les ravages causés par *El Niño* en 1997-1998 en Amérique du Sud et en Afrique ou les canicules en Europe au cours de l'été 2003, nous ont déjà frappés. L'IPCC identifie ces événements comme des signes avant-coureurs des intensifications de catastrophes naturelles à l'échelle mondiale.

De nombreux pays ont commencé à prendre les mesures requises afin de stabiliser ou de diminuer leurs émissions de GES. Dans les années 1990, lorsque la communauté internationale a pris conscience des dangers reliés à l'augmentation de l'effet de serre, une première initiative a été prise : l'adoption en 1992 de la Convention-cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC). Dès 1994, cet accord «obligeait tous les signataires de mettre en place des programmes nationaux de réduction des émissions de GES, de soumettre des rapports périodiques sur leurs actions en la matière et, pour les pays industrialisés, de stabiliser leurs émissions aux niveaux de 1990».

Une nouvelle étape a été franchie le 11 décembre 1997 avec l'adoption du Protocole de Kyoto dans le cadre de la CCNUCC. L'objectif de cet accord est de lutter contre les changements climatiques par une action internationale de réduction des émissions de gaz à effet de serre qui causent le réchauffement planétaire. Six gaz sont visés par le Protocole : le dioxyde de carbone, le méthane, le protoxyde d'azote, les hydrofluorocarbones, les hydrocarbures

perfluorés et l'hexafluorure de soufre. Cette convention commande aux pays industrialisés, responsables de 60% des émissions mondiales de gaz à effet de serre, de réduire leurs émissions d'un minimum de 5% par rapport au niveau de 1990 pendant une première période s'étendant de 2008 à 2012. Pour chaque pays, des engagements particuliers ont été établis : par exemple, le Canada s'est engagé à diminuer de 6% ses émissions. Notons que l'on n'a pas imposé de telles limites aux pays en voie de développement, car ils n'ont ni la capacité financière, ni institutionnelle de les réduire, et, de toute manière, ce sont les pays industrialisés qui sont responsables actuellement de la plus grande partie des émissions (Figure 14).

Afin d'aider ces pays à atteindre leurs objectifs, le Protocole de Kyoto instaure trois mécanismes de flexibilité : l'échange de droits d'émission, de la mise en œuvre conjointe et du mécanisme de développement propre. Ceux-ci leur permettent d'échanger entre eux des droits d'émissions et d'obtenir des crédits supplémentaires en mettant en œuvre des projets de réduction des émissions à l'étranger.

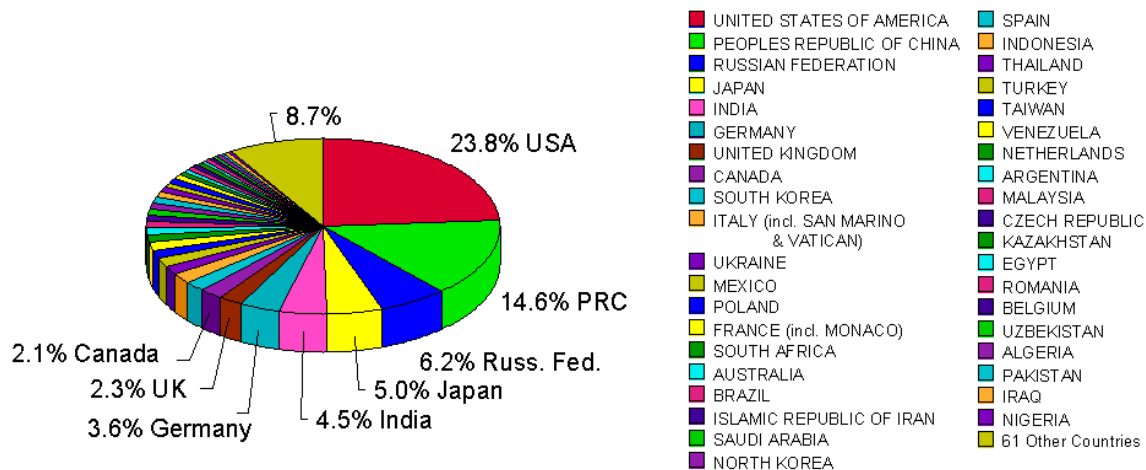


Figure 14 - Production totale et par pays de CO<sub>2</sub> fossile en 1997 (source : Carbon Dioxide Information Analysis Center, <http://cdiac.esd.ornl.gov>).

Pour que ces mesures entrent en vigueur, il fallait les signatures de 55 pays, émettant 55% des gaz à effet de serre de toute la planète. Malheureusement, les intérêts économiques prennent le dessus sur les problèmes environnementaux : en 2001, le président des États-Unis George W. Bush, pays qui produit à lui seul le quart des gaz à effet de serre, a refusé de ratifier le Protocole de Kyoto. Après ce refus, les 119 pays qui avaient donné leur approbation ne constituaient ensemble que 44,2%. Il ne restait qu'une seule chance : la Russie, responsable de 17,4% des émissions totales. Le 5 novembre 2004, le président russe Vladimir Poutine ratifiait le Protocole de Kyoto, donnant ainsi de l'espoir quant à la réussite de ce projet, qui est officiellement entré en vigueur le 16 février 2005. L'ensemble des conventions et des pays signataires au Protocole de Kyoto sont disponibles sur le site de la Convention-cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (<http://unfccc.int>).

### 1.3. L'ozone stratosphérique

L'ozone est un gaz naturellement présent dans notre atmosphère. Environ 10% de l'ozone atmosphérique se trouve dans la troposphère tandis que les 90% restants résident dans la stratosphère, entre le sommet de la troposphère et environ 50 kilomètres d'altitude, pour former ce qu'on appelle plus communément la couche d'ozone. Pour fixer les idées, le taux de mélange en volume d'ozone est de l'ordre de 100 à 500 ppbv au niveau de la tropopause, atteint 3 ppmv à 20 kilomètres d'altitude, est maximum à environ 35 kilomètres

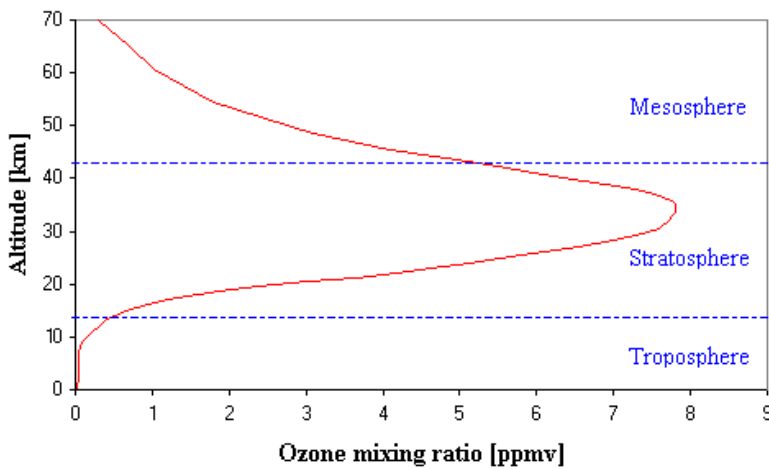


Figure 15 - Profil typique de distribution verticale d'ozone  
[\[http://www.ph.gmw.ac.uk/astroweb/atmosphere/ozone.html\]](http://www.ph.gmw.ac.uk/astroweb/atmosphere/ozone.html)

d'altitude (8-10 ppmv) pour redescendre à 2 ppmv au delà de la stratopause (Figure 15). Bien que ses taux de mélange volumique en ozone soient faibles, l'ozone s'avère vital dans le contexte du maintien de la vie sur Terre. En effet, il absorbe les radiations ultraviolettes nocives pour les êtres vivants (les UV-B, de 280 à 315 nm), susceptibles par exemple d'endommager l'ADN des cellules vivantes, de freiner

la croissance des plantes, d'entraîner des cancers de la peau, d'endommager la cornée et la lentille de l'œil (cataracte), ou encore d'affecter notre système immunitaire. L'absorption des UV-B par l'ozone est source de chaleur dans la stratosphère, lui conférant une stabilité thermique. Par conséquent, l'ozone joue également un rôle clé dans le contrôle de la structure thermique du système atmosphérique.

Dès le début des années 70, les premières hypothèses d'une destruction de l'ozone stratosphérique par les activités humaines (et en particulier, par les vols aériens supersoniques, importante source de composants azotés) furent mises en évidence (Crutzen, 1970 et Johnston, 1971). Ces publications furent à la base de bon nombre de programmes de recherche internationaux visant à mieux comprendre les interactions chimique, physique et dynamique siégeant dans la stratosphère (Climatic Impact Assesment Program, 1975) : mesures en laboratoire de vitesse de réactions chimique et de photolyse, détermination des concentrations d'ozone stratosphérique à partir de stations au sol, de ballons sondes, de fusées, d'avions ou de satellites, développement de modèles chimique et dynamique. Au cours des 10 années qui ont suivi, la majorité des connaissances relatives à la chimie de l'ozone étaient basées sur les processus gazeux en phase homogène. En 1985, une équipe de scientifiques britanniques, dirigée par Joseph Farman, publie leurs résultats concernant l'alarmante diminution de la colonne totale d'ozone au-dessus de l'Antarctique au cours du printemps austral (Farman *et al*, 1985). Il s'agit de la première mise en évidence du phénomène «trou d'ozone» (Figure 16). Les processus responsables de cette diminution sont

désormais parfaitement connus et relèvent de la chimie hétérogène, longtemps ignorée par les scientifiques des processus liés à la destruction de l'ozone stratosphérique. Ceux-ci sont décrits par exemple dans Solomon (1999) : l'hiver, la formation du vortex polaire antarctique conduit à l'isolement de la stratosphère polaire de l'hémisphère Sud. D'autre

part, la circulation générale transporte, depuis les tropiques vers les régions polaires, de l'air riche en ozone et en autres composés atmosphériques impliqués dans les cycles catalytiques de destruction de l'ozone (voir plus loin). Lorsque la température descend sous une certaine limite (de l'ordre de  $-80^{\circ}\text{C}$ ), se forment des PSC's (*Polar Stratospheric Clouds*), des nuages qui sont le siège de réactions catalytiques hétérogènes, conduisant à la formation d'un réservoir d'espèces chlorées ( $\text{Cl}_2$  et  $\text{HOCl}$ ). Lorsque la lumière du jour apparaît (à la fin de la nuit polaire, au printemps austral), ces molécules chlorées sont photodissociées et peuvent former du  $\text{ClO}$  qui participe, par cycle catalytique, à la destruction de l'ozone. Cette destruction est loin d'être négligeable puisqu'elle peut entraîner une diminution de près de 50% de la colonne d'ozone. En particulier, un cycle catalytique impliquant la formation du dimère  $\text{ClO}$  ( $\text{Cl}_2\text{O}_2$ ) est reconnu comme responsable de 75% de la destruction de l'ozone dans le trou d'ozone.

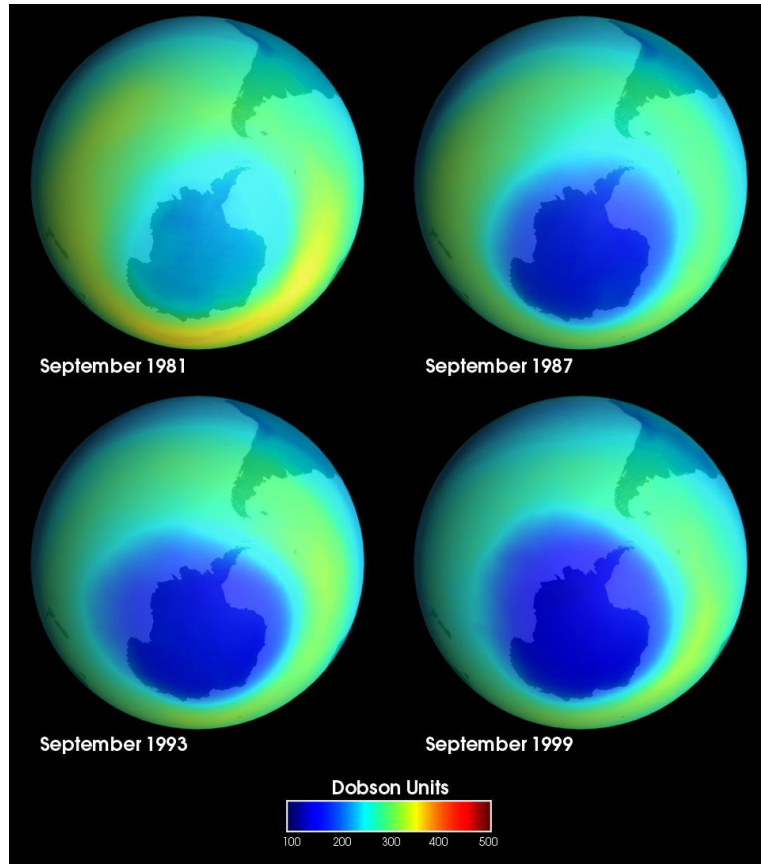


Figure 16 - Evolution du trou d'ozone antarctique depuis le début des années 80 jusqu'à la fin des années 90, à partir des observations obtenues par le spectromètre TOMS. [[http://earthobservatory.nasa.gov/Newsroom/NewImages/Images/ozone\\_hole.jpg](http://earthobservatory.nasa.gov/Newsroom/NewImages/Images/ozone_hole.jpg)]

