



**HAL**  
open science

## Recherches sur l'ozone atmosphérique effectuées au Scoresby Sund pendant l'année polaire

A. Dauvillier

► **To cite this version:**

A. Dauvillier. Recherches sur l'ozone atmosphérique effectuées au Scoresby Sund pendant l'année polaire. *Journal de Physique et le Radium*, 1934, 5 (9), pp.455-462. 10.1051/jphys-rad:0193400509045500 . jpa-00233260

**HAL Id: jpa-00233260**

**<https://hal.science/jpa-00233260>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## RECHERCHES SUR L'OZONE ATMOSPHERIQUE EFFECTUEES AU SCORESBY SUND PENDANT L'ANNEE POLAIRE

Par M. A. DAUVILLIER.

**Sommaire.** — L'auteur souligne l'importance de l'ozone atmosphérique aux points de vue géophysique (état de la haute atmosphère), météorologique et biologique. L'origine de ce gaz pose un intéressant problème de physique cosmique. La théorie attribuant sa formation à l'aurore mondiale et polaire nécessitait son étude dans la zone aurorale et pendant la nuit polaire.

L'auteur décrit la méthode chimique utilisée pour le dosage quotidien de l'ozone au Scoresby Sund; expose les difficultés rencontrées et discute le degré de précision obtenu. Ces dosages ont été contrôlés par quelques mesures spectrographiques et photoélectriques.

Le résultat essentiel des mesures est de montrer une accumulation extraordinaire de l'ozone, dans l'air au sol, dès le début de la nuit polaire. La concentration maxima atteinte (37 mgr O<sup>3</sup>/100 m<sup>3</sup> d'air) n'avait jamais été observée en aucun point du Globe. Elle est trente fois plus élevée que sous nos latitudes.

Elle retombe aux valeurs normales dès que le soleil illumine la troposphère.

L'auteur confronte ce résultat avec les théories attribuant la formation de l'ozone à l'extrême ultraviolet solaire, aux rayons cosmiques, à l'aurore, et interprète la variation annuelle aux basses latitudes et la répartition géographique. La théorie aurorale donne seule une interprétation correcte des faits observés.

**Introduction.** — L'étude de l'ozone atmosphérique présente une grande importance théorique et pratique. Les travaux de MM. Fabry et Buisson ont montré que la limite brusque du spectre ultraviolet solaire était due, selon l'hypothèse de Hartley, à une couche d'ozone localisée dans la haute atmosphère. Une partie notable (4 pour 100) de l'énergie lumineuse que nous recevons du Soleil est ainsi absorbée, transformée en chaleur, et élève la température de la stratosphère. Cet effet doit jouer un rôle météorologique important. L'origine de cet ozone, qui peut être produit par l'extrême ultraviolet solaire ou par des rayons cathodiques cosmiques, soulève aussi un problème très intéressant et ses variations peuvent nous renseigner sur celles des rayonnements absorbables responsables de sa production. Enfin, cet écran d'ozone, qui arrête les radiations abiotiques solaires, joue également un rôle biologique au sol jusqu'où il parvient en faible quantité. Aussi, ces problèmes ont-ils reçu une attention croissante depuis quelques années de la part des nombreux physiciens engagés dans l'étude spectrographique de l'ultraviolet solaire.

Il semble généralement admis que cet ozone est dû à l'absorption par l'oxygène des radiations de longueurs d'ondes inférieures à 2 000 Å. La radiation 1 850 Å, par exemple, de l'arc au mercure dans le quartz (qui est une source notable d'ozone), est complètement absorbée par 10<sup>3</sup> cm d'air normal (1). Comme l'atmosphère est équivalente à 8.10<sup>5</sup> cm d'air sous la pression de 10<sup>6</sup> baryes, cette radiation, sous l'incidence normale, serait arrêtée à l'altitude où la pression est de 8.10<sup>2</sup> baryes, soit 45 km. Cependant, le fait que la

couche d'ozone, minima dans les régions équatoriales, croît avec la latitude (1) est en faveur de l'hypothèse attribuant sa formation à des rayons corpusculaires. Il est vrai que les aurores polaires sont, statistiquement, limitées à une étroite zone géographique. Cependant, dans une théorie (2) attribuant une origine commune à l'aurore générale permanente, observable sur toute la Terre, et aux aurores polaires, nous avons indiqué que l'ozone devait être le produit de l'activité aurorale sous toutes les latitudes et qu'il devait ainsi dépendre de la grandeur de la composante verticale du champ magnétique en présentant en outre un maximum accentué dans la zone aurorale.

Des mesures spectroscopiques de l'ozone n'ont été faites, dans les régions polaires, qu'à Abisko (68° N) et par P. Götz (3) au Spitzberg (79° N), par conséquent de part et d'autre de la zone aurorale. Ces dernières mesures, effectuées en juillet et août 1929, n'ont pas montré la présence d'une quantité d'ozone notablement plus grande que sous la latitude 60° N.

Aussi une telle recherche d'importance cruciale doit-elle être effectuée, non pendant le jour polaire, mais durant la nuit polaire. Les régions polaires sont les plus ensoleillées du Globe, malgré leur illumination oblique, et l'on sait que les radiations comprises entre 2 200 et 3 000 Å sont fortement absorbées par O<sup>3</sup> et le décomposent jusqu'au voisinage du sol.

Il était donc indiqué de profiter de l'Année polaire pour entreprendre, dans la zone aurorale, une étude

(1) G. M. B. DOBSON : L'ozone atmosphérique, *J. de Phys.*, juillet 1929, t. 10, p. 241.

(2) *R. G. E.*, 5 mars, 2 et 9 avril 1932, t. 31.

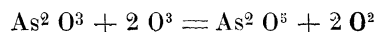
(3) P. GÖTZ : *Gerlands Beiträge zur Geophysik*, 1931, t. 31, p. 119-154.

(1) C. FABRY et H. BUISSON : L'absorption des radiations dans la haute atmosphère. *Mémorial des Sciences physiques*, 1930.

des variations de l'ozone atmosphérique durant un cycle annuel. J'ai effectué, au Scoresby Sund 70° 1/2 lat. N. ; 22° long. W., des dosages quotidiens de l'ozone au sol pendant la plus grande partie du séjour de l'Expédition française.

**Méthode de dosage.** — Les méthodes spectrographiques permettent d'estimer la quantité totale d'ozone contenu dans l'atmosphère ou, en utilisant une source ultraviolette artificielle disposée à quelques kilomètres de distance, l'ozone au sol. Durant la nuit polaire, la première méthode devrait utiliser des spectres stellaires. Sa mise en œuvre est délicate et le régime de tourmentes qui sévit à cette époque dans les régions polaires, en rendra l'application difficile. La seconde exige une station auxiliaire où l'on puisse disposer un spectrographe, ou un tube à hydrogène. Malheureusement, notre station de montagne (420 m), dont l'emplacement avait été choisi en 1931 par la Mission Charcot, bien qu'étant à la distance convenable (5 km), n'était même pas en vue de la station principale !

J'ai donc dosé l'ozone par une méthode chimique et, sur les conseils de MM. Lepape et Colange, notre choix s'est porté sur le procédé de Davy (1) qui consiste à absorber O<sup>3</sup> par un excès d'une solution titrée d'arsénite alcalin en présence d'iodure de potassium et de sesqui-carbonate d'ammonium :



Après réaction, l'excès d'arsénite est dosé par une liqueur titrée d'iode :



Le rôle du sesqui-carbonate d'ammonium est de neutraliser l'acide iodhydrique formé.

Les dosages chimiques et spectrographiques effectués au sol sous nos latitudes ont montré une teneur en O<sup>3</sup> de l'ordre de 2 mgr par cent mètres cubes d'air. Il suffit donc d'utiliser des liqueurs titrées très diluées (N/1000), mais il faut opérer sur de grands volumes d'air, d'au moins 30 m<sup>3</sup>, pour la concentration précédente.

Pour assurer l'absorption complète de l'ozone, l'air doit circuler aussi lentement que possible et l'on est ainsi conduit à établir un appareil à circulation continue. Dans notre appareil, l'air extérieur est aspiré à travers une colonne absorbante en verre pyrex, par un compresseur électrique à travers un compteur (type calorimétrique). Le diamètre des canalisations étant de 3 centimètres, un débit gazeux horaire moyen d'un mètre cube, correspond à une vitesse d'écoulement de l'air ne dépassant pas 40 cm/sec. La colonne absorbante (longueur 1 m), remplie de fragments de tubes en verre pyrex toujours mouillés, est parcourue en sens inverse par un courant lent de solution absorbante titrée. Le courant d'air est ainsi toujours en contact intime avec environ 50 cm<sup>3</sup> de cette solution, divisée

en gouttes isolées présentant une grande surface. Ces 40 cm<sup>3</sup> d'arsénite N 1/1000 seraient à eux seuls capables d'absorber un milligramme d'ozone, c'est-à-dire la quantité contenue dans 50 m<sup>3</sup> d'air. La solution d'arsénite de sodium N/1000 s'écoule goutte à goutte par un robinet, à travers la colonne, à la cadence d'une goutte en 4 secondes. Les 500 cm<sup>3</sup> de liqueur titrée s'écoulent ainsi en 12 heures, après quoi il est procédé à un second écoulement.

Il est certain que, dans ces conditions, l'ozone normalement présent dans l'air est totalement absorbé. Ce point mérite une attention particulière, car des critiques (1, 2, 3) ont été adressées à cette méthode, basées sur la lente oxydation des arsénites par l'ozone. A titre de contrôle, et dans des expériences ultérieures, un papier imbibé d'une solution alcoolique acétique concentrée de tétraméthylparadiamidodiphénylméthane a été disposé dans la tubulure de sortie de la colonne. Alors que ce papier exposé à l'air libre devenait violet en deux minutes (2 mg<sup>3</sup> O<sup>3</sup>/100 m<sup>3</sup> d'air), il ne changea pas de couleur après passage de plus de cent mètres cubes d'air. Cet indicateur est le meilleur réactif spécifique de l'ozone, car il est insensible à l'eau oxygénée, et il jaunit en présence des oxydes d'azote.

Si l'air contenait une très grande proportion d'ozone, l'absorption pourrait toutefois être incomplète et le dosage serait erroné par défaut. Afin de préciser ce point, une lampe à vapeur de mercure en silice (lampe H. George, fonctionnant sous 70 V avec 4, 4 A) fut disposée devant la tubulure d'aspiration de l'appareil. A la cadence d'écoulement de une goutte par seconde, l'absorption était complète (40,8 mg O<sup>3</sup>/100 m<sup>3</sup> d'air), mais à celle d'une goutte en 5 secondes, elle devenait insuffisante (12,8 mg O<sup>3</sup>/100 m<sup>3</sup> d'air). Les valeurs très élevées observées durant la nuit polaire peuvent ainsi être erronées *par défaut*.

L'air aspiré pendant l'hiver, au Scoresby Sund, était parfois à très basse température (— 30 à — 40° C) et il aurait immédiatement congelé la solution absorbante s'il n'avait été préalablement réchauffé. A cet effet, une spirale de nichrome fut enroulée, entre deux feuilles d'amiante, sur la tubulure d'aspiration et utilisée comme résistance dans le circuit du moteur. Une puissance d'une vingtaine de watts suffisait à éviter toute congélation.

L'air, aspiré normalement à la direction générale des vents, était très pur et, en dehors des tourmentes de neige, remarquablement privé de poussières. Ces conditions ne changèrent pas pendant la plus grande partie de l'année, le sol ayant toujours été presque entièrement recouvert de neige. Cet air très sec provoquait une abondante évaporation de la solution absorbante, dont le volume était parfois réduit de moitié.

Le laboratoire ayant été enseveli sous la neige dès

(1) LADENBURG : *Ber.* 1913, t. 36, p. 115.

(2) WARBURG ; *Chem. Zent. Bl.*, 1905, t. 2, p. 200.

(3) TREADWELL et ANNELER : *Zeit. An. Chem.*, 1906, t. 48, p. 86.

(4) ARNOLD et WERTZEL : *Ber. der Deut. Chem. Ges.*, 1906, t. 39, p. 1528.

(1) DAVY : *Chem. Z.*, 1900, t. 24, p. 235.



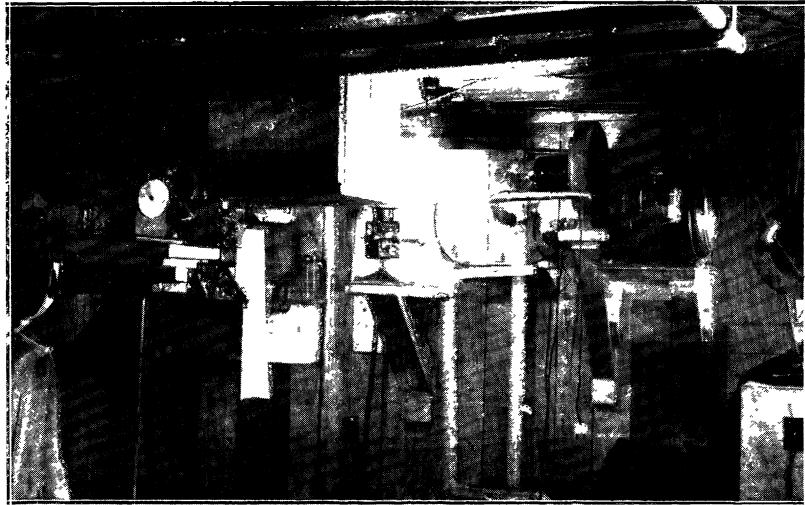


Fig. 2.

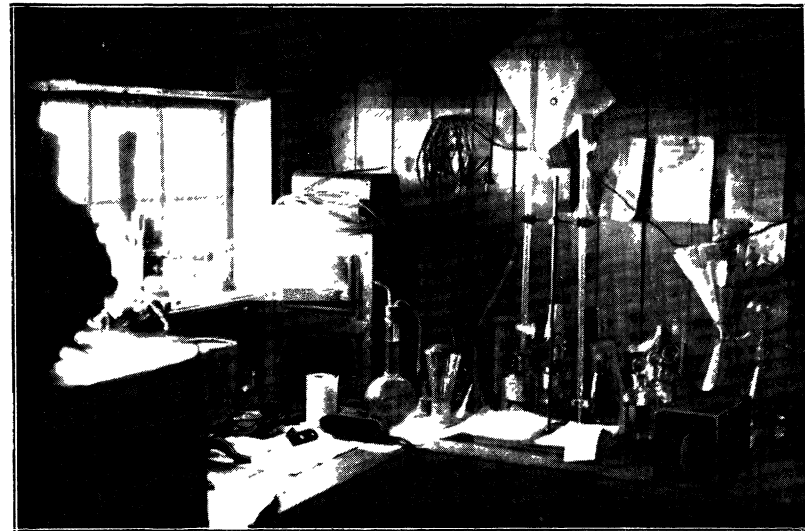


Fig. 3.

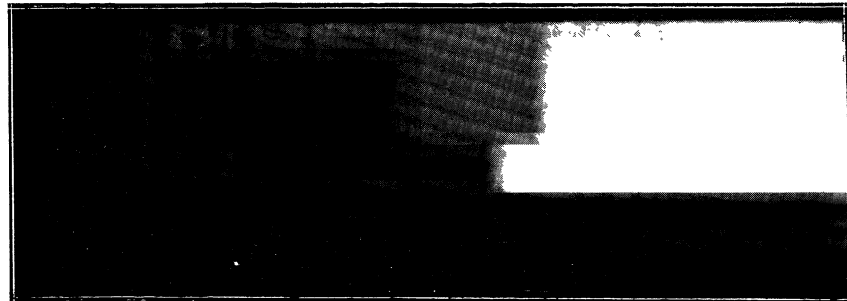


Fig. 5.

le mois de décembre, la tubulure d'aspiration était protégée par un large coffre en bois, long d'un mètre, qui, à la suite de chaque tourmente de neige, devait être dégagé au moyen d'une tranchée.

**Appareil.** — La figure 1 schématise la disposition de l'appareil employé. L'air est aspiré en A, réchauffé en R, il traverse la colonne absorbante C et passe sur

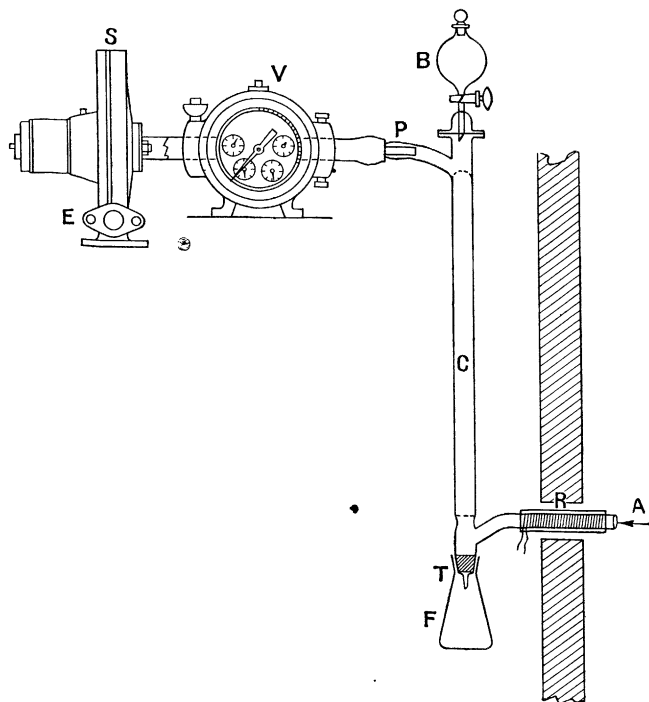


Fig. 1.

le papier P imbibé de tétrabase. Son volume est mesuré par le compteur V, gradué en litres et totalisant 100 m<sup>3</sup>. Il s'échappe en E à la sortie de l'aspirateur S. La solution titrée d'arsénite alcalin est contenue dans l'ampoule à robinet B. Elle s'écoule par le capillaire T dans la fiole F. Après vingt-quatre heures de fonctionnement, la colonne est rincée avec 1/2 litre d'eau distillée et le liquide réuni dans la fiole F est titré par une solution d'iode N/100. Les figures 2 et 3 représentent l'appareil d'absorption et le titrage installés au Scoresby Sund. Comme indicateur d'iode, j'ai utilisé l'amidon soluble de Zulkowsky qui donne une coloration bleu de ciel extrêmement sensible. La réaction est définie à une goutte près de la liqueur d'iode N/100. Pendant la nuit polaire, le dosage était fait sous une lampe dite « lumière du jour ».

L'eau utilisée doit être distillée lentement dans un appareil tout en verre pyrex. Ce fut une grande sujétion, durant presque toute l'année, d'assurer le ravitaillement en eau de l'expédition. L'eau de fusion de la neige, même filtrée, est presque aussi réductrice qu'une solution d'arsénite N/1000. Elle contient des matières organiques, sans doute arrachées par le vent aux lichens

qui tapissent les rochers exposés au vent. Aussi doit-on utiliser dans les régions polaires, pour l'alimentation et les travaux chimiques et photographiques, de l'eau provenant de la fusion de la glace d'icebergs (eau continentale) ou de la glace de lacs de montagne. Cette dernière, filtrée, était remarquablement pure : 1/2 litre de cette eau absorbait 0,85 cm<sup>3</sup> de liqueur d'iode N/100 alors que l'eau distillée en nécessite 0,20 cm<sup>3</sup> (y compris les réactifs). Elle semble donc privée de matières réductrices ou oxydantes, matières organiques, eau oxygénée, ozone, nitrites et nitrates, etc.

Le titre de la solution d'arsénite était pris avec la liqueur d'iode, après en avoir fait écouler 1/2 litre à travers la colonne en vingt-quatre heures, sans circulation d'air, et après rinçage à l'eau distillée. Ces dosages montrèrent des écarts maxima atteignant 0,8/50,0 cm<sup>3</sup> et des écarts moyens ne dépassant pas 0,2/50,0 cm<sup>3</sup>, soit une approximation de 0,5 pour 100. On sait que les arsénites alcalins ne sont pas bien définis : ils contiennent des proportions variables d'alcali et d'eau de combinaison et les solutions titrées doivent être préparées à partir de As<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Pour l'iodométrie, les solutions arsénieuses ne doivent pas être trop alcalines, comme l'est la liqueur de Penot, utilisée en chlorométrie, — par suite d'une réaction possible de CO<sup>3</sup> Na<sup>2</sup> sur l'iode, mais doivent être presque acides (CO<sup>3</sup> NaH). La liqueur de Gay-Lussac (solution de As<sup>2</sup>O<sup>3</sup> dans H Cl), ne convient pas, l'oxydation de l'arsénite par O<sup>3</sup> étant trop lente et le virage à l'iode imprécis. Dans un but de commodité, les solutions absorbantes furent préparées par dissolution d'un arsénite de sodium « pur » de composition intermédiaire entre le métaarsénite As O<sup>2</sup> Na et le sel bibasique As<sup>4</sup> O<sup>9</sup> H<sup>1</sup> Na<sup>2</sup>. L'analyse, effectuée à l'Institut de chimie (1) a donné :

Humidité.....	0,7
As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> .....	78,8
Na <sup>2</sup> O.....	16,3
H <sup>2</sup> O (par différence)....	4,2

Cette solution était légèrement alcaline au tournesol.

Une difficulté imprévue fut éprouvée du fait de la décomposition catalytique rapide, dans le cas suivant, des solutions N/1000 d'arsénite. Au bout de quelques mois de dosages, le titre des solutions fraîches s'abaissa brusquement de 10 pour 100 en vingt-quatre heures. Ce phénomène coïncidait avec l'apparition, — dans le flacon contenant la solution, — d'un léger dépôt blanc, adhérent au verre, soluble dans SO<sup>4</sup> H<sup>2</sup> concentré, semblant être un arsénite basique insoluble formé aux dépens du verre. Il importe donc, pour ces dosages, de veiller à l'extrême propreté de la colonne absorbante et des récipients de verre.

**Calcul.** — D'après les équations données, un atome d'iode correspond à une demi-molécule d'ozone. Chaque

(1) Nous remercions M. Binet du Jassoneix d'avoir bien voulu examiner ce produit dont le titre nous avait fort intrigué au Scoresby Sund.

centimètre cube de la liqueur d'iode  $N/100$  (1, 27 g/l) équivaut donc à 0,24 mg d'ozone. Soit  $v$  le nombre de centimètres cubes de cette liqueur, différence observée entre le volume d'iode trouvé expérimentalement, sans circulation d'air, et le volume trouvé après passage de  $V$  m<sup>3</sup> d'air, la concentration  $q$  en ozone, exprimée en

milligrammes par centaine de mètres cubes d'air sera :

$$q = 24 \frac{v}{V} \text{ mg}/100 \text{ m}^3$$

pour la pression barométrique moyenne  $H$  observée durant les vingt-quatre heures.

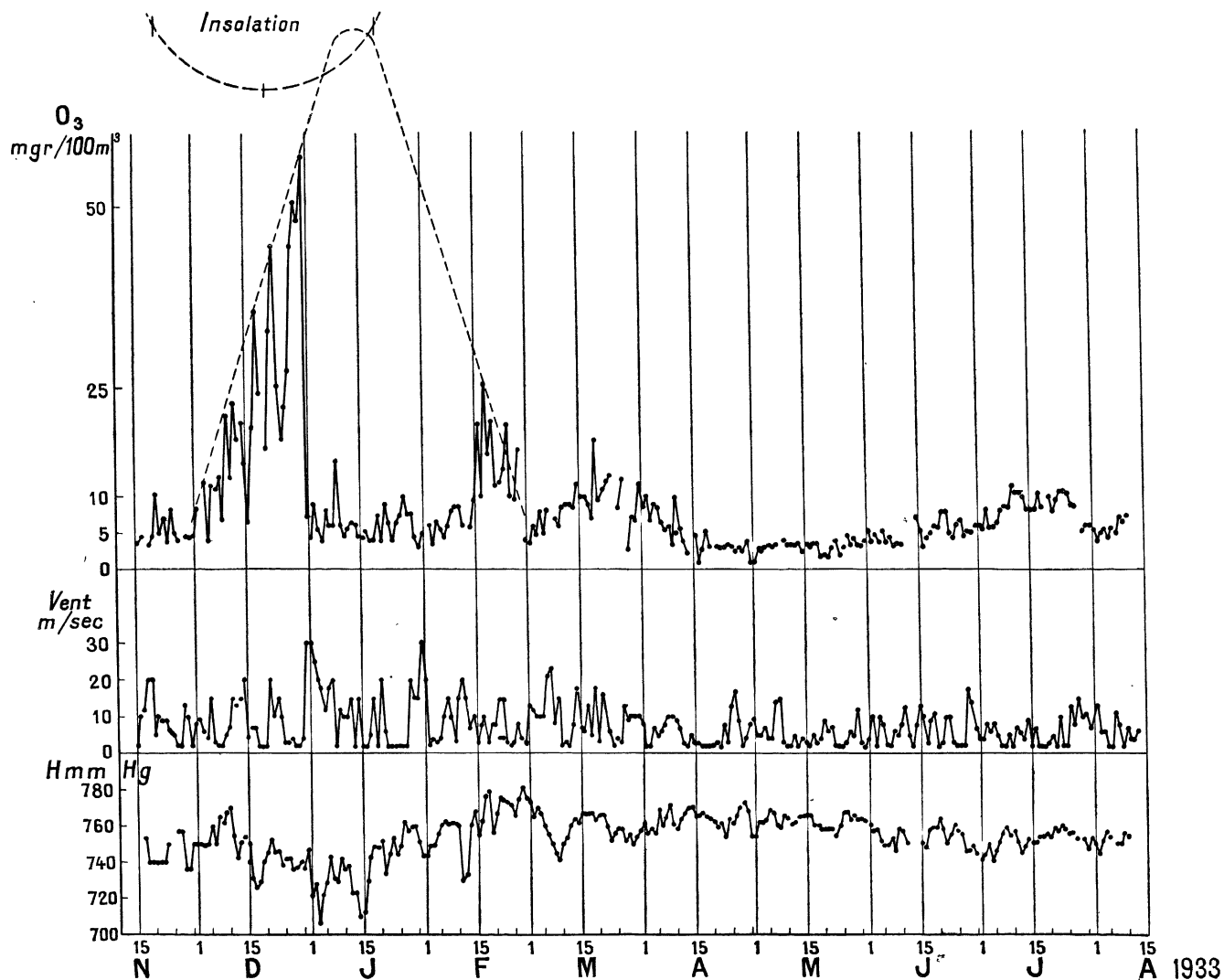


Fig. 4.

**Résultats.** — Les résultats de 251 dosages, effectués entre le 15 novembre 1932 et le 12 août 1933, sont représentés graphiquement sur la figure 4, ainsi que les variations moyennes (vingt-quatre heures) de la pression atmosphérique  $H$  et de la vitesse  $V$  du vent. La plus faible concentration relevée a été de 2 mg par 100 m<sup>3</sup> en mai et la plus forte de 57 mg/100 m<sup>3</sup> pendant la nuit polaire. Bien que la courbe présente de fortes discontinuités, sa signification essentielle est de montrer une concentration extraordinaire en O<sub>3</sub> durant cette période.

On remarque, tout d'abord, que l'ozone au sol est indépendant de la pression barométrique. Les chutes brusques dans la teneur en ozone sont souvent associées à des dépressions, mais celles-ci accompagnent généralement des tourmentes de neige, se produisant par forts coups de vent du nord-est. C'est à ces coups de vent polaires, caractéristiques de la côte orientale du Grönland, qu'il faut rattacher les chutes dans la teneur de l'air en ozone.

La période s'étendant du 25 décembre au 1<sup>er</sup> janvier est, à cet égard, bien caractéristique. La dernière se-

maine de décembre, en pleine nuit polaire, fut favorisée par un temps calme et très beau (vent 2-3 m/sec, pression constante à 740 mm). La concentration en ozone croît très rapidement, à raison de 0,8 mg/100 m<sup>3</sup> à l'heure. Le 31 décembre elle atteint 57 mg/100 m<sup>3</sup>. Il m'a semblé, à cette époque, percevoir, à plusieurs reprises, l'odeur de l'ozone, mais l'oppression causée par l'inhalation brusque d'un air très froid peut fausser cette sensation. On estime que l'odeur de l'ozone n'est perçue que pour la concentration de 2 mg/m<sup>3</sup> quatre fois plus élevée.

Durant la nuit du 31 décembre au 1<sup>er</sup> janvier 1933 commença une violente tempête de neige, qui dura, avec quelques accalmies, durant presque tout le mois de janvier. La proportion d'ozone tomba immédiatement aux environs de 7 mg/100 m<sup>3</sup>, soit à une valeur dix fois plus faible. Le vent a donc chassé l'ozone accumulé par temps calme dans la zone aurorale. Les vents du nord-est proviennent en effet du bassin océanique polaire intérieur à cette zone et sont par conséquent beaucoup moins riches en O<sup>3</sup>. Ce fait est général, on peut constater que les variations de l'ozone et du vent sont toujours inverses.

Le mois de février fut plus calme et vers le 15, la teneur en ozone remonte rapidement, jusqu'à 25 mg/100 m<sup>3</sup>, puis elle diminue pour présenter, au début de mars, la valeur normale de 5 mg/100 m<sup>3</sup>. La nuit polaire durant deux mois, du 21 novembre au 21 janvier, cette diminution doit être attribuée à l'illumination de la basse atmosphère.

Une concentration aussi élevée que celle observée pendant la nuit polaire n'a jamais été constatée, au niveau de la mer, en aucun point du Globe. Cette concentration doit cependant s'accroître avec l'altitude. De Thierry (1) a observé, par un procédé colorimétrique, à vrai dire peu précis, en août 1897, des teneurs croissantes en fonction de l'altitude. Alors qu'il trouvait 2,1 mg/100 m<sup>3</sup> à Montsouris, il en observait 3,7 à Chamonix (1 050 m) et 9,4 aux Grands-Mulets (3 000 m).

Lespieau en 1906 (2) n'a pas retrouvé ce résultat, mais Pring (3) opérant avec des ballons-sondes jusqu'à l'altitude de 20 km, a obtenu jusqu'à 50 mg/100 m<sup>3</sup>, soit presque autant qu'au Scoresby Sund *en volume*.

Ainsi l'ozone s'accumule au Scoresby Sund, durant les trois mois de décembre, janvier et février, avec un retard de près d'un mois sur le solstice d'hiver. Ce retard semble mesurer le temps mis par le gaz pour arriver depuis le lieu de sa production, c'est-à-dire au delà de 100 km d'altitude, jusqu'au sol. Il ne s'agit pas ici, bien entendu, de la chute d'un gaz lourd dans une atmosphère au repos, qui serait insignifiante comme l'ont montré les calculs de Gouy (4) et de Rocard (5), mais de l'apport du gaz lourd par des vents verticaux

descendants. Quant à l'activité aurorale, elle est demeurée sensiblement constante de décembre jusqu'en mars.

On pourrait se demander ce qu'il adviendrait dans la zone aurorale si le temps demeurait calme pendant une partie notable de la nuit polaire. On estime que la vie est rapidement détruite pour une concentration en ozone atteignant seulement 4 mg/m<sup>3</sup> d'air (atmosphère irrespirable). Avec la vitesse d'accroissement de concentration observée plus haut (0,8 mg/100 m<sup>3</sup>/h) cette teneur serait être atteinte au bout de 500 heures, soit 21 jours.

Il ne paraît pas impossible qu'en période de maximum solaire, cette durée puisse être réduite à une semaine, auquel cas la basse atmosphère serait devenue toxique, mais le phénomène n'a jamais, à notre connaissance, été signalé. La zone aurorale augmente de rayon durant ces périodes et s'étend sur une aire géographique plus étendue. La vitesse d'accroissement peut aussi tendre vers une limite, si bien qu'il est peu probable que la disparition des colonies humaines sur la côte orientale du Grönland soit liée à cette cause de destruction.

La ceinture aurorale étant statistiquement centrée sur l'axe de Gauss, incliné lui-même de 12° sur l'axe géographique, la région la plus boréale de cette zone est celle du Cap Tchéliousskine, pointe nord de la Sibérie. C'est la région arctique la plus favorable à l'accumulation de l'ozone et l'on peut s'attendre à y trouver une concentration supérieure encore à celle observée au Scoresby Sund.

Le maximum secondaire observé dans la seconde quinzaine de mars est, peut-être, à rattacher au maximum d'activité aurorale observé un mois auparavant. En avril et mai, la concentration tombe à une aussi faible valeur que dans les régions tempérées de basse altitude.

La variation annuelle au Scoresby Sund est donc essentiellement différente de celle que l'on constate sous nos latitudes. Les observations spectrographiques de l'ozone total et les dosages chimiques de l'ozone au sol s'accordent (4) pour montrer un maximum en mai et un minimum en novembre avec une variation de 50 pour 100.

**Discussion.** — L'approximation obtenue dans le dosage dépend de la concentration en ozone. Pour les plus faibles teneurs (2 mg/100 m<sup>3</sup>) le volume d'iode N/100 utilisé ne dépasse pas 3 cm<sup>3</sup>. Le volume d'air aspiré est connu avec une précision superflue et le titre de la solution absorbante est mesuré à 0,5 pour 100 près. Toute l'erreur porte donc sur le dosage de la solution ayant absorbé l'ozone. Or, le virage à l'iodure d'amidon est si sensible qu'il est déterminé à 1 goutte près, soit 1/20 cm<sup>3</sup>. La quantité d'ozone absorbée est donc connue à 1/60 près, soit environ 2 pour 100.

On mesure ainsi, à vrai dire, le *pouvoir oxydant* de l'air et le dosage pourrait être faussé par la présence

(1) C. R., 1897, t. 124, p. 604.

(2) Bull. Soc. Chim., 1906, p. 616.

(3) Proc. roy. Soc., 1914, t. 90, p. 204; Nature, 1910, t. 83, p. 427.

(4) G. GOUY : C. R., 1914, t. 158, p. 664.

(5) ROCARD : C. R., 1929, t. 188, p. 1336.

(1) A. LÉPAPE et COLANGE : C. R., 1929, t. 189, p. 33.



de corps tels que l'eau oxygénée et les oxydes d'azote. On pourrait penser que ces derniers sont produits dans la haute atmosphère en même temps que l'ozone. Cependant, les rayons de Lenard produisent presque exclusivement de l'ozone et l'on attribue les composés oxygénés de l'azote trouvés dans l'eau de pluie aux orages (1). On en trouve en effet dix fois plus dans la zone tropicale que dans nos régions et l'on sait que l'étincelle électrique produit beaucoup plus de NO que d'ozone.

Nous avons signalé que l'eau résultant de la fusion de la glace des lacs de montagne alimentés par les glaciers était neutre. Il ne semble donc pas exister d'oxydes d'azote dans l'atmosphère du Scoresby Sund. L'ammoniac, qui existe dans la proportion de quelques milligrammes par centimètre cube d'air, dans nos régions, devait être également absent, par suite de la rareté de la végétation et de l'épaisse couche de neige recouvrant la plus grande partie de la côte et de la mer durant 9 mois de l'année. De même la pauvreté en CO<sup>2</sup> de l'air dans les régions polaires rend l'existence de l'aldéhyde formique peu probable.

Dans des essais ultérieurs, l'air fut aspiré à travers un tube de caoutchouc enroulé en hélice de 25 mm de diamètre intérieur et de 4 m de longueur ( $S = 3.10^3$  cm<sup>2</sup>). Le caoutchouc est un absorbant spécifique de l'ozone qui ne détruit pas les autres corps oxydants présents dans l'air. Le pouvoir oxydant résiduel tomba à une valeur comparable aux erreurs de mesure.

**Contrôles spectrographiques.** — A l'époque du minimum d'ozone (2,6 mg/100 m<sup>3</sup>), vers le milieu d'avril (14/4/1933), j'ai refait l'expérience de Strutt en photographiant le spectre ultra-violet du mercure à la distance de 600 m au moyen d'un spectrographe à optique de quartz, ayant servi à D. Chalonge (*loc. cit.*) pour son étude du spectre ultra-violet solaire, et utilisé au Scoresby Sund pour l'étude spectrale de l'aurore. Un spectre de comparaison était pris sur la même plaque, dans le laboratoire, à la distance de quelques mètres. Le coefficient d'absorption de l'ozone pour la radiation 2 536 Å (au voisinage du maximum d'absorption) est, d'après Ch. Fabry et Buisson (2) de 90 cm<sup>-1</sup>. Une concentration de 1 mg/100 m<sup>3</sup> correspond à un écran de ce gaz pur égal à :

$10^{-8}/1,65 \times 1,29 = 0,46.10^{-8}$  cm d'air par centimètre de O<sup>3</sup> ou de :  $0,46.10^{-8} \times 6.10^4 = 2,7.10^{-4}$  cm pour une épaisseur d'air de 600 m.

Pour la concentration de 2,6 mg/100 cm<sup>3</sup>, l'écran d'ozone transmet la radiation 2 536 Å dans la proportion de :

$$\log I = 2 - \frac{90 \times 2,7.10^{-4} \times 2,6}{2,3}$$

Soit une transmission de 93 pour 100. L'absorption

(1) Il va sans dire qu'aucun orage n'a été observé au Scoresby Sund pendant l'Année polaire.

(2) *J. de Phys.*, 1913, t. 3, p. 196.

est donc à peine sensible et, en fait, les deux spectres apparaissent identiques.

Cette expérience ne fut pas exécutée pendant la nuit polaire, le spectrographe n'étant pas alors disponible.

On calcule de même que, pour la concentration maxima observée (37 mg/100 m<sup>3</sup>), la transmission n'aurait été que de 25 pour 100.

Plusieurs spectres du ciel à 60° du zénith ont été également obtenus avec cet appareil, l'un à midi au solstice d'hiver, l'autre à minuit au solstice d'été. Tous deux montrent dans la région ultra-violette les fortes bandes d'absorption de Huggins. Le premier fut obtenu avec une concentration en ozone au sol de 24 mg/100 m<sup>3</sup> (18-19/12), le second avec 8 mg/100 m<sup>3</sup> (22-23/6/1933). La figure 5 représente un spectre obtenu avant l'accumulation de l'ozone.

**Mesure de l'ultra-violet solaire extrême.** — J'ai effectué, au Scoresby Sund, au voisinage du solstice d'été, des mesures de l'ultra-violet solaire extrême au moyen d'une cellule photoélectrique à cathode de cadmium. Cette cellule, à vide, (Pressler) était construite en silice et montée sur un électromètre bifilaire de Wulf. L'étendue du domaine spectral ultra-violet mesuré était comprise entre 2 900 Å, limite du spectre solaire, et 3 500 Å, limite de sensibilité du cadmium. La longueur d'onde « effective », mesurée par absorption dans le verre, était voisine de 3 100 Å. proche, par conséquent, de la région des bandes de Huggins (3 200-3 300 Å). La plus grande intensité, relevée à midi, au solstice, a atteint 10<sup>-11</sup> Amp. par centimètre carré de cathode. A minuit, l'intensité, au Sud, était 200 fois plus faible. La variation diurne (24 h) présentait la forme en cloche habituelle, l'illumination directe de la cellule par le soleil augmentant seulement l'intensité de 43 pour 100. Le rayonnement ainsi mesuré était très constant. Un brouillard épais (visibilité : 50 m) ou une abondante chute de neige réduisaient tout au plus l'intensité de l'ultra-violet solaire extrême à 67 pour 100 de sa valeur par ciel pur. On sait, d'ailleurs, que la brillance du ciel est décuplée dans ces conditions et que l'érythème est alors obtenu presque aussi rapidement qu'au soleil.

Les courbes représentant la variation saisonnière de ce rayonnement ultra-violet, de mai jusqu'en août, montrent, — aussi bien à midi qu'à minuit, — une dissymétrie importante par rapport au solstice. L'intensité est notablement plus grande en mai qu'en juillet; la variation de la hauteur du soleil étant symétrique par rapport au solstice, ce résultat montre une absorption plus grande en juillet qu'en mai et est à rapprocher de la variation correspondante de l'ozone, trouvée pendant cette période.

**Energétique de l'ozone.** — On peut essayer de tracer l'enveloppe de la courbe représentant les variations de concentration en ozone durant la nuit polaire, afin d'obtenir une mesure de la quantité d'ozone qui pourrait parvenir au sol durant cette période. C'est ce

que représente la courbe en pointillé de la figure 4. Bien que ce tracé soit un peu incertain et arbitraire, — il ne saurait être précisé que par l'observation de plusieurs cycles annuels — la courbe semble recouvrir les trois mois de décembre, janvier et février, soit 90 jours, en présentant un maximum de 75 mg/100 m<sup>3</sup>. L'aire de cette enveloppe correspond à la concentration moyenne constante de 40 mg/100 m<sup>3</sup> d'air durant ce trimestre. A titre de comparaison, les dosages chimiques effectués de 1875 à 1908, par A. Lévy et Henriet, à l'Observatoire de Montsouris, ont donné une concentration moyenne annuelle de 1,7 mgr/100 m<sup>3</sup>, soit 23 fois moins.

Cherchons à calculer l'ozone atmosphérique total pendant la nuit polaire : on sait que, sous nos latitudes, la spectrographie des sources lumineuses extra-terrestres, montre que l'ozone total de l'atmosphère est équivalent à une couche de ce gaz pur de 2,7 mm d'épaisseur (moyenne annuelle). La densité de O<sub>3</sub> étant 1,656, cette couche représente 0,58 mg de ce gaz par centimètre carré et, l'atmosphère étant équivalente à 8.10<sup>5</sup> cm d'air normal, une teneur moyenne de  $\frac{0,58 \cdot 10^8}{8,10^5} = 72 \text{ mg/100 m}^3$  d'air, au lieu de 1,7 mg/100 m<sup>3</sup> au sol. L'ozone est donc surtout accumulé dans la haute atmosphère et nous pouvons admettre qu'il en arrive la même proportion au sol dans la zone aurorale que dans les régions tempérées. Utilisant ce coefficient ;  $72/1,7 = 42,6$  nous trouvons que la concentration moyenne de l'ozone au Scoresby Sund, au moment du maximum aurait été de  $57 \times 42,6 = 2,4 \text{ g/100 m}^3$ , ce qui représente  $2,4 \times 80 = 195 \text{ g}$  par mètre carré de surface terrestre.

Evaluons l'ozone mondial : La couche moyenne de 2,7 mm représente de même :  $0,072 \times 80 = 5,8 \text{ g/m}^2$  soit  $5,8 \times 5.10^{14} = 29.10^{14} \text{ g}$  ou  $29.10^8$  tonnes pour le Globe entier. Sachant que la production d'une molécule-gramme d'ozone, soit 48 g. exige 35.10<sup>3</sup> calories, ou  $35.10^3/4,2 = 8,4.10^3$  joules, l'ozone mondial a nécessité :  $29.10^{14} \times 8,4.10^3/48 = 5.10^{17}$  joules ou  $5.10^{14}$  kilojoules.

Cette énergie est cinq fois plus grande que celle du rayonnement solaire intercepté par la Terre en une seconde. Si l'ozone était produit par l'extrême ultra-violet solaire, dont l'énergie ne dépasse pas 4 pour 100 de ce rayonnement, l'écran représenterait une réserve d'ozone dont la 125<sup>e</sup> partie seulement se renouvellerait par seconde.

Comparons cette quantité moyenne constante d'ozone mondial avec l'ozone produit dans la ceinture aurorale de l'hémisphère plongé dans la nuit polaire. Si cette zone a un rayon moyen de 23° et une largeur de 10°, sa surface est d'environ  $15.10^{12} \text{ m}^2$  et la masse d'ozone total correspondante est de  $195 \times 15 \times 10^{12} = 29.10^{14} \text{ g}$ , soit exactement la même masse que celle de l'ozone mondial. Si incertaine que soit cette évaluation, elle montre que l'ozone polaire peut être, à certaines époques, équivalent à l'ozone mondial et qu'il est tout à fait

impossible, pour des raisons énergétiques, d'attribuer sa formation à l'ultra-violet solaire. Au Scoresby Sund, au Solstice d'hiver, les rayons solaires tangents s'abaissent au zénith, à midi, jusqu'à l'altitude de 25 km et ce sont seulement des rayons rouges et infra-rouges, par suite de la double absorption atmosphérique exercée sous l'incidence rasante. Or, nous avons vu que l'ozone trouvé au sol provenait par temps calme de la haute atmosphère.

La très grande quantité d'énergie ( $5.10^{17}$  j.) absorbée par la création de ces masses d'ozone mondial et polaire est certainement considérablement supérieure à la puissance nécessaire pour l'entretenir. La couche de 2,7 mm résulte de l'équilibre entre les processus de production et de destruction. Le premier est confiné à l'ionosphère, tandis que le second s'étend jusqu'au sol. La quantité d'ozone présente à tout instant dans l'ionosphère, au delà de la limite inférieure de l'aurora, est inconnue, et nous ne pouvons pas encore calculer la puissance aurorale nécessaire à l'entretien de la couche totale.

Quoique la masse d'oxygène contenue dans l'ionosphère (au delà de 100 km) soit 10<sup>6</sup> fois plus petite que celle de l'oxygène atmosphérique mondial ( $1, 5.10^{15}$  tonnes), produit et entretenu par la matière vivante, l'ozone s'en sépare très rapidement par gravité et l'oxygène y est fréquemment renouvelé grâce à la forte turbulence qui y règne en période d'activité aurorale.

**Origine de l'ozone.** — On a pensé que les rayons cosmiques pouvaient jouer un rôle dans la production de l'ozone atmosphérique. En fait, ils montrent bien un minimum équatorial de 40 pour 100 (à 7 km d'altitude), mais ils sont très constants dans le temps et ne peuvent rendre compte de la variation annuelle. L'ionisation produite par ces rayons explique la conductibilité de l'air atmosphérique sur les océans et en altitude. Leur grande absorbabilité globale et la loi de décroissance de la pression barométrique avec l'altitude provoquent un maximum dans l'ionisation de l'air vers 13 km, alors que les mesures spectrographiques situent le « centre de gravité » de la couche d'ozone beaucoup plus haut (20 km). Mais l'énergie des rayons cosmiques est négligeable devant celle de l'ultraviolet solaire. On peut calculer que leur puissance globale, en dehors de l'atmosphère, ne dépasse pas 2.10<sup>6</sup> kilowatts pour toute la Terre et la plus grande partie (98 pour 100) est utilisée à ioniser la troposphère.

Cette ionisation n'est pas non plus de même nature que celle produite par les rayons magnétocathodiques auroraux de moindre énergie. Les gerbes d'électrons positifs et négatifs excitées par les rayons cosmiques produisent des paires d'ions — comme le font les rayons de Lenard — et dissocient les molécules d'oxygène en atomes se polymérisant en ozone, mais une grande partie de l'énergie mise en jeu est dépensée en travail de destruction nucléaire et est perdue pour le travail « chimique ».

L'ultraviolet solaire extrême produit, au contraire, un maximum d'ozone dans les régions équatoriales, mais cette production est contre-balancée — et au delà — par l'action destructrice de l'ultraviolet moyen, puisque l'ozone varie inversement au rayonnement solaire en fonction de la latitude. Il ne reste donc que l'hypothèse des électrons auroraux pour expliquer la variation géomagnétique et le maximum trouvé pendant la nuit polaire dans la zone aurorale.

Il serait important de vérifier cette remarquable localisation. Il conviendrait, pour cela, d'effectuer des dosages dans un lieu de haute latitude géographique éloigné de cette zone. La station de Thule (78°N) au nord-ouest du Grönland, voisine du pôle auroral, conviendrait pour cette recherche. Il est probable que, malgré la longue nuit polaire qui y règne, la concentration en ozone, par temps calme, n'y serait pas élevée. Les vents du NE pauvres en ozone, observés au Scoresby Sund, semblent le montrer.

Si l'ozone est le résultat de l'activité aurorale sous toutes les latitudes, sa production doit suivre la variation diurne de la raie  $5577 \text{ \AA}$  du ciel nocturne, c'est-à-dire présenter un maximum vers 4 heures du matin. Sa destruction suit, au contraire, l'insolation de l'atmosphère et doit présenter un maximum vers midi. Les dosages spectrographiques ne montrent qu'une variation diurne (1) de l'ordre des erreurs de mesure. La quantité d'ozone produite chaque nuit dans l'ionosphère, n'accroît donc que d'une quantité très faible — comme le montraient les considérations énergétiques précédentes — l'énorme réserve constituée par l'ozone de plus basse altitude. La mesure quotidienne de l'ozone total dans la zone aurorale pendant l'hiver pourra peut-être cependant déceler l'influence directe de l'activité aurorale.

Dans les régions tempérées, l'aurore permanente et l'aurore en draperies présentent la même variation annuelle, à savoir un maximum aux équinoxes. Ces deux maxima correspondent au rapprochement du Globe des nappes dans lesquelles sont localisés les jets coronaux. Or, nous avons vu que si l'ozone présente bien un maximum un mois après l'équinoxe de printemps, il existe un minimum après l'équinoxe d'automne. On peut se demander si cet effet n'est pas dû à la variation annuelle de transparence de la stratosphère qui entraîne des variations concomitantes de sa température.

(1) D. CHALONGE : *C. R.*, 1928, t. 186, p. 446; D. CHALONGE et P. GÖTZ : *C. R.*, 1929, t. 189, p. 704.

Danjon (1) a photométrié la Terre par l'étude de la lumière cendrée de la Lune. Il a observé, par cette élégante méthode, que cette lumière était indépendante de la région insolée de la Terre, ce qui place son origine dans la haute atmosphère. Ses variations de couleur et d'éclat montrent que l'Albedo de la Terre est maximum en mars (0,43) et minimum en août (0,31). La Terre est plus brillante et plus bleue en hiver et au printemps qu'en été et en automne. Son atmosphère est donc plus absorbante durant la seconde partie de l'année et elle peut par suite être portée à une température assez élevée pour provoquer la décomposition thermique de l'ozone. C'est ainsi que l'on peut s'expliquer la disparition du maximum équinoxial d'automne.

Par contre, l'ozone ne semble pas suivre les variations du cycle undécennal de l'activité solaire. Les mesures chimiques de A. Lévy et Henriet (1877-1898) ne montrent rien de net à cet égard.

Les mesures spectrographiques plus précises et concordantes, de Götz à Arosa et de Fabry et Buisson, à Marseille, en 1927 et 1928, montrent que la couche moyenne d'ozone était en 1927 plus épaisse de 0,16 mm alors que l'activité solaire était moindre cette année-là qu'en 1928 (maximum solaire).

On sait, au contraire, que l'activité aurorale polaire et mondiale suit très fidèlement le cycle solaire. La variation séculaire de l'ozone est peut-être aussi troublée par les variations de transparence et de température de la haute atmosphère, qui varient avec le cycle solaire, comme le montrent les divers aspects des éclipses de Lune.

On a cherché à rapprocher les variations de l'ozone des phénomènes météorologiques et Dobson a montré que, dans les régions tempérées, il y avait accroissement de l'ozone au voisinage des dépressions, et, au contraire, diminution dans un anticyclone. On serait tenté (2) de rattacher la formation des cyclones à une production locale d'ozone selon la réaction :  $3\text{O}^2 = 2\text{O}^3$  si la pression, aux altitudes où règne l'aurore, n'était inférieure à la barye. Les masses gazeuses mises en jeu sont, comme l'ont montré les calculs précédents, beaucoup trop faibles pour rendre compte de dépressions polaires atteignant  $1/10$  d'atmosphère. Si la cause de ces phénomènes est d'ordre solaire et électrique, comme on peut le penser, nous n'avons encore aucune idée précise de leur mécanisme.

(1) DANJON : *Bull. Soc. Phys.*, 16 mars 1934.

(2) J. LEVINE : *C. R.*, mars 1923, t. 176, p. 705