

La Capa de Ozono y su modificación por la Actividad Antropogénica: los huecos en las Regiones Polares

Antonio Banichevich^{1,2}
Walter Fernández¹

Abstract

There are exposed some characteristics of the absorption spectra of ozone and molecular oxygen. Singular properties of formation and destruction of ozone in the atmosphere are also exposed, and other important properties of this triatomic molecule. There are given some notions about heterogenic catalytic-chemical and dynamical processes which are considered to be the principal responsables for the dramatic reduction in the production and regeneration of atmospherical ozone in the polar regions. There are described some geophysical (bariometry, orography and other microphysical properties) and photophysical-chemical characteristics of the polar regions, which transform the polar earth atmosphere in a storehouse, to where are transported and accumulated natural and anthropogenic substances by air masses transport.

Resumen

Se exponen algunas características de los espectros de absorción del oxígeno y del ozono. Se detallan las propiedades singulares de formación y destrucción del ozono, así como otras propiedades de esta molécula. Se da una noción sobre los procesos heterogéneos catalítico-químicos y dinámicos a los cuales se le atribuyen actualmente una reducción en la producción del ozono atmosférico polar. Se describen algunas características geofísicas (barimetría, orografía y sus propiedades macrofísicas) y fotofísico-químicas de los polos, las cuales hacen de la atmósfera

¹ Laboratorio de Investigaciones Atmosféricas y Planetarias, Escuela de Física y Centro de Investigaciones Geofísicas, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.

² Laboratorio de Física Nuclear Aplicada, Escuela de Física, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.

terrestre polar un sistema de tipo almacén, donde se transportan y se acumulan sustancias de origen natural y antropogénico transportadas por las masas de aire.

Introducción

Desde el descubrimiento del hueco en la capa del ozono en la Antártida en 1985 [1], se han hecho enormes esfuerzos por comprender los diferentes procesos fotoquímicos, físicos y dinámicos que provocan esta alarmante reducción en la concentración del ozono estratosférico [2].

Se encontró que un decrecimiento en la concentración de ozono de cerca del 50% había tenido lugar en la Antártida, en la década anterior a 1985, pero sólo en la estación de primavera [1]. Se encontró también que la razón de decrecimiento del ozono es mayor en septiembre [3-5] y que los cambios más grandes en la concentración de ozono están confinados en el rango de altitudes entre los 10 y 25 km [6]. Otros estudios han puntualizado que la reducción de la capa de ozono es menos importante en la región polar ártica (polo norte), donde los cambios son más pequeños pero también significativos (de cerca del 10% durante la primavera ártica) para la biosfera (el habitat) del planeta [7,8].

Este serio problema se ha agudizado aún más en los últimos tres años y sus repercusiones para la vida en la superficie de la tierra —a nivel global— son aún conjeturas, pero diferentes investigaciones en los campos de epidemiología, microbiología y agronomía [9-12], demuestran que se darán cambios importantes en el medio ambiente [2].

Particularmente, los datos obtenidos en los últimos años corroboran la hipótesis, postulada en 1974 por los científicos americanos Mario Molina y Sherwood Rowland [13], de que estos agujeros son de origen antropogénico, o sea, debido a la actividad industrial de la sociedad moderna en los últimos 50 años. Esta actividad está radicada sobre todo en el Hemisferio Norte de nuestro planeta.

La fuente más importante en el cambio de la constitución de la atmósfera es aquella debida a la contaminación del aire por procesos de combustión. Generalmente, los gases residuales de estos procesos producen un opacamiento de la atmósfera. Pero debido a la dinámica existente en la atmósfera terrestre, la mayoría de estos gases participan en muchos procesos fotoquímicos y dinámicos, antes de provocar cambios macroscópicos en el balance natural. El efecto invernadero es uno de esos [14].

En el caso específico de la capa de ozono, otro grupo de gases residuales han sido los responsables del cambio macroscópico que hoy se observa: los freones.

Los freones fueron sintetizados por primera vez a finales del siglo pasado, pero su uso como sustancias refrigerantes fue introducido apenas a principios de los años treinta del presente siglo. Paralelamente, con el desarrollo técnico de los sistemas de refrigeración, fueron también desarrolladas las técnicas de producción de

estas sustancias. En aquella época, los freones fueron aclamados como las mejores sustancias que se habían creado hasta ese entonces, debido sobre todo a sus cualidades positivas para la aplicación en nuestra sociedad moderna. Los freones no son inflamables, no tienen sabor, color y aroma, no son venenosos ni dañinos para los seres vivos y en especial para el ser humano, y poseen un coeficiente muy bajo de transporte de calor. Además, no poseen ningún tipo de reactividad química para crear compuestos con otras sustancias, o sea son sustancias químicamente inertes, representando así ningún tipo de peligro para el medio ambiente en general. De allí que en la década de los años cincuenta, su uso como los "favoritos" de la industria química fue extendido a otros campos de aplicación, abarcando desde los campos de la refrigeración, sustancias para la extinción de fuegos y aerosoles, hasta sustancias para la limpieza de ropas en general y para la producción de sustancias sintéticas.

Pero no sería sino hasta principios de 1970 que se descubrió que los freones podían representar un peligro muy serio para el medio ambiente. Debido a su inactividad química, los freones son sustancias sintéticas que poseen un tiempo de permanencia en la atmósfera relativamente muy largo, desplazándose por las diferentes capas de la atmósfera terrestre sin ser capturados por las sustancias atmosféricas, ya sea que éstas provengan de la contaminación urbanística e industrial o sean de origen natural.

En la Figura 1 están representados esquemáticamente los diferentes procesos de transporte dinámico que existen para las masas de aire en la tropósfera y estratósfera —ya sea que estén enriquecidas con sustancias químicas de origen natural o antropogénico. Nótese que entre los 10 y 40 grados de latitud —en ambos hemisferios—, aparecen dos tropopausas [17]. Entre ambas existen canales por los cuales hay intercambio de masas de aire seco que provienen de la estratósfera y de masas de aire húmedo provenientes de la tropósfera tropical. La tropopausa en las latitudes ecuatoriales (25° norte y 35° sur) se encuentra a mayor altura que la tropopausa en las latitudes medias y polares. Los números en las casillas dan el tiempo del intercambio por residencia de partículas y conglomerados de compuestos químicos —líquidos y sólidos— entre las diferentes alturas de la atmósfera. En las regiones polares (latitudes altas) se da un enriquecimiento del aire en la tropósfera y estratósfera por medio del transporte de sustancias que provienen de las regiones tropicales (latitudes bajas).

Formación y destrucción del ozono

La molécula del ozono O_3 es una de las moléculas más singulares que existen en el planeta Tierra. Hoy en día se recalca su importancia por diferentes razones y es comparada al agua o el oxígeno molecular O_2 , como fuente garantizadora de la vida en la superficie terrestre.

Las principales propiedades que posee el ozono son las de absorber radiación solar de una forma muy efectiva, y la de poder regenerarse —en comparación con otros sistemas atómicos y moleculares— de una forma extremadamente rápida.

El ozono, así como otros sistemas, tiene la propiedad de poder absorber una energía (dada por un fotón $h\nu$), pasando de su estado electrónico básico a un estado excitado. Existen en la naturaleza muchos procesos químicos y físicos por los cuales un sistema excitado puede liberarse de esta energía. En el caso particular del ozono, esta molécula se libera de esta excitación disociándose (véase Figura 2 y Tabla 1). Este proceso de liberación de energía es enormemente importante para la atmósfera.

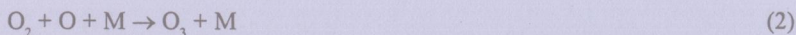
Por otro lado, esta molécula posee otra propiedad que la hace pertenecer a un grupo selecto de especies moleculares triatómicas. La energía que se necesita para que el ozono se forme, es relativamente pequeña. Sólo unas cuantas moléculas atmosféricas poseen esta propiedad, como el monóxido de dicloruro Cl_2O , el dióxido de cloro ClO_2 o el N_3 [21,22].

La molécula de ozono se compone de tres átomos de oxígeno. La principal fuente para su formación se debe primariamente a la actividad de la radiación solar ultravioleta que fotodisocia el oxígeno molecular O_2 , dada por la reacción:



En la reacción (1), los átomos de oxígeno sólo pueden ser producidos a alturas mayores de 20 km [17-21,23], o sea en la estratósfera inferior. Debido al hecho de que los átomos de oxígeno parten con una energía cinética, la cual a su vez es dada al medio en forma de energía térmica, se suele describir este proceso con kT.

La importante producción del ozono —en las altitudes entre 20 y 60 km—, se da como resultado de las altas concentraciones de átomos de oxígeno O provenientes de la estratósfera (reacción (1)) y del oxígeno molecular O_2 proveniente de la tropósfera. Esto se puede resumir como:



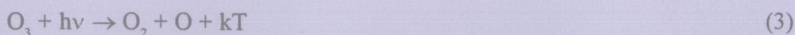
Aquí reacciona un átomo de oxígeno O con una molécula de O_2 y un sistema atómico o molecular M, para formar una molécula de ozono O_3 . El sistema atómico o molecular M participa solamente como estabilizador de la nueva molécula formada, sin intervenir en la reacción. M da o se lleva energía sin formar algún tipo de compuesto. La energía de formación del ozono para que la molécula sea estabilizada en su estado básico, es de solamente 24.2 kilocalorías por molécula [22], o sea, equivalente a 1.13 electrón-voltios por molécula.

Por lo general, la rapidez de ocurrencia de una reacción química depende de las concentraciones de las sustancias que reaccionan entre sí. Como consecuencia de esto, la reacción (2) no es eficiente a altitudes muy elevadas en la atmósfera donde la concentración de O_2 es muy baja, ni en la tropósfera donde la concentración de O es muy baja. Por lo tanto, la reacción es eficaz a altitudes intermedias, las cuales resultan estar entre 25 y 50 km. A esta capa donde existen altas concentraciones de ozono, se le conoce comúnmente bajo el nombre de "la capa de ozono" o ozonósfera.

En la Figura 3 están visualizadas la abundancia total del ozono a nivel mundial y la circulación estratosférica del ozono que se da del ecuador a los polos [24-26]. Tomando en cuenta la Figura 1, se podrá notar que el transporte más importante de oxígeno molecular proveniente de la superficie terrestre se da en los trópicos (bajas concentraciones de ozono), siendo formado el ozono (reacción (2)) en las latitudes medias. El ozono producido es transportado a su vez por las corrientes aéreas estratosféricas hacia los polos (altas concentraciones).