La colonne totale d'ozone n'est pas uniforme à la surface du globe mais varie fortement avec la latitude et la période de l'année (Figure 17). Ces variations sont dues à la combinaison de la circulation atmosphérique et des processus de production et de destruction de l'ozone (voir plus loin). Les valeurs les plus hautes sont observées aux moyennes et hautes latitudes : cela est une conséquence de la circulation atmosphérique, particulièrement active au début du printemps et en hiver, et qui déplace des masses d'air tropicales riches en ozone vers les pôles. Les valeurs les plus basses sont par conséquent observées au niveau des tropiques, quelle que soit la période de l'année. Les régions polaires voient leur quantité d'ozone



diminuer en hiver et au printemps, lorsque l'ozone est détruit, par voie catalytique, essentiellement par des espèces chlorées et bromées.

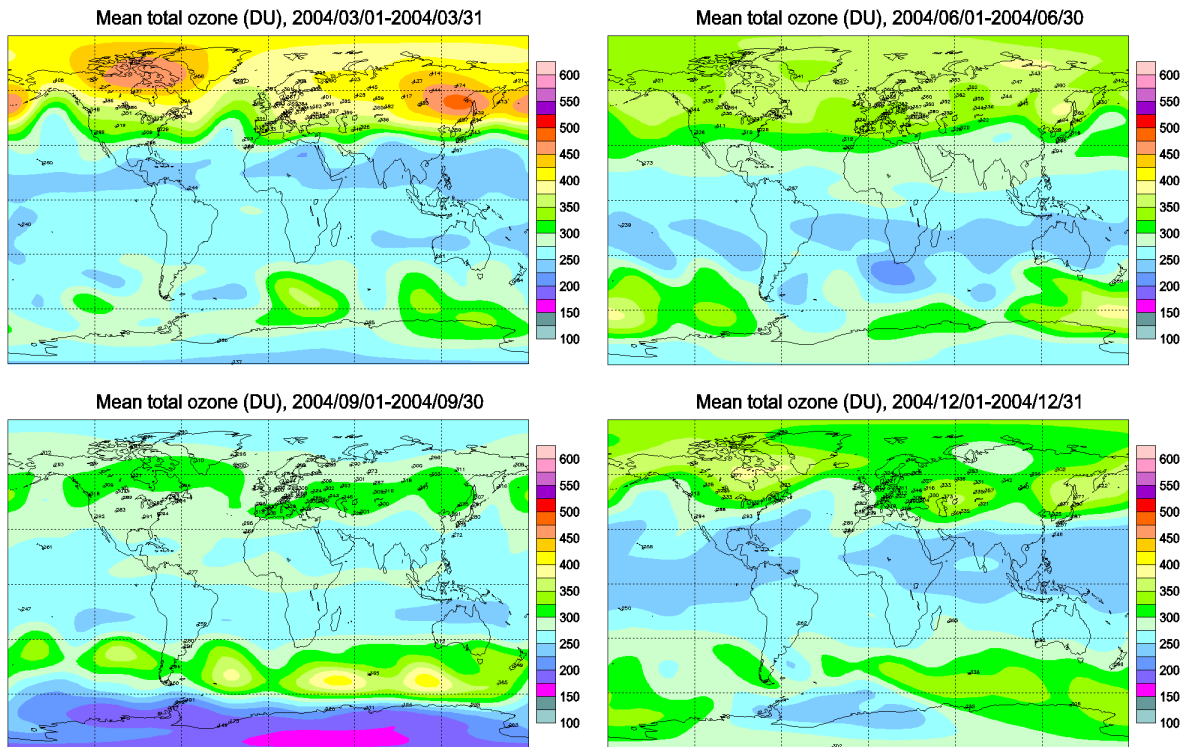


Figure 17 - Colonne totale d'ozone (en DU) en fonction de la latitude. Observations mensuelles moyennes de 2004 obtenues à partir de stations de sondage au sol (sites numérotés sur les cartes) faisant partie du Centre Mondial des données sur l'Ozone et le Rayonnement Ultraviolet (*WOUDC* - <http://www.woudc.org>). Noter l'apparition du trou d'ozone au-dessus du continent Antarctique lors du printemps austral. [<http://es-ee.tor.ec.gc.ca/cgi-bin/selectMap>]

Le premier à proposer une théorie photochimique expliquant la présence d'ozone dans la stratosphère fut le britannique Sydney Chapman en 1930 (Chapman, 1930). D'après son mécanisme, l'ozone est formé par photodissociation de l'oxygène par les radiations UV solaires ( $\lambda < 242\text{nm}$ ), suivie d'une réaction à trois corps faisant intervenir une molécule M (souvent  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$ ) (Figure 18). L'ozone stratosphérique est détruit naturellement par photolyse pour former de l'oxygène atomique qui, à son tour, peut réagir avec  $\text{O}_3$  pour créer de l' $\text{O}_2$  et continuer d'alimenter le cycle. Bien que très simpliste, cette théorie, conjointement avec les processus de circulation atmosphérique, permet cependant d'expliquer les caractéristiques principales de la distribution latitudinale de l'ozone, comme présentée à la Fig. 17. L'intensité solaire étant maximale aux tropiques, on

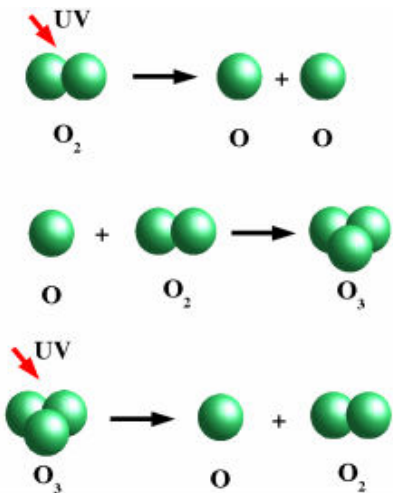
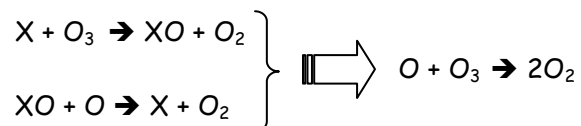


Figure 18 - Réactions de production et de destruction de l'ozone stratosphérique, selon le mécanisme de Chapman.

[<http://www.meteo.be/ozon/ozone/general.php>]

comprend maintenant aisément pourquoi la production maximale d'ozone a lieu dans la stratosphère tropicale. Le mécanisme de Chapman conduit cependant à une surestimation de la colonne totale d'ozone de presque un facteur 2 : la chimie de l'ozone stratosphérique est de fait plus compliquée et fait intervenir en réalité de nombreux autres composants atmosphériques très actifs dans les processus de destruction. Les réactions responsables de la destruction de l'ozone stratosphérique sont appelées *réactions catalytiques* car elles ont pour effet d'accélérer la destruction de l'ozone selon le mécanisme général :



Ces réactions font intervenir un catalyseur X dont la concentration peut être inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de l'ozone. De telles réactions, qui nécessitent la présence d'oxygène à l'état atomique, ont lieu à des altitudes de l'ordre de 30 kilomètres et plus. En deçà, l'ozone est détruit via d'autres cycles ne faisant pas intervenir l'oxygène atomique et dont le bilan conduit aussi généralement à la conversion de deux molécules d'ozone en trois molécules d'oxygène. La présence du catalyseur X dans la stratosphère résulte de l'émission anthropogénique ou naturelle de composants en trace. Ces composants, ne pouvant réagir que difficilement dans la troposphère, diffusent dans la stratosphère où, après photodissociation, ils réagissent par voie catalytique pour détruire l'ozone.

Les cycles catalytiques détruisant l'ozone en phase gazeuse font intervenir l'hydrogène (Bates et Nicolet, 1950), l'oxyde d'azote (Crutzen, 1970, 1971), le brome ou encore le chlore (Stolarski et Cicerone, 1974). En 1974, Molina et Rowland (Molina et Rowland, 1974) ont mis en évidence l'importance des CFC comme substances potentiellement destructrices d'ozone. Emis par l'homme au niveau de la surface, ils participent activement au processus de destruction de la couche d'ozone selon un schéma qui comprend plusieurs étapes (Figure 19) : leur longue durée de vie que leur confère leur inertie chimique permet d'abord

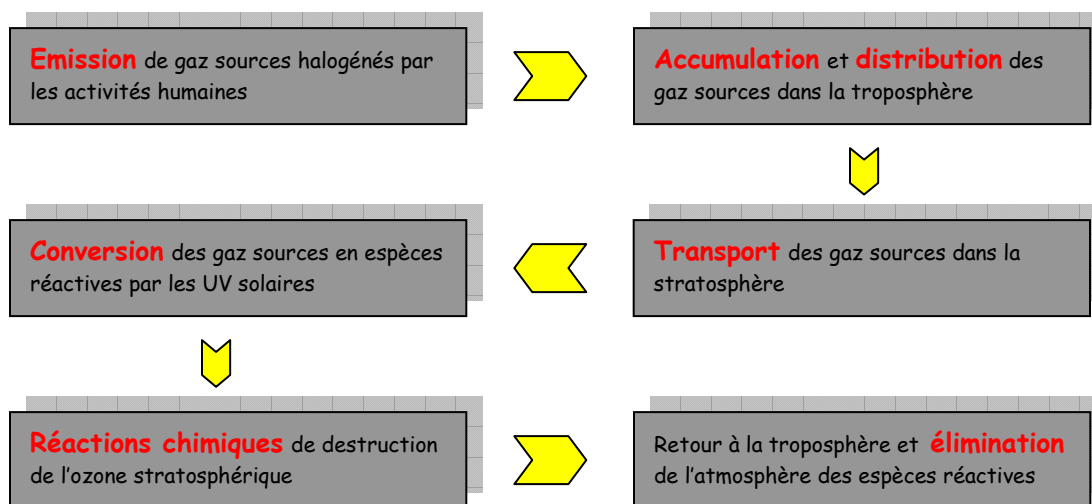
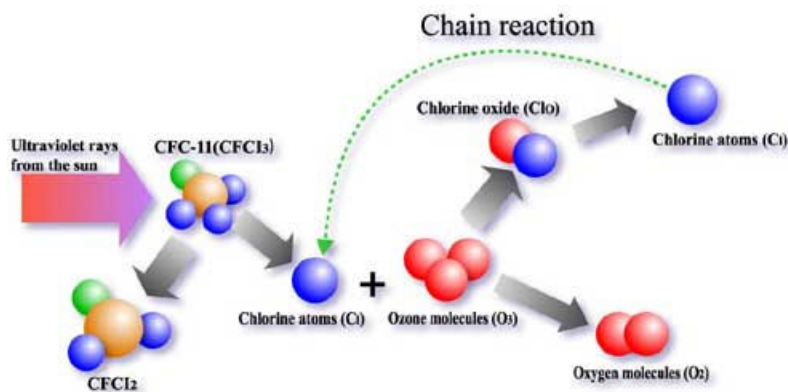


Figure 19 - Résumé des principales étapes intervenant dans la destruction de l'ozone stratosphérique par les CFC.

aux CFC de s'accumuler et de se mélanger de façon homogène aux masses d'air troposphériques. Seule une faible fraction est dissoute dans les eaux océaniques, tandis que la majeure partie passe dans la stratosphère par diffusion. Dans la stratosphère, une partie



des CFC est détruite par le rayonnement solaire ultraviolet et libère des atomes de chlore et de fluor. Les atomes de chlore ainsi libérés sont convertis en HCl et ClONO<sub>2</sub> qui constituent les deux principaux réservoirs chimiquement inactifs du chlore stratosphérique (Mahieu, 2002). Ces molécules peuvent malgré tout être converties par photodissociation en espèces chimiquement

Figure 20 - Réaction catalytique de destruction de l'ozone stratosphérique par le chlore. L'atome de chlore libéré en fin de réaction permet d'entretenir le cycle.

[http://www.ntt.co.jp/kankyo/e/2001report/detail/detail\\_281.html](http://www.ntt.co.jp/kankyo/e/2001report/detail/detail_281.html)

actives et destructrices d'ozone, telles que Cl et ClO (Figure 20). On trouvera un bilan du chlore aux latitudes moyennes établi à partir des observations du spectromètre ATMOS (*Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy Experiment*) en novembre 1994 dans Zander et al., 1996. Les processus liés au fluor seront abordés plus en détails au chapitre suivant. Après quelques années, les masses d'air stratosphériques retournent dans la troposphère, emportant avec elles les espèces actives. Ces dernières seront finalement évacuées par la pluie ou d'autres types de précipitations vers la surface, mettant un terme au cycle de destruction d'ozone par les CFC. La durée moyenne d'un tel cycle est de 5 ans.

En plus des CFC, le tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>) et le chloroforme de méthyle (CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>) sont les principales sources de chlore d'origine anthropique qui détruisent l'ozone stratosphérique. Tous ces composés sont utilisés dans bon nombre d'applications industrielles telles que les réfrigérants, les systèmes de conditionnement d'air, les propulseurs d'aérosols, le nettoyage de composants métalliques et électroniques. Les HCFC (pour «hydrochlorofluorocarbones») ont été progressivement introduits comme produits de substitution aux principaux CFC, comme le CFC-12 par exemple. Chimiquement parlant, les HCFC contiennent moins de chlore que les CFC et sont par conséquent moins nocifs que ces derniers pour la couche d'ozone. Une autre catégorie de gaz sources halogénés regroupe les composants bromés, dont les plus importants sont les halons et le bromure de méthyle (CH<sub>3</sub>Br). Les halons sont des hydrocarbures halogénés qui ont initialement été développés pour les extincteurs d'incendie. Leur champ d'application s'est ensuite étendu à la protection des gros ordinateurs, à l'équipement militaire ou encore à la motorisation des avions de ligne. Les plus utilisés sont le Halon-1211 et le Halon-1301. Le bromure de méthyle est quant à lui surtout utilisé comme fumigène agricole. Tout comme le chlorure de méthyle (CH<sub>3</sub>Cl), le bromure de méthyle est également produit naturellement, par les écosystèmes terrestres et océaniques. Ces émissions naturelles représentent respectivement 16 % et de 27 à 42 % de la charge totale de chlore et de brome présente au niveau de la stratosphère

(Fahay, 2003). D'autres espèces bromées à très faible durée de vie (comme le bromoforme  $\text{CHBr}_3$  par exemple) sont également libérées dans l'atmosphère par les océans. On estime à environ 15% leur contribution à la quantité totale de brome stratosphérique.

Gaz source	Formule chimique	Durée de vie (années)	Emission totale en 2000 (Giga grammes/an)	Potentiel de destruction d'ozone	Origine <sup>a</sup>
<b>Espèces chlorées</b>					
CFC-12	$\text{CCl}_2\text{F}_2$	100	130 - 160	1	A
CFC-113	$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$	85	10 - 25	1	A
CFC-11	$\text{CCl}_3\text{F}$	45	70 - 110	1	A
Thétrachlorure de carbone	$\text{CCl}_4$	26	70 - 90	0.73	A
HCFC (ex.:HCFC-22)	$(\text{CHClF}_2)$	1 - 26	340 - 370	0.02 - 0.12	A
Chloroforme de méthyle	$\text{CH}_3\text{CCl}_3$	5	~ 20	0.12	A
Chlorure de méthyle	$\text{CH}_3\text{Cl}$	1.3	3000 - 4000	0.02	N
<b>Espèces bromées</b>					
Halon-1301	$\text{CBrF}_3$	65	~3	12	A
Halon-1211	$\text{CBrClF}_2$	16	~10	6	A
Bromure de méthyle	$\text{CH}_3\text{Br}$	0.7	160 - 200	0.38	A + N
Autres espèces (ex.:bromoforme)	$(\text{CHBr}_3)$	Moins de 1	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>	N

<sup>a</sup> A = anthropogénique, N = naturelle

<sup>b</sup> pas de valeur estimée

Tableau 2 - Durées de vie, émissions, potentiels de destruction d'ozone et origines des principaux gaz sources halogénés destructeurs de l'ozone stratosphérique (Fahay, 2003).

Après émission, les gaz sources sont soit évacués de l'atmosphère (par précipitation), soit subissent une conversion chimique. La durée moyenne passée par une espèce donnée au sein d'un réservoir (atmosphérique en l'occurrence) est appelée sa durée de vie (ou temps de séjour). Si  $M$  représente la masse du réservoir et  $S$  son taux total d'élimination, la durée de vie atmosphérique est fournie par  $T = \frac{M}{S}$ . Pour les espèces chlorées et bromées, ces durées

de vie peuvent varier de moins d'une année à 100 ans (Tableau 2). Les gaz avec les plus petites durées de vie sont détruits de manière significative dans la troposphère et seule une faible fraction de ceux-ci atteint la stratosphère et contribue à la destruction de la couche d'ozone. On compare les substances destructrices d'ozone en introduisant la notion de *Potentiel de Destruction d'Ozone* (PDO). Le PDO d'un gaz est calculé relativement à celui du CFC-11, qui est défini à 1. C'est un indicateur qui caractérise la menace virtuelle que représente une substance donnée pour l'ozone stratosphérique : un gaz à PDO élevé aura un important potentiel de destruction d'ozone tout au long de sa durée de vie dans

l'atmosphère. Le Tableau 2 fournit le PDO des principaux gaz sources halogénés. Les halons 1211 et 1301 ont un PDO nettement supérieur à celui des autres gaz ; cela s'explique par le fait qu'un atome de brome impliqué dans un cycle catalytique s'avère être environ 45 fois plus efficace à détruire l'ozone qu'un atome de chlore. Les gaz à faible PDO ont en général une durée de vie assez faible (revoir le Tableau 2). Les HCFC, produits de substitution aux CFC, ont un PDO qui représente environ 1 à 15% de celui des principaux CFC; cela s'explique notamment par le fait que ces substances sont déjà partiellement détruites dans la troposphère, avant d'atteindre la stratosphère.

Le Protocole de Montréal a été le premier traité visant à protéger l'atmosphère contre les effets des activités humaines. Ce protocole et son élaboration se démarquent par plusieurs traits particuliers. Historiquement, c'est en 1977 que le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) a mis sur pied le Comité de coordination de la couche d'ozone et que le conseil directeur du PNUE a adopté le Plan d'action mondiale concernant la couche d'ozone. A la fin des années septante et au début des années quatre-vingt, certains gouvernements nationaux, notamment ceux des États-Unis, du Canada et de pays scandinaves, ont interdit l'utilisation des CFC comme propulseurs d'aérosol pour des usages non essentiels, comme par exemple les déodorants, les laques et les désodorisants.

En 1981, le PNUE a donné suite à une proposition présentée lors d'une réunion d'experts juridiques présidée par le Canada et a décidé de créer une convention mondiale. La Suède a été le fer de lance de cet effort et, avec l'aide de la Norvège, de la Finlande et du Danemark, a rédigé une convention qui a été présentée pour la première fois à la communauté internationale en 1981. Les premières négociations ont été très difficiles, car la portée de la menace n'était pas bien comprise. A cela s'ajoutaient la remise en question de la validité de la science et le sentiment, partagé par beaucoup, qu'on ne disposait pas de capacités technologiques convenables pour relever ce défi. Après de longues négociations, était signée toutefois en mars 1985 par 28 pays la « Convention de Vienne pour la protection de la couche d'ozone ». Le Canada a été le premier à ratifier ce traité cadre qui, sans fixer d'échéance, rappelle la gravité du problème de l'ozone stratosphérique. A l'époque, les parties étaient incapables de s'entendre au sujet de mesures de contrôle particulières. Par conséquent, aucune réglementation n'est adoptée. Cependant, une résolution proposée par la Suède a été admise, par laquelle les parties convenaient de se réunir deux fois au cours des deux années suivantes pour commencer l'élaboration d'un protocole sur les mesures de contrôle.

La période entre la signature de la Convention de Vienne (mars 1985) et celle du Protocole de Montréal (septembre 1987) a été marquée par des progrès inouïs. Il est évident que la découverte du trou d'ozone antarctique, largement médiatisée, a pour beaucoup contribué à accélérer les négociations. Les scientifiques du monde entier en sont venus à un consensus sur les questions non réglées et des réunions se sont déroulées à Rome pour clarifier et quantifier les émissions globales courantes de substances menaçant l'ozone ainsi que les tendances futures. On y a également discuté de nouveaux mécanismes de contrôle. En septembre 1987, les mésententes et les malentendus avaient cédé le pas à la confiance, qui offrait la perspective d'un consensus sur des mesures de contrôle.

C'est finalement le 16 septembre 1987 qu'a été signé par 46 pays le Protocole de Montréal relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone. Le Protocole est entré en vigueur le 1er janvier 1989 : toutes les Parties engagées ont ainsi convenu d'atteindre des objectifs à court terme de gel de la consommation des principaux CFC et des halons aux niveaux de 1986 et d'en réduire la consommation de 50 % en 10 ans (Figure 21).

Le Protocole est complexe, mais sa caractéristique la plus importante est sans conteste le processus dynamique prévu pour le contrôle des substances menaçant l'ozone, et non pas seulement des substances initialement désignées dans le Protocole : des évaluations scientifiques doivent avoir lieu tous les quatre ans et servir de fondement aux nouvelles décisions sur les substances appauvrissant l'ozone. L'une des principales étapes a été la modification, en 1992, du Protocole de Montréal à Copenhague, qui a accéléré davantage l'élimination de plusieurs substances menaçant l'ozone. De plus, les hydrofluorocarbures, les hydrocarbures bromofluorés et les monobromométhanes ont été ajoutés à la liste des substances assujetties aux contrôles (revoir la Figure 21). Depuis cette deuxième Réunion des Parties en 1992 à Copenhague, plusieurs rencontres ont produit des modifications importantes, incluant une liste de substances réglementées plus étendue ainsi que l'introduction d'éliminations proprement dites de substances réglementées et l'accélération des éliminations qui en a découlé. Par exemple, lors de la neuvième réunion des Parties qui s'est tenue en 1997 à Montréal, les Parties ont décidé d'accélérer l'élimination progressive du bromure de méthyle. Depuis sa ratification en 1987, le Protocole de Montréal a été amendé lors des réunions de Londres en 1990, de Copenhague en 1992 et ajusté à trois reprises à Vienne en 1995, à Montréal en 1997 et à Pékin en 1999. L'ensemble des textes relatifs au protocole de Montréal ainsi qu'à ses Amendements et Ajustements est consultable sur le site du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (<http://www.unep.ch/ozone>).

Substance	Phase-out Schedule
CFC-11, 12, 113, 114, 115	Freeze at 1986 level by 1989 75% reduction of 1986 level by 1994 Total phase out by 1996
Halon-1211, 1301, 2402	Freeze at 1986 level by 1992 Total phase out by 1994
CFC-13, 111, 112, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217	20% reduction of 1989 level by 1993 75% reduction of 1989 level by 1994 Total phase out by 1996
Carbon tetrachloride	85% reduction of 1989 level by 1995 Total phase out by 1996
1, 1, 1-trichloroethane (methyl chloroform)	Freeze at 1989 level by 1993 50% reduction of 1989 level by 1994 Total phase out by 1996
HCFC*	Freeze at the standard level by 1996 35% reduction of the standard level by 2004 65% reduction of the standard level by 2010 90% reduction of the standard level by 2015 99.5% reduction of the standard level by 2020 Total phase out by 2030
HBFC	Total phase out by 1996
Methyl bromide	Freeze at 1991 level by 1995 (except the amounts used for quarantine and pre-shipment applications)

\* The standard level = 1989 calculated consumption level of HCFC + 1989 calculated consumption level of CFC × 0.031

Figure 21 - Echancier d'élimination des substances destructrices d'ozone adopté lors du Protocole de Montréal et de ses Amendements et Ajustements successifs.

<http://www.env.go.jp>

Le Protocole de Montréal est aujourd'hui ratifié par plus de 180 États (Figure 22). Grâce à lui ainsi qu'à ses Amendements et Ajustements, la production des substances qui appauvrissent le plus la couche d'ozone a été éliminée dès 1996 dans la plupart des pays industrialisés (sauf pour quelques applications essentielles) et sera interrompue d'ici 2010 dans les pays en voie de développement.

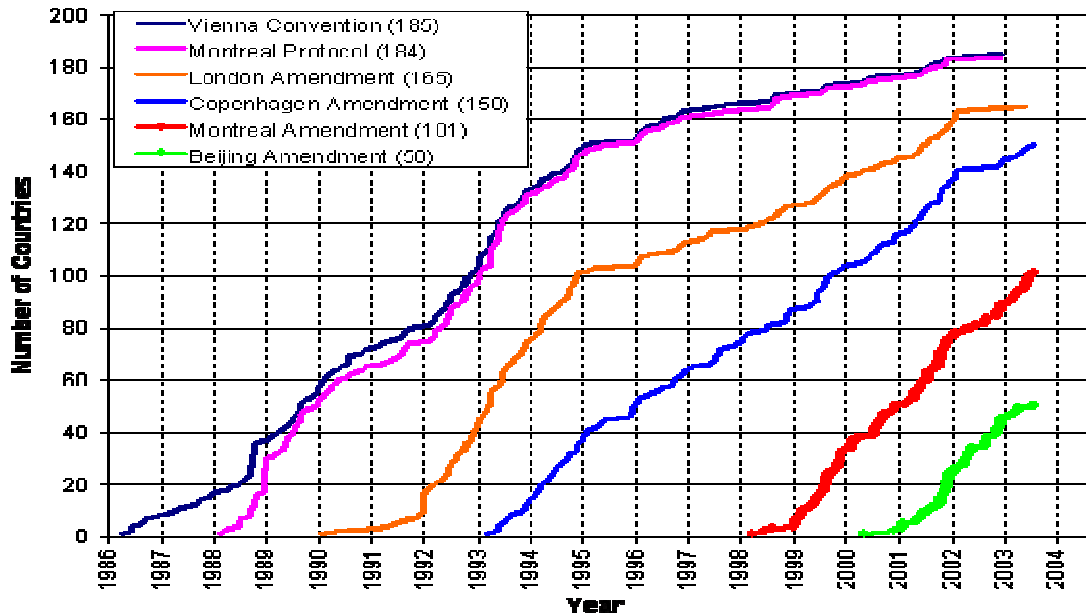


Figure 22 - Statut de ratification du Protocole de Montréal et de ses Amendements, au 1<sup>er</sup> Juillet 2003. [<http://www.unep.org/ozone/Events/Press-Backgrounder.asp>]

Les abondances futures en espèces chlorées et bromées (souvent regroupées sous l'appellation *EECI* pour Effective Equivalent Chlorine) présentes au niveau de la stratosphère ont été estimées sur base de différents scénarios (Fahay, 2003). Les résultats sont présentés à la Figure 23, pour les cas de figure suivants :

- absence de Protocole et émission continue de CFC à un taux de croissance de 3% par an
- poursuite des émissions de CFC selon les réglementations adoptées au Protocole de Montréal de 1987
- émissions restreintes imposées lors des Amendements et Ajustements de Londres (1990), Copenhague (1992) et Pékin (1999)
- absence complète d'émissions de gaz destructeurs d'ozone à partir de 2003

On constate qu'en absence de tout Protocole, les émissions continues de CFC et autres substances destructrices d'ozone ont pour conséquence de multiplier par dix, d'ici à 2060, la

charge effective de chlore de 1980. De telles teneurs auraient pour effet d'endommager la couche d'ozone à un niveau bien supérieur à celui observé de nos jours. Les réglementations liées au Protocole original de 1987 permettent seulement de retarder de quelques décennies la date d'atteinte de ces hautes valeurs.

Ce n'est qu'avec les Amendements et Ajustements de Copenhague, en 1992, qu'une tendance à la diminution de la charge stratosphérique en chlore est enfin observée. Une parfaite obéissance au Protocole et à ses derniers Amendements et Ajustements permettrait d'éradiquer complètement l'usage des principales substances destructrices d'ozone et de lentement diminuer la charge de chlore stratosphérique qui atteindrait, d'ici la moitié du 21<sup>ème</sup> siècle, les valeurs antérieures à celles observées lors de la découverte du trou d'ozone. La courbe «émissions zéro» met en évidence que la réduction de la charge effective de chlore stratosphérique liée à l'arrêt brutal des émissions de toutes substances destructrices d'ozone dès 2003 serait légèrement plus rapide que la réduction liée à des changements d'émissions moins draconiens mais plus prématurés.

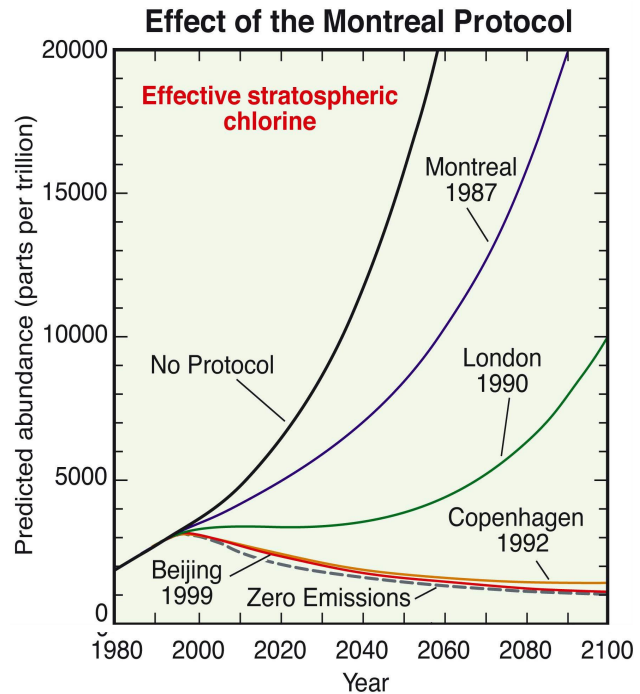
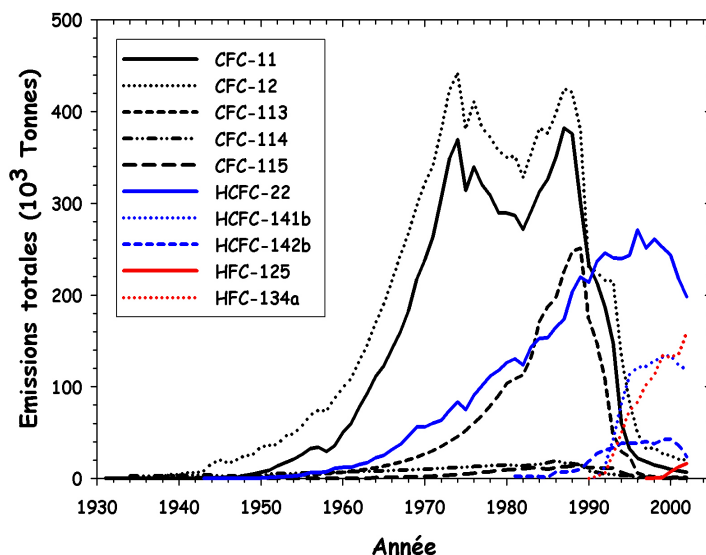


Figure 23 - Prédications concernant l'évolution de la charge effective de chlore stratosphérique (regroupant ici les effets combinés des composés chlorés et bromés) selon divers scénarios (voir texte). Figure extraite de (Fahay, 2003).

En soutien au Protocole de Montréal, l'AFEAS (*Alternative Fluocarbons Environmental Acceptability Study*) publie les émissions annuelles globales des principaux composés sources chlorés.



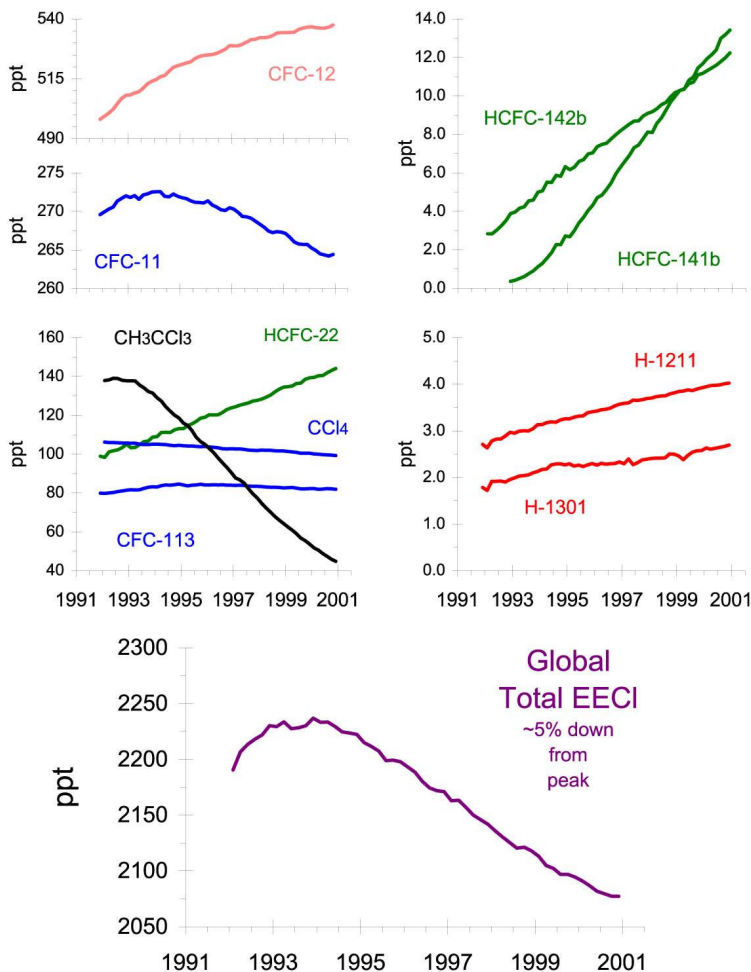
Les valeurs publiées tiennent en compte la totalité des émissions pour les années les plus anciennes, 90% jusqu'au milieu des années 80 et plus de 80% pour les dernières années, puisque les

Figure 24 - Emissions annuelles mondiales des principaux composés chlorés (source : AFEAS, [[http://www.afeas.org/prodsales\\_download.html](http://www.afeas.org/prodsales_download.html)]).



émissions de l'Inde, de la Chine et de la Russie ne sont pas comptabilisées. Les émissions de HCFC-22 pourraient quant à elles être supérieures d'environ 10% aux valeurs rapportées. La Figure 24 a été construite à partir de ces données (consultables et téléchargeables à l'adresse [http://www.afeas.org/prodsales\\_download.html](http://www.afeas.org/prodsales_download.html)) et montre l'évolution des émissions totales des principaux CFC (en noir), HCFC (en bleu) et HFC (en rouge). Elle met clairement en évidence la chute spectaculaire des émissions de CFC qui a fait suite aux restrictions imposées par le Protocole de Montréal. En contrepartie, cette diminution est contrebalancée par la croissance rapide des produits de substitutions que sont les HCFC et les HFC. Ces derniers composés ne contribuent pas à l'érosion de la couche d'ozone (ils ne contiennent ni chlore, ni brome) et leurs émissions ne sont par conséquent pas réglementées par le Protocole de Montréal. Les HFC sont néanmoins des substances radiativement très actives, dont l'accumulation dans l'atmosphère par les activités humaines contribue au réchauffement global de la planète. C'est la raison pour laquelle les HFC sont inclus dans la liste des composés réglementés par le Protocole de Kyoto relatif aux changements climatiques.

Concrètement, le Protocole de Montréal est parvenu à ralentir d'abord, à inverser ensuite l'augmentation dans l'atmosphère des substances destructrices d'ozone. Une preuve de ce succès est le changement de tendance observé dans la charge effective de chlore, dont



l'évolution au cours de la période 1991-2001 est reproduite dans la partie inférieure de la Figure 25. On constate que depuis le milieu des années 90, cette charge est en diminution et même que depuis 1994, qui correspond à sa valeur maximale, elle a diminué d'environ 5%.

Figure 25 - Evolution globale des taux de mélange troposphériques du CFC-12, CFC-11, CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> à partir de mesures in situ d'Environnement Canada (EC-GC - <http://www.ec.gc.ca>) et du CFC-113, HCFC-22, HCFC-142b, HCFC-141b, H-1211 et H-1301 à partir d'échantillons collectés par le réseau NOAA/CMDL. La charge effective totale de chlore tient compte à la fois des substances susceptibles de libérer aussi bien du chlore que du brome dans la stratosphère. Figure extraite de (Montzka *et al.*, 1999).

Cette faible et constante décroissance témoigne du succès des mesures prises lors du Protocole de Montréal. Une telle décroissance est principalement attribuable à la baisse sévère des émissions de chloroforme de méthyle  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  : alors que son taux de mélange était d'environ 140 ppt en 1991 (partie supérieure de la Figure 25), il n'était plus que de 45 ppt en 2002, soit une diminution de 68%. Cette décroissance rapide est la conséquence directe des effets combinés d'une diminution significative des émissions de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  dès 1989 et d'une faible durée de vie atmosphérique d'environ 5 ans (Montzka *et al.*, 2000). Les pays en voie de développement sont néanmoins autorisés à produire du chloroforme de méthyle jusqu'en 2015.

La concentration du CFC-12 subit un ralentissement depuis la seconde moitié des années 90, après une rapide croissance au cours des années 80 et du début des années 90. Son taux de croissance était d'ailleurs proche de zéro en 2001. La plus petite durée de vie du CFC-11 lui confère un taux de croissance nul dès 1994. Depuis cette période, la concentration atmosphérique de CFC-11 est en continuelle diminution. Les concentrations en CFC-12 et CFC-11 prendront entre 50 et 100 ans pour atteindre les niveaux observés dans l'atmosphère avant l'apparition du trou d'ozone antarctique (Waple *et al.*, 2002).

Les taux de mélange des Halons H-1211 et H-1301 continuent quant à eux de croître, du fait de leur longues durées de vie (de 11 et 65 ans respectivement) et de l'importante réserve de ces composés stockés dans les systèmes d'extinction d'incendie (Butler *et al.*, 1998). Les pays en voie de développement sont en outre autorisés à continuer de produire des Halons jusqu'en 2010. Les concentrations des HCFC, produits de substitutions aux CFC, continuent également d'augmenter dans l'atmosphère puisque le Protocole de Montréal ne prévoit leur interdiction qu'en 2030 pour les pays développés, en 2040 pour les pays en voie de développement.

À l'heure actuelle, les concentrations maximales de chlore en basse altitude pouvant être transportées dans la stratosphère ont déjà atteint leurs niveaux maximums. Les concentrations dans la stratosphère ont atteint leur niveau maximum vers la fin des années 1990 et commencent à diminuer graduellement à mesure que les procédés naturels éliminent les substances appauvrissant la couche d'ozone (Mahieu, 2002). La couche d'ozone devrait donc se rétablir au cours des 50 prochaines années si les accords internationaux sont respectés dans cette période, à moins que d'autres facteurs tels que les éruptions volcaniques ou le changement climatique global ne viennent différer ce rétablissement.