

Chapitre 2

Les composés fluorés dans l'atmosphère

2.1. Introduction

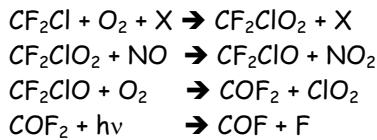
Les durées de vie troposphériques de la plupart des CFC et HCFC sont suffisamment longues pour leur permettre de diffuser jusque dans la stratosphère où ils libèrent des atomes de chlore qui participent aux réactions catalytiques de destruction d'ozone. L'extraction d'atomes de fluor des CFC et HCFC n'est pas aussi aisée et se déroule généralement à plus haute altitude, au cours des dernières étapes de leur décomposition. Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, les CFC et les HCFC sont de puissants absorbants dans l'infrarouge moyen et sont responsables d'un important forçage radiatif au sein du système surface-troposphère. Combiné au forçage radiatif engendré par d'autres gaz à effet de serre très efficaces, tels que le CO_2 , le CH_4 ou le N_2O , la variation nette d'irradiance au niveau de la troposphère au cours de la décennie 1980-1990 se chiffre à 0.45 W/m², soit environ quatre fois plus que l'effet causé par le refroidissement dû à la diminution de l'ozone stratosphérique au cours de la même période (WMO, 1994). L'évolution future de ce forçage radiatif, et par conséquent des changements climatiques, dépend donc directement de l'évolution des taux de mélange des gaz sources d'origine anthropogénique présents dans la stratosphère.

Les mesures atmosphériques d'espèces chloro-fluorées permettent de quantifier les émissions de tels gaz par l'homme en surface. Ces gaz, transportés jusque dans la moyenne atmosphère, contribuent aussi bien au refroidissement de la basse stratosphère (comme conséquence de la destruction de l'ozone par voie catalytique) qu'au réchauffement de la troposphère. Dans ce chapitre, nous décrirons les réactions qui régissent la chimie du fluor atmosphérique ; nous verrons quels sont les mécanismes qui détruisent les gaz sources pour donner naissance aux réservoirs d'espèces fluorées. Nous quantifierons également l'importance de ces réservoirs et ferons le point sur leur évolution.

2.2. La chimie du fluor atmosphérique

La libération de fluor dans l'atmosphère à partir des CFC s'effectue selon un mécanisme similaire à celui de l'oxydation du méthane. L'oxydation des CFC dans la stratosphère débute par la destruction des liaisons C-Cl. Ce n'est qu'une fois toutes ces liaisons détruites que les liaisons C-F seront brisées à leur tour. Dans le cas des HCFC, ce sont les liaisons C-H qui sont détruites en premier lieu (Kaye *et al.*, 1991).

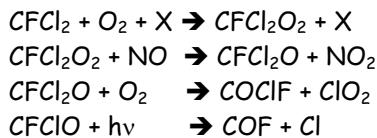
Les CFC et HCFC contenant deux atomes de fluor sont d'abord dissociés en CCl_2 (par exemple, $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{hv} \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{Cl}$ ou encore $\text{CHF}_2\text{Cl} + \text{OH} \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$). S'ensuivent les réactions en chaîne :



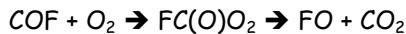
où X représente un troisième corps. L'espèce intermédiaire COF_2 constitue un réservoir relativement stable puisqu'elle n'est photodissociée que très lentement (Sen *et al.*, 1996). Le taux de mélange de COF_2 diminue par conséquent assez lentement au-delà de 30 km d'altitude, ce qui en fait l'un des principaux réservoirs de fluor de la basse stratosphère.

Wofsy *et al.* (1990) ont suggéré en outre que le COF_2 pourrait être converti en HF de façon hétérogène à la surface des PSC et venir ainsi généreusement alimenter le réservoir de HF. Hanson et Ravishankara (1991) ont toutefois mesuré la durée nécessaire à une telle conversion et montrent que celle-ci est de plus de 10 ans. Cette durée monte à plus de 100 ans si l'on considère la conversion de COF_2 à la surface d'aérosols d'acide sulfrique.

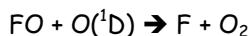
Les CFC porteurs d'un seul atome de fluor sont quant à eux initialement réduits en CFCl_2 (par exemple, $\text{CFCl}_3 + \text{hv} \rightarrow \text{CFCl}_2 + \text{Cl}$), avant de donner lieu aux réactions en chaîne :



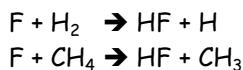
Le COF produit au cours de ces deux réactions en chaîne réagit avec O_2 selon :



pour former du FO. Le fluor sera extrait du FO lorsqu'il réagira avec $\text{O}(\text{^1D})$:



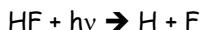
Les atomes de fluor ainsi libérés réagissent avec H_2 et CH_4 pour produire du HF :



Ces réactions sont très rapides, avec des constantes de vitesse de $6.3 \cdot 10^{-11}$ et $7.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sec/molécule}$ respectivement (Kompa et Wanner, 1972). La conversion du fluor en HF est donc très efficace.

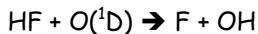
L'acide fluorhydrique est une molécule à liaison chimique solide qui n'est pas facilement détruite, ce qui en fait le réservoir principal de fluor dans la moyenne et haute stratosphère (Zander *et al.*, 1992, 1994; Mahieu, 2002) de même qu'un excellent traceur dynamique pour repérer par exemple les mouvements verticaux s'opérant dans la stratosphère.

Sa photodissociation à environ 213 nm est un processus peu efficace (donc lent) dans la stratosphère :



Romand (1949) a calculé la section efficace de photoabsorption de HF par extrapolation des sections efficaces mesurées pour HCl, HBr et HI; ces mesures mènent à un taux de réaction J variant de $10^{-10} \text{ sec}^{-1}$ à 50 km jusqu'à $10^{-11} \text{ sec}^{-1}$ à 30 km d'altitude.

La réaction chimique de destruction du HF stratosphérique la plus efficace est son oxydation :

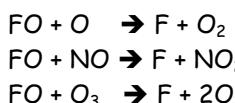


Cette réaction est environ deux fois plus efficace que la photodissociation pour la conversion de HF en fluor atomique (Stolarski et Rundel, 1975). HF sera toutefois principalement éliminé de la stratosphère par diffusion lente vers la troposphère et ensuite par pluies acides.

Les atomes de fluor réagissent avec l'ozone pour former du FO et de l'oxygène moléculaire :



Wagner et Zetzsch (1972) fournit une valeur de $2.8 \cdot 10^{-11} e^{-\frac{225}{T}} \text{ cm}^3/\text{sec/molécule}$ pour le taux de vitesse de cette réaction. Le FO produit réagit quant à lui selon trois voies différentes :



Stolarski et Rundel (1975) ont quantifié dans quelle mesure les réactions de décomposition de HF et de FO (qui libèrent du fluor à l'état atomique) interviennent dans la destruction catalytique de l'ozone; cette quantification est effectuée en comparant l'efficacité des composés fluorés à celles de composés chlorés à détruire l'ozone. Entre 25 et 50 km d'altitude, le rapport d'efficacités varie entre 10^4 et $5 \cdot 10^4$, démontrant de façon quantitative la faible efficacité des composés fluorés à détruire la couche d'ozone, la majeure partie du fluor demeurant piégé de manière inactive au sein du réservoir HF. Mahieu (2002) signale d'ailleurs qu'en 1994, HF ne représentait pas loin de 80% de la charge totale de fluor atmosphérique. Cependant, au-delà de la destruction de l'ozone stratosphérique, cette accumulation de HF dans la stratosphère pourrait engendrer à long terme la formation de longues chaînes de molécules (Stolarski et Rundel, 1975), voire d'aérosols, dont les influences sur le climat devront être envisagées de manière sérieuse.

La Figure 1 située en haut de la page suivante reprend de manière schématique l'ensemble des réactions abordées dans cette section.

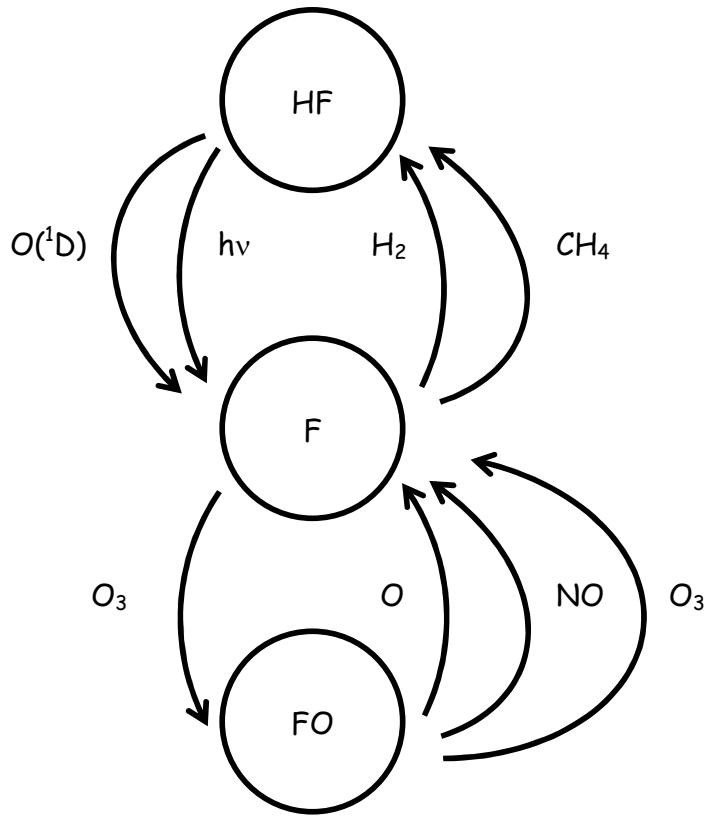


Figure 1 – Représentation schématique de la chimie du fluor atmosphérique.