La concentración del ozono varía mucho, tanto espacial como temporalmente. Esta variabilidad depende de la distribución de fuentes y sumideros de ozono y del transporte de este gas por todas las escalas de movimientos atmosféricos (véase la Figura 3), ya sea por sistemas de vientos locales, a nivel regional o a nivel global. Aunque la fuente principal del ozono, el oxígeno molecular O_2 , participa en importantes movimientos verticales de aire en las latitudes ecuatoriales, las concentraciones máximas del ozono formado fundamentalmente por (2) se encuentran cerca del Polo Norte en abril y cerca de los 60 grados sur en octubre. Por otro lado, las menores concentraciones se encuentran en los trópicos durante todo el año y en la Antártida durante la primavera. El transporte de ozono por los movimientos atmosféricos —y consecuentemente su papel fundamental en determinar el balance global del ozono— queda evidenciado por el hecho de que la máxima concentración ocurre fuera de las regiones tropicales donde se da un intercambio de las masas de aire entre la tropósfera y estratósfera.

La capa del ozono absorbe constantemente a lo largo de toda la gama de radiaciones solares que llegan a la estratósfera, desde la radiación fuerte para longitudes de onda λ menores de 200 nm, pasando por el espectro ultravioleta ($200 < \lambda < 400$ nm) y visible ($400 < \lambda < 750$ nm), hasta el infrarojo para $\lambda \geq 750$ nm (véase Figura 2). Como resultado de esta absorción, representada por un fotón $h\nu = hc/\lambda$, la molécula de ozono se disocia, dando un átomo de oxígeno O y una molécula de O_2 . Este proceso donde se absorbe energía solar, encontrándose el ozono en su estado básico X^1A' (véase Figura 2), se describe por el proceso de fotodisociación:

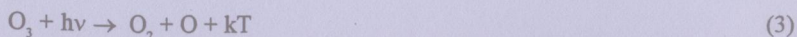


Nótese que al fotodisociarse la molécula de ozono, resultan fragmentos O y O_2 que poseen energía cinética, la cual a su vez puede ser expresada como energía

térmica kT . Experimentalmente se ha confirmado en los últimos veinte años esta suposición fenomenológica [27-31] que es además independiente de la longitud de onda ($\lambda = 200-900$ nm), ya que por cada fotón absorbido por el ozono, más del 50% de esta energía es transformada fotodisociativamente en energía cinética de los fragmentos. Debido a que ambos, el átomo de oxígeno O y el oxígeno molecular O_2 poseen altas energías cinéticas, ambas especies transmiten la energía al medio gaseoso estratosférico por medio de colisiones, resultando un aumento general de la energía térmica kT en el medio gaseoso. Este hecho es muy importante ya que clásicamente se había considerado a esta molécula únicamente fotodisociativa en el rango del ultravioleta. El otro 50% de la energía fotónica corresponde a la energía de excitación electrónica de esta molécula más excitaciones rotovibratoriales del oxígeno molecular O_2 .

Diferentes estudios teóricos han demostrado además que el ozono es una molécula que posee energías de disociación muy pequeñas para sus estados electrónicos excitados, lo cual implica que es una molécula fotodisociativa y fotopredisociativa metaestable [2]. Esto se puede evaluar en la Figura 2a donde están dadas las curvas potenciales del ozono para una geometría definida. En el caso de esta molécula, se da una serie de procesos de disociación muy especiales. Por ejemplo, en los casos donde el canal de disociación se encuentra energéticamente por debajo del estado electrónico excitado que es considerado —véanse los estados electrónicos excitados A^1A'' o C^1A' —, se da el caso de predisociación por medio del proceso cuántico de túnel. Aquí la disociación de la molécula en O y O_2 se da al ser traspasada la barrera de potencial que separa a la región de equilibrio del ozono (R_1 y R_2 con valores pequeños) de los canales de disociación para R_1 pequeño y $R_2 \rightarrow \infty$. Este proceso es lento ($\tau \sim 10^{-9}$) con respecto al proceso de fotodisociación directa ($\tau \sim 10^{-12}-10^{-14}$) donde el estado electrónico básico del ozono (X^1A') es excitado a un estado electrónico situado a mayor energía. Aquí, debido a que no existe una barrera de potencial que separe a los estados excitados en la región de equilibrio de los canales de disociación (véanse los estados electrónicos C^1A' y el B^1A'), el estado excitado disocia rápidamente. Otros procesos de fotopredisociación se dan también cuando existen acoples a nivel cuántico entre diferentes estados electrónicos excitados [2,32-34], resultando también una disociación de la molécula. En general, los procesos de fotopredisociación están muy presentes en la molécula de ozono y concurren importantemente con la fotodisociación directa [2].

La suma de las reacciones (2) y (3) da el importante resultado neto:



CONVERSION



Así, la función principal del ozono en la estratósfera, es la de un “transformador microscópico o molecular”. Las consecuencias de este proceso fotoquímico son únicas: por medio de la actividad del ozono se transforma en estas altas capas de la atmósfera, radiación solar en simplemente energía térmica. En la Figura 2b se puede notar que las magnitudes de las secciones eficaces de absorción en función de la longitud de onda poseen dos máximos locales, uno en el ultravioleta y el otro para la radiación de energías altas. Estos son los rangos principales en el funcionamiento de este proceso de transformación.

La molécula de ozono representa así un sistema extremadamente metaestable: sólo necesita ser excitado por un fotón para poder disociarse, dando un excelente rendimiento de más del 50% en la conversión de energía. De ahí que en la estratósfera se dé un aumento en la temperatura [35,36] como se nota en la Figura 3. Este es un ejemplo de como los procesos fotofísicos y químicos acoplados a su vez, se traducen en una propiedad macroscópica como es el de la temperatura. Por muchos años, este comportamiento curioso de la temperatura en la atmósfera terrestre representó un dilema muy serio para la comprensión de la estratósfera, hasta que fueron considerados conjuntamente procesos fotofísico-químicos para su explicación [2,35].

Además, el ozono absorbe con un máximo de eficiencia (véase Figura 2b) aquella gama de radiaciones perjudiciales para la vida en la superficie terrestre: los rayos ultravioleta ($450 > \lambda > 250$ nanómetros).

La reacción fotoquímica (3) es una de las reacciones que destruyen el ozono en la estratósfera. Pero durante las noches estratosféricas esta reacción no se da, ya que no hay radiación solar. Debido al hecho de que la concentración del ozono —descrita por la reacción de producción (2)— no aumenta infinitamente, existen otras reacciones que también participan en su destrucción. Esta reacción es bastante lenta [37], manteniendo la concentración del ozono estratosférico a un valor constante definido, y está dada por:



Aquí, los átomos de oxígeno destruyen al ozono, produciendo moléculas de oxígeno. Este proceso, conjuntamente con la reacción (3), son procesos primarios que destruyen al ozono y son de origen natural.

Con el conjunto de reacciones (1)-(5), propuestas por primera vez en 1930 por el científico británico S. Chapman [35], se ha podido simular teóricamente la concentración del ozono estratosférico de una forma aceptable [38]. En la Figura 4a se muestran estas reacciones en una forma esquemática [24].

Los CFC y los halógenos

En el medio atmosférico natural —o sea sin la influencia de la actividad humana— se dan primariamente sustancias poliatómicas que se componen de dos y tres

átomos. Este hecho se podría interpretar como un resultado final del proceso de enfriamiento y estabilización del planeta Tierra que se dió en los últimos cinco mil millones de años. Esto permitió a su vez, que se pudieran formar sistemas moleculares de relativa alta complejidad como lo son los diatómicos y los triatómicos. En el Sistema Solar, el planeta Tierra no es el único caso de tal desarrollo. Planetas con atmósferas como Venus, Marte, Jupiter o Saturno muestran en sus capas atmosféricas un resultado similar.

La tropósfera terrestre representa una de estas regiones donde es posible la existencia de sistemas moleculares complejos. Este hecho se da gracias a que las capas superiores (arriba de la tropósfera) absorben todas aquellas radiaciones de altas energías provenientes del Sol. De allí que en la tropósfera casi no existan átomos solitarios en busca de adhesión química. Hasta en los procesos de combustión natural, las substancias liberadas como restos del proceso, son moléculas poliatómicas (monóxido de carbono CO, dióxido de carbono CO₂, óxidos de nitrógeno NO_x, etc.).

De los halógenos atómicos (F: fluor, Cl: cloro, Br: bromo, etc.) que se dan en la atmósfera terrestre en forma natural, el más conocido es el cloro. Sobre todo se encuentra este elemento disuelto en los mares terrestres en forma salina (NaCl: sal). Por medio de la interacción “{radiación solar:hν}- {hidrosfera:mares y océanos}” el proceso de evaporación posibilita que las sales puedan estar presentes también en la atmósfera y a lo largo de las costas terrestres. Su estadía en los aires es de muy corta duración y se da en ciclos de días a semanas, volviendo a los mares y suelos terrestres por medio de la precipitación lluviosa.

La presencia del cloro en los mares y océanos ha sido el resultado —a través de los tiempos— de aquel proceso de acumulación que se ha dado por medio de la erosión de la superficie terrestre. El estudio de las capas sedimentarias muestra que han existido muchos ciclos muy variados de erosión [39,40]. Otros elementos que se han ido acumulando de esta forma en las aguas y suelos, son por ejemplo el calcio Ca, el hierro Fe y el azufre S. Las mediciones realizadas a nivel mundial en los últimos 100 años muestran además, que la cantidad de sales depositadas por los ríos en el mar representa un valor constante, por lo cual se considera el ciclo particular del NaCl: evaporación, transporte por corrientes aéreas y precipitación por medio de las lluvias, como un ciclo muy estable [41].

El átomo de cloro es conocido como un elemento muy reactivo, lo cual significa que este elemento busca su estabilidad por medio de la formación de ligamentos químicos con otros elementos. De allí que exista en forma natural como el compuesto de la sal, NaCl, o el ácido clorhídrico, HCl. Es por esta razón que además encontramos este elemento sobre todo en la superficie terrestre o disuelto en los mares y océanos. Su presencia en la atmósfera es mínima y está dada en forma de compuestos poliatómicos. Los procesos que posibilitaron su presencia en las diferentes capas de la atmósfera aún no han sido comprendidos plenamente, pero

desde la explosión volcánica de El Chichón en 1982 [42-44], se sabe que las emisiones volcánicas son unos de ellos.

El único sistema poliatómico con componentes de cloro que se conoce en la estratósfera, y que es de origen natural [19], es el clorometil CH_3Cl [19-22,38]. Es producido principalmente por los océanos.

Mediciones precisas en la concentración de sustancias en la estratósfera han demostrado en las últimas dos décadas que la presencia del cloro, en su forma como monóxido de cloro ClO , ha ido aumentando constantemente.

La pregunta más importante que resulta de este hecho, es: ¿Cuál es el origen del cloro en la estratósfera?

Hoy se sabe que este cloro presente en la estratósfera, no es ni más ni menos, sino el resultado de la actividad humana.

A finales de los años sesenta y principios de los setenta, la fuente del cloro estratosférico fue su uso en los sistemas de propulsión de cohetes para satélites de observación, siendo emitido directamente en estas grandes alturas [59,60]. Luego se notó que otros procesos de transporte podían jugar un papel primordial [13,45,46].

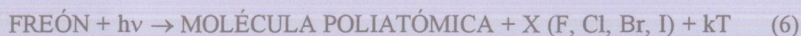
Como se citó antes, los freones fueron los favoritos de la industria química y se consideraron por largo tiempo como una de las sustancias más benignas que han sido desarrolladas en la sociedad moderna. Además de la enorme cantidad de propiedades favorables y prácticas para nuestra sociedad, son sistemas poliatómicos muy estables a la radiación solar en la región visible e infraroja, y son, químicamente, sistemas muy inertes. Debido a la estabilidad física y química, los freones pueden desplazarse en la atmósfera por largos lapsos temporales (varias décadas) antes de poder ser redepositados en la superficie terrestre o en los mares. En la Tabla 1 se da una lista de las especies más importantes de freones con sus respectivos tiempos de permanencia en la atmósfera.

Debido a estos tiempos de permanencia en la atmósfera, estas sustancias poseen el tiempo suficiente para poder esparcirse homogéneamente en toda la atmósfera terrestre, sin tener que intervenir con el medio. Como se nota en la Figura 1, la duración de los transportes dinámicos varían entre algunos días y varios años.

Es de esta forma que, si bien la mayor producción de freones se da hoy en día en los países superindustrializados del Hemisferio Norte, su presencia —en forma homogénea— se da a lo largo de toda la atmósfera. Este hecho es posibilitado por las diferentes corrientes de aire que existen en el planeta. Ejemplos de este tipo de repartición de sustancias en la atmósfera a nivel global, son las cenizas provenientes de las erupciones volcánicas explosivas (Tambora 1815, Krakatoa 1883, Mont Pelée 1902, El Chichón 1982, Pinatubo 1991, etc.) [13,45-53].

En este sentido, los freones actúan como minúsculas “cápsulas espaciales” que permiten transportar al cloro Cl , al bromo Br [46,51,54] y otros átomos halógenos hasta la estratósfera. Así llegan éstos a aquella región de la atmósfera donde exis-

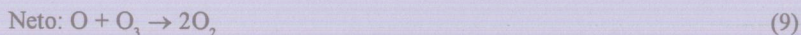
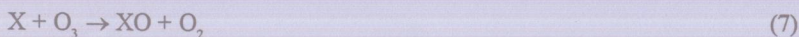
ten rayos solares de alta energía que normalmente son absorbidos por el ozono (véase reacción (3)). Pero curiosamente, esta radiación solar (principalmente la ultravioleta) también puede disociar a los freones. En la Figura 5b se muestran las secciones eficaces de absorción de algunos freones [13,38]. Nótese que en el intervalo de longitud de onda 200-280 nm, los freones absorben la radiación solar en una forma importante y equivalen a las secciones eficaces de absorción del ozono y del oxígeno molecular O_2 . Este proceso químico de fotodisociación puede resumirse con la siguiente reacción:



donde X es un átomo halógeno y kT representa la energía cinética o térmica de los fragmentos resultantes en el proceso fotofísico.

La amenaza para la capa del ozono

Fue con base en los resultados experimentales que hacían plausible la reacción (6), que los científicos americanos Mario Molina y Sherwood Rowland [13] postularon en 1974 la hipótesis de que los freones pueden ser muy peligrosos para la capa de ozono, sobre todo debido a sus efectos para la fotoquímica de la atmósfera. Siendo estas sustancias disociadas por los rayos solares, aparecen los átomos de los halógenos X (F, Cl, Br, I), los cuales por su reactividad química pueden intervenir en los procesos de regeneración del ozono. El resultado de tal actividad es una reducción en la producción del ozono y, por lo tanto, una disminución de la capa de ozono. Esto se resume por una serie de reacciones químicas en las cuales X destruye al ozono sin que su concentración disminuya. De allí el nombre de "reacción catalítica":



Nótese que aquí los átomos halógenos —como catalizadores— reaccionan con el ozono para formar monóxidos de halógenos y oxígeno molecular. Luego el monóxido XO reacciona con átomos de oxígeno O para formar oxígeno molecular O_2 , liberándose nuevamente en un estado de "en busca de ozono". Aquí, la reacción neta (9) implica que los átomos de oxígeno, producidos en la atmósfera por la

reacción (1), reaccionan directamente con el ozono para producir oxígeno molecular. Esta reacción neta es equivalente a la reacción más lenta dada por (6), sólo que aquí por medio de los catalizadores X, la reacción (9) se da muchísimo más rápidamente. Como consecuencia, las enormes cantidades de ozono presentes en las latitudes medias (véase Figura 3), y que normalmente es transportado a los polos, es previamente destruido de una forma sistemática por los reactantes X. Además, los átomos de oxígeno O, imprescindibles para la formación del ozono (reacción (2)), reaccionan químicamente con el XO (reacción (7)) y no con O_2 . Esto evita que el ozono destruido fotónicamente se pueda regenerar. Este proceso de destrucción donde los catalizadores X atacan al ozono en cualquier lugar donde se encuentre, ya sea en las capas estratosféricas tropicales de baja concentración o en las latitudes geográficas medias de alta concentración (véase Figura 3), han dado como resultado una leve disminución general en la concentración de ozono —y por lo tanto un adelgazamiento de esta capa [19,51]— a nivel mundial, reflejando la efectividad de esta reacción.

Hay que notar, que no todos los freones producidos en los últimos 50 años ya han llegado a la estratósfera. Enormes cantidades se encuentran aún en camino hacia esta capa de la atmósfera. Como se puede notar de la Tabla 1, el CFC-11, CFC-12, CFC-113 y CCl_4 poseen tiempos de permanencia en la atmósfera de muchas décadas. Si se toma en cuenta la producción de los principales freones, CFC-11 y CFC-12 dados en la Figura 6, se podrá notar que a finales de los años ochenta se dió una producción bastante importante. Así, su repercusión para el futuro de la estratósfera es aún desconocida, pero se temen serios percances para las próximas décadas. Se ha evaluado que hasta finales de 1992 se habían acumulado en la atmósfera unas cinco veces más de cloro potencialmente activo en sus distintos compuestos CIX que de lo que existía en un principio en la atmósfera de origen natural. Diferentes simulaciones teóricas en la evaluación del carácter destructor de los halógenos atómicos, calculan que cada uno de los átomos de cloro posee una capacidad para destruir hasta 100,000 moléculas de ozono, antes de poder ser totalmente desactivado químicamente o de poder ser redepositado en la superficie terrestre [24,38]. En el caso de los átomos de bromo se teme que su capacidad destructiva para el ozono es aún mucho mayor en varios factores a la del cloro [19].

En la Figura 4b se muestra esquemáticamente el funcionamiento de los "catalizadores X" en su proceso destructor del ozono [24,38]. Aparte del ciclo catalítico de los halógenos, existen otros ciclos que han sido descubiertos como importantes participantes en la reducción del ozono. Tales ciclos catalíticos como el de HO_Y ($X = OH$) [56-58] o el de NO_Y ($X = NO$) [36,59-61] juegan un papel importante pero no tan crucial como el del ClO_Y con $X = Cl$ (reacciones 7-9) [13,45,46,51]. Ambos ciclos, el HO_Y y el NO_Y son de origen natural, pero mientras el HO_Y es relativamente inerte a la actividad humana, el NO_Y es influenciado de manera importante. En la Figura 4c se dan algunas reacciones donde el monóxido de cloro y

el dióxido de nitrógeno reaccionan químicamente produciendo el nitrato de cloro ClONO_2 . Esta sustancia y su papel en la ozonosfera serán discutidos más adelante.

Propiedades geofísicas de los polos

Debido a la posición de la Tierra con respecto al Sol, los polos representan aquellas regiones del planeta, donde los ciclos anuales invierno-verano representan casos climáticos extremos. En ambas regiones se dan aquellos días de verano donde el Sol nunca desaparece del horizonte y aquellos días de invierno donde reina la oscuridad total. Estos ciclos que describen los cambios en las estaciones anuales están determinados por dos hechos.

Por un lado, la inclinación del eje de rotación de la tierra con respecto al eje de rotación alrededor del Sol está dado por unos 33° [23]. La implicación de este hecho es que, mientras en el Polo Norte el Sol comienza a aparecer durante el lapso de marzo a septiembre, aumentando el flujo de radiación solar que llega a esta región, y por lo tanto aumentando su temperatura global, en el Polo Sur desaparece éste. Así, con la pérdida de esta fuente, se da un enfriamiento sistemático de la región austral (véase Figura 7a). El cambio de fase entre verano e invierno en ambos polos se da cada seis meses.

Por el otro lado, la órbita de la Tierra alrededor del Sol describe una elipse, cuya excentricidad es relativamente pequeña con un valor de $e=0.017$; la distancia máxima entre la Tierra y el Sol (apogeo) es de 15.3×10^7 kilómetros, y la distancia mínima (perigeo) es de 14.8×10^7 kilómetros (véase Figura 7b). Así, durante el apogeo, es el Polo Norte el que se encuentra en verano y el Polo Sur en invierno. En el caso del perigeo (seis meses más tarde), se da el caso contrario donde el Polo Norte se encuentra en invierno y el Polo Sur en verano. Esto implica que el promedio anual de la energía solar que recibe el Hemisferio Norte es mayor a la del Hemisferio Sur. Como consecuencia, el invierno en el Polo Sur es más frío que el del Polo Norte (véase Figura 7b). En efecto, esto es lo que se encuentra en las mediciones de las temperaturas en las regiones polares. El invierno en el Polo Sur es unos 20°C más frío que en el Polo Norte, con temperaturas superficiales extremas de hasta -88°C . De allí se podría deducir que, debido a la diferencia en las condiciones térmicas entre los polos, también existen comportamientos troposféricos y estratosféricos bastante disimilares en estas regiones extremas. Partiendo de los polos hacia las regiones ecuatoriales, esta disimilitud en la energía solar recibida por los hemisferios disminuye, siendo mínima en la región ecuatorial.

Además de la existencia de una asimetría en las condiciones térmicas entre el Polo Norte y el Polo Sur, existen también efectos geofísicos y otros ciclos relacionados con éstos, los cuales juegan un papel muy importante para describir la diferencia del comportamiento de ambos y, por consiguiente, en los fenómenos troposféricos y estratosféricos que se presentan en ellos.

Según la teoría de las placas tectónicas, los procesos geodinámicos que describen la “deriva de los continentes” se han dado en el planeta Tierra desde su existencia, de eso hace más de 4000 millones de años [62,63]. Los datos obtenidos en las últimas cuatro décadas sobre la sedimentación, su morfología y su constitución químico-física, y otros estudios, han sido una importante fuente de información para el entendimiento de las diferentes capas geológicas existentes en la corteza terrestre.

El escenario del movimiento tectodinámico de los continentes —dado en la Figura 8a para los últimos 540 millones de años (periodo cámbrico)— muestra que a través de este lapso de tiempo existió una desproporción muy fuerte en la deriva de las masas continentales, unas hacia el Polo Sur, las otras hacia el Polo Norte. Sobre todo en la región del Polo Sur se puede observar que a través de los últimos 420 millones de años ha habido una concentración de masas de tierra muy importante.

El mapa cartográfico actual muestra que en el Polo Sur existe una enorme masa de tierra: el continente Antártico (véase la Figura 8b). Este continente se encuentra cubierto de una enorme capa de hielo que se formó en los últimos 75 mil años. La capa de hielo se extiende sobre la superficie del mar hasta unos cientos de kilómetros de la costa [67,68]. Esta región antártica está rodeada además de enormes masas de agua. Solamente las regiones australes de la Patagonia —en América del Sur— representan un puente estrecho que conecta esta región con otras masas de tierra.

En el Polo Norte vemos exactamente el caso contrario. Aquí, enormes masas de tierra rodean aguas marinas, resultando así —en una forma simbólica— una enorme isla de agua. Aquí existe una enorme capa de hielo flotante que se extiende hasta las regiones fronterizas continentales. Solamente en Groenlandia existe una situación similar a la del Antártico. Aquí existen inmensas acumulaciones de hielo, las cuales por su peso presionan la superficie continental hasta algunos cientos de metros bajo el nivel del mar.

Hay que notar que desde el punto de vista del almacenamiento de calor debido a la radiación solar, las superficies acuáticas, como los mares o los lagos, acumulan más lentamente calor que las superficies continentales. Por otro lado, estas superficies acuáticas también entregan a su alrededor más lentamente el calor acumulado que las superficies terrestres. Este efecto crea que exista una diferencia radical en el comportamiento entre los polos para la entrega del calor acumulado a su alrededor durante los meses de mayor insolación.

Como consecuencia de estas morfologías polares, el Polo Sur entrega más fácilmente el calor acumulado a sus alrededores que el Polo Norte. De esta forma, el Polo Sur representa un emisor de calor de corta vida. Esto hace que el clima invernal de esta región sea más independiente de su alrededor inmediato que lo que sucede en el caso del Polo Norte.

En el Polo Norte, diferentes factores dinámicos influyen intensamente en el clima de la región, lo cual influye a su vez en su temperatura. Aquí, la posibilidad de que las temperaturas puedan bajar rápidamente y a valores mínimos como en el Polo Sur no se da. Tales factores son las corrientes marinas, las corrientes de masas de aire provenientes de los océanos y los continentes, la interacción a menores latitudes entre los océanos y los continentes, etc. Esto influye a su vez en el comportamiento estratosférico del Polo Norte.

En este sentido, el Polo Sur muestra en sus fenómenos meteorológicos invernales un comportamiento único en el planeta. Así se da el caso que al bajar la temperatura general a un nivel dado, resulta una región que, desde el punto de vista climático, es prácticamente independiente del resto del planeta. Aquí aparece una región anticiclónica (baja presión en el Hemisferio Sur) donde la interacción con corrientes de masas de aire oceánicas provenientes de menores latitudes, se reduce a un mínimo. Las corrientes marinas que eventualmente transportan calor, tampoco influyen importantemente en el clima de esta región. El Polo Sur se transforma en una "isla climática", donde la época de oscuridad total permite que las temperaturas bajen a valores récord. Esto tiene consecuencias muy importantes para el comportamiento estratosférico del Polo Sur. Este "frigorífico natural" se mantiene por un largo lapso temporal (de mayo a septiembre), y no será sino hasta que los primeros rayos solares se presenten, para que un cambio en las condiciones climáticas lo conecten nuevamente a la dinámica atmosférica del resto del planeta.

La meteorología y la química de la estratósfera sobre los polos

Una pregunta que ha ocupado en los últimos años a los científicos de todo el mundo, es la siguiente: *¿por qué se da una disminución tan drástica y periódica en la concentración del ozono en las regiones polares, o sea a nivel local, si la cadena de reacciones (7-9) acelera el proceso de destrucción general de la capa de ozono a nivel global?*

En cada polo ocurre durante la fase de transición anual invierno-primavera, equivalente a una transición de "absoluta oscuridad" a "días mínimamente asoleados", que el contenido de ozono se reduce abrupta y drásticamente en un momento determinado.

En la Figura 9a se dan un par de diagramas donde se visualiza, a una altitud de 14 km, el hecho de que existe una correlación en la estratósfera entre el aumento de la concentración del monóxido de cloro ($XO=ClO$) y la disminución de la concentración del ozono. En función de la latitud en el hemisferio sur, se puede notar que en el mes de agosto —fin del invierno en la Antártida—, si bien la concentración del ClO comienza a aumentar, la concentración del ozono no disminuye. A mediados de septiembre —comienzo de la primavera en el Antártico— (véase Figura 9b), se da otro caso. Aquí también aumenta la concentración del ClO en fun-

ción de la latitud, pero se da una disminución de tipo escalonado y abrupta en la concentración del ozono.

Esta disminución drástica en la concentración del ozono se suele llamar "el hueco de ozono", cuya magnitud queda determinada por la reducción de la concentración de ozono con respecto al valor promedio normal. En el Polo Norte se da una situación similar seis meses más tarde, con una disminución en la concentración del ozono en la época primaveral del Hemisferio Norte, o sea a finales de febrero y principios de marzo.

La concentración del ozono se mide mediante la *Unidad Dobson* (UD), que es el equivalente a una centésima de milímetro de espesor si el gas de ozono se sometiera a condiciones normales de temperatura y presión (15 °C y 1013 hPa).

En la Figura 10 se da una ilustración esquemática de los procesos fotoquímicos y de transporte que se dan en la actual atmósfera terrestre (reacciones (1-9)).

Según los conocimientos de hoy en día [19,70], el hueco de ozono es una combinación entre el acondicionamiento climático existente en las regiones polares y las perturbaciones antropogénicas de la química del ozono, o sea, la actividad humana.

Tomando en cuenta el comportamiento anual de la temperatura, dado en la Figura 9c, se puede notar que en el mes de agosto la temperatura llega a un mínimo. Ya que aquí aún persiste la oscuridad total invernal, no existen átomos de oxígeno O resultantes de la fotodisociación (reacción 1) que puedan participar en la destrucción del ozono, como se dieron en las reacciones (8) y (9). Por lo tanto, tampoco puede ser destruido el ozono por el ciclo del cloro ClO_y . Pero con el comienzo de la primavera, a mediados de septiembre, y consecuentemente con el aumento de la temperatura debido a la poca radiación solar que comienza a llegar, debe comenzar también de alguna manera la producción de átomos de oxígeno, si se quiere considerar el ciclo ClO_y . Pero este aumento de átomos de oxígeno no puede producir una destrucción tan sistemática del ozono. Entonces, la pregunta que implican estos hechos, es: ¿Existen otros procesos que provoquen este comportamiento de destrucción del ozono en las regiones polares? La respuesta es: ¡Sí!

Como se citó anteriormente, la meteorología del Polo Sur durante el invierno está caracterizada por la creación de una región anticiclónica que está fuertemente influenciada por vientos provenientes del oeste. Este proceso comienza en los meses de marzo a abril de cada año. En esta época bajan las temperaturas hasta valores de -60 °C (véase Figura 9c). En los meses de julio y agosto llega el proceso de enfriamiento a su fase final, con temperaturas de hasta -90 °C [51,70]. El efecto físico que acompaña a este proceso en la estratósfera, es que se forman "nubes estratosféricas polares: PSC (Polar Stratospheric Clouds)", las cuales representan tapetes muy finos de cirros imperceptibles para el ojo humano. Este proceso es similar al de la formación de las nubes troposféricas [71]. Son el resultado de la sublimación de masas de aire provenientes de la superficie terrestre, ricas en agua

y otras sustancias. Desde hace unos cien años se conocían las nubes estratiformes sobre las regiones polares a altitudes de 20 km las cuales, por lo general, se extienden a lo largo de 10 a 100 km de longitud y tienen varios kilómetros de espesor. El efecto que posibilitó su descubrimiento fue su interacción con la radiación solar. Aquí, parte de los rayos solares que eran retransmitidos por estas nubes, permitían observar una luminiscencia marcada semejante a la de una madre perla [72]. De allí, que solamente con el progreso en la investigación atmosférica en el presente siglo fue posible estudiarlas y caracterizarlas [72]. Además de estas nubes presentes en lo que se podría llamar la estratósfera polar de origen natural, se han descubierto otras dos clases de nubes estratosféricas en el Antártico. Ambas son el resultado de la presencia de sustancias que han sido originadas por la actividad humana de los últimos 50 años, con su inminente efecto contaminante para el medio ambiente [51]. Las repercusiones macroscópicas que hoy se observan, reflejan las proporciones e intensidad con la cual se ha dado esta actividad [19,73].

En el Polo Norte se han encontrado también estas PSC de origen antropogénico, aquí definidas bajo las siglas APSC (*Anthropogenic Polar Stratospheric Clouds*), pero existen algunas importantes diferencias entre ambas regiones polares:

- 1) En el Polo Sur se han observado con una mayor frecuencia las APSC que en la región ártica, siendo entre diez y cien veces más comunes.
- 2) La mayor densidad de estas nubes se encuentra a altitudes de unos 16-18 km en el Antártico, y de unos 20-22 km en el Artico.
- 3) En el Polo Sur, estas nubes abarcan mayores superficies que en el Polo Norte.

Estas diferencias son el resultado de la asimetría existente entre los dos polos y que fue discutida anteriormente. Hay que notar que durante la época invernal, el Polo Norte es en promedio unos 10°C más caliente que el Polo Sur. Además, la región ciclónica del Polo Norte es durante el invierno mucho menos estable que la región anticiclónica del Polo Sur. En el Artico, fuertes corrientes aéreas —provenientes de latitudes más bajas— calientan periódicamente el remolino, inhibiendo a que las APSC se formen tan frecuentemente como en la Antártida [51,72,74,75].

Dos tipos de APSC han sido descubiertas hasta hoy:

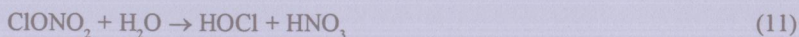
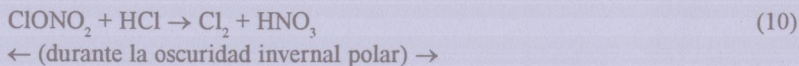
- 1) Las “nubes hidro-ácidas” o formadas por cristales hidro-ácidos (trihidrato de ácido nítrico, fórmula química: $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) se crean a temperaturas menores de unos -80 °C; el tamaño promedio de los cristales es de un micrómetro (10^{-6} m). Se producen cuando se da un proceso de enfriamiento rápido capaz de producir la sublimación de las masas de aire. Al caer la temperatura a valores por debajo de -80 °C, el ácido nítrico se condensa alrededor de macropartículas de agua (H_2O) enriquecidas con ácido sulfúrico (H_2SO_4), creándose así la célula básica del cristal trihidrato de ácido nítrico

($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [51,72,75,76]. Estos cristales permiten a su vez que otras sustancias como ácido clorhídrico HCl o nitrato de cloro ClONO_2 [21] se depositen en su superficie.

- 2) Las nubes de cristales de hielo o cirros como se conocen comúnmente; fórmula química H_2O ; se crean a temperaturas menores de -90°C ; el tamaño promedio de los cristales es de unos diez micrómetros. Se producen durante un proceso de enfriamiento lento [72], donde el vapor de agua se va condensando sistemáticamente alrededor de los núcleos trihidroácido-nítricos previamente expuestos, aumentando así su tamaño considerablemente. También estos cristales permiten que otras sustancias, como ácido clorhídrico HCl o ClONO_2 , se puedan depositar en su superficie, pero debido a su peso relativamente mayor a los cristales citados previamente en el punto 1), tienden a bajar a la tropósfera, deshidratando y desnitrificando así la estratósfera [51,72].

Debido al hecho de que las nubes hidro-ácidas se producen a mayores temperaturas que las de cristales de hielo, las hidro-ácidas son las primeras nubes que se forman en la época invernal.

Hoy se sabe, desde el punto de vista experimental, que para la aparición de un agujero en la capa de ozono, la presencia de las APSC hidro-ácidas es una condición imprescindible [51,75-77]. Debido a que estas nubes no son químicamente inertes, posibilitan durante la oscuridad que ocurran en su superficie diferentes tipos de reacciones químicas. Así, el más importante capturador del cloro en la estratósfera: el ClONO_2 (véase Figura 4c), reacciona con otras sustancias para producir sistemas químicos menos estables:



Aquí, el ácido clorhídrico HCl y el agua H_2O reaccionan con el nitrato de cloro ClONO_2 para producir dos sistemas moleculares bastante inestables:

- a) Ácido nítrico HNO_3 y una molécula de Cl_2 (reacción (10)); el Cl_2 posee una pequeña energía de disociación de $D_0=2.48$ eV/molécula y un máximo de absorción para la fotodisociación en 300-370 nm [21-22,78];

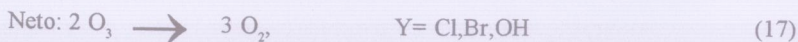
- b) Acido nítrico y una molécula de HOCl (reacción (11); el HOCl es una molécula muy inestable [18,21,22]).

Estas reacciones nocturnas permiten que se acumulen importantes cantidades de Cl_2 y HOCl, las cuales se disociarán con los primeros rayos solares primaverales, produciendo átomos de cloro (reacciones (12) y (13)). Por consiguiente, el cloro reaccionará con el ozono para producir ClO (reacción (7)). Esto significa que se están produciendo átomos de cloro con radiación solar de baja energía en la región visible e infraroja ($400 \leq \lambda \leq 2000$ nm) y no como el caso de los freones (reacción (6)), átomos de cloro con radiación solar de alta energía: la ultravioleta ($200 \leq \lambda \leq 280$ nm). De allí la enorme importancia de las APSC como generadoras de este mecanismo.

Hay que notar que debido a este mecanismo microfísico acoplado de sublimación y condensación en función de la temperatura estratosférica, el cloro atómico Cl generado en las APSC se almacena en la atmósfera polar invernal y primaveral como monóxido de cloro (véanse Figuras 9a y 9b). Pero aquí no se da su función catalítico-destructiva del ozono, como está resumido en la serie de reacciones (7-9), ya que la reacción inhibidora de la oxidación del cloro (8):



no existe. Ningún tipo de mecanismo fotofísico-químico del oxígeno atómico O —en importantes cantidades— permite que sea posible la destrucción neta del ozono dada en la reacción (9) durante esta fase del año. Como resultado de este hecho, la concentración del ClO aumenta y la concentración del ozono no es alterada importantemente (véase Figura 9a; describe la fase final del invierno antártico). Pero la destrucción sistemática y extremadamente rápida del ozono aparece en aquella época cuando los primeros rayos solares (véase Figura 9b; describe la fase inicial de la primavera antártica) acelera algunos nuevos procesos catalíticos como el de las reacciones (12) y (13). Aquí, el oxígeno atómico no juega ningún papel importante, así como está dado en la reacción (9), sino el cloro atómico y los monóxidos ClO:



Por medio de estas reacciones químicas es posible destruir ozono y crear oxígeno molecular en la estratósfera [77,79,80]. Con estos procesos es que se da la insólita disminución de la capa de ozono en las regiones polares. En la fase primaveral del Hemisferio Sur de septiembre-octubre de 1993, se midieron nuevos valores récord en la concentración del ozono en el Polo Sur, comprobando la alarmante disminución de la capa de ozono que se ha observado desde hace 15 años. Nótese que unos meses más tarde el hueco del ozono desaparece completamente, ya que otros procesos fotofísico-químicos dominan la dinámica de esta capa. En la Figura 11 se muestran esquemáticamente los diferentes procesos fotofísico-químicos que modulan la aparición del hueco de ozono en las capas polares.

Procesos dinámicos que acompañan a la fotofísico-química de la ozonósfera polar

Para estimar los cambios producidos en la capa de ozono dados hasta ahora y para evaluar mejor como ésta podría responder a las perturbaciones fotofísico-químicas futuras, es fundamental entender su funcionamiento dinámico y los procesos que la originan y contribuyen a su variación espacio-temporal natural [81]. Una contribución muy importante a su variabilidad natural son las ondas planetarias que perturban la circulación estratosférica. Estas ondas que describen un movimiento dinámico a gran-escala, son debidas a la rotación de la Tierra, cuando parcelas de masas de aire que se mueven hacia los polos, son desviadas por la fuerza de Coriolis [82].

En promedio, el aire en la estratósfera polar se mueve paralelamente a los círculos de las latitudes geográficas y en sentido de las manecillas del reloj (o anticiclónicamente) en el Hemisferio Sur y de forma inversa (o ciclónicamente) alrededor del Hemisferio Norte. Estos fuertes flujos circumpolares, conocidos como los remolinos polares, tienden a homogeneizar las especies atmosféricas a lo largo de los círculos de latitud e inhiben la transferencia del ozono de su región-fuente, cerca de las latitudes bajas y medias a ambos lados del ecuador, hacia los polos, permitiendo sólo una transferencia gradual de las especies.

Con excepción de la primavera austral, durante la cual se reduce drásticamente la concentración de ozono en la estratósfera polar sobre la Antártida, los procesos químicos no difieren apreciablemente entre ambos hemisferios, por lo que las diferencias en el contenido de ozono deben estar dadas por diferencias en la dinámica atmosférica existentes entre los hemisferios [81]. Como se discutió previamente (véase "Propiedades geofísicas de los polos" y Figura 3), al bajar la temperatura durante el invierno se crean en las regiones polares remolinos donde los fenómenos climatológicos se localizan, siendo estos prácticamente independientes del resto del planeta. Un importante hecho que resulta de la interacción entre estos remolinos y las ondas planetarias, es el desplazamiento de éstos hacia afuera de su sime-

tría polar geográfica, provocando así que las masas de aire fluyan de las latitudes menores hacia las mayores y permitiendo que sustancias químicas sean introducidas meridionalmente hacia estas “islas climáticas”. Estos procesos dinámicos de transferencia duran por lo general del orden de un día [51,81].

La disimilitud orográfica entre ambos hemisferios, y en especial entre las regiones polares, determina importantemente la interacción entre estos remolinos polares y las ondas planetarias. Como consecuencia de las temperaturas más bajas que se dan en la Antártida, el remolino austral es más intenso y menos perturbado que el remolino ártico. Además, las ondas planetarias son más frecuentes en el hemisferio norte, por lo cual el remolino ártico es más perturbado que el remolino antártico.

Las ondas planetarias son producidas por el ascenso forzado de las masas de aire sobre los terrenos elevados de las superficies continentales (sistemas de montañas y mesetas), así como por el calentamiento por convección (liberación de calor latente) proveniente de la atmósfera tropical. Estas ondas, además de causar transporte horizontal, inducen también movimiento vertical. Ellas son más comunes en el hemisferio norte, donde hay mayor área de terreno continental elevado capaz de inducir las. En el hemisferio sur, donde los rasgos orográficos son menores, la actividad de las ondas planetarias es menor, lo que permite que el remolino antártico sea más homogéneo y ordenado.

En el hemisferio norte, la mayor actividad de las ondas planetarias hace que el remolino ártico sea considerablemente más cálido que el remolino antártico. Como consecuencia, las temperaturas mayores en la estratósfera del Artico no son tan propicias para la formación de las APSC y de esta forma se inhibe una destrucción drástica del ozono mediante química heterogénea. Esto explica el hecho de que el hueco de ozono no sea tan pronunciado en el Polo Norte como en el Polo Sur.

Las ondas planetarias juegan también un papel importante en el rompimiento y desaparición de los remolinos en ambos hemisferios durante su correspondiente primavera.

Otros mecanismos que intervienen en la dinámica de la ozonósfera

En la segunda mitad de la década de los ochenta existió una gran discusión a nivel científico acerca del origen del agujero en la ozonósfera polar antártica. Previamente a esta época fueron, sobre todo los meteorólogos y los geofísicos, los que se preocuparon por la descripción, evaluación y pronóstico de la variación espacio-temporal en la concentración a nivel mundial del ozono [6,83-85]. Sobre todo, fueron propuestos modelos macrofísico-dinámicos de transporte de masas de aire para describir las bajas concentraciones de ozono alrededor del ecuador y de las altas concentraciones en las latitudes medias (véase Figura 3). Estos modelos reiteraban la importancia de los procesos dinámicos macroscópicos como aquellos que dominan y describen la climatología troposférica y estratosférica, y por lo tanto son los que

modulan y controlan las concentraciones de las diferentes especies atmosféricas presentes en estas capas. Con la confirmación definitiva en 1985, de la reducción abrupta en la concentración del ozono polar antártico [1,86], se insistió que ésta se debía únicamente a mecanismos macrodinámicos y climatológicos que desde siempre han existido en el planeta Tierra.

Uno de estos mecanismos dinámicos es el desplazamiento vertical, el cual considera los movimientos de las masas de aire cerca del polo [87]. La idea principal de este “movimiento ascendente forzado radiativamente” es que el calentamiento radiativo fuerte que ocurre durante la primavera en la Antártida puede producir movimiento vertical ascendente, que trae consigo aire pobre en ozono de altitudes bajas en la tropósfera a la estratósfera. Como se comprobó más tarde [88], este mecanismo era prometedor, pero requería de un desplazamiento vertical de varios kilómetros, y no había signos de cambios de temperatura correspondientes a este movimiento. Para este fin, la estratósfera tendría que mostrar alguna indicación de dicho movimiento vertical, ya sea por enfriamiento adiabático, si éste fuera forzado externamente, o por calentamiento diabático si éste fuera forzado de adentro. Las temperaturas a alturas de 5 a 8 km (nivel de 100 hPa), a través de las cuales las masas de aire ascendentes deberían pasar, no muestran un cambio persistente durante la fase final del invierno antártico (septiembre), cuando la reducción en la concentración de ozono ha empezado. Además, mediciones a mayores alturas con ozonosondas [89] mostraron un máximo persistente en la razón de mezcla del ozono, a través de las cuales las masas de aire pobre en ozono no pudieron haber pasado. La teoría predice que todas las especies atmosféricas de larga vida, tales como los óxidos nitrosos NO_x , metano CH_4 y los freones deben ser transportados a la estratósfera inferior por este movimiento vertical ascendente, aumentando así sus concentraciones en la estratósfera. Las observaciones no muestran tal incremento.

Otro mecanismo dinámico que fue considerado, fue el del “movimiento ascendente forzado mecánicamente” [90] el cual considera que la actividad ondulatoria horizontal en la tropósfera superior induce movimiento vertical ascendente sobre la región polar.

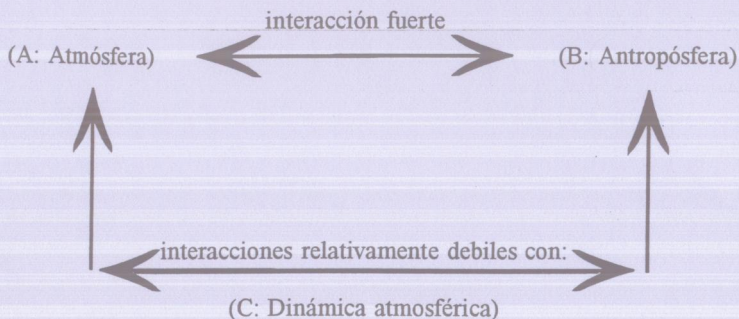
La tendencia temporal (decadal) en la variación de la concentración de ozono puede explicarse —si han ocurrido cambios en la circulación global estratosférica— en el contexto de estos mecanismos dinámicos.

Los diferentes estudios realizados en los últimos cinco años demuestran que estos modelos dinámicos son aún incompletos. Si bien los procesos macrodinámicos juegan un papel real muy importante para la existencia del hueco en la ozonósfera polar, no pueden explicar satisfactoriamente la correlación que existe entre el aumento del monóxido de cloro ClO y la disminución del ozono (véase Figura 9), sin tener que recurrir a los procesos fotofísico-químicos que se dan en la atmósfera. De allí es que se considera hoy en día a los mecanismos dinámicos, solamente como procesos macrosféricos fuertemente acoplados a la fotofísico-química de la atmósfera.

El hueco en la capa de ozono se puede explicar como el resultado de la perturbación de la fotofísico-química ozonósfera por la actividad humana acondicionada por factores geofísicos y fenómenos climáticos macrodinámicos:

(18)

Atmósfera perturbada con química heterogénea C A B C:



Entre los diferentes mecanismos naturales que influyen además en la dinámica atmosférica, y que a su vez representan un conjunto de procesos que están acoplados entre sí [19,81,83], se dan los siguientes:

Mecanismo dinámico externo: el ciclo de 11 años de la actividad solar (manchas solares) donde un aumento en la actividad solar está acompañado de mayores emisiones de radiación que llegan al planeta [91-93]

En el rango de las radiaciones ultravioleta que llegan a la atmósfera, se dan cambios en la intensidad en función de la longitud de onda, en un rango del 3% para $\lambda=260$ nm, 9% para $\lambda=245$ nm, y de hasta el 15% para $175 \leq \lambda \leq 220$ nm.

Como resultado de estos cambios en la intensidad solar, cambian a su vez los rangos de efectividad para los procesos fotodisociativos y, por consecuencia, cambia el rango de velocidad e intensidad de los procesos fotofísico-químicos. En el medio estratosférico estas variaciones implican también una variación en la producción-destrucción del ozono y en el recalentamiento de la estratósfera [91]. Su exacto funcionamiento y sus consecuencias para la fotofísico-química ozonósfera aún no han sido comprendidos completamente [70,94].

Mecanismo vertical dinámico interno: el sistema de fenómenos climáticos en la tropósfera y su acople a la estratósfera [74]

Este mecanismo causa un cambio en la columna total de ozono debido al desplazamiento vertical en un rango de varios kilómetros de la tropopausa, la cual describe dos hechos:

- a) Representa la región frontera límite entre las masas de aire pobres en ozono: la tropósfera y las masas de aire ricas en ozono: la estratósfera;
- b) Representa lo que se suele definir como la frontera límite de “caída de temperatura”.

Las regiones troposféricas de baja presión (regiones ciclónicas) están acompañadas normalmente de un ascenso leve de la tropopausa y además de altas concentraciones en las columnas de ozono, mientras regiones de alta presión (regiones anticiclónicas) describen el caso contrario. La escala temporal de tales cambios en la concentración del ozono equivale a la escala del reajuste sinóptico del sistema climático y dura, por lo general, de unos días hasta algunas semanas [19].

Mecanismo horizontal dinámico interno: la oscilación cuasi-bienal, OCB [19,25,95,96]

Es un fenómeno que presenta características de periodicidad en los movimientos horizontales del viento en la estratósfera ecuatorial.

Con la OCB se dan variaciones periódicas en la temperatura y en la concentración del ozono estratosférico, no solamente en las regiones tropicales, sino también en las latitudes geográficas medias y altas. Incluso la intensidad de los vientos del oeste que fluyen hacia el remolino polar invernal —en la baja estratósfera austral—, es modulada por la OCB con tendencia débil/fuerte durante la fase este/oeste de la OCB [91]. La OCB tiene las siguientes características [25,82,97,98]:

- a) Regímenes simétricos de viento zonal del este y del oeste que se alternan regularmente con periodos que varían de cerca de 24 a 30 meses [19,99,100];
- b) Los regímenes sucesivos aparecen primero arriba de los 30 km de altura y se propagan hacia abajo a una razón de 1 km/mes;
- c) La propagación hacia abajo ocurre sin pérdida de la amplitud entre 30 y 23 km, pero hay una rápida atenuación abajo de los 23 km de altura;
- d) La oscilación es simétrica cerca del ecuador con una amplitud máxima de cerca de 20 m/s y decae a la mitad de este valor cerca de 12° de latitud (o sea posee una distribución aproximadamente Gausiana en función de la latitud; máximo en la latitud 0° del ecuador; semi ancho-medio simétrico del ecuador dado a los 12°); nótese que en el rango de latitudes 40°N a 40°S se encuentran los canales de intercambio de masas de aire entre la tropósfera y la estratósfera (véase Figura 1);
- e) La OCB tiene movimientos meridionales y verticales muy pequeños [101];
- f) La variación de la concentración del ozono estratosférico da un valor del 4% entre los extremos de la OCB [91].

Se han señalado posibles efectos de la OCB en las fluctuaciones de los datos de ozono total TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer*) y sus correlaciones con la temperatura [4,102]. Años cálidos están asociados con la fase de vientos del este de la OCB y con una concentración alta de ozono. Años fríos están asociados con la fase de vientos del oeste de la OCB y con una concentración baja de ozono [102].

Los datos de los radiosondeos sugieren una tendencia en la variación de la temperatura antártica de un máximo de 8 °K durante octubre y significativamente menor durante los otros meses [6]. Trabajos teóricos muestran además que estos cambios en la temperatura pueden explicar en gran parte la variabilidad interanual en la concentración de ozono [103].

Mecanismo dinámico interno de acople hidrósfera-atmósfera

Diferentes estudios señalan que las temperaturas de la superficie del mar parecen estar correlacionadas con la tendencia observada para la concentración del ozono estratosférico de los últimos años [104]. Anomalías en la temperatura de la superficie del mar pueden ocurrir en escalas de tiempo de cerca de 20 ó 30 años. Si la tendencia de disminución de la concentración del ozono responde a una tendencia en los procesos dinámicos, entonces una tendencia en la temperatura también debería observarse. Por otro lado, debido al papel del ozono en el balance radiativo de la atmósfera, cambios en la concentración del ozono pueden producir cambios en la temperatura global, aunque posiblemente menores que los causados por otros procesos dinámicos [105].

Mecanismo dinámico interno de acople litósfera-atmósfera: el vulcanismo

Como se discutió previamente, la actividad volcánica juega un papel bastante importante en la dinámica y en la fotofísico-química de la atmósfera. Los volcanes son fuentes puntuales de moléculas ajenas a la atmósfera —emitidas localmente—, las cuales pueden ser repartidas homogéneamente a través de toda la atmósfera por los movimientos de masas de aire. Sobre todo, los volcanes cuyas erupciones son de tipo explosivo, tienen la capacidad de lanzar enormes cantidades de sustancias hacia la alta-tropósfera y la baja-estratósfera. En algunos casos, la intensidad de tales explosiones es mayor que la de una explosión termonuclear.

Entre las sustancias que son emitidas de esta manera directamente a la estratósfera, se encuentran el vapor de agua H_2O y el sulfato de hidrógeno H_2S , los óxidos de carbono CO_x , los óxidos de azufre SO_x , el amoníaco NH_3 , el metano CH_4 , los ácidos halogenohídricos HF , HCl y HBr y otros.

Aquí son de especial interés los compuestos que contienen azufre, SO_x y H_2S , ya que estos son la principal fuente para la formación de aerosoles atmosféricos ricos en ácido sulfúrico H_2SO_4 [71].

Si bien la actividad volcánica influye temporalmente en la atmósfera, en comparación a mecanismos dinámicos continuos, los aerosoles son sustancias de larga vida en la estratósfera, permaneciendo en esta capa varios años antes de poder ser redepositados en la superficie terrestre.

Los procesos fotofísico-químicos que se dan con la presencia de los aerosoles en la estratósfera son múltiples pero los más importantes son:

- a) Una dispersión hacia el medio atmosférico muy fuerte de la radiación solar de alta energía ($\lambda \leq 240$ nm). Este hecho fue confirmado con la erupción explosiva del volcán El Chichón en 1982, cuando se midió un aumento en la intensidad de dispersión de hasta diez veces mayor a la que había existido previamente [19];
- b) Absorción importante por estos aerosoles de la radiación solar en el rango visible e infrarojo para $\lambda \geq 400$ nm. Evita que esta radiación llegue a la baja tropósfera y a la superficie terrestre, y
- c) Representan "partículas seminales" primordiales para la formación de las APSC [75,76].

Como resultado en conjunto de los procesos fotofísicos a) y b), se da un aumento en la temperatura estratosférica y una disminución en la tropósfera, particularmente en la superficie terrestre. Además, el proceso c) representa una nueva fuente de mecanismos para la fotofísico-química estratosférica. De allí que otro efecto importante que tiene la actividad volcánica para la atmósfera, es la correlación existente entre las erupciones volcánicas y la concentración del ozono estratosférico. Los primeros indicios de tal efecto fueron observados con la erupción del Mount Agung (Indonesia) en 1963 [106]. Con las erupciones de El Chichón en 1982 fueron corroborados estos indicios al ser observada una disminución en la concentración del ozono a nivel global en el hemisferio Norte durante el invierno austral 1982/83 [107]. Se estima que no solamente la inyección de especies ricas en cloro hayan sido las causantes de tal disminución (véanse las reacciones 7-9), sino también los procesos fotofísico-químicos relacionados con la presencia en conjunto de aerosoles ricos en H_2SO_4 y de algún tipo de efecto similar al de las APSC [42,51,75,76] (véase "La meteorología y la química de la estratósfera sobre los polos).

Conclusiones

La tremenda importancia de la capa de ozono como esfera primordial del planeta, no radica solamente en el hecho de que absorbe radiación solar ultravioleta dañina para la biósfera terrestre, sino que representa un factor imprescindible para el balance fotofísico-químico, termodinámico y macrodinámico del sistema atmosférico terrestre.

Los mecanismos de formación y destrucción de la molécula de ozono (química O_3), sus propiedades fotodisociativas y fotopredisociativas —así como su importancia en el balance global de la temperatura estratosférica—, fueron expuestas en base al conocimiento que se tiene hoy en día de esta molécula.

Esta molécula es uno de los importantes miembros del conjunto de especies atmosféricas y fue introducida al medio ambiente por la actividad biótica que existe desde hace unos 4,000 millones de años. La fuente para su formación es el oxígeno molecular O_2 , el cual, al llegar a las capas atmosféricas altas (estratósfera y mesósfera), es fotodisociado por la radiación solar en átomos de oxígeno. La reacción (2) resume esta formación.

Diferentes macrovariables, como las propiedades geofísicas y sinópticas de los hemisferios, juegan un papel importante en la distribución espacio-temporal —a nivel mundial— de esta molécula. El Sol, como la fuente externa continua de energía, permite que el planeta Tierra sea considerado como un “sistema abierto”. Este representa además aquel parámetro primordial que determina, influye y modula la concentración del ozono en las diferentes latitudes geográficas en función del ciclo anual. La fotofísico-química que el Sol determina en la atmósfera presente, representa solamente una de las varias fases de transición en el desarrollo que la atmósfera ha tenido desde su existencia.

Con el desarrollo de la sociedad moderna en los últimos 150 años, este ciclo natural ha sido alterado por una serie de perturbaciones debidas a la actividad humana. Si bien se consideró por mucho tiempo que el grado de aceptabilidad y asimilación de la naturaleza era muy elevado con respecto al grado de esta actividad perturbativa, dada por la contaminación ambiental en todas las esferas conocidas, diferentes “catástrofes ecológicas locales” han demostrado que el ser humano y su actividad juegan cada vez un papel más importante en la influencia y alteración del medio ambiente, no solamente como alterador de diferentes ciclos a nivel microscópico, ni como factor destructivo de varios ciclos macroscópicos a nivel local, sino como un perturbador de ciclos elementales que garantizan la vida en el habitat, a nivel macroscópico mundial.

Los diferentes ciclos fotofísico-químicos naturales que influyen en la concentración y distribución del ozono, tales como el ClO_y , el HO_y o el NO_y , son ciclos que han tomado aún una mayor importancia con la presencia de la actividad humana. Esto se debe sobre todo al hecho de que, como desechos de tal actividad, se producen enormes cantidades de freones, entidades transbordadoras de cloro y bromo de la superficie terrestre a la estratósfera, de NO_2 , producido por la combustión y otras fuentes antropogénicas, de CH_4 , resultante de la actividad agrícola, y otros.

Las características geofísicas: orográficas y sinópticas, de los hemisferios, y en particular de los polos, así como sus propiedades macrotermodinámicas determinan la creación, intensidad y el tiempo de vida de los huecos en la ozonósfera polar.

Diferentes mecanismos dinámicos juegan un papel importante en la concentración del ozono debido a su acople a la fotofísico-química atmosférica. Se les puede resumir como aquellos mecanismos macrodinámicos que se dan en el planeta y que —a lo largo del tiempo— fueron ciclos muy importantes en la perturbación y regeneración de la atmósfera en sus diferentes estados de desarrollo. Pero la intensidad de sus interacciones con la atmósfera, sus características y sus propiedades controladoras y moduladoras de la concentración del ozono estratosférico son ciclos secundarios con respecto a otras interacciones.

La interacción que hoy en día es definitivamente la más importante, y que dió origen a la aparición en la regiones polares de los huecos en la capa de ozono, es la interacción atmósfera← →antropósfera (véase (18)). Con enormes emisiones al aire de sustancias ricas en cloro, se permitió —sin conocer sus inminentes repercusiones— la creación en la atmósfera de enormes depósitos de cloro y bromo. Si bien previamente varios científicos habían insistido de que los daños que se podrían hacer a la ozonósfera serían serios, es hoy día que apenas comenzamos a entender estos mecanismos destructivos y la seriedad de una posible catástrofe ecológica.

Esta imagen brinda un importante ejemplo de como una variación sistemática del mundo microfísico, en el presente caso: la fotofísico-química atmosférica, se traduce en cambios macrofísicos esenciales para el medio ambiente global.

Referencias

- [1] J.C. Farman, B.G. Gardiner and J.D. Shankin. *Nature*, 315, 207 (1985a); J.C. Farman, R.J. Murgatroyd, A.M. Silnichas and B.A. Thrush, *J. R. Metereol. Soc.* 111, 1013 (1985b).
- [2] A. Banichevich. *Tecnología en Marcha*, en prensa (1994); A. Banichevich, S.D. Peyerimhoff and F. Grein. *Chem. Phys.*, 178, 155 (1993).
- [3] B.G. Gardiner and J.D. Shanklin. *Geophys. Res. Lett.* 13, 1199 (1986).
- [4] R.S. Stolarski, A.J. Krueger, M.R. Schoeberl, R.D. McPeters, P.A. Newman and J.C. Alpert. *Nature* 322, 808 (1986).
- [5] G.H. Mount, R.W. Sanders, A.L. Schmeltekopf and S. Solomon. *J. Geophys. Res.* 92, 8320 (1987).
- [6] S. Solomon. *Reviews of Geophysics* 26, 131 (1988).
- [7] K.P. Bowman. *Geophys. Res. Lett.* 13, 1193 (1986).
- [8] M.R. Schoeberl, A.J. Krueger and P.A. Newman. *Geophys. Res. Lett.* 13, 1217 (1986).
- [9] H.R. Taylor, S.K. West, F.S. Rosenthal, M. Beatriz, H.S. Newland, H. Abbely and E.A. Emmett. *New England Journal of Medicine* 319, 1429 (1988).
- [10] T.W. Bochow, S.K. West, A. Azar, B. Munos, A. Sommes and H.R. Taylor. *Archiv. Ophthalmol.* 107, 369 (1989).

Tabla 1

Concentraciones globales promedio y otras características de algunos freones presentes en la tropósfera. Datos oficiales de finales de 1991. Referencias [19,20]

Freón	Fórmula química	Concentración (en ppt)	Aumento anual (en %)	Permanencia en la atmósfera (años)	Cantidad de emisión (en 10 ⁶ T/año)
CFC-011	CFCl ₃	280	4	65	0.3
CFC-012	CF ₂ Cl ₂	484	4	130	0.4
CFC-013	CF ₃ Cl	5	-	400	-
CFC-113	C ₂ F ₃ Cl ₃	60	10	90	0.16
CFC-114	C ₂ F ₄ Cl ₂	15	-	200	0.015
CFC-115	C ₂ F ₅ Cl	5	-	400	0.010
H-CFC-22	CHF ₂ Cl	122	7	15-24	0.14
-a)	CCl ₄	146	1.5	50	0.09
-b)	CH ₃ CCl ₃	158	4	7-10	0.81
-c)	CH ₃ Cl	600	-	1.5	-
-d)	CH ₃ Br	10-15	-	1.5	-
Halón 1211	CF ₂ ClBr	1.7	12	25	0.01
Halón 1301	CF ₃ Br	2.0	15	110	0.01
Halón 2402	C ₂ F ₄ Br ₂	-	-	-	-

a) Denominado tetracloruro de carbono.

b) Denominado cloroformo de metil.

c) Denominado clorometil; único compuesto estratosférico de origen natural [19,21,38]. Posee la mayor concentración de todos los freones presentes en el sistema tropósfera-estratosfera.

d) Denominado bromometil.

Tabla 1
Concentraciones globales promedio y otras características de algunos freones
presentes en la tropósfera. Datos oficiales de finales de 1991. Referencias [19,20]

Freón	Fórmula química	Concentración (en ppt)	Aumento anual (en %)	Permanencia en la atmósfera (años)	Cantidad de emisión (en 10^6 T/año)
CFC-011	CFCl_3	280	4	65	0.3
CFC-012	CF_2Cl_2	484	4	130	0.4
CFC-013	CF_3Cl	5	-	400	-
CFC-113	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	60	10	90	0.16
CFC-114	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$	15	-	200	0.015
CFC-115	$\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$	5	-	400	0.010
H-CFC-22	CHF_2Cl	122	7	15-24	0.14
- ^{a)}	CCl_4	146	1.5	50	0.09
- ^{b)}	CH_3CCl_3	158	4	7-10	0.81
- ^{c)}	CH_3Cl	600	-	1.5	-
- ^{d)}	CH_3Br	10-15	-	1.5	-
Halón 1211	CF_2ClBr	1.7	12	25	0.01
Halón 1301	CF_3Br	2.0	15	110	0.01
Halón 2402	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	-	-	-	-

a) Denominado tetracloruro de carbono.

b) Denominado cloroformo de metil.

c) Denominado clorometil; único compuesto estratosférico de origen natural [19,21,38]. Posee la mayor concentración de todos los freones presentes en el sistema tropósfera-estratosfera.

d) Denominado bromometil.

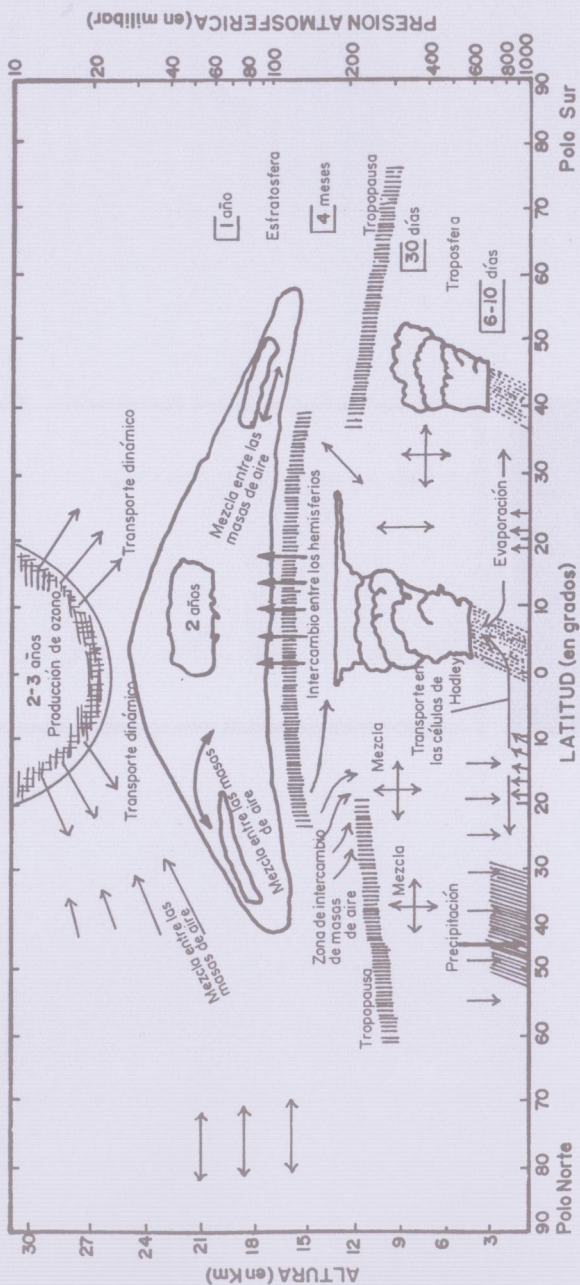


Figura 1. Representación esquemática en función de la latitud (norte-sur) y de la altura (en km) de los diferentes procesos de transporte dinámico que existen para las masas de aire, ya sea que estén enriquecidas con substancias químicas de origen natural o antropogénico, en la tropósfera y en la estratósfera [15,16]. Nótese que en la tropósfera se dan procesos de transporte en lapsos máximos de un mes. En la estratósfera, el transporte es aún más lento. Las regiones grises y oscuras describen capas de mezcla y de transporte. Si bien en la figura la especificación de los diferentes procesos está dada asimétricamente con respecto al ecuador, estos procesos se dan en ambos hemisferios.

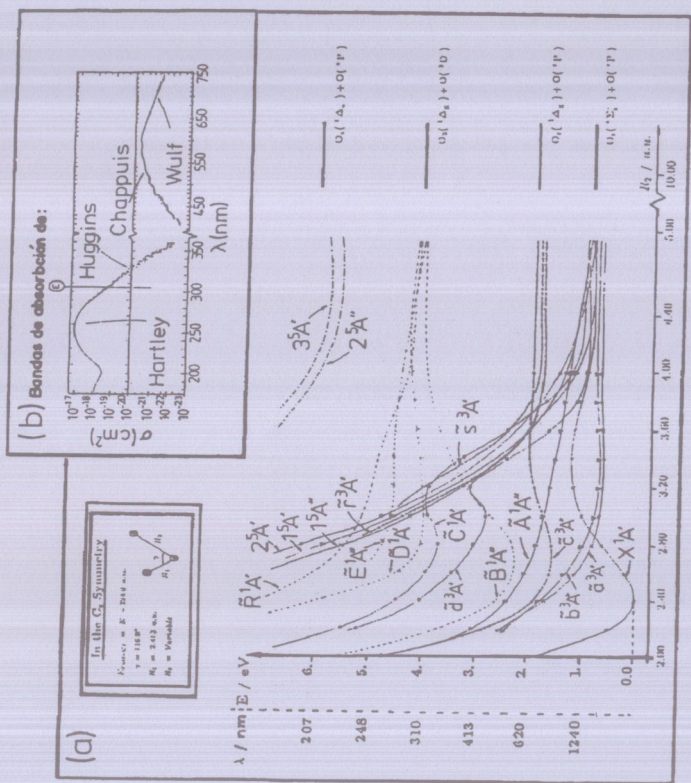


Figura 2. a) Representación de las curvas de potencial calculadas para la molécula del ozono en función del rompimiento del ligamento químico de uno de los átomos externos (R_2 dado en unidades atómicas a.u.) y de la energía potencial E (dada en electrovoltios eV y en longitudes de onda nm). Nótese que para valores grandes de R_2 , la correlación entre los estados electrónicos y los canales de fragmentación [2]. b) Los espectros de absorción del ozono desde el infrarrojo hasta el ultravioleta (180-750 nm), dados en función de las secciones eficaces (en cm^2) y de la longitud de onda (nm). Adaptados de la Referencia [18].

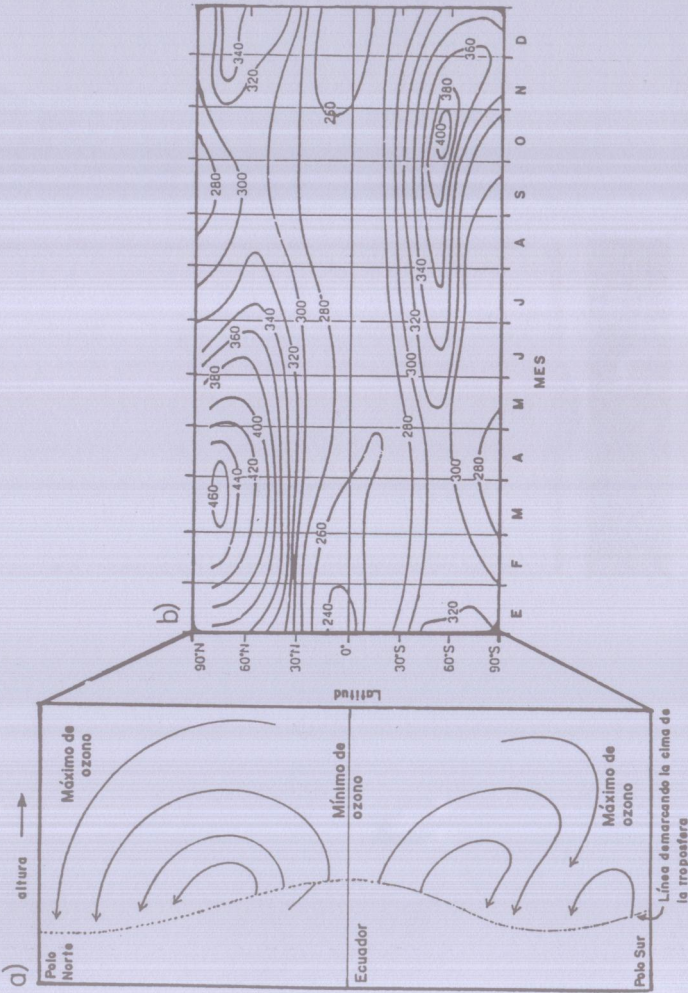


Figura 3. Visualización de: a) Los procesos dinámicos de transporte o circulación del oxígeno molecular y del ozono en función de la latitud [24] y de la altura; b) De la concentración del ