

1. Chimie Atmosphérique

1.1 L'atmosphère terrestre

- 1.1.1 Composition de l'atmosphère
- 1.1.2 Unités et gaz parfaits
- 1.1.3 Les ultra-violets

1.2 Chimie stratosphérique et couche d'ozone

- 1.2.1 Formation de l'ozone stratosphérique
- 1.2.2 Destruction de l'ozone et cycle de Chapman
- 1.2.3 Processus catalytiques de destruction de l'ozone
- 1.2.4 Les trous dans la couche d'ozone
- 1.2.5 Composés d'origine anthropique et destruction de l'ozone

1.3 Pollutions atmosphériques

- 1.3.1 Familles de polluants atmosphériques
- 1.3.2 Dispersion des polluants dans l'atmosphère
- 1.3.3 Chimie de la basse troposphère
- 1.3.4 Ozone urbain et smog photochimique
- 1.3.5 Émissions de produits soufrés et pluies acides
- 1.3.6 Matières particulaires et qualité de l'air

1.4 Effet de serre et changement climatique

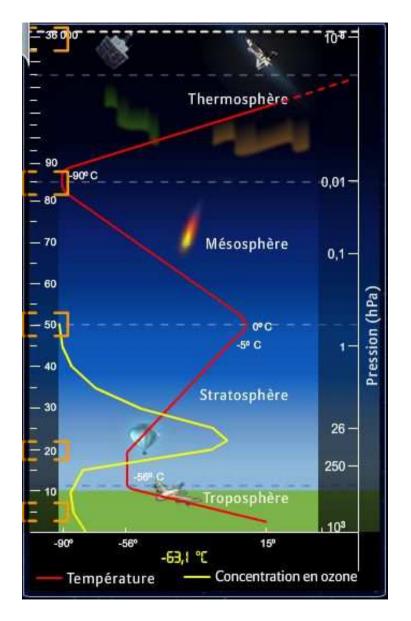
- 1.4.1 L'effet de serre
- 1.4.2 Les principaux gaz à effet de serre

1.1.1 – Composition de l'atmosphère

L'atmosphère terrestre se compose (pour un m³ d'air sec) :

- 78% diazote N₂
- 21% dioxygène O₂
- >1% argon Ar
- 0,04% dioxyde de carbone CO₂

A cette atmosphère sèche se rajoute la composante humidité (soit 1 à 5% de vapeur d'eau).



Troposphère 0 ~ 15 km : 85% de la masse totale de l'atmosphère

Stratosphère ~15-50 km : délimitée par deux inversions de température.

Mésosphère 50-80 km

Thermosphère >80 km : débute par l'ionosphère, basse-couche des aurores boréales.

- Ligne de Kármán (100 km) frontière astronautique de l'espace.
- Station ISS: 800 km d'altitude.

1.1.2 – Unités et gaz parfaits

Les gaz présents dans l'atmosphère suivent la loi des gaz parfaits :

P.V = n.R.T

P (en Pa) pression exercée par le gaz

V (en m³) volume occupé par le gaz

n (en mol) quantité de matière présente

R (en J.mol⁻¹.K⁻¹) = 8,314 (constante des gaz parfaits)

T (en K) température absolue du gaz

En chimie, l'activité d'un gaz correspond à la pression partielle de ce gaz.

$$\Sigma(Pi) = P_{tot}$$
 $Xi = ni / n_{tot}$

La fraction molaire Xi peut également s'exprimer en **parties par million** (**ppm**) soit le nombre de molécules dispersées dans 10⁶ molécules d'air.

De même le ppb (parties par milliard 109) et le ppt (parties par trillion 1012).

Exemple: 100 ppm d'un gaz = 100 molécules de ce gaz pour 106 molécules d'air.

Soit
$$Xi = 100 / 10^6 = 10^{-4}$$

Il est possible de calculer la concentration particulaire, molaire ou massique d'un gaz dans un volume d'air.

S'il n'existe pas de consensus particulier sur les unités appropriés, la concentration d'un gaz dans l'atmosphère s'exprime en :

- molécules de gaz par cm³ d'air (molecules/cm³)
- moles de gaz par litre d'air (mol/L)
- microgrammes de gaz par mètre cube d'air (μg/m³)

Les unités utilisées varient suivant la norme et le pays consultés.

- Conversion de ppm en concentration gazeuse :

 10^6 molécules d'air correspondent à : $n(air) = 10^6 / Na = 1,66. 10^{-18}$ mol

A pression atmosphérique (1 atm) ; 298 K ; le volume d'air est de :

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1,66.10^{-18}.8,314.298}{1,013.10^{5}} = 4,05.10^{-20} m^{3}$$

Ce volume de référence peut alors servir à résoudre les concentrations voulues par conversion d'unité.

• Concentration en *molécules de gaz par cm³* d'air (molécules/cm³)

$$[Cgaz] = \frac{x(ppm)}{4,05.10^{-14}}$$

• Concentration en *moles de gaz par litre d'air* (mol/L)

$$[Cgaz] = \frac{x(ppm)}{Na.4,05.10^{-17}}$$

• Concentration en *microgrammes de gaz par mètre cube d'air* (µg/m³)

$$[Cgaz] = \frac{x(ppm)}{Na.4.05.10^{-20}} MM (gaz).10^6$$

1.1.3 – Les ultra-violets

La lumière solaire comprend un large spectre électromagnétique selon l'énergie de chaque photon émis.

$$E = h.v$$
 et $\lambda.v = c$ donc $E = h.c/\lambda$

$$h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$$
 (constante de Planck)

$$c = 2,99.10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

Les rayons UV sont délétères pour les organismes vivants.

Heureusement, le dioxygène et l'ozone absorbent respectivement dans l'UV entre 70-250 nm et 220-320 nm.

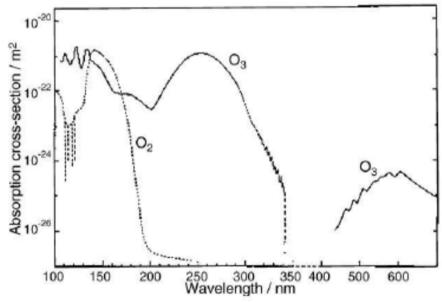


Figure 1 Graph of absorption cross section of ozone per molecule versus wavelength [8] https://www.researchgate.net/publication/261672427

Le dioxygène gazeux O_2 au-dessus de la stratosphère filtre la plus grande partie des UV (120-220 nm) et des rayons $\lambda < 120$ nm.

Grâce à la mésosphère et la stratosphère riches en O_2 et en N_2 quasiment aucun rayon UV de λ < 220 nm n'atteint la surface de la Terre.

L'ozone stratosphérique filtre les λ_{IIV} entre 220-320 nm.

Structure en résonance de l'ozone O₃

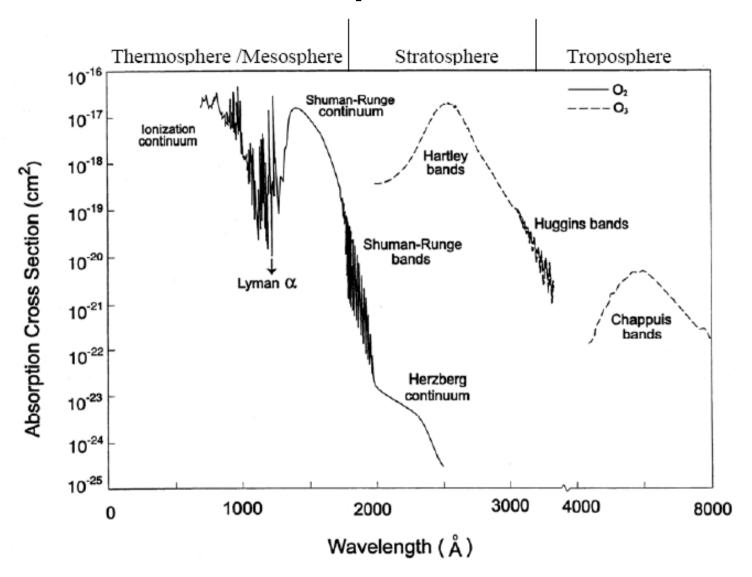


Figure 6.5 Spectral absorption cross-sections of O₂ and O₃

Géochimie de l'Environnement - Licence 3 - ICES 2020-2021

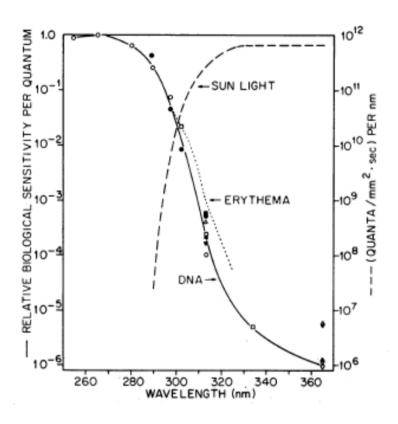
Type UV	λ (nm)	Filtre
UV-C	100-280 nm	> 99% N ₂ , O ₃ / O ₂ stratosphère et couches supérieures
UV-B	280-320 nm	87-90% O_3 stratosphère
UV-A	320-400 nm	0 % Non-filtrés

<u>Tableau</u>: rayons UV filtrés par le dioxygène et l'ozone des hautes couches atmosphériques

Les **UV-C** sont absorbés par l'ozone et le dioxygène stratosphérique et mésosphérique. Ce sont les plus énergétiques (longueur d'onde la plus basse) et seraient très dangereux pour les organismes vivants.

Les **UV-B** sont quasi-filtrés par l'ozone stratosphérique. Ce sont les plus énergétiques UV atteignant la surface terrestre et peuvent avoir un effet biologique.

L'ozone des couches atmosphériques supérieures garantit donc une bonne protection anti-UV.



Effet des rayons UV sur l'ADN (courbe noire) et intensité du rayonnement à la surface de la Terre (courbe tirets) (Setlow, 1974).

Les **UV-B** peuvent provoquer des dégradations de l'ADN et induire des cancers de la peau (25% mortalité).

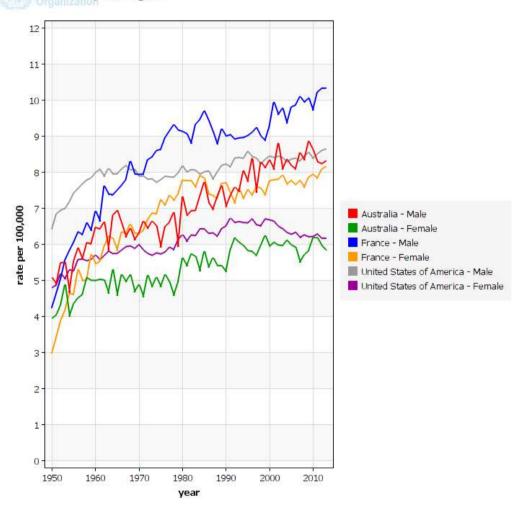
La très grande majorité de ces cancers cutanés sont des mélanomes bénins.

De très fortes expositions même de courte période dès l'enfance aux UV-B augmentent sensiblement le risque de développer un mélanome malin.

Une diminution de 1% de la densité de l'ozone stratosphérique augmente de 2% l'intensité des UV-B au sol.

Depuis les années 50-70, la société des loisirs a changé notre mode de vie occidental, expliquant la hausse de mortalité liée aux mélanomes cutanés malins. Il faut 15-25 ans entre la première exposition et le développement des mélanomes.

Mortality from Leukaemia Crude rate, all ages



International Agency for Research on Cancer (IARC) - 15.5.2018

Géochimie de l'Environnement - Licence 3 - ICES 2020-2021

Population les plus sensibles : à peau blanche, à mode de vie sédentaire et enfermé.

Mortalité plafonnant dans les pays développés du fait d'expositions de plus en plus fréquentes malgré prévention (« paradoxe de la crème solaire »).

Les crèmes solaires sont elles même potentiellement dangereuses suivant leur formulation !

La formulation classique contient des nanoparticules (oxydes de titane) de 10⁻⁹ m de diamètre qui reflètent et dispersent les rayons UV. Ces composés peuvent libérer de l'oxygène photoactivé, forme toxique.

L'industrie associe les oxydes de titane avec des composés organiques pour éviter cela. Le PABA (acide *p*-aminobenzoïque).

Le PABA a dû être remplacé à son tour car cancérigène cutané!

Acide p-aminobenzoïque

Autre problème de santé lié aux UV : dégénérescences maculaires en cas de trop fortes et fréquentes expositions au soleil.

Mais le soleil est également bon pour la santé :

Il favorise la biosynthèse de la vitamine D indispensable à la croissance des os et leur régénération naturelle.

Il active les voies métaboliques d'oxydation.

1.2.1 – Formation de l'ozone stratosphérique

A partir de la **mésosphère**, la pression atmosphérique est si faible et les rayons UV-C absorbés si énergétiques que l'oxygène est présent sous forme atomique.

$$O_2 \xrightarrow{h.v} 2O$$
 $\Delta H^{\circ} = 498,4 \text{ kJ/mol}$

Un rayon UV λ = 240 nm fournit une énergie E = h.c/ λ Soit pour 1 mole de photons (Na = 6,022.10²³ mol⁻¹) l'équation suivante :

$$E = \frac{h.c.Na}{\lambda} = \frac{6,62.10^{-34}.2,99.10^{8}.6,022.10^{23}}{\lambda}$$

On peut convertir l'équation pour noter la longueur d'onde en nm :

$$E = \frac{6,62.10^{-34}.2,99.10^{8}.6,022.10^{23}}{\lambda.10^{-9}} = \frac{119198}{\lambda}$$
 en kJ.mol⁻¹.nm⁻¹

La longueur d'onde du rayon UV de plus petite énergie permettant de dissocier O₂ est donc :

$$\lambda = \frac{119198}{E} = \frac{119198}{\Delta H^{\circ}} = \frac{119198}{498,4} = 240 \text{ nm}$$

A cette longueur d'onde seuil, deux phénomènes existent selon λ:

$$O_2 \xrightarrow{\lambda \leq 240nm} O_2^* \xrightarrow{} 2O$$
 réversible $2O \xrightarrow{} O_2$ $\Delta H^\circ = -498,4 \text{ kJ/mol}$

$$O_2 \xrightarrow{\lambda > 240nm} O_2^* \longrightarrow O_2 + chaleur$$

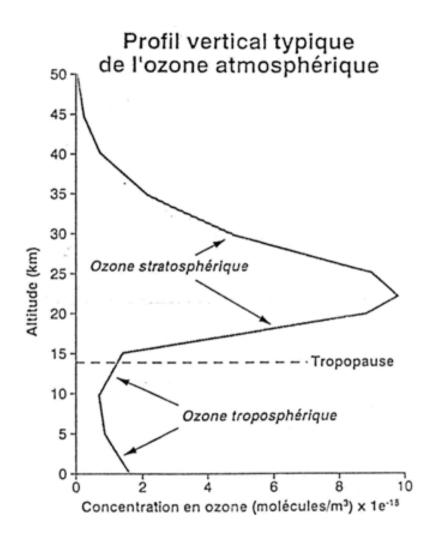
Dans la **stratosphère**, les λ < 240 nm sont quasiment toutes absorbées et donc O_2 ne peut être détruit. L'oxygène s'y trouve sous forme diatomique.

Comme p(O₂) est bien plus élevée, les quelques oxygènes atomiques formés par les rares UV-C non filtrés réagissent avec le dioxygène :

$$2O \longrightarrow O_2$$
 (rare) $p(O) \ll p(O_2)$

$$O + O_2 \longrightarrow O_3 + chaleur$$

La seconde équation constitue la source d'ozone stratosphérique.



La couche d'ozone a besoin pour se former d'un équilibre $p(O) / p(O_2)$ qui n'est possible qu'à certaines altitudes.

Ce qui entraîne une concentration en couches spécifique de l'ozone stratosphérique.

Ce point d'équilibre est atteint pour une pression $p(O_2)$ et rayonnements UV-C encore présents à environ 18-25 km d'altitude (varie selon latitudes).

La formation d'ozone émet de la chaleur immédiatement absorbée par des molécules tierces (diazote, vapeur d'eau et même dioxygène) qui jouent le rôle de gaz calorifiques.

Conséquence, la formation d'ozone stratosphérique est maximale le jour et provoque une élévation de la température atmosphérique créant le phénomène d'inversion stratifiée des températures dans la stratosphère.

1.2.2 – Destruction de l'ozone et cycle de Chapman

L'ozone est également détruite cycliquement par les rayons UV-C et UV-B :

$$O_3 + h.v \longrightarrow O_2^* + O^*$$
 ($\lambda < 320 \text{ nm}$)

Une fois désexcité, on peut reformer O₃ :

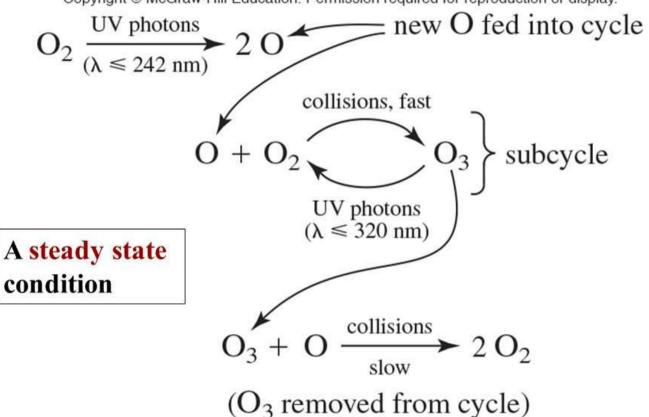
$$O + O_2 \longrightarrow O_3 + chaleur$$

Les collisions $O_3 + O \longrightarrow 2O_2$ sont peu favorisées en conséquence, et bien qu'exothermique, cette réaction nécessite une trop forte énergie d'activation que peu de collisions efficaces peuvent assurer.

Les changements de structure de l'oxygène sous forme O, O₂ et O₃ assurent un cycle absorbant les UV-B et UV-C dans la stratosphère. C'est le **cycle** ou **mécanisme de Chapman**.

The Chapman Cycle

Copyright © McGraw-Hill Education. Permission required for reproduction or display.



17

Là où le cycle est le plus actif, à ~30 km d'altitude, la durée de vie d'une molécule d'ozone est de 30 minutes contre 1 mois dans la basse stratosphère.

En absence de perturbateurs, ce cycle atteint un état stationnaire : les concentrations des entités oxygènes restent globalement inchangées.

Ces entités oxygénées ne cessent de se former et de se détruire dans la couche d'ozone.

1.2.3 – Processus catalytiques de destruction de l'ozone

Certaines espèces chimiques catalysent la destruction de l'ozone en favorisant la cinétique de réaction de l'ozone avec l'oxygène monoatomique :

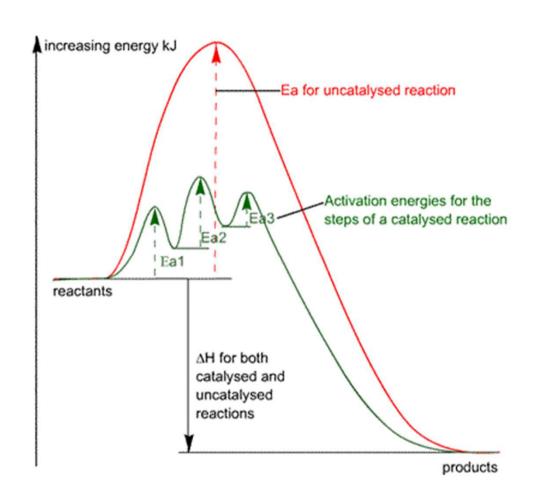
$$O_3 + O \xrightarrow{X} 2O_2$$

Les concentrations stratosphériques de nombreux catalyseurs X sont en augmentation en raison de leurs rejets par les activités anthropiques.

Deux mécanismes distincts interviennent dans la stratosphère.

Rappels de cinétique chimique :

- Un catalyseur n'apparaît pas dans le bilan de réaction.
- L'énergie d'activation Ea de la réaction est abaissée
- Le ΔH de la réaction est inchangé.
- L'état d'équilibre est atteint plus rapidement.



- Le mécanisme 1 :

Action d'un seul catalyseur X assurant la navette d'un atome d'oxygène.

$$O_3 + O \xrightarrow{X} 2O_2$$

Un catalyseur permet d'abaisser l'énergie d'activation d'une réaction exothermique. C'est le besoin rencontré par cette dégradation (voir cycle de Chapman) :

$$O_3 + X \longrightarrow XO + O_2$$

$$XO + O \longrightarrow X + O_2$$

$$O_3 + O \longrightarrow 2O_2$$

Exemple du protoxyde d'azote N₂O

Dégagement gazeux naturel qui génère dans la stratosphère.

Un catalyseur d'oxyde d'azote NO se forme par collision avec radical libre oxygène excité O*.

NO agit ensuite comme catalyseur :

$$N_2O + O^* \longrightarrow 2NO$$

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$$

$$O_3 + O \xrightarrow{NO} 2O_2$$

- Le mécanisme 2 :

Il est responsable de la majorité de l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique par des émissions d'origine anthropique.

$$2O_3 \xrightarrow{X;X'} 3O_2$$

Ce mécanisme s'effectue en plusieurs étapes durant lesquelles 2 catalyseurs peuvent indépendamment interagir et se régénérer entre eux.

On les note X et X' sachant que les deux entités peuvent être identiques.

Principe du mécanisme 2 :

$$X + O_{3} \longrightarrow XO + O_{2}$$

$$X' + O_{3} \longrightarrow X'O + O_{2}$$

$$XO + X'O \longrightarrow [XOOX'] \longrightarrow X + X' + O_{2}$$

$$X' + X' + XO + X'O + 2O_{3} \longrightarrow X + X' + XO + X'O + 3O_{2}$$

Exemple du chlore / brome atomique en tant que catalyseur

Le chlore atomique CI ou le brome atomique Br sont des radicaux libres et catalyseurs efficaces dans cette destruction.

Il a été prouvé que CI et Br peuvent agir selon les deux mécanismes.

Cependant, le **mécanisme 2** est très majoritaire dans la destructrion de l'ozone stratosphérique :

$$Cl_{2} \xrightarrow{h.v} 2Cl$$

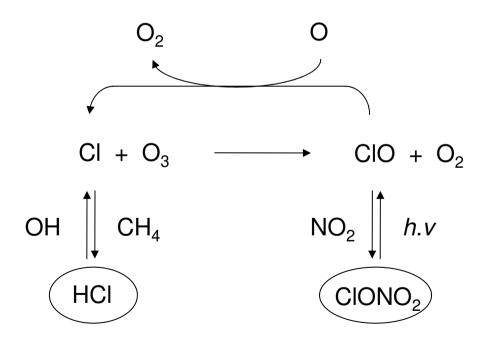
$$2Cl + O_{3} \longrightarrow ClO + O_{2}$$

$$2ClO \longrightarrow [ClOOCl] \longrightarrow 2Cl + O_{2}$$

$$2Cl + 2ClO + 2O_{3} \longrightarrow 2Cl + 2ClO + 3O_{2}$$

Au cours de ce mécanisme, la présence de méthane et de dioxyde d'azote stratosphériques vient piéger les composés chlorés actifs.

En effet, la grande majorité du chlore dans la stratosphère est maintenue sous deux formes **inactives** (ou **réservoirs**) : HCl et ClONO₂ :



Ce piégeage naturel du chlore et du monoxyde de chlore (par le même phénomène de Br et de BrO) est un phénomène naturel.

Cela explique pourquoi les émissions naturelles océaniques et forestières tropicales de chlorure de méthyle CH₃Cl n'ont pas détruit la couche d'ozone.

Mais cette émission naturelle est complètement dépassée par les rejets massifs de composés chlorés et bromés d'origine anthropique!

- Conséquence des processus catalytiques de destruction de O₃ :

Les catalyseurs déséquilibrent le cycle de Chapman en augmentant temporairement les vitesses de destruction de l'ozone.

Baisse de la concentration stratosphérique en ozone jusqu'à retrouver un nouvel état stationnaire.

Meilleure pénétration des UV-C et UV-B vers les plus basses couches atmosphériques.

On pourrait s'attendre à la formation d'un nouveau pic de concentration d'ozone à de plus basses altitudes.

Mais le phénomène reste contre-carré par l'émission massive de catalyseurs d'origine industrielle.

1.2.4 – Les trous dans la couche d'ozone

Les trous dans l'ozone stratosphérique au-dessus de l'Antarctique sont étudiés depuis plusieurs décennies.

Depuis 1957, la British Antarctic Survey enregistre les teneurs en O₃ dans la stratosphère au-dessus de l'Antarctique.

Leurs données montrent une chute saisonnière cyclique : p(O₃) chute au cours du printemps antarctique (septembre-octobre) et remonte ensuite, sans jamais chuter brutalement.

Mais à partir des printemps des années 80, la chute dépasse la moitié de la teneur en ozone à certaines latitudes avec apparition d'un « trou » qui perdure pendant quelques mois.

- <u>Unité de mesure de la densité d'ozone</u> : **l'unité Dobson** (DU)

1 D.U. = épaisseur de 0,01 mm O_3 pur à la densité qu'elle aurait si amenée à P_{atm} au niveau du sol à 0°c.

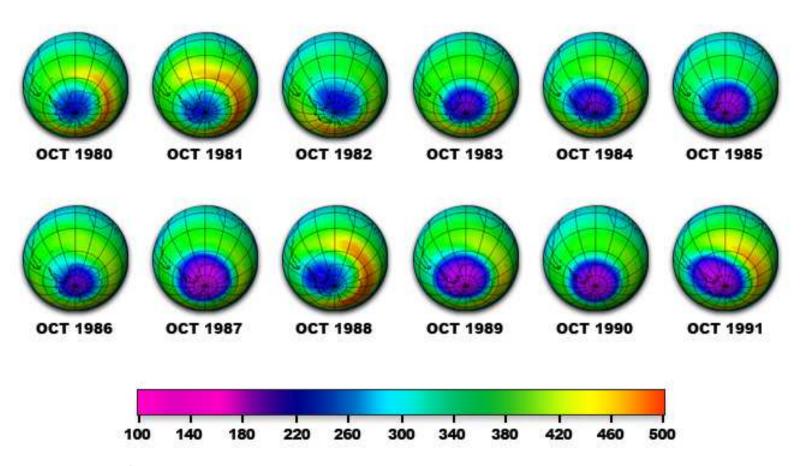
350 D.U. = 3,5 mm d'épaisseur si toute l'ozone au-dessus du point de mesure était accumulée au niveau du sol (1 atm; 0°c).

Entre 1979 et 1995, les teneurs moyennes en ozone sont en chute à toutes les latitudes, mais le phénomène est extrême dans les zones polaires.

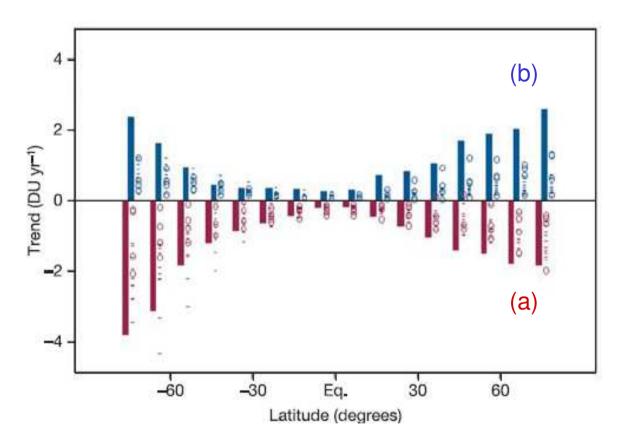
Un « trou dans la couche d'ozone » équivaut à une perte >50% de O₃ atmosphérique total pendant plusieurs mois.

Dans les latitudes tempérées, la chute saisonnière représentait environ 3% durant les années 80.

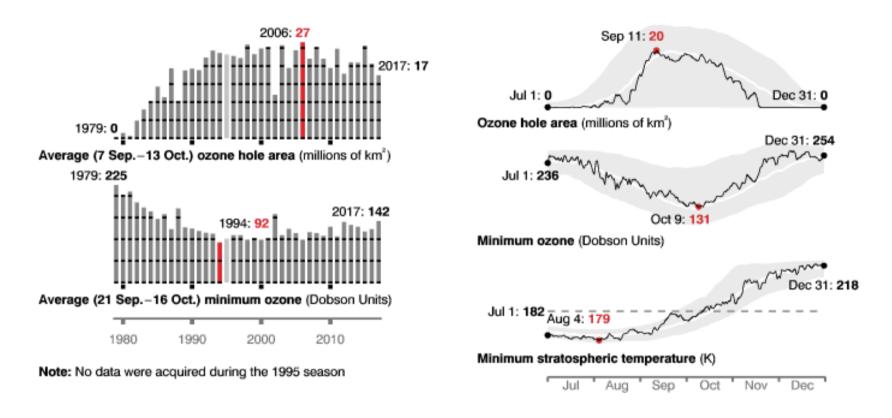
Au cours de la décennie 1997-2008 la tendance s'inverse (récupération), coïncidant avec la diminution globale des concentrations de chlore à ces altitudes.



Évolution du phénomène de « trou dans la couche d'ozone » audessus du pôle antarctique durant la décennie 1980-1991 (images satellite : NASA).



<u>Figure</u>: variation des quantités moyennes d'ozone stratosphérique sous différentes latitudes (a) diminution 1979-1985 (b) augmentation 1996-2005 (Weatherland & Anderson, 2006).



Figures : évolution annuelle et saisonnière du trou dans la couche d'ozone antarctique

Le phénomène saisonnier de trou d'ozone en Antarctique est lié aux conditions hivernales extrêmes :

Durant l'hiver austral la nuit dure 24h et dans la basse stratosphère au-dessus du pôle sud la température chute à -80°c.

La pression d'air chute (PV=nRT) et crée un vortex tournoyant à 300 km/h.

L'air très froid se retrouve isolé à l'intérieur pendant des mois.

Les particules produites par condensation des gaz forment des NSP (**Nuages Stratosphériques Polaires**).

Sans lumière, la réaction photochimique énergétique $O_2 + O \rightarrow O_3$ est interrompue.

La stratosphère ne peut plus se réchauffer par l'intermédiaire de cette réaction exothermique.

Au sein des NSP des cristaux de glace créent une fine couche aqueuse qui libère le chlore des réservoirs inactifs HCl et ClONO₂ :

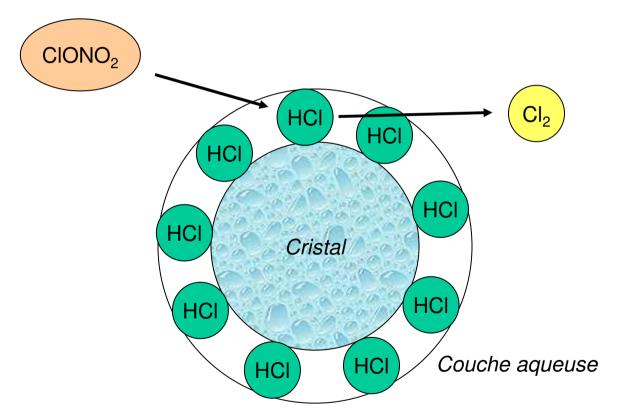


Schéma simplifié de la libération de dichlore dans la stratosphère polaire en hiver et printemps austral

Au début du printemps lorsque le soleil réapparaît à ces latitudes polaires, la réaction photochimique suivante dégrade le dichlore en radical atomique chlore :

$$Cl_2 \xrightarrow{h.v} 2Cl$$

Les températures extrêmes et le vortex se maintiennent pendant le printemps.

Le chlore inactivé est encore libéré sous forme de chlore moléculaire dans les NSP.

La catalyse destructrice de l'ozone par le chlore est donc entretenue.

A l'été austral lorsque le vortex et les NSP ont enfin disparu, le chlore peut être enfin piégé dans ses réservoirs naturels.

Les teneurs en O₃ augmentent et le trou d'ozone se referme jusqu'au prochain hiver austral.

Le **protocole de Montréal** (1987) interdit tout produit chimique appauvrissant la couche d'ozone.

Les scientifiques s'attendent à une réduction progressive des trous d'ozone antarctiques.

Mais les fluctuations des températures saisonnières et de l'activité solaire peuvent masquer l'observation directe de ce phénomène.

Il faudra plusieurs décennies pour un retour « à la normale ».

1.2.5 – Composés d'origine anthropique et destruction de l'ozone

Dans les années 80, le taux de rejet de CFC (chlorofluorocarbures) était de 10⁶ tonnes/an.

Ces composés non toxiques et non inflammables ont des propriétés de condensation qui en faisaient de très bons frigorigènes.

Les CFC libérés par fuite ou déchets ne sont pas éliminés dans la troposphère et s'élèvent jusque dans la stratosphère.

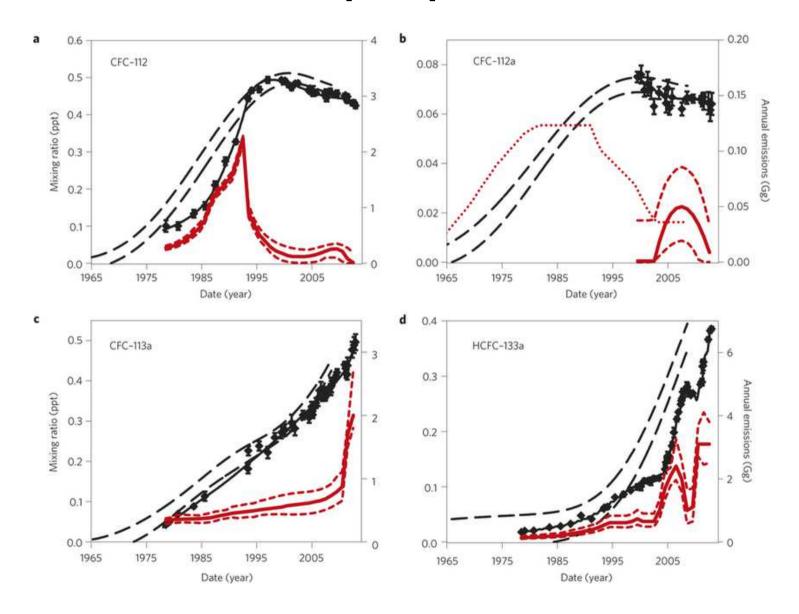
Lorsqu'ils arrivent à altitude des UV-C ils sont photochimiquement décomposés.

Toute production légale des CFC interdite dans les pays développés depuis 1995.

Mais les CFC ont une durée de vie pouvant atteindre un siècle.

[CI] stratosphérique a atteint un pic en 1994 et diminué de 10% en 2007.

- **Les HCFC** (ex : H-CF₂Cl) servent de **solution temporaire**. Leur production doit s'arrêter d'ici 2030. Leur concentration stratosphérique est en hausse.
- Les Halons (ex : CF₃Br ; CF₂BrCl) libèrent du brome 50 fois plus dégradeur d'ozone. Ils sont encore utilisés dans les extincteurs en Chine et Corée.



Géochimie de l'Environnement - Licence 3 - ICES 2020-2021

Alternatives et problématique GES :

Mise en place d'alternatives remplaçant Chlore et Brome par du Fluor et lode.

- Les **HFC** (hydrofluorocarbures) : quasiment inertes pour la couche d'ozone.
- Les CFC : polymères de mousses extensibles de polystyrène, remplacés par du CO₂.

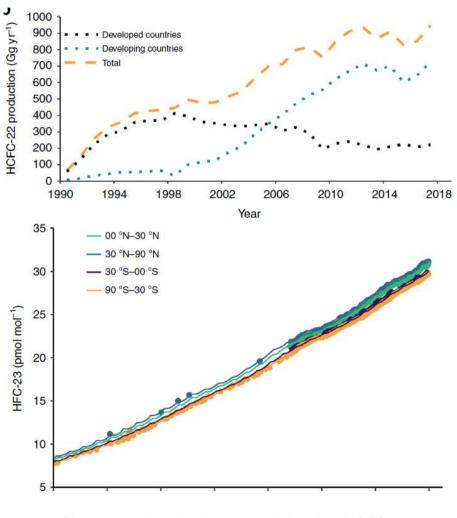
MAIS les HFC et le CO₂ sont des Gaz à Effet de Serre (GES)!

La production et l'émission atmosphérique de **HFC** devrait diminuer, mais repart à la hausse (Stanley *et al.*, 2020). **[HFC-23] hausse de 87** % entre 2014 et 2017 !

HFC-23 a une durée de vie de 228 ans et a un potentiel GES de 12,69 éq. CO₂

Produit secondaire industriel non-désiré du réfrigérant HCFC-22.

→ Protocole de Kyoto, Protocole de Montréal : *la Chine joue-t-elle vraiment le jeu ?*



<u>Figures</u>: Production mondiale de HCFC-22 et émissions de HFC-23 (Stanley *et al.*, 2020)

Le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA)

Chaque année, la France doit rendre compte de ses émissions atmosphériques de polluants et GES aux Nations Unies dans le cadre de ses engagements.



Le Citepa est l'opérateur d'Etat en charge pour le Ministère de l'Ecologie de l'inventaire de ces émissions.

Depuis 1999, le Citepa publie le **rapport publique SECTEN** (SECTeurs émetteurs et par Energie).

Il présente une trentaire de substances par secteur d'émission.

Chaque édition du rapport SECTEN synthétise les émissions depuis 1990.

1.3.1 – Familles de polluants atmosphériques

Le rapport SECTEN du CITEPA définit les émissions de **polluants atmosphériques** et **GES** selon 5 grandes familles :

- **AEPP**: Acidification, eutrophisation et pollution photochimique

- Métaux Lourds

- **POP**: Polluants organiques persistants

- **Particules** : PM ou poussières

- GES: Gaz à effet de serre

1.3.1 – Familles de polluants atmosphériques

AEPP	GES	Métaux lourds	POP	PM
SO_2	CO ₂	As	Polychlorobiphényles (PCB)	PM 10
NOx	CH_4	Cd	Hexaclorobenzènes (HCB)	PM 2,5
NH_3	N ₂ O	Cr	Hydrocarbures aromatiques	BC (Black
CO	HFC	Cu	polycycliques (HAP)	Carbon - PM 2,5)
COV(NM)	PFC	Hg	Dioxynes / Furanes (PCDD-F)	PM 1,0
	SF ₆	Ni		
	NF ₃	Pb		
		Se		
		Zn		

<u>Tableau</u> : liste des émissions polluantes atmosphériques (PA) et gaz à effet de serre (GES) étudiées par le CITEPA dans le cadre du rapport SECTEN

1.3.2 – Dispersion des polluants dans l'atmosphère

La dispersion et la circulation d'un polluant gazeux dans l'atmosphère se joue à différentes échelles de temps et d'espace :

Temps de séjour	Distance	Couches atteintes
Heures	> 10 km	Basse atmosphère
Jours	> 1000 km	Troposphère locale
Semaines	Plusieurs rotations	Hémisphère troposphérique
Mois	Plusieurs rotations	Troposphère globale
Années	Plusieurs rotations	Stratosphère atteinte

Grâce à une connaissance précise des courants troposphériques et stratosphériques, il est possible de modéliser la progression en terme de distance et de colonne d'air d'un polluant gazeux émis.

A l'échelle locale, la dispersion des polluants gazeux influe sur la qualité de l'air qui nous entoure.

Les émissions ascendantes créent un panache en expansion du fait de la baisse de pression et de température dans les couches supérieures.

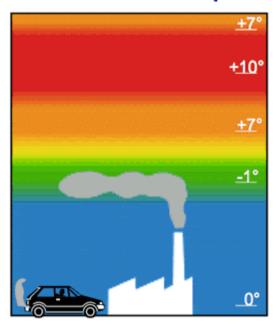
Au cours de la nuit, le refroidissement du sol affecte les basses couches d'air et crée une **zone d'inversion** des températures.

Les émissions gazeuses stagnent, piégées. Phénomène observable le matin.

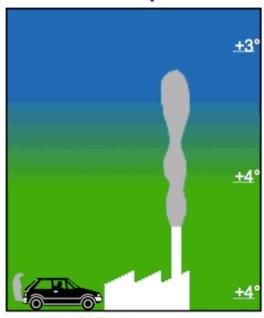
Les conditions météorologiques (couverture neigeuse, anticyclone...) et les effets de cuvette topographique favorisent ce phénomène.

La zone d'inversion joue alors le rôle de couvercle : les polluants stagnent et s'accumulent : pollution atmosphérique aggravée au sol.

Inversion de température et conséquences sur la pollution







A 6 heures:

INVERSION DE TEMPERATURE

- formation d'un «couvercle de chaleur »
- ascendance interrompue blocage
 concentration des polluants

A 16 heures:

INVERSION ROMPUE

- · bonne dispersion ascendante
- l'air chaud s'élève les polluants sont entraînés vers le haut et se dispersent avant de retomber

Le document a été fourni par Airparif

C'est le cas du **smog** de Los Angeles où la couche d'inversion est favorisée par les collines alentours qui retiennent encore plus les gaz polluants en cuvette.







1.3.3 – Chimie de la basse troposphère

Un des aspects chimiques les plus importants de l'atmosphère terrestre est sa nature oxydante, due à la forte concentration en dioxygène.

De nombreux gaz émis naturellement ou par l'activité humaine sont des composés partiellement oxydés : CO, NO, SO₂ ; ainsi que plusieurs composés réduits hydrogénés : NH₃, H₂S, CH₄.

Par photochimie, chacun de ces gaz est continuellement détruit dans l'atmosphère. Dans l'air pur, ces gaz ne s'accumulent pas et la situation inverse signifie un épisode de pollution.

Le dioxygène ne peut pas attaquer directement ces gaz en raison d'une trop forte énergie d'activation requise.

En revanche, le radical hydroxyle OH⁻ en est capable. Il est formé à partir du dioxygène et de la vapeur d'eau.

Dans la troposphère, il reste ~10% des rayons UV-B non filtrés par l'ozone stratosphérique.

Ces rayons sont assez puissants pour photodégrader l'ozone troposphérique :

$$O_3 + h.\nu \longrightarrow O_2^* + O^*$$
 ($\lambda < 320 \text{ nm}$)

Les atomes d'oxygène à l'état excité réagissent avec la vapeur d'eau :

$$H_2O + O^* \longrightarrow 2OH^{\bullet}$$

La durée de vie troposphérique d'un radical hydroxyle est de une seconde en raison de leur forte réactivité.

Exemples de transformation radicalaire atmosphérique :

$$\begin{array}{cccc} \mathsf{CO} & \longrightarrow & \mathsf{CO_2} \\ \mathsf{NO}, \, \mathsf{NO_2} & \longrightarrow & \mathsf{HNO_3} \\ \mathsf{SO_2} & \longrightarrow & \mathsf{H_2SO_4} \end{array}$$

1.3.4 – Ozone urbain et smog photochimique

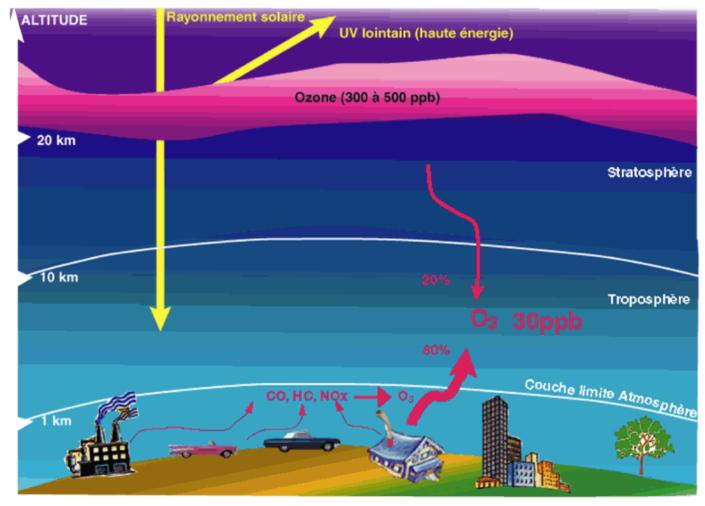
Les pollutions de l'air impliquant de forts taux d'ozone sont liées à des émissions de polluants photochimiquement dégradés.

Cet ozone est cependant « indésirable » à très basse altitude !

Les **COV** (composés organiques volatiles) et les **NOx** (oxydes d'azotes) sont impliqués dans la **génération d'ozone troposphérique** (polluants primaires).

Ces gaz proviennent de l'activité humaine : transports motorisés, industrie, secteur tertiaire, résidentiel...

Les différents types d'ozone et leur formation



La figuyre a été fourni par Airparif

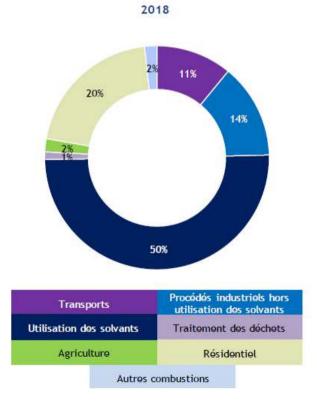
Les COV et COVNM sont des espèces organiques gazeuses.

Ces substances sont impliquées avec les NOx dans des réactions photochimiques producteurs d'ozone troposphérique et aérosols secondaires.

Emissions naturelles de COV de 90% (forêts, prairies, cultures). Les 10% restants sont des émissions anthropiques à forte concentration dans les zones urbaines et industrielles.

La sous-catégorie **COVNM** (composés organiques volatiles non-méthaniques) exclut le méthane impliqué dans les émissions de GES (rapport SECTEN à droite).

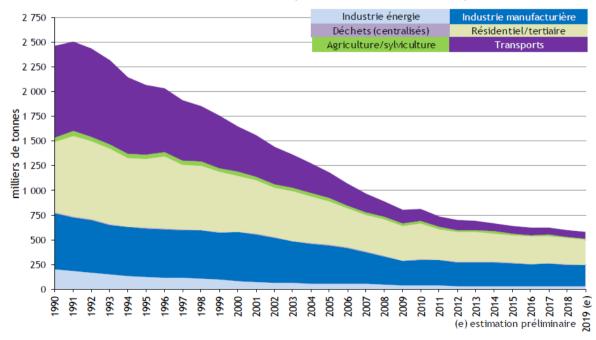
Effets sur la santé : difficultés respiratoires, irritations occulaires, risque cancérigène...



Ces composés gazeux dans l'atmosphère sont issus de :

- Procédés industriels impliquant des solvants (industrie chimique, applications de peintures, encres, colles, usages professionnels...).
- Raffinage de pétrole et distribution de carburants.
- Industrie agro-alimentaire (boissons alcoolisées, boulangerie).
- Equipements de combustion industrielle.
- Usages domestiques de solvants, chauffages résidentiels au bois.

Evolution des émissions dans l'air de COVNM depuis 1990 en France (Métropole)



Géochimie de l'Environnement - Licence 3 - ICES 2020-2021

Les COVNM ont un double effet sur la santé :

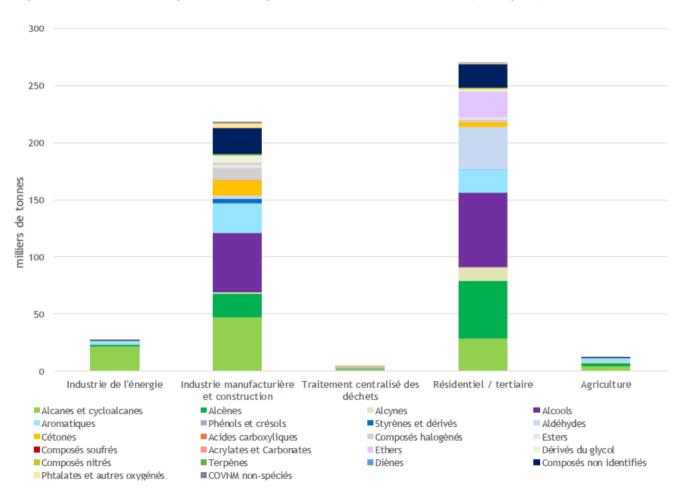
- Indirect : en agissant sur la formation d'ozone et de smog atmosphérique.
- Direct : les COVNM comme le benzène sont classés CMR (cancer, mutagène et reprotoxique).

Les teneurs en COVNM font l'objet de mesures de qualité de l'air.

Le **protocole de Göteborg** (1999) vise à réduire les émissions de SO₂, NOx, NH₃ et COVNM.

En tout 26 pays européens dont la France se sont engagés à réduire de 15% l'indicateur d'exposition à ces polluants.

Répartition des émissions par famille et par secteur en France en 2018 (Métropole)



Les NOx sont des substances minérales d'oxydes d'azote.

L'indice x correspond au nombre d'oxygènes. Ce sont des polluants atmosphériques.

Il s'agit du NO₂ (dioxyde d'azote) et du NO (monoxyde d'azote).

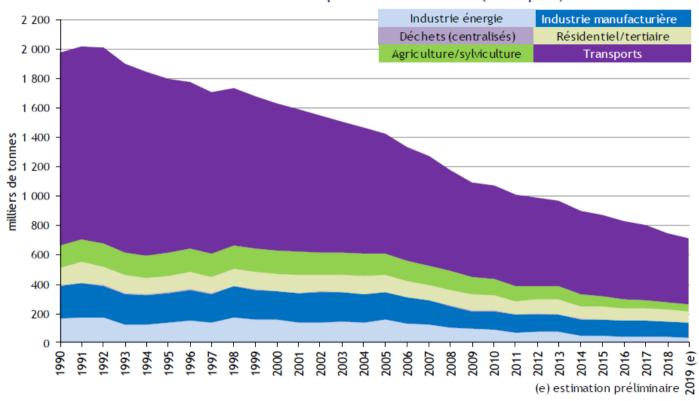
Les **NOx** d'origine anthropique sont émis par :

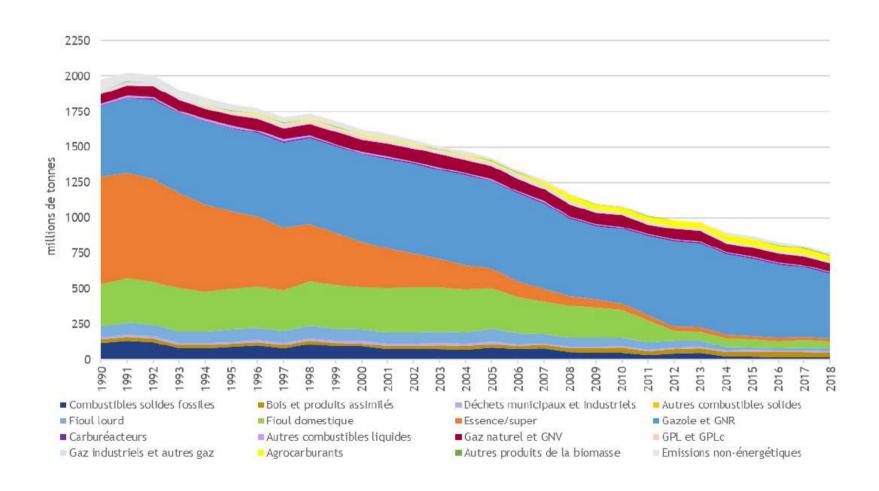
- Combustion de combustibles fossiles ou biomasse dans le transport routier.
- Centrales électriques thermiques.
- Chanffage industriel, tertiaire et résidentiel.
- Industrie manufacturière et chimique (production d'acide nitrique, d'engrais, traitement de surfaces...)

Les **NOx** sont naturellement émis par les volcans, éclairs et feux de forêts.

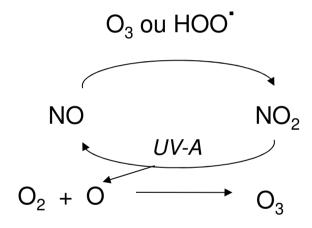
Effets sur la santé : irritation des bronches, fragilisation des poumons, limitation de l'oxygénation de l'hémoglobine, altération du développement respiratoire des enfants.

Evolution des émissions dans l'air de NOx depuis 1990 en France (Métropole)



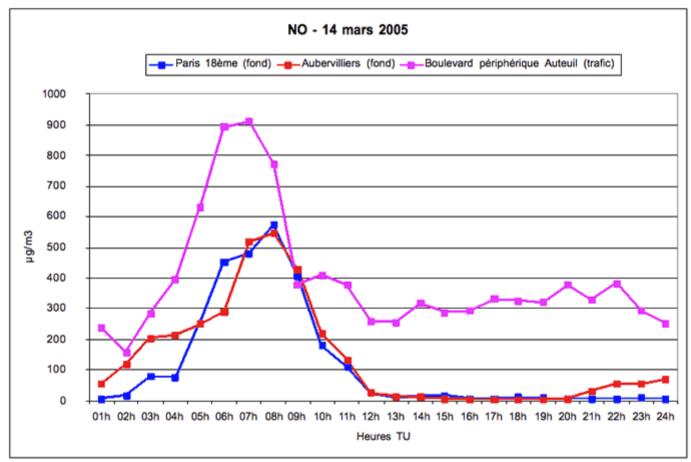


Le **dioxyde d'azote NO₂** est impliqué dans la régénération de l'ozone troposphérique :



Le NO₂ donne sa couleur jaune-brun à l'atmosphère d'une ville envahie par le smog.

Concentrations horaires de monoxyde d'azote (NO) au cours d'une inversion



Les trois courbes représentent les relevés de trois stations de mesure de type différent au cours du 14 mars 2005

Le document a été fourni par Airparif

La formation du smog photochimique fait intervenir COV et NOx :

$$COV + NO + O_2 \xrightarrow{h.v} O_3 + HNO_3 + CO_2$$

Le phénomène est très vite formé dans les villes à cause du trafic automobile notamment.

Cumulés aux COV, les NOx forment une navette de radicaux radicaux HOO· / HO·

Si le rayonnement solaire est important, la concentration totale en radicaux HOO / HO augmente et accélère la réaction.

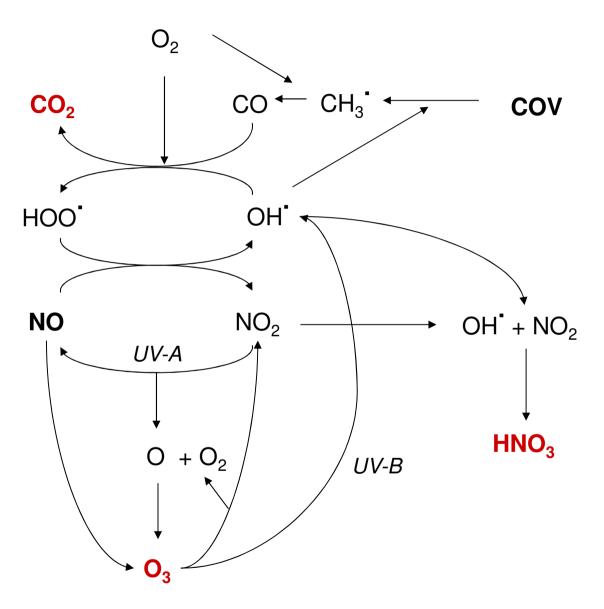
L'ozone généré va entretenir le cycle interne entre radicaux libres et NOx.

Les COV vont aider à la formation du radical HOO mais sont au final dégradés en dioxyde de carbone et vapeur d'eau.

Demeurent les autres éléments associés qui peuvent former des gaz nocifs secondaires.

Le dioxyde d'azote produit également de l'acide nitrique, un des produits finaux du smog.

Divers composés organiques oxydés ainsi que du CO₂, forme carbonée oxydée ultime, sont également produits durant le smog.



L'ozone est à la fois acteur et produit du smog. Dans l'air « pur » sa teneur ne dépasse pas les 30 ppb.

Les normes retenues dans les pays suivant les recommandations de la WHO concernant les concentrations maximales autorisées dans l'air pour une période moyenne de 8h sont variables :

• USA 75 ppb

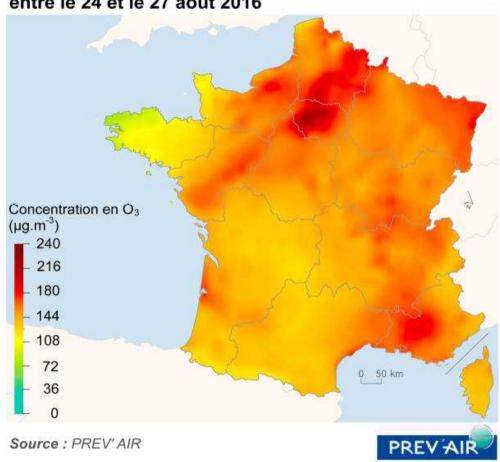
• Canada 65 ppb

Union Européenne 120 μg.m⁻³

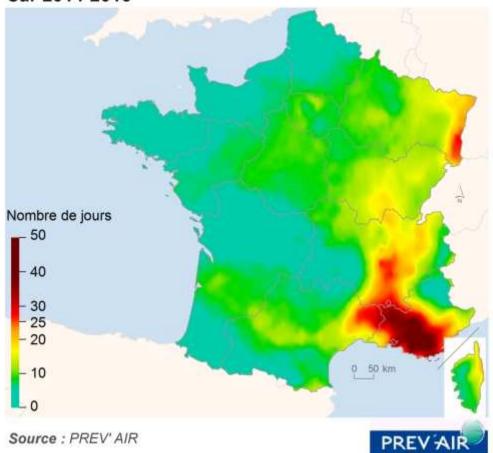
• France 120 μg.m ⁻³

Seuils régulièrement dépassés en France pendant plusieurs jours!





Nombre de jours où la norme pour la protection de la santé à long terme en O₃ est dépassée en moyenne sur 2014-2016



Notes : norme : $120~\mu g/m^3$ en maximum journalier de la moyenne sur 8 heures à ne pas dépasser plus de 25 jours par an (en moyenne sur 3 ans); Ces cartes moyennes, par définition, lissent les pointes de pollution au cours desquelles des dépassements du seuil d'information peuvent être enregistrés.

Source: PREV'AIR

Le phénomène est favorisé par la stagnation de l'air par météo ensoleillée calme et la stratification de l'air selon le phénomène d'inversion thermique. Le smog peut apparaître à toute saison et s'étaler sur toute une région.

Les effets de l'ozone troposphérique sur la santé sont multiples :

- Gène respiratoire
- Asthme et crises majeures (mortalité possible)
- Cumulée à une vague de chaleur, fragilise la santé.
- Perte de fertilité (baisse nombre spermatozoïdes) suspectée.

En milieu rural, l'ozone abaisse les rendements agricoles.

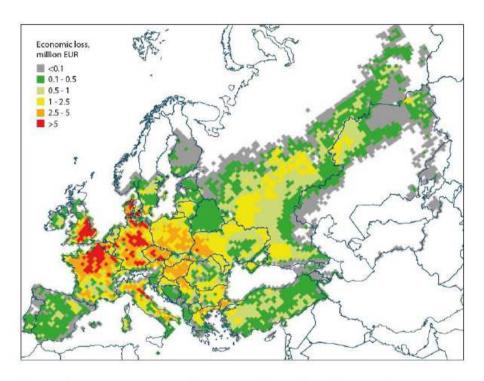


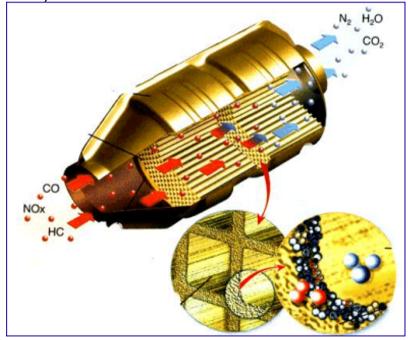
Figure 4: pertes de rendement du blé (millions d'euros par réseau selon grille 50 à 50 km2), en utilisant une espèce de blé (Rain-fed-wheet) (valeur de production pour 2000, (www.fao.org/nr/gaez/en/), le calcul l'ozone moyen flux pour les cultures (http://emep.int/mscw/index_mscw.html), et les prix moyens du blé pour la période 2007 à 2011).

Mesures mises en œuvre :

Lors des épisodes de crises, la circulation peut être réduite (alternée, vitesse limitée).

La France interdit dans de nombreuses villes l'accès aux véhicules construits avant 1997 jugés trop polluants.

Pots catalytiques (1993) afin de limiter les émissions de COV et de NOx ...



1.3.5 – Émissions de produits soufrés et pluies acides

Le dioxyde de soufre SO₂ est un polluant atmosphérique.

Gaz incolore, toxique, odeur pénétrante. Le SO₂ acidifie l'air. Formation de brouillards. Précurseur d'acide sulfurique et sulfates.

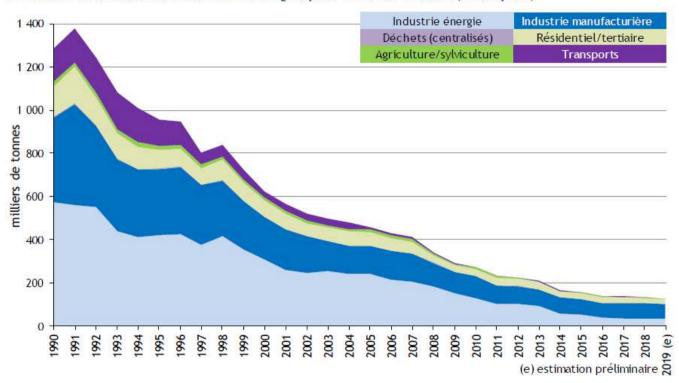
Sources d'émissions anthropiques :

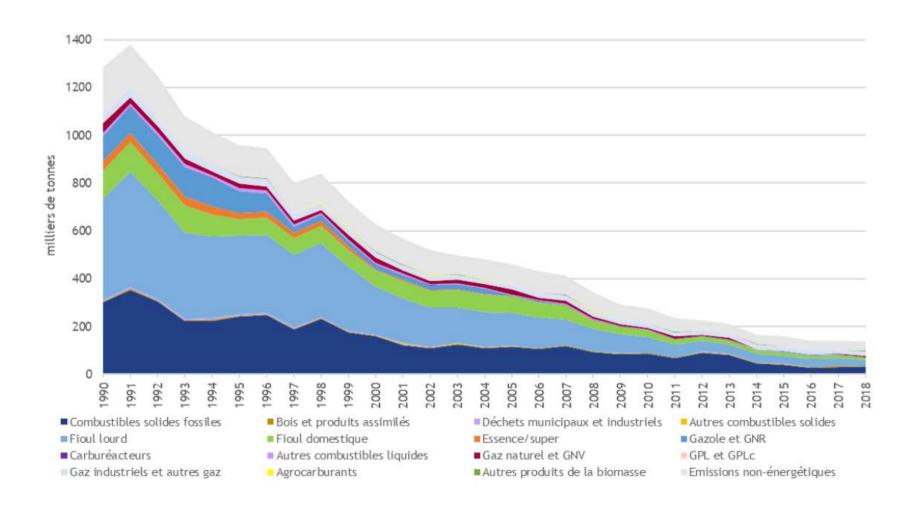
- Combustibles fossiles riches en soufre (charbon, lignite, coke de pétrole, fioul lourd et domestique, gazole...).
- Procédés industriels chimiques et manufactures (acide sulfurique, pâte à papier, raffinage pétrole...).
- Production d'électricité par centrales thermiques.

Sources naturelles : volcans, solfatares, végétaux.

Effets sur la santé : irritation des yeux et voies respiratoires, détresses sévères...

Evolution des émissions dans l'air de SO₂ depuis 1990 en France (Métropole)





Le dioxyde de soufre se dissout en acide sulfurique par réaction photochimique en phase gazeuse et dans les gouttelettes d'eau.

$$SO_{2} \xrightarrow{O_{2} \atop H_{2}O} H_{2}SO_{4}$$

$$NO \xrightarrow{O_{2} \atop H_{2}O} HNO_{3}$$

$$NO \xrightarrow{O_2} HNO_3$$

Même phénomène pour le monoxyde d'azote transformé en acide nitrique. Les deux acides obtenus sont responsables des phénomènes de pluies acides.

Les records de pluies acides sont de pH = 2,4 (Écosse, 1974).

Les pluies acides ont un effet de lessivage important des sols pauvres en calcium. En effet, les sols calcaires ou crayeux neutralisent ces pluies.

Les sols granitiques ou à roches quartziques sont fortement affectés par les pluies acides.

Les dépôts d'acides sulfurique et nitrique modifient durablement la chimie du sol et de l'eau. La biodiversité s'en retrouve fortement affectée.

Trois conséquences notables sur l'environnement :

- Le lessivage des sols
- L'acidification des lacs
- Le dépérissement des cultures et forêts

- Le lessivage des sols

L'acidité apportée entraîne la destruction des sols. Le pH baisse et les nutriments K, Ca et Mg sont entraînés par lessivage.

Les lacs ont besoin de calcium bioaccumulable pour la vie aquatique.

Conséquence des ces lessivages, [Ca²⁺] sont artificiellement boostées avant de diminuer drastiquement faute de renouvellement d'apports en calcium par les sols appauvris.

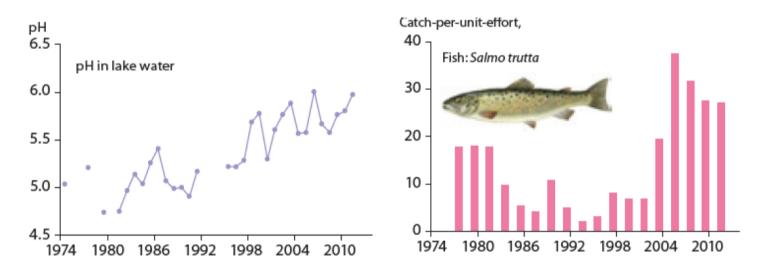
Les lacs acidifiés sont caractérisés par une hausse de [Al³+] par lessivage des roches au contact des eaux acidifiées.

La solubilisation de l'aluminium pose problème à la vie aquatique dont la tolérance est variable.

- L'acidification des lacs

La géochimie à partir de dépôts fossiles aquatiques montre que le pH des lacs est resté constant en moyenne jusque vers 1950. Il chute brusquement ensuite.

L'acidité diminue sévèrement les taux de reproduction des poissons à partir de pH < 5. Au Canada (Nouvelle-Écosse), 30% des rivières à saumons sont trop acides pour que l'espèce s'y reproduise.



Récupération de l'acidification au lac Saudlandsvatn (Norvège). Les dépôts de soufre ayant diminué, le pH de l'eau remonte et la population de la Truite, espèce indicatrice, se reconstitue (CLRTAP 2016).

- Le dépérissement des cultures et forêts

Les pluies acides entraînent un stress physiologique des arbres qui dépérissent encore plus vite en cas de brouillard acide.

Les effets combinés de l'ozone troposphérique et des pluies acides baissent le rendement de la photosynthèse et le lessivage des sols perturbe la nutrition minérale des plantes.

Aux USA et Canada, la perte nette sur les récoltes de luzerne et haricots blancs est estimée à 3 milliards \$ / an.



Forêt dévastée par les pluies acides en République tchèque



Le grand smog de Londres, 1952.

Les rejets de SO₂ ont aussi un impact négatif sur la santé :

Exemple historique du grand smog de Londres en 1952.

Ce smog dû à la pollution de suif et de soufre provoqua le décès de 4000 personnes en quelques jours.

Référence culturelle: The Crown, S01E04 (Netflix).

Le charbon est désormais interdit comme chauffage domestique dans plusieurs pays mais les normes maximales préconisées de 80 µg.m⁻³ (SO₂) sont encore souvent dépassées, notamment en Chine.

On estime ainsi que si rien n'est fait d'ici 2020, les teneurs atmosphériques à Bombay ou Shanghai pourraient atteindre les 500 µg.m⁻³! En Chine, le gouvernement prend cependant la mesure de la crise sanitaire annoncée.

1.3.6 – Matières particulaires et qualité de l'air

Particules en suspension dans l'air, taille variable et composition hétérogène.

TSP: Particules Totales en Suspension (indicateur global).

L'indice PMx (particule matter) indique le diamètre maximal des particules.

Particules grossières : 2,5 μm < PMx < 10 μm

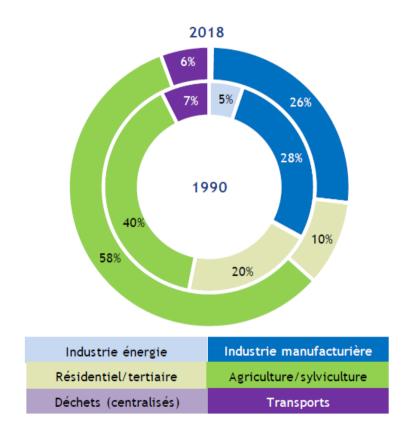
Particules fines : PMx < 2,5 μm

Particules ultra-fines : PMx < 0,1 μm

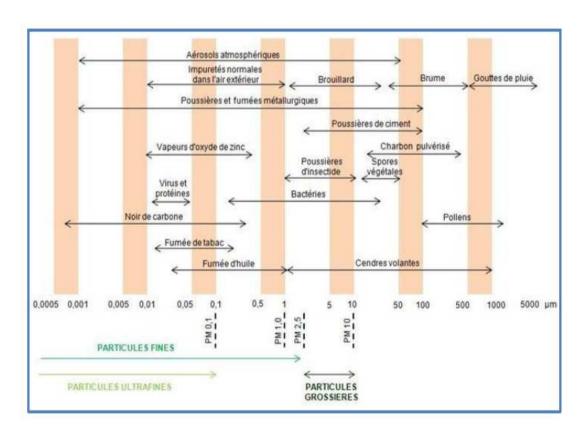
Effets sur la santé : asthmes, allergies, gènes respiratoires, accidents cérébrovasculaires et respiratoires... plus elles sont petites, plus le risque sur la santé est important.

Les PM et notamment suies de moteurs diesel sont cancérigènes. Les PM_{1,0} et nanoparticules sont encore mal connues en toxicologie.

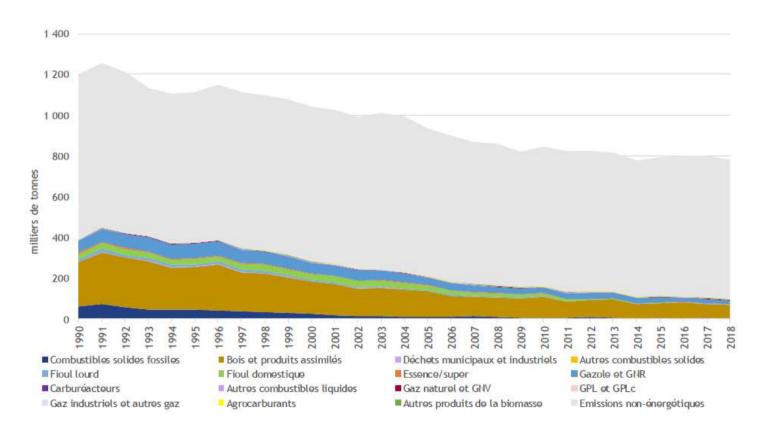
Dans l'UE pour l'année 2015, le nombre de décès prématurés estimés liés aux PM_{2.5} est de 391000 victimes (AEE, 2018).



Répartition des émissions de TSP en France

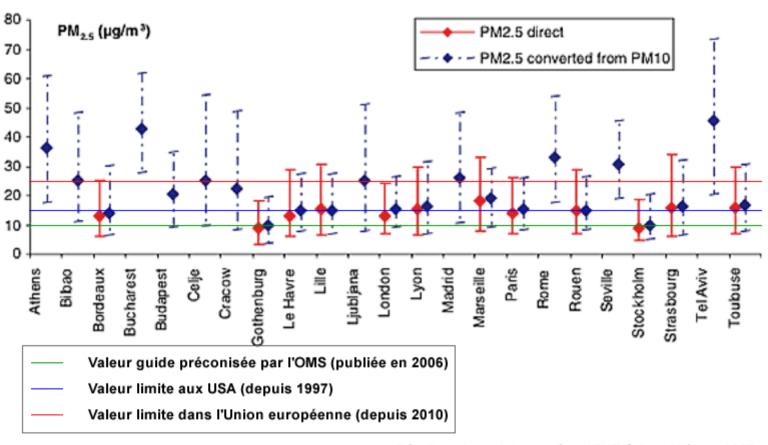


Différents types de TSP émises dans l'atmosphère

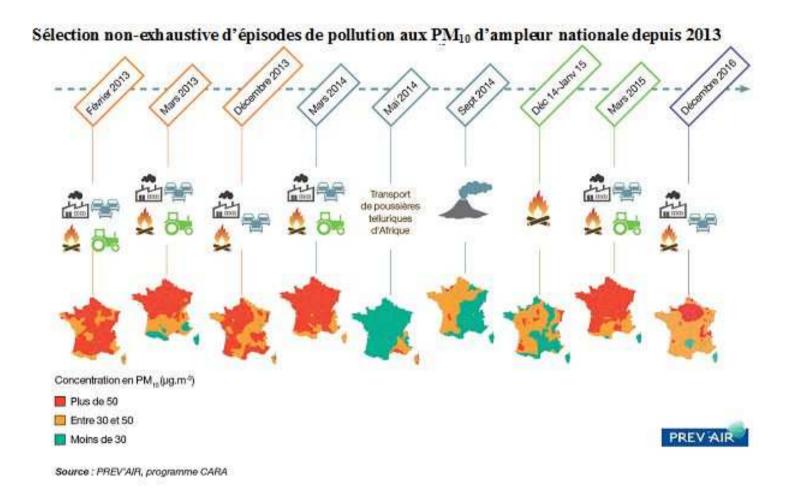


Répartition et quantités émises de TSP en France

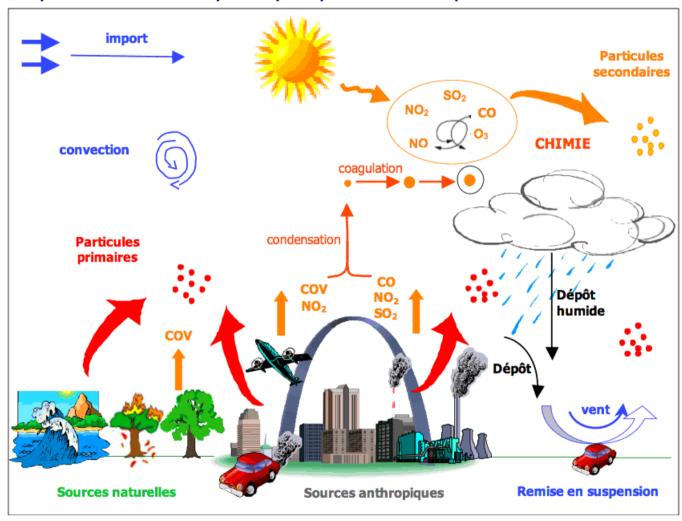
Concentrations moyennes annuelles en PM_{2,5} dans les villes européennes



Résultats du projet européen APHEIS 3, publiés en 2007



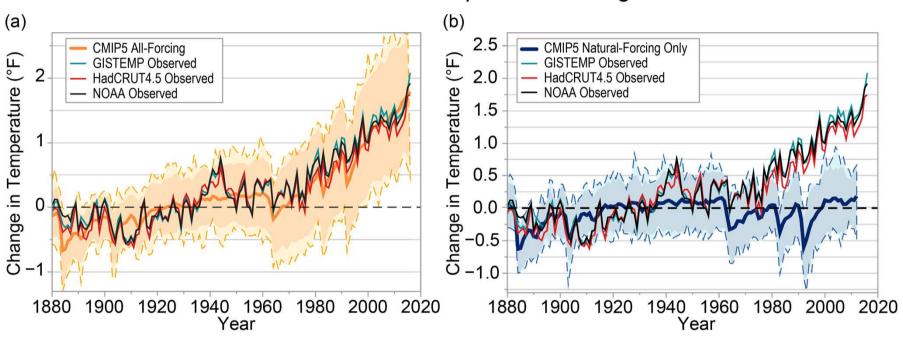
Représentation schématique des principales sources de particules dans l'air ambiant



Source: Synthèse des connaissances sur les particules atmosphériques..., rapport disponible sur le site d'Airparif

1.4 – Effet de serre et changement climatique

Global Mean Temperature Change



Sources: Melillo et al. (2014); Knutson et al. (2016).

1.4 – Effet de serre et changement climatique

1.4.1 – L'effet de serre

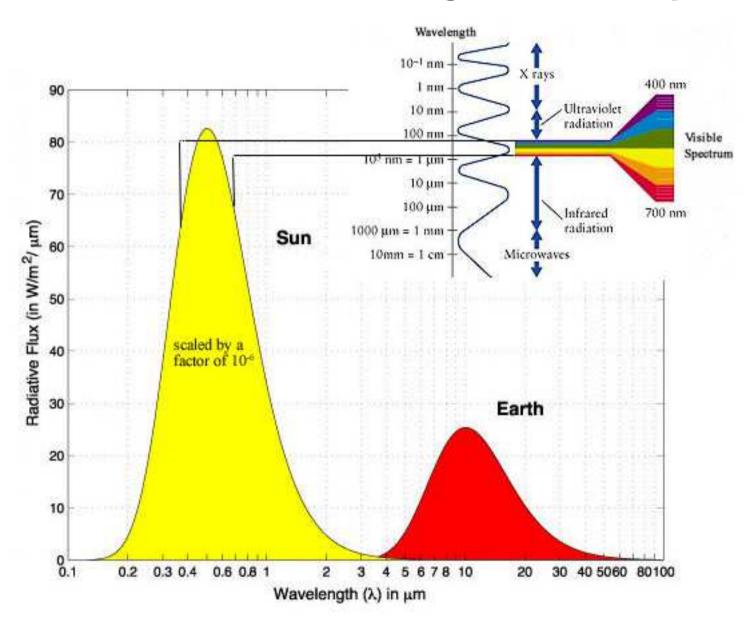
Une grande partie du rayonnement solaire absorbé est converti en chaleur qui évapore les océans, lacs et rivières et dessèche la végétation.

Comme tout corps chaud, la Terre émet de l'énergie, sous forme de rayonnement infra-rouge.

Le spectre d'émission de la Terre est de l'ordre de 5-50 µm.

Ce rayonnement est émis par la surface comme par l'atmosphère.

1.4 – Effet de serre et changement climatique

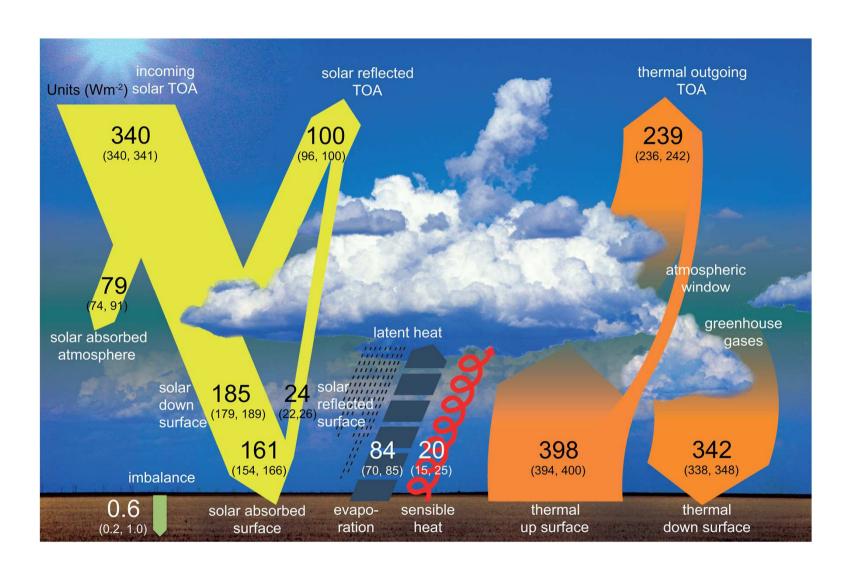


Géochimie de l'Environnement - Licence 3 - ICES 2020-2021

Sur la totalité des longueurs d'onde en provenance du Soleil :

- 50% sont absorbées par la surface terrestre (sol, eau, végétation, bâtiments ...)
- 20% sont absorbées par les gouttes d'eau de l'air (nuages) et par les gaz moléculaires (O₃, O₂, N₂, CO₂, H₂O).
- 30 % sont réfléchis par les nuages, atmosphère et surface.

La fraction de lumière réfléchie vers l'espace est appelée albédo.



Certains gaz absorbent l'IR et retiennent une partie de ces longueurs d'onde émises depuis la surface.

La molécule gazeuse absorbant cette énergie la restitue sous forme de chaleur ou transmet le rayonnement à une autre molécule.

Ce phénomène est appelé effet de serre.

Phénomène naturel, il évite que la température moyenne à la surface de la Terre soit de -18°c

Mais l'émission massive de GES d'origine anthropique vient l'accentuer!

Principe de l'effet de serre



S'il n'y avait pas d'effet de serre



La vie grâce à l'effet de serre



Un risque de déséquilibre

Géochimie de l'Environnement - Licence 3 - ICES 2020-2021

1.4.2 – Les principaux gaz à effet de serre

Forçage radiatif : « équilibre entre le rayonnement solaire entrant et les émissions de rayonnements infrarouges sortant de l'atmosphère » (GIEC)

Forçage radiatif positif: CO, COV, CO₂, CH₄, N₂O, O₃ troposphérique

Forçage radiatif négatif : SO₂, NH₃, O₃ stratosphérique, aérosols

1.3 – Pollutions atmosphériques

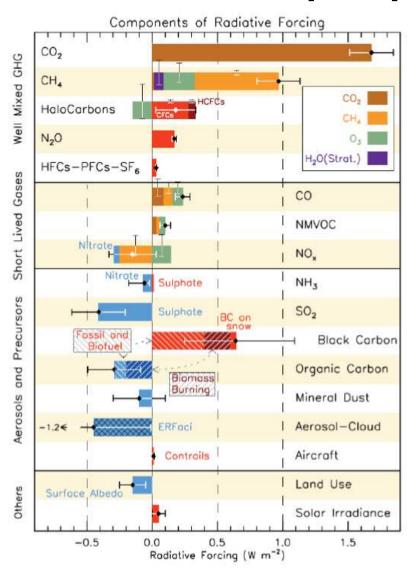
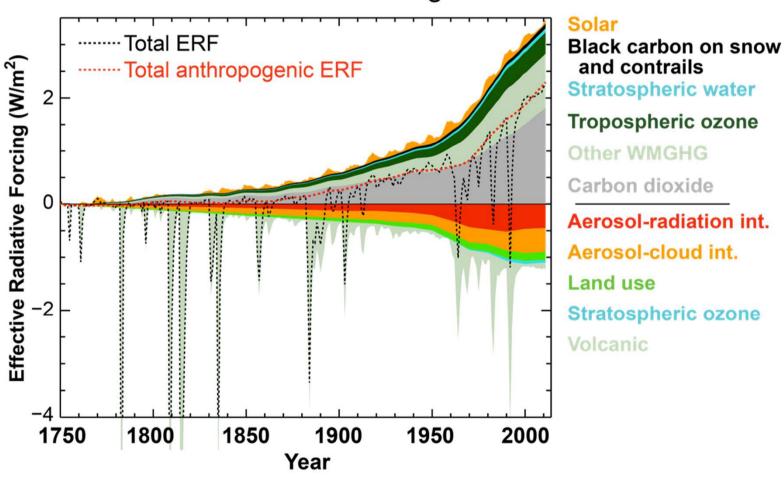


Figure 5 : Forçage radiatif des composés (IPCC- AR5-2014)

Géochimie de l'Environnement - Licence 3 - ICES 2020-2021

1.3 – Pollutions atmosphériques

Time Evolution of Forcings



1.4.2 – Les principaux gaz à effet de serre

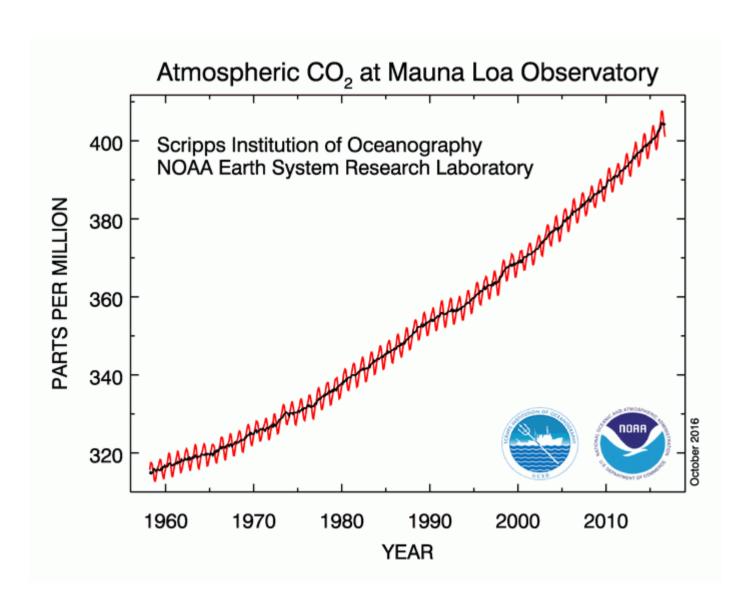
- Le dioxyde de carbone CO₂

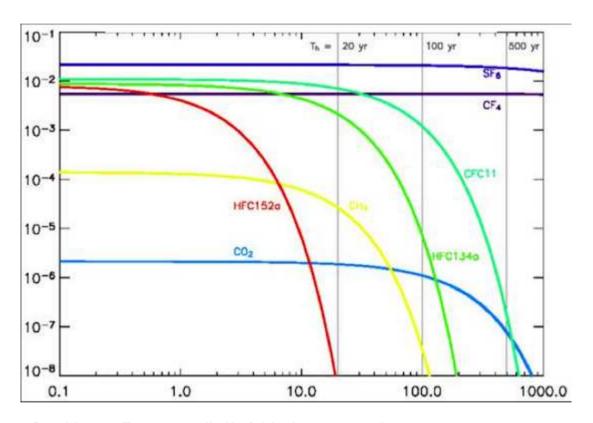
Une molécule présentant un moment dipolaire peut absorber dans l'IR. C'est le cas du dioxyde de carbone O=C=O

Naturellement, le CO₂ est piégé dans les organismes vivants ou dissout dans des puits naturels comme le fond des océans (voir cycle du carbone).

Les mesures de CO₂ atmosphérique montrent une constante augmentation des teneurs depuis la révolution industrielle.

Cette hausse est reliée à l'activité anthropique actuelle.





<u>Graphique</u>: Forçage radiatif résiduel, au cours du temps, et en watts par mètre carré, provenant d'une d'un million de tonnes de gaz émises à l'instant 0. Source: D. Hauglustaine, LSCE

- La vapeur d'eau H₂O

Les molécules d'eau absorbent les rayons IR par les liaisons O-H.

La vapeur d'eau est le plus important GES atmosphérique.

L'élévation de la température évapore plus d'eau et augmente sa teneur atmosphérique (constaté depuis années 1980).

Rétroaction positive entre le CO₂ et H₂O : l'augmentation des teneurs atm en CO₂ provoque un réchauffement des basses couches et du sol, libérant encore plus de H₂O !

- Méthane, oxydes nitreux

Le méthane est le 3ème plus important GES. Les vibrations de déformation d'angle H-C-H absorbent les rayons IR.

Le méthane est transformé en CO₂ dans l'atmosphère.

Le méthane est 23x plus efficace comme GES que le CO2.

Son action dans l'atmosphère se limite à 10-20 ans contre +50 ans pour le CO_2 , ce qui limite son impact.

Son émission anthropique en hausse est inquiétante.

L'oxyde nitreux N₂O : 40% des émissions d'origine anthropique (engrais agricoles) et en hausse.

Il n'existe pas de puits troposphérique pour N₂O, il faut attendre sa montée en stratosphère pour qu'il soit photodétruit.

- CFC et remplaçants

Les CFC et HCFC ont un effet GES ; leur interdiction progressive depuis le protocole de Montréal (1987) est donc positif.

L'accumulation de déchets contenant ces composés et les dernières productions mondiales jusqu'en 2030 laissent craindre une possible contribution au réchauffement climatique.

- Smog photochimique

L'ozone troposphérique provoque un forçage radiatif positif.