2.3. Gaz sources et réservoirs

Nous entendons par «gaz sources», les gaz émis en surface dont la distribution verticale de la concentration présente un maximum dans la troposphère. Les «réservoirs» d'espèces fluorées, qui résultent de la conversion des composés sources, principalement dans la stratosphère, ont quant à eux un taux de mélange dont le maximum est situé au-delà de la tropopause.

La Figure 2 de la page suivante reproduit les profils de distribution verticale des sources et réservoirs de fluor atmosphérique. Ces profils ont été déduits à partir d'une série de spectres solaires infrarouges à haute résolution enregistrés par le spectromètre MkIV du JPL (*Jet Propulsion Laboratory*) au cours d'un vol ballon effectué à Fort Sumner, au Nouveau Mexique (34°N, 104°O), en septembre 1993 (Sen *et al.*, 1996).

La principale région d'absorption du COClF étant fortement polluée par des absorptions dues à l'ozone et au CO_2 , sa détection spectroscopique en est rendue difficile. Le profil vertical de COClF illustré à la Figure 2 est dès lors un profil issu d'un modèle à deux dimensions du GSFC (*Goddard Space Flight Center*) incluant les conditions de temps et de latitude des occultations de MkIV (Kaye *et al.*, 1991).

Le Tableau 1 reprend, pour chaque espèce, l'incertitude sur les profils retrouvés ainsi que l'origine de celle-ci.

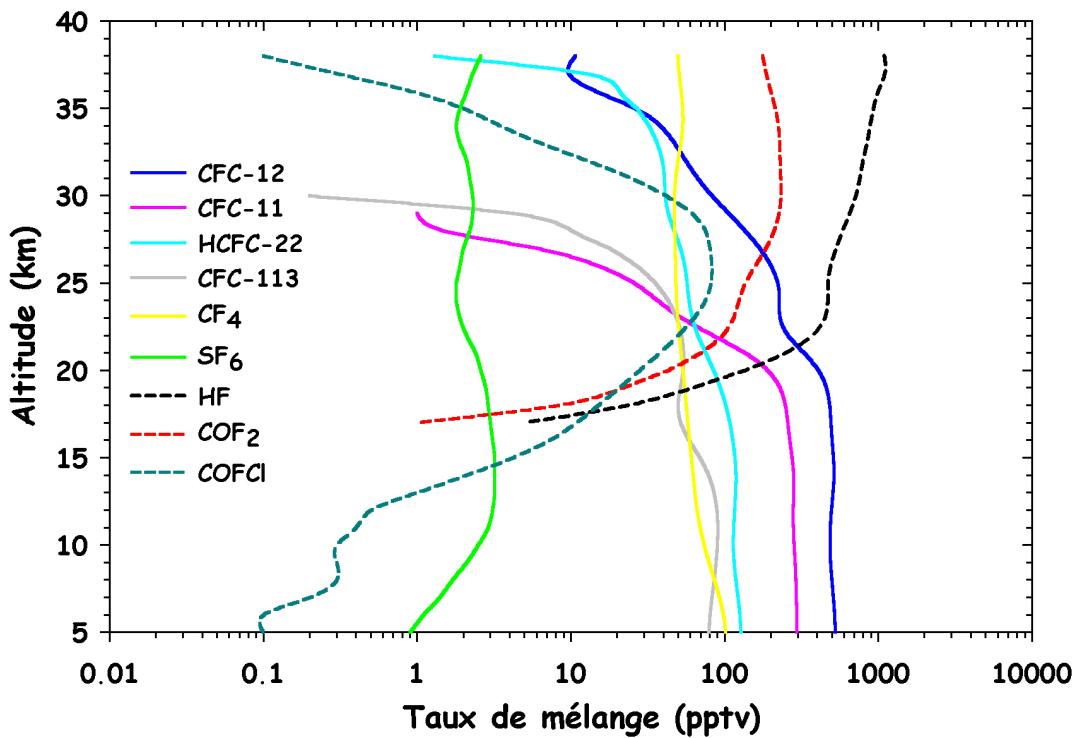


Figure 2 - Profils moyens de distribution verticale des gaz sources (traits continus) et des réservoirs (traits pointillés) du fluor atmosphérique. Tous les profils ont été obtenus à partir d'observations spectrométriques effectuées par vol ballon à une latitude de 35°N en septembre 1993 et publiées dans Sen *et al.* (1996) à l'exception de celui du COFCI, qui est un profil modélisé (voir texte).

Parmi les gaz sources, on retrouve d'abord le CFC-12 (CF_2Cl_2). Avec un taux de mélange à 5 km d'altitude proche des 530 pptv, il constitue le gaz source du fluor atmosphérique d'origine anthropique le plus abondant. Après lui vient le CFC-11 (CFCl_3), dont le taux de mélange troposphérique est de l'ordre de 290 pptv, en bon accord avec des mesures *in situ* telles que Kaye *et al.* (1994). Un autre gaz source d'origine anthropique important est le CFC-113 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$). Malgré un faible taux de mélange troposphérique de 80-90 pptv, à nouveau en bon accord avec celui mesuré par Kaye *et al.* (1994), le CFC-113 contribue néanmoins pour environ 14% du budget total du fluor troposphérique. Suite au remplacement progressif des CFC par les HCFC, conformément au Protocole de Montréal, le HCFC-22 (CHF_2Cl) est le gaz source fluoré le plus abondant parmi les espèces de substitution, avec un taux de mélange troposphérique d'environ 125 pptv. L'allure du profil de HCFC-22 observé par Sen *et al.* (1996) est en bon accord avec celui mesuré dix ans plus tôt par l'instrument ATMOS (*Atmospheric Trace MOlecule Spectroscopy*) en 1985 (Zander *et al.*, 1992); pour ce qui est de sa partie troposphérique, on note en outre une augmentation de près de 90%, signe évident de l'augmentation croissante des émissions de ce gaz depuis la surface. Par ailleurs, on trouvera dans Gunson *et al.* (1994) une étude détaillée du transport du HCFC-22 jusque dans la stratosphère.

Le CF_4 est un gaz inerte, très utilisé dans les systèmes de réfrigération ou comme isolant électrique, libéré également au cours de la production d'aluminium. Ravishankara *et al.* (1993) fournissent pour CF_4 une durée de vie de plus de 25000 ans, ce qui est bien supérieur aux temps caractéristiques de transport. On s'attend par conséquent à ce que le taux de mélange de CF_4 soit homogène à travers toute l'atmosphère, son puits se trouvant dans la mésosphère voire

au-delà (Cicerone, 1979). La Figure 2 montre effectivement qu'au delà de 20 km d'altitude, le profil vertical de CF₄ est constant, à environ 51 pptv. Ce profil présente par contre une décroissance monotone de près de 50% du milieu au sommet de la troposphère, passant de 102 pptv à 5 km d'altitude à 59 pptv à la tropopause. Sen *et al.* (1996) obtiennent un taux de mélange moyen de 83 ± 13 pptv entre 5 km et 12 km d'altitude, qui se compare raisonnablement bien aux 75 ± 7 pptv obtenus, pour la même gamme d'altitude, à partir des observations ATMOS/AT-3 de novembre 1994 que l'on retrouve dans Mahieu (2002). Cette diminution reste néanmoins inexpliquée. Même si, à l'heure actuelle, les concentrations en CF₄, seule source naturelle significative de fluor dans l'atmosphère (WMO, 2003), restent faibles, son important pouvoir de réchauffement, combiné à sa très longue durée de vie, doit inciter à en limiter les applications. Les émissions de CF₄ sont à cet effet réglementées par le Protocole de Kyoto.

Gaz	Incertitude (%)		Origine de l'incertitude
CFC-12	8		Spectroscopie
CFC-11	8	5	Spectroscopie - Continuum
	9 ^a		
HCFC-22		15	Spectroscopie
CFC-113	15	15	Section efficace - Continuum
	21 ^a		
CF ₄	10		Spectroscopie
SF ₆	≥ 10		Spectroscopie, interférences
HF	< 3		Spectroscopie
COF ₂	10		Spectroscopie
COFCI	12		Inputs du modèle

^a Incertitude totale

Tableau 1 – Relevé des incertitudes totales affectant les profils verticaux obtenus par Sen *et al.* (1996) et illustrés à la Figure 2.

Pour les mêmes raisons, les émissions de SF₆, qui est le gaz le plus efficace en terme d'effet de serre, sont également directement visées par le Protocole de Kyoto. Dès 1953, le SF₆ est essentiellement produit de façon industrielle pour la maintenance des équipements électriques et électroniques à haut voltage : sa concentration moyenne globale à la surface est passée de 0.24 pptv au début des années 70 à 3.81 pptv fin 1996 (Maiss and Brennenkmeijer, 1998). Une seule source naturelle de SF₆ est connue à ce jour, issue des minéraux fluorés tels que CaF₂, mais sa contribution reste très faible, puisque de l'ordre de 0.01 pptv (Harnisch and Eisenhauer, 1998). Sa durée de vie supérieure à 3200 ans en fait un traceur météorologique souvent utilisé. La plupart des observations effectuées en vue de détecter la présence de SF₆ dans l'atmosphère le sont à l'aide de spectromètres infrarouge. Dès 1985, le spectromètre ATMOS embarqué à bord de la navette spatiale au cours de la mission Spacelab 3 détectait du SF₆ dans la basse stratosphère et dans la haute troposphère (Rinsland *et al.*, 1990).

La détection de SF₆ est également possible à partir du sol, que ce soit par voie spectroscopique infrarouge ou par mesures *in situ*, telles que celles produites par exemple par le CMDL (*Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory* - <http://www.cmdl.noaa.gov>). Ainsi, le taux de mélange de 3.2 pptv mesuré par Sen *et al.* (1996) au sommet de la troposphère (Figure 2) se compare très bien avec le taux de mélange à 11.8 km de 3.20 ± 0.54 pptv mesuré par ATMOS au cours de la mission ATLAS-1 de mars-avril 1992 (Rinsland *et al.*, 1993) ou encore au taux de mélange

troposphérique moyen de 3.2 ± 0.3 pptv obtenu par Mahieu (2002) à partir des données ATMOS/AT-3 de novembre 1994. Notons que la détermination du taux de mélange de SF₆ dans la troposphère par voie spectroscopique est toujours délicate et reste entachée d'une importante incertitude en raison de la présence de raies d'absorption parasites. La Figure 3, extraite de Krieg *et al.* (2005), reproduit deux exemples typiques de spectres d'absorption solaire infrarouge enregistrés à la station arctique de Ny-Ålesund (78.9°N, 11.9°E, 20m alt.), située dans l'archipel de Spitsbergen en Norvège, à deux périodes de l'année fort différentes d'un point de vue humidité. Elle montre effectivement qu'au cours des étés chauds et humides régnant à Ny-Ålesund (panneau du bas de la Figure 3), la zone d'absorption due au SF₆ (trait rouge) est davantage perturbée par la présence de la raie de H₂O (trait bleu) qu'en période de printemps beaucoup plus sèche (panneau du haut de la Figure 3). Pour un spectromètre embarqué à bord d'une nacelle ballon, comme c'est le cas de l'instrument MkIV, cette raie de vapeur d'eau est d'autant plus perturbatrice que l'on s'approche de la surface. L'autre raie parasite due au CO₂ (trait vert de la Figure 3) n'est pas aussi variable que la raie de vapeur d'eau; il convient malgré tout de pouvoir la modéliser correctement puisque l'absorption de SF₆ se trouve dans son aile (revoir la Figure 3).

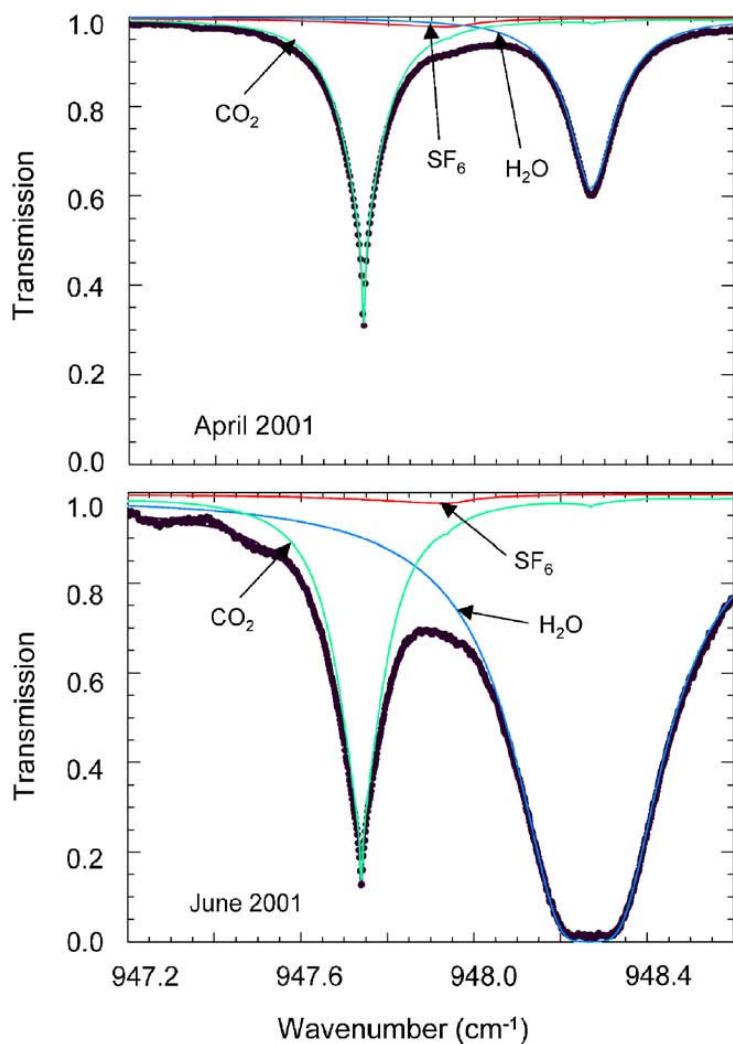


Figure 3 - Perturbation de la zone d'absorption du SF₆ (trait rouge) par les raies voisines de CO₂ (trait vert) et de vapeur d'eau (trait bleu) et influence des conditions d'observation (voir texte). Figure extraite de Krieg *et al.*, 2005.

Fort récemment, Krieg *et al.* (2005) ont comparé l'évolution des colonnes totales de SF₆, sur une période commune allant de mars 1993 à mars 2002, au-dessus de trois des stations de l'hémisphère nord faisant partie du réseau NDSC (*Network for the Detection of Stratospheric Change* - <http://www.ndsc.ws>) : la station arctique de Ny-Ålesund précédemment citée, la Station Scientifique Internationale du Jungfraujoch (ISSJ, 46.55°N, 8.98°E), située dans les Alpes suisses à 3580 m d'altitude et l'Observatoire Solaire National de Kitt Peak (KPNSO, 31.9° N, 111.6°O), situé à Tucson, en Arizona, à 2090 mètres d'altitude. Le résultat de cette étude est repris dans le Tableau 2. D'autres résultats issus de mesures effectuées par le CMDL sont également fournis par l'auteur et viennent compléter le Tableau 2.

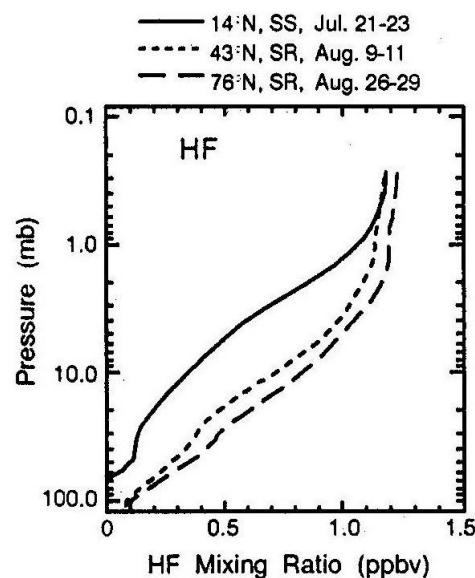
Station de mesure	Mode d'observation	Période d'observation	Taux de croissance moyen en SF ₆ (pptv/an)
Ny Ålesund	FTIR	Mars 93 - Mars 02	0.31±0.08
Kitt Peak	FTIR	Mars 93 - Mars 02	0.28±0.09
Jungfraujoch	FTIR	Mars 93 - Mars 02	0.24±0.01
CMDL	<i>in situ</i>	Déc 94 - Oct 02	0.21±0.0002

Tableau 2 - Taux de croissance moyens en SF₆ déduits à partir des observations solaires infrarouge effectuées aux stations de Ny Ålesund, Kitt Peak et du Jungfraujoch entre mars 1993 et mars 2002. Les observations *in situ* du CMDL, correspondant à une période légèrement différente, viennent compléter la comparaison.

Le partage entre les résultats de ces mesures avec d'un côté Ny Ålesund et Kitt Peak, et de l'autre le Jungfraujoch, s'explique d'une part par les plus larges incertitudes qui marquent les données des deux premières stations, d'autre part par le plus petit nombre de points de mesures disponibles pour celles-ci. En tenant compte de leur intervalle d'erreur respectif, ces mesures s'accordent toutefois bien entre elles. Le taux de croissance obtenu à partir des mesures effectuées par le CMDL sur une période de temps légèrement différente est en bon accord avec les taux de croissance déduits depuis des stations au sol, particulièrement avec celui du Jungfraujoch. Si l'on tient compte d'une croissance linéaire pour le SF₆ au cours des prochaines années, selon un rythme de 0.24±0.01 pptv/an déduit à partir des données du Jungfraujoch, le taux de mélange de SF₆ en 2050 serait de 16.4±0.5 pptv et atteindrait 28.2±0.9 pptv en 2100 (Krieg *et al.*, 2005). Ces projections sont inférieures à celles publiées par le WMO en 2002 (World Meteorological Organization, 2003), qui prévoit des taux de 20 à 25 pptv et 55 à 60 pptv pour 2050 et 2100 respectivement. Une explication à cette différence d'appréciation résulte dans la façon de caractériser la croissance future de SF₆. Alors que dans le cas des données du Jungfraujoch, on a supposé une croissance linéaire, les prédictions du WMO sont basées sur une évolution quadratique de la charge en SF₆. Une interpolation des données du Jungfraujoch sur base d'une croissance quadratique fournit comme valeurs 14.7±0.6 pptv pour 2050 et 22.2±0.8 pptv pour 2100 (Krieg *et al.*, 2005), ce qui n'est pas très différent des valeurs obtenues dans le cas linéaire et ce qui est encore davantage inférieur aux prédictions du WMO.

La Figure 2 met clairement en évidence que le principal réservoir de fluor atmosphérique est l'acide fluorhydrique HF. Comme nous l'avons vu dans la section 2.2., cela s'explique par le fait que presque la totalité du fluor atmosphérique libéré par les CFC est converti en HF et que celui-ci est relativement inerte dans la stratosphère. Par conséquent, les mesures de concentration stratosphérique de HF constituent un indicateur aussi bien des émissions de CFC à partir de la surface que de leur décomposition dans la stratosphère. L'inflexion que l'on observe sur la Figure 2 entre 23 et 25 km, présente également dans le profil du CFC-12, est une conséquence du

phénomène de transport atmosphérique. Cette inflexion est caractéristique des espèces à longue durée de vie et n'a aucune origine chimique. Le taux de mélange stratosphérique de HF trouvé par Sen *et al.* (1996) est maximum à environ 40 km d'altitude et approche 1 ppbv, en bon accord avec les observations ATMOS de 1992 (Zander *et al.*, 1994). Les observations HALOE de 1992

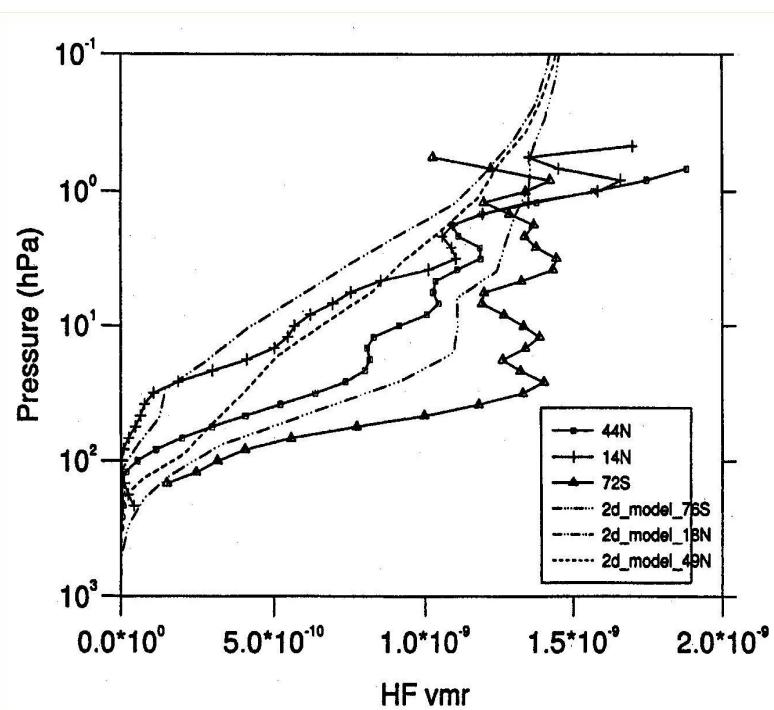


présentent des taux de mélange de HF à 40 km allant de 1 à 1.2 ppbv, selon la latitude (Russell *et al.*, 1996a; Figure 4). D'autres mesures un peu plus récentes de distribution verticale de HF sont illustrées à la Figure 5, extraite de Chipperfield *et al.* (1997). Celle-ci reproduit les profils de HF observés par ATMOS, lors de la mission ATLAS 3 de novembre 1994, à trois latitudes différentes, allant de 72°S à 44°N ; ces profils sont en outre comparés aux distributions verticales issues d'un modèle photochimique, radiatif et dynamique à deux dimensions, pour la même période et pour les latitudes correspondantes.

Figure 4 - Profils zonaux moyens de distribution verticale de HF d'après l'instrument HALOE enregistrés à basse, moyenne et haute latitude au cours de l'été 1992. Figure extraite de Russell *et al.* (1996a).

Une description détaillée du modèle se trouve dans Kinnersley (1996). Les taux de mélange de HF observés par ATMOS en 1994 atteignent environ 1.5 ppbv dans la haute stratosphère, tandis qu'ils augmentent avec la latitude dans la moyenne et basse stratosphère. Les profils issus du modèle 2-D se comparent relativement bien aux profils ATMOS, même si le modèle a tendance à sous-estimer le taux de mélange de HF entre les niveaux de pression de 100 et 10 hPa. La Figure 5 indique effectivement que le modèle calcule systématiquement une pente trop faible dans les profils de HF, particulièrement pour les hautes latitudes. Une explication possible pourrait résider dans une surestimation de CO₂ entre 100 et 10 hPa, conduisant à un déficit de HF dans la gamme de pression correspondante. Par ailleurs, les observations HALOE de 1996 fournissent un taux de mélange de HF d'environ 1.3 ppbv dans la haute stratosphère (Russell *et al.*, 1996b).

Figure 5 - Profils verticaux de HF observés par l'instrument ATMOS/AT-3 (traits continus) à 44°N, 14°N et 72°S de latitude, en novembre 1994. Les profils issus d'un modèle 2-D pour des latitudes similaires sont également représentés (traits pointillés). Figure extraite de Chipperfield *et al.* (1997).



Mahieu *et al.* (2000) ont reporté, à partir des observations FTIR du Jungfraujoch, l'évolution de la colonne totale de HF pour différents intervalles de temps couvrant chacun de 3 à 4 années; leurs résultats sont résumés dans le Tableau 3. La substantielle décroissance que l'on constate au cours des années les plus récentes résulte des baisses d'émission de CFC imposées par le Protocole de Montréal.

Période d'observation	Taux de croissance moyen de la colonne totale de HF (%/an)
1984-1985	7.7±4
1986-1990	6.5±1.8
1991-1995	4.7±1
1996-1998	3±1.4

Tableau 3 - Evolution du taux de croissance de la colonne totale de HF au dessus du Jungfraujoch au cours de quatre périodes appartenant aux deux dernières décennies.

La Figure 2 montre enfin qu'en terme d'importance, le second réservoir de fluor stratosphérique est le COF_2 . A latitude moyenne, son profil vertical est maximum entre 30 et 35 km d'altitude, à environ 230 pptv, en bon accord avec les observations ATMOS de 1992 (Zander *et al.*, 1994). La concentration maximale de COFCl est quant à elle observée vers 25 km d'altitude et vaut environ 85 pptv (revoir la Figure 2). Au-delà de 25 km, sa concentration chute très rapidement. On explique ces deux décroissances par le fait que COF_2 et COFCl sont deux espèces dont les durées de vie dans la basse stratosphère sont courtes, puisque de l'ordre de quelques mois. Elles y sont essentiellement détruites par photolyse ou par réaction avec $\text{O}(\text{'D})$ (voir section 2.2). Le réservoir de COFCl constitue d'ailleurs le réservoir fluoré qui se photolyse le plus facilement. Ces courtes durées de vie permettent à nouveau d'expliquer pourquoi la majorité du fluor atmosphérique se retrouve emprisonné au sein du réservoir HF.

Les mesures concernant l'abondance du COF_2 sont assez clairsemées. Rinsland *et al.* (1986) ont été les premiers à en détecter la présence dans la stratosphère et à publier un profil vertical de COF_2 à partir des observations ATMOS/SPACELAB 3 de 1985 et de paramètres spectroscopiques issus de spectres labos. Ces observations sont malgré tout déjà en bon accord avec les prédictions du modèle théorique de Kaye *et al.* (1991). Plus récemment, la colonne totale de COF_2 a été déduite depuis le sol, essentiellement par technique FTIR, à partir de différents endroits du globe : Rinsland *et al.* (1991), Reisinger *et al.* (1994), Notholt *et al.* (1995), Mélen *et al.* (1998) en constituent quelques exemples.

Zander *et al.* (1994) ont effectué la comparaison des profils verticaux moyens de COF_2 observés au cours des missions ATMOS/SPACELAB 3 de 1985 (traits fins) et ATMOS/ATLAS 1 de 1992 (traits épais) pour différentes latitudes (Figure 6). Les traits continus correspondent aux occultations «subtropicales» comprises entre 26° et 31°N pour 1985 et entre 16° et 31°N ainsi qu'entre 17° et 28°S pour 1992. Les observations «moyenne latitude» de 1982 proches de 48°S et celles de 1992 effectuées entre 47° et 54°S sont représentées en longs traits pointillés. Les barres d'erreur que l'on retrouve sporadiquement pour certaines altitudes fournissent des exemples typiques des incertitudes à 1σ qui affectent les profils moyens de 1992. La Figure 6 reproduit également un profil «tropical» (courts traits pointillés) issu de la moyenne de 4 occultations effectuées entre 1°S et 9°N. La comparaison des profils de 1985 et de ceux de 1992 permet de mettre en évidence une augmentation significative du COF_2 dans la presque totalité de la stratosphère : le facteur multiplicatif du profil de 1985 est supérieur à 2.5 pour les profils subtropicaux et proche de 2 pour les profils des moyennes latitudes. En intégrant ces

profils au-delà de 22 km d'altitude, l'augmentation moyenne de COF_2 , toutes latitudes confondues, est de $67 \pm 12\%$ pour la période 1985-1992, soit encore un accroissement exponentiel de 7.3 %/an. Le Tableau 4 compare l'accroissement déduit par Zander *et al.* (1994) à d'autres études menées antérieurement. Les résultats fournis par les modèles de l'AER (*Atmospheric and Environmental Research -* <http://www.aer.com>) pour la période 1981-1989 viennent également compléter le Tableau 4. Endéans leurs incertitudes respectives, ces taux d'accroissement, observés ou calculés, sont consistants entre eux.

Références	Mode d'observation/de calcul	Période d'observation	Accroissement exponentiel (%/an)
Rinsland <i>et al.</i> (1990)	Observations ballon	1979-1989	10.3
AER Incorporated	Modèle	1981-1989	8.3
Kaye <i>et al.</i> (1991)	Modèle 2-D	1977-1990	7
Zander <i>et al.</i> (1994)	ATMOS	1985-1992	7.3

Tableau 4 - Mesure du taux de croissance de COF_2 pour différentes périodes.

Les distributions verticales de COF_2 enregistrées par ATMOS en 1992 permettent de mettre en évidence certaines caractéristiques latitudinales, d'une façon plus évidente qu'à partir des observations de 1985. On constate ainsi que le taux de mélange maximum de COF_2 est situé à plus haute altitude aux latitudes tropicales et subtropicales qu'aux latitudes moyennes. En dessous de son maximum, le taux de mélange décroît également d'une manière plus douce aux hautes latitudes.

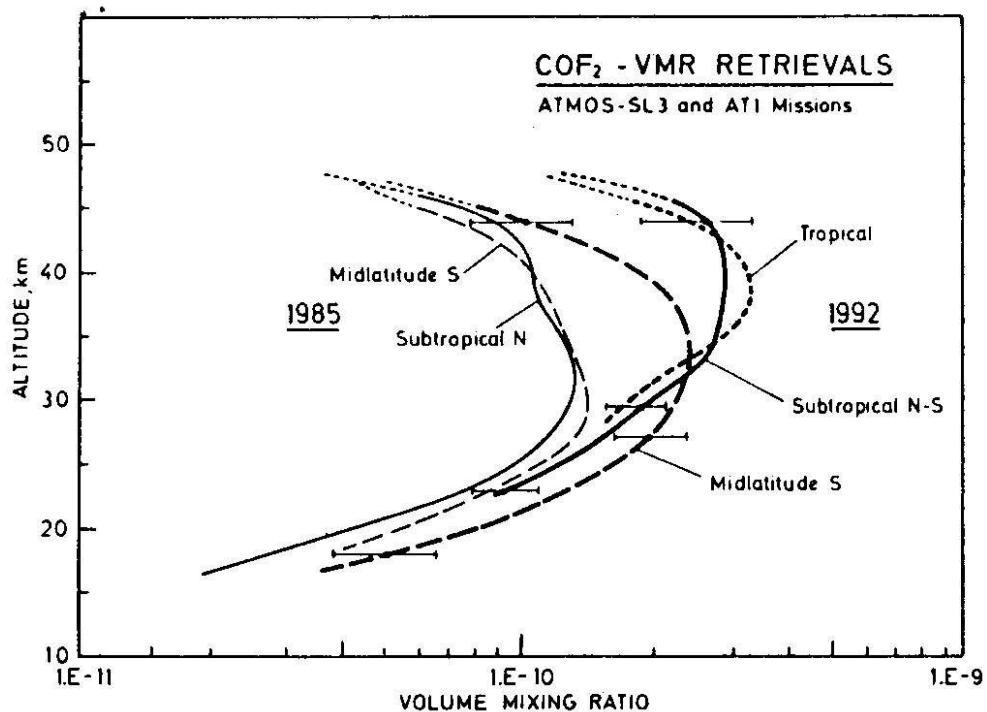


Figure 6 - Comparaison des profils de COF_2 enregistrés par ATMOS au cours des missions de 1985 (traits fins) et de 1992 (traits épais), pour différentes latitudes. Les barres d'erreur présentes pour certaines altitudes sur les profils de 1992 correspondent de façon typique aux incertitudes à 1σ qui les caractérisent. Au-delà de 45 km d'altitude, les profils sont des extensions réalisistes (fins traits pointillés) effectuées sur base des profils moyens enregistrés à plus basse altitude. Figure extraite de Zander *et al.* (1994).

Finalement, le taux de mélange intégré entre la moyenne et la haute stratosphère augmente avec la latitude. D'une manière générale, les pics de concentration maximum sont également plus marqués en 1992 qu'en 1985.

2.4. Le bilan du fluor atmosphérique

Effectuer le bilan d'un gaz atmosphérique signifie sommer, à une latitude donnée et en fonction de l'altitude, les contributions responsables de la présence de ce gaz dans l'atmosphère, chaque espèce étant pondérée par le nombre d'atomes de fluor qu'elle contient. Il est souvent d'usage de distinguer les contributions organiques et inorganiques. Ainsi, si l'on désigne par CF_y le fluor organique (SF_6 exclus) et par F_y le fluor inorganique, le bilan du fluor atmosphérique s'écrit, compte tenu des 9 espèces introduites à la section précédente :

$$\begin{aligned} F_{\text{tot}} &= \{[CF_y]\} + \{[F_y]\} + 6 \times [SF_6] \\ &= \{2 \times [CCl_2F_2] + [CFCI_3] + 3 \times [C_2F_3Cl_2] + 2 \times [CHF_2Cl] + 4 \times [CF_4]\} \\ &\quad + \{[HF] + 2 \times [COF_2] + [COFCl]\} + 6 \times [SF_6] \end{aligned}$$

Nous avons appliqué ce formalisme aux mesures effectuées par Sen *et al.* (1996). Le résultat obtenu est présenté à la Figure 7. Les traits continus bleu et rouge reproduisent respectivement le bilan du fluor organique CF_y et inorganique F_y entre 17 et 38km d'altitude. La contribution du

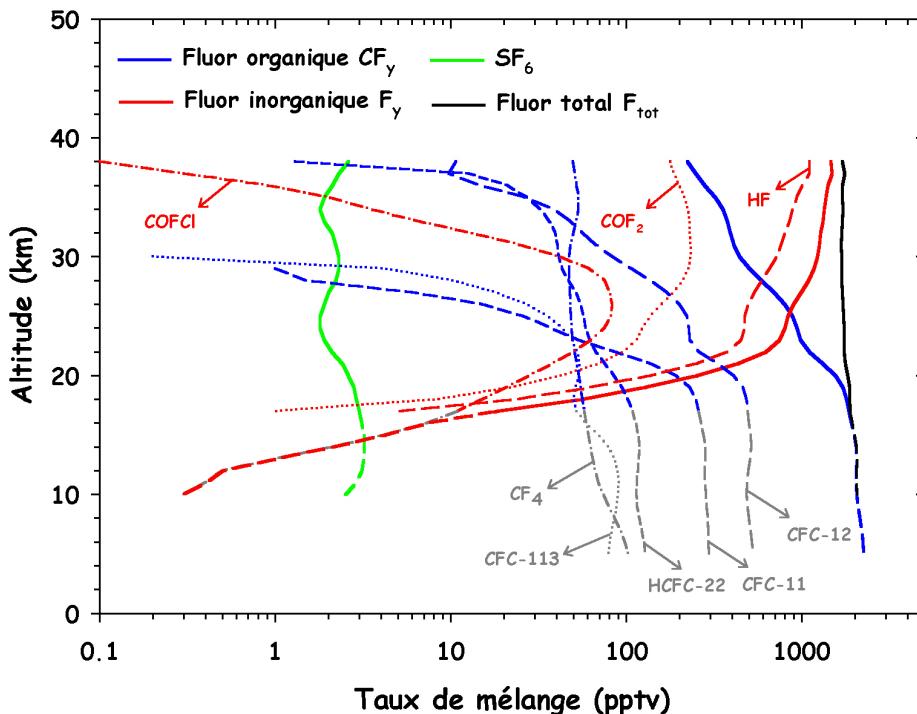


Figure 7 - Bilan du fluor organique (trait continu bleu), inorganique (trait continu rouge) et total (trait continu noir) entre 17 et 38km d'altitude, dressé à partir des observations de Sen *et al.* (1996). La contribution du SF_6 apparaît en trait continu vert, les autres ont été annotées. Le bilan du fluor organique entre 5 et 17km (longs traits pointillés bleus) ainsi qu'une valeur approchée du bilan total entre 10 et 17km d'altitude (longs traits pointillés noirs) viennent compléter la figure.

SF_6 dans la même gamme d'altitude est reprise en trait continu vert. Le trait continu noir correspond à la charge totale de fluor atmosphérique, obtenue en sommant les trois contributions précitées entre 17 et 38km d'altitude. Sur la Figure 7, chacun des profils individuels mesurés par Sen *et al.* (1996) et déjà présentés à la Figure 2 ont été annotés en vue de les identifier et sont illustrés en traits pointillés, bleus pour les espèces organiques, rouges pour les espèces inorganiques. Nous avons jugé bon de tronquer les profils de HF et de COF_2 mesurés par Sen *et al.* (1996) en dessous de 17km d'altitude, compte tenu des oscillations ou des valeurs négatives dénuées de signification physique qu'ils présentaient. Le profil modélisé de COFCI a quant à lui été conservé jusqu'à 10km et intervient donc seul dans le bilan du fluor inorganique entre 10 et 17km d'altitude (longs traits pointillés rouges). Les longs traits pointillés verts viennent prolonger le profil vertical de SF_6 jusqu'à 10km. Nous n'avons pas retenu sa partie troposphérique caractérisée par une large incertitude qui s'explique, comme nous l'avons vu précédemment, par le fait que la vapeur d'eau rend difficile les mesures de SF_6 dans la troposphère par technique FTIR. Seuls les profils verticaux des contributions organiques ont été représentés dans leur entièreté, soit jusqu'à 5km d'altitude (traits pointillés grisés). Cela nous a permis d'une part de dresser le bilan du fluor organique entre 5 et 17km d'altitude (longs traits pointillés bleus) et d'autre part d'obtenir une valeur approchée de la charge totale en fluor entre 10 et 17km (longs traits pointillés noirs).

On trouvera dans le Tableau 5 les bilans, exprimés en pptv, du fluor organique, inorganique et total, ainsi que la contribution du SF_6 , obtenus à partir des données de septembre 1993 de Sen *et al.* (1996) pondérées par le nombre d'atomes de fluor contenu dans chaque espèce. Sur base des valeurs données dans le Tableau 5, le taux de mélange moyen de F_{tot} calculé entre 17 et 37 km s'élève à 1737 ± 65 pptv. Cette valeur est à comparer aux bilans dressés d'une part par Zander *et al.* (1992) à partir des observations ATMOS de 1985 et par Mahieu (2002) d'autre part, à partir des observations ATMOS/AT-3 de novembre 1994. Pour la même gamme d'altitude, ces deux auteurs obtiennent des taux de mélange moyens de F_{tot} valant respectivement 1200 ± 104 pptv et 1908 ± 74 pptv. Cela correspond à un accroissement annuel moyen de 78 pptv, si l'on considère une augmentation linéaire du HF atmosphérique au cours de la période 1985-1994. Par ailleurs, l'analyse des observations ATMOS de 1985 (Zander *et al.*, 1992) et de 1992 (Gunson *et al.*, 1994) fournissent un accroissement stratosphérique de F_y valant 73 ± 5 pptv/an. Ces résultats se comparent donc assez bien en première approximation. L'hypothèse d'un accroissement linéaire de HF pour la période 1985-1994 se justifie à partir de la Figure 8 : celle-ci illustre l'évolution de la colonne totale de HF à partir des observations solaires effectuées à la Station

du Jungfraujoch. Pour la clarté de la figure, seules les moyennes mensuelles ont été reproduites. Les traits rouge et noir illustrent respectivement les ajustements linéaire

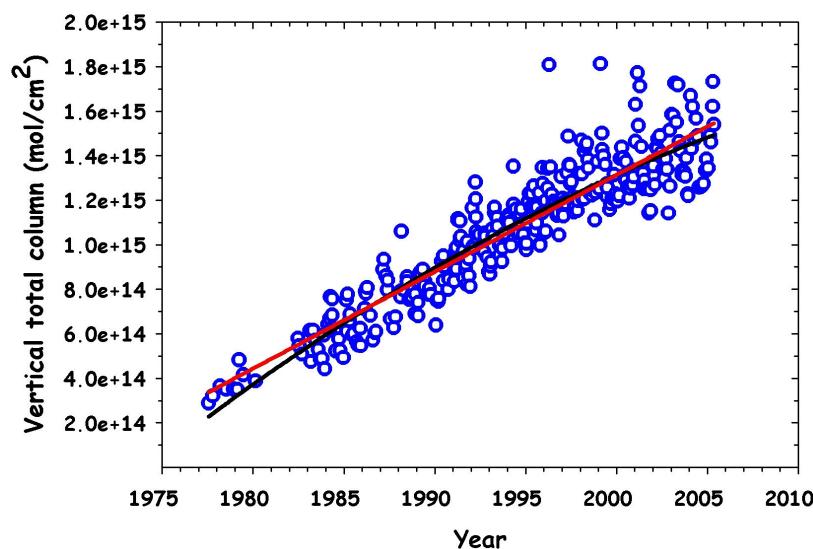


Figure 8 - Evolution de la colonne verticale de HF au-dessus du Jungfraujoch. Les traits rouge et noir illustrent respectivement l'ajustement des moyennes mensuelles (cercles bleus) par un polynôme du premier et du second ordre.

Altitude (km)	CF _y	F _y	6 × SF ₆	F _{tot}
38	222,8	1458,5	15,6	1696,9
37	247,4	1483,5	13,8	1744,7
36	279,4	1406,9	12,6	1698,9
35	320,2	1366,2	11,4	1697,8
34	355,4	1342	10,8	1708,2
33	375,6	1311,4	11,4	1698,4
32	390,4	1273,2	12,6	1676,2
31	407,8	1252,1	13,2	1673,1
30	438,4	1226,6	13,8	1678,8
29	501,8	1169,4	13,8	1685
28	588,9	1085,9	13,2	1688
27	693,1	987,4	12	1692,5
26	799,4	894,1	11,4	1704,9
25	884,1	829,1	10,8	1724
24	934	795,7	10,8	1740,5
23	982,2	744,1	11,4	1737,7
22	1100,2	619,1	12,6	1731,9
21	1318,4	430,4	14,4	1763,2
20	1555,8	250,4	15,6	1821,8
19	1714,4	127,4	16,8	1858,6
18	1795,8	55,9	17,4	1869,1
17	1847,5	18	18	1883,5
16	1908,5	[7,3]	18,6	[1934,4]
15	1983,1	[4,2]	19,2	[2006,5]
14	2036	[2,1]	19,2	[2057,3]
13	2046,3	[1]	19,2	[2066,5]
12	2037,6	[0,5]	18,6	[2056,7]
11	2033,9	[0,4]	17,4	[2051,7]
10	2047,4	[0,3]	15	[2062,7]
9	2080,5	-	-	-
8	2128,1	-	-	-
7	2179,2	-	-	-
6	2222,3	-	-	-
5	2249,2	-	-	-

Tableau 5 - Bilans (en pptv) du fluor organique, inorganique, total et contribution du SF₆, obtenus à partir des observations de 1993 de Sen *et al.* (1996). Les valeurs entre crochets ne sont que des valeurs approchées qui ont été déduites sans tenir compte de l'ensemble des espèces participant réellement aux bilans (voir texte).

et quadratique des données. On constate que ceux-ci diffèrent assez peu pour la période envisagée.

Si l'on considère un accroissement linéaire moyen de 78 pptv/an comme déduit à partir des observations ATMOS de 1985 et ATMOS/AT-3 de 1994, la charge totale de fluor atmosphérique entre 17 et 37 km d'altitude est estimée à environ 1830 pptv pour 1993. Cela correspond à une différence d'à peine 5% de la valeur déduite des observations de Sen *et al.* (1996), venant ainsi souligner l'excellente consistance qui existe entre ces trois séries de mesures (Figure 9).

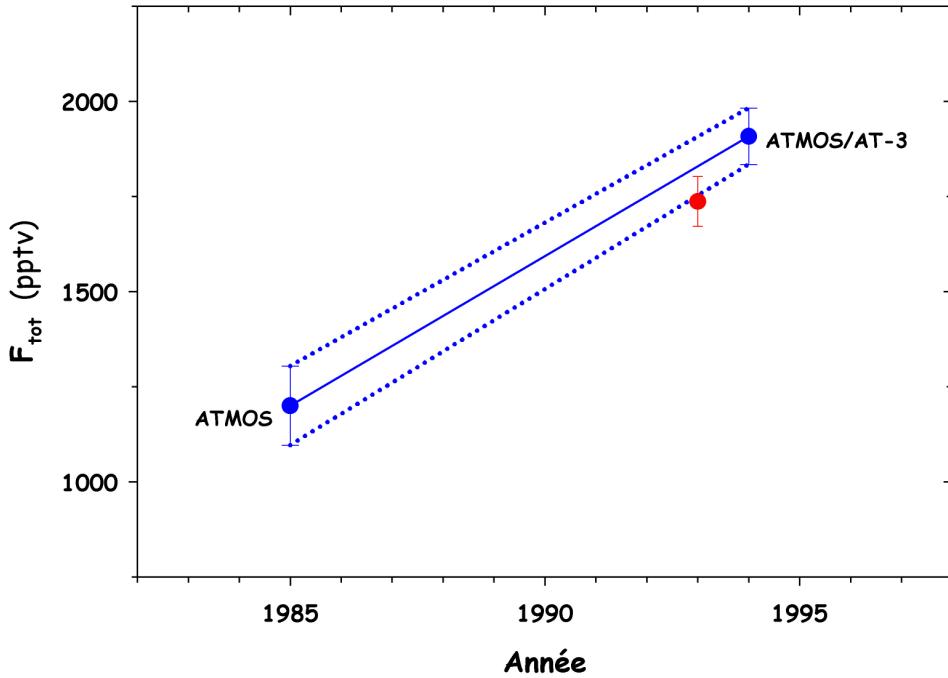


Figure 9 - Charge totale en fluor entre 17 et 37 km d'altitude déduite de trois séries de mesures : en bleu, observations ATMOS de 1985 (d'après Zander *et al.*, 1992) et ATMOS/AT-3 de novembre 1994 (d'après Mahieu, 2002); en rouge, observations du spectromètre MkIV de septembre 1993 (d'après Sen *et al.*, 1996). L'accord entre une charge totale extrapolée linéairement pour l'année 1993 à partir des observations ATMOS (trait bleu) et celle obtenue par Sen *et al.* (1996) est de l'ordre de 5%.

Même si les données récoltées par Sen *et al.* (1996) ne bénéficient pas d'aussi bonnes couvertures verticale et temporelle que celles des observations satellites, le bilan du fluor atmosphérique illustré à la Figure 7 est en bon accord avec celui issu des observations ATMOS/AT-3 présenté par Mahieu (2002) et fournit un bon aperçu des principales caractéristiques associées aux contributions organique, inorganique et totale. En particulier, c'est à une altitude proche de 25 km que la contribution inorganique CF_y devient prépondérante dans le bilan total. Nous avons également jugé bon d'étudier dans quelle mesure chaque espèce contribue à la charge totale de fluor atmosphérique. Les contributions individuelles à F_{tot} , exprimées en pourcent et cumulées selon une couche atmosphérique d'épaisseur croissante, sont illustrées à la Figure 10. Les composés sources sont représentés en traits pleins tandis que les réservoirs sont reproduits en traits pointillés. Notons d'ores et déjà que ces contributions individuelles évoluent dans le temps puisque les taux de croissance temporels des composés impliqués sont différents.

L'examen de la Figure 10 amène aux commentaires suivants :

- Principal gaz source, le CFC-12 contribue à un peu plus de la moitié de la charge totale en fluor dans la basse stratosphère
- Ce n'est que lorsqu'on considère une couche atmosphérique englobant les deux premiers tiers de la stratosphère que HF devient l'espèce prépondérante (contribution à F_{tot} comprise entre 30 et 40%)
- Parce que son taux de mélange ne décroît que lentement au-delà de 30 km d'altitude, le CO₂ ne devient la seconde principale contribution à F_{tot} (environ 20%) qu'au sein d'une couche atmosphérique allant de 17 à au moins 40 km environ
- De par sa grande stabilité chimique, la contribution de CF₄ à F_{tot} demeure constante à environ 10% dans tout la gamme d'altitude considérée. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle CF₄ ne s'annule jamais et contribue toujours de façon non négligeable à F_{tot}
- Dans une moindre mesure, la contribution de SF₆ demeure elle aussi relativement constante mais ne dépasse jamais le pourcent

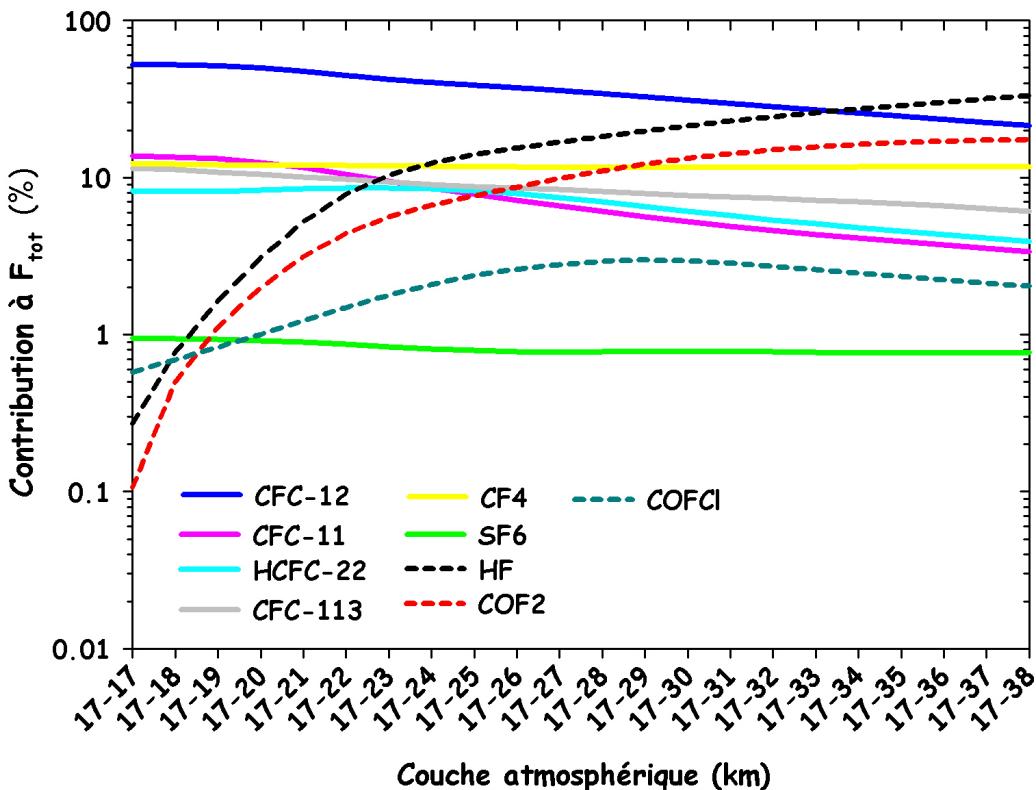


Figure 10 - Contribution, au sein d'une couche atmosphérique d'épaisseur croissante, de chaque espèce fluorée à la charge totale de fluor atmosphérique. Les composés sources sont repris en traits pleins tandis que les réservoirs sont illustrés en traits pointillés.

A titre comparatif, Mahieu (2002) signale qu'en 1994, HF représentait au maximum 82% de la charge totale de fluor dans la haute stratosphère à latitude moyenne. Ces chiffres sont compatibles avec ceux publiés par Anderson *et al.* (2000) qui signalent que HF représente environ 88% du fluor inorganique aux hautes latitudes et environ 81% à l'équateur. Des modèles 2D et 3D ont également montré que COF_2 contribuait à plus de 50% de la charge totale de fluor au niveau des tropiques et à plus de 30% aux hautes latitudes (Chipperfield *et al.*, 1997). Enfin, si l'on évoque uniquement les contributions individuelles au sein du réservoir inorganique, Mellqvist *et al.* (2002) dresse le constat suivant : tandis que 50 à 70% de la colonne totale de fluor inorganique est due à HF, 20 à 40% se retrouve sous forme de COF_2 et 5 à 10% sous forme de COFCI , ces ordres de grandeur variant selon la latitude.

2.5. Perspectives d'évolution future

Depuis la découverte de la présence de HF dans l'atmosphère (Zander, 1975), les observations relatives à la détermination de la colonne totale ou au profil de distribution verticale des composés fluorés se sont multipliées, que ce soit à partir de ballons-sondes, d'avions, d'instruments au sol ou de satellites (Zander, 1981; Mankin and Coffey, 1983; Park *et al.*, 1984; Zander *et al.*, 1987; Carli and Park, 1988; Toon *et al.*, 1989; Mankin *et al.*, 1990; Wallace and Livingston, 1991; Luo *et al.*, 1994; Considine *et al.*, 1999; Anderson *et al.*, 2000; Mellqvist *et al.*, 2002; Krieg *et al.*, 2005). Cette somme de données a en outre permis de caractériser les dépendances latitudinales et saisonnières de ces composés ainsi que leur évolution temporelle. L'usage répandu des satellites a également ouvert la gamme des observations à une couverture géographique quasi globale (Russell *et al.*, 1996a).

Le premier instrument à avoir fourni des informations relatives aux distributions spatiale et temporelle de HF à une échelle quasi globale fut le spectromètre à occultation HALOE embarqué à bord de la plate-forme UARS (*Upper Atmospheric Research Satellite*). Lancé par la navette spatiale Discovery en septembre 1991, les paramètres de son orbite sont tels qu'il couvre des latitudes comprises entre 80°N et 80°S. Les presque 10 années d'observations quasi ininterrompues de l'instrument HALOE (il a été placé en «stand-by» fin 2001) ont ainsi notamment permis d'enregistrer les modifications à long terme engendrées par les CFC au niveau de la stratosphère et de déterminer dans quelle mesure le Protocole de Montréal et ses Amendements et Ajustements successifs y ont remédié. La Figure 11 reproduit l'évolution temporelle du taux de mélange de HF à 55 km d'altitude. Cette Figure, extraite de Considine *et al.* (1999), a été construite à partir des observations moyennes journalières récoltées par HALOE depuis sa mise en service fin 1991 jusqu'à la fin de l'année 1997 et pour des latitudes comprises entre 50°N et 50°S.

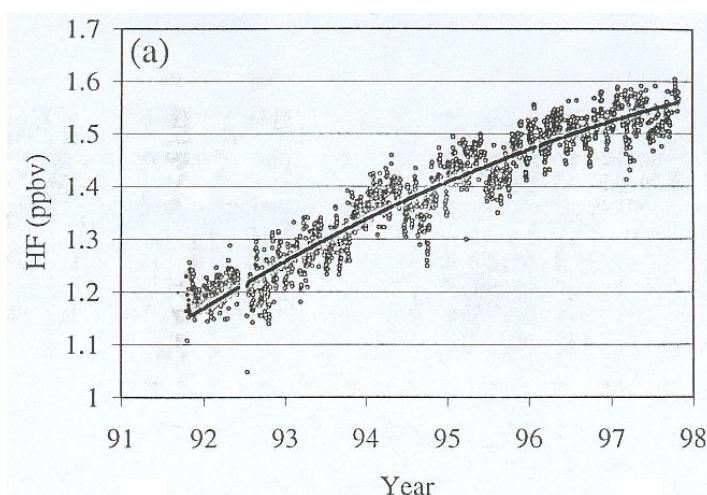


Figure 11 - Evolution du taux de mélange stratosphérique de HF à partir des observations HALOE moyennées entre 50°N et 50°S. Le trait noir représente l'ajustement quadratique des données. Figure extraite de Considine *et al.* (1999).

Ces 6 années d'observations ne représentent pas moins de 1564 points de mesure. Le trait noir de la Figure 11 représente l'ajustement quadratique des données HALOE et permet de conclure à un ralentissement du taux d'accumulation de HF stratosphérique. L'analyse statistique plus poussée effectuée par l'auteur permet en outre de souligner que le ralentissement observé est très significatif. Pour comprendre les raisons d'un tel ralentissement, il convient de considérer comment les mesures adoptées vis-à-vis des émissions de substances fluorées depuis la surface se sont répercutées au niveau de la stratosphère.

Anderson *et al.* (2000) ont estimé le temps de transport nécessaire aux gaz sources fluorés troposphériques pour atteindre la stratosphère par comparaison directe de la charge en fluor issue des observations HALOE effectuées à 55km d'altitude avec celle déduite indépendamment d'un inventaire d'émissions issu de l'UNEP (*United Nations Environment Programme*), des mesures provenant du réseau ALE (*Atmospheric Lifetime Experiment*), GAGE (*Global Atmospheric Gases Experiment*) et AGAGE (*Advanced Global Atmospheric Gases Experiment*) ainsi que des données collectées par Montzka *et al.* (1999). Démarré en 1978, le but du programme ALE/GAGE/AGAGE est de mesurer de façon continue, grâce à un réseau de stations maillant la planète, les émissions de 6 gaz sources d'origine anthropique et de 2 gaz sources d'origine biologique (Prinn *et al.*, 1998). Le calcul des charges totales de fluor déduites des observations ALE/GAGE/AGAGE et de Montzka *et al.* (1999) a néanmoins nécessité les estimations de l'UNEP pour certaines espèces. L'inventaire d'émissions de l'UNEP est basé sur les rapports annuels de production et d'émissions de gaz sources des nations participantes et tient compte de toutes les réglementations du protocole de Montréal et de ses Amendements de 1997. Dans l'étude menée par Anderson *et al.* (2000), les taux de mélange du CFC-114, du CFC-115, du CF₄ et du SF₆ ont par ailleurs été

négligés puisque ces gaz se dissocient au-delà de la stratopause et contribuent donc peu au budget du fluor stratosphérique. La charge totale de fluor déduite des observations HALOE a été obtenue en moyennant, en altitude et par bandes de latitude, les moyennes mensuelles zonales d'octobre 1991 à août 1999 de façon à obtenir une série temporelle quasi globale. La Figure 12, extraite de Anderson *et al.* (2000), montre la comparaison des séries temporelles de fluor troposphérique déduites des trois bases de données précitées (UNEP, ALE/GAGE/AGAGE et Montzka *et al.*, 1999) avec la série temporelle de fluor stratosphérique issue des observations HALOE. Les données issues du réseau ALE/GAGE/AGAGE consistent en des moyennes annuelles. Au vu de la Figure 12, il apparaît nettement

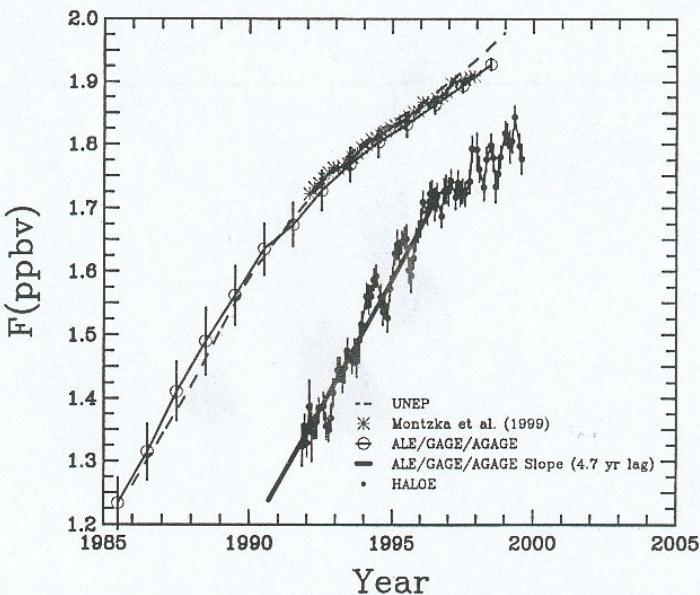


Figure 12 - Evolution temporelle de la charge de fluor troposphérique d'après un inventaire d'émissions UNEP (traits pointillés), d'après les mesures effectuées au sein du réseau ALE/GAGE/AGAGE (cercles), d'après les mesures de Montzka *et al.* (1999; étoiles) et de la charge de fluor à 55 km d'après les observations HALOE (points noirs). Figure extraite de Anderson *et al.* (2000).

que les trois courbes relatives à la charge de fluor troposphérique sont en excellent accord. Le temps de transport nécessaire au fluor pour passer de la troposphère à 55 km d'altitude a été calculé en identifiant les points des séries temporelles ALE/GAGE/AGAGE et HALOE possédant une valeur très proche et en soustrayant ensuite les dates correspondantes. En procédant de la sorte, Anderson *et al.* (2000) déduisent un temps de transport de 4.7 ± 1.5 ans, ce qui est compatible avec les 5.3 ± 2.7 ans trouvés par le même auteur dans le cas du chlore. Les incertitudes tiennent ici en compte des précisions respectives des séries temporelles impliquées, de la justesses des régressions opérées sur les données ainsi que des incertitudes relatives au partitionnement chimique des espèces. Endéans son incertitude, signalons que le temps de transport pour le fluor trouvé par Anderson *et al.* (2000) est en très bon accord avec d'autres études, telles que celles menées par Strunk (1999) et Schmidt and Khedim (1991) qui obtiennent des temps de transport respectifs de 5.4 et 5.6 ± 1.1 ans. D'autre part, les régressions opérées sur les données ALE/GAGE/AGAGE allant de 1985 à 1991 et sur les observations HALOE couvrant la période octobre 1991 - décembre 1996 sont elles aussi en excellent accord : les taux de croissance déduits valent respectivement 81 ± 20 pptv/an et 84 ± 4 pptv/an. L'ajustement linéaire des données ALE/GAGE/AGAGE décalé en abscisse de 4.7 ans a été reproduit par un trait noir sur la Figure 12 afin de souligner la très bonne consistance qui existe entre ces deux séries temporelles.

En considérant l'évolution temporelle des émissions troposphériques actuelles et à venir des principaux composés sources fluorés et en tenant compte du temps de transport vertical ainsi

que d'observations stratosphériques, on peut estimer l'évolution temporelle de la charge en fluor stratosphérique (Figure 13). Les courbes en traits pleins de la Figure 13, générées par l'UNEP, reproduisent cette évolution temporelle en tenant successivement compte des émissions des principaux gaz sources fluorés (de bas en haut, le passage d'une courbe à l'autre ajoutant la contribution de l'espèce citée aux précédentes) : CFC-11 (A), CFC-113 (B), HCFC-22 (C), contributions mineures (D), CFC-12 (E), HCFC-134a (F). Afin de se placer dans des «conditions stratosphériques», ces courbes ont toutes été décalées de 4.7 ans selon l'axe des abscisses. On voit que la charge en fluor au niveau de la stratosphère est principalement influencée par les émissions de CFC-12. L'augmentation continue, quoique ralentie, de la charge en fluor

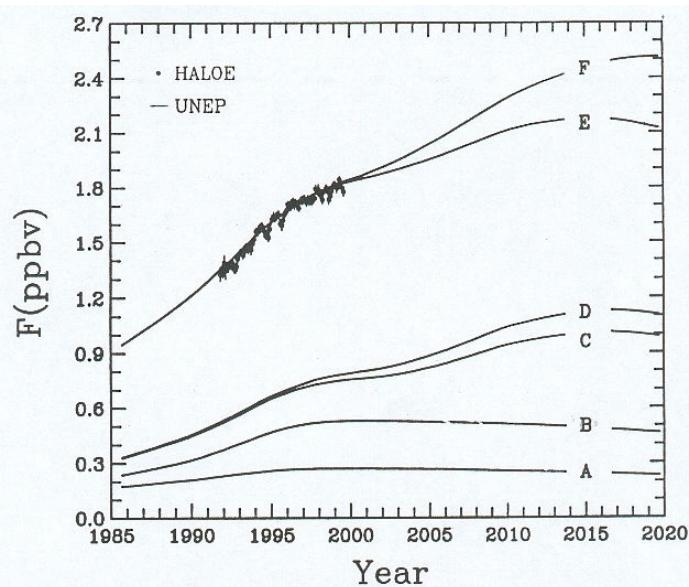


Figure 13 - Evolution temporelle de la charge en fluor stratosphérique d'après un scénario d'émissions généré par l'UNEP et en fonction des gaz sources fluorés considérés (voir le texte pour les correspondances). Afin de tenir compte du temps de transport vertical du fluor, toutes les courbes ont été décalées de 4.7 ans selon l'axe des abscisses. Les points noirs correspondent à la charge en fluor à 55 km d'altitude d'après les observations HALOE. Figure extraite de Anderson *et al.* (2000).

stratosphérique mise en évidence par l'excellent accord entre les observations HALOE à 55 km et la courbe E, possède dès lors une double explication : elle résulte des effets combinés de la lente décroissance de la teneur troposphérique en CFC-11 amorcée depuis 1994 (courbe A) et surtout de la continue augmentation en CFC-12, même si celle-ci s'est ralentie depuis 1998 (courbe E). Les mesures de la colonne totale du CFC-12 à partir de la Station du Jungfraujoch montrent par ailleurs que la teneur en CFC-12 tend à une stabilisation depuis ces 2 ou 3 dernières années (Figure 14). Nous avons vu que les produits de substitution aux CFC, inoffensifs vis-à-vis de l'ozone stratosphérique, s'accumulent dans l'atmosphère. La courbe supérieure (F) de la Figure 13 montre ce que serait le bilan du fluor stratosphérique au cours de la vingtaine d'années à venir si l'on continue à utiliser de tels produits de substitution, en particulier le HCFC-134a dont les émissions ont considérablement augmenté au cours des dernières années (Figure 24, Chapitre 1).

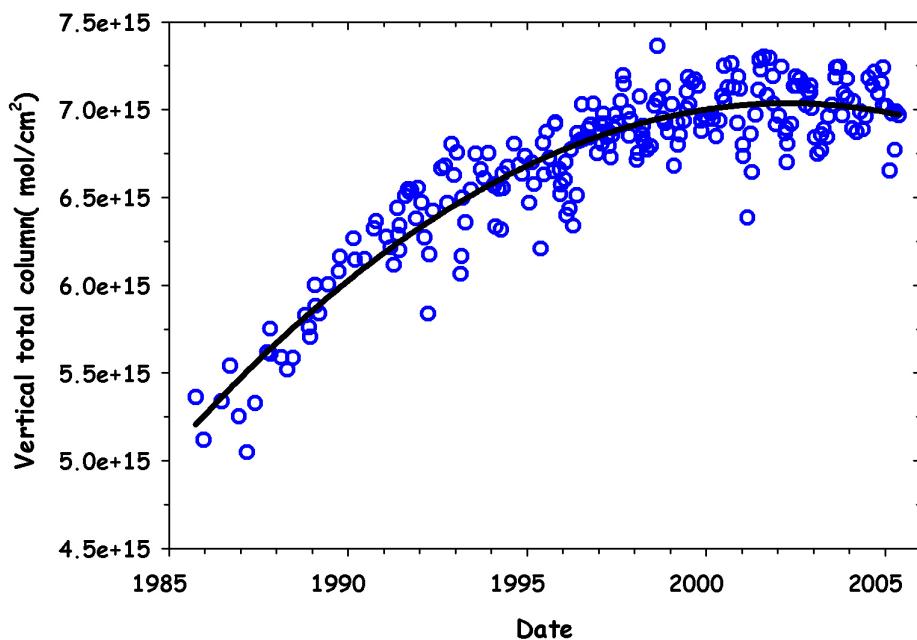


Figure 14 - Evolution de la colonne totale de CFC-12 au-dessus de la Station du Jungfraujoch. Chaque point de mesure (cercle bleu) est associé à une moyenne mensuelle. Le trait noir illustre l'ajustement des données par un polynôme du deuxième ordre et indique une stabilisation de la teneur atmosphérique de ce composé au cours des dernières années.

La durée d'exploitation moyenne d'une industrie étant de quelques dizaines d'années, ces prédictions devraient s'avérer exactes au moins jusqu'à 2010, voire 2020 : après une période au cours de laquelle le taux de croissance en fluor stratosphérique aura ralenti, son augmentation devrait reprendre de plus belle jusqu'à atteindre des taux dantesques d'ici à 2020. A moins que le développement de nouveaux produits de substitution n'appartenant pas à la famille des halocarbures ne vienne modifier la donne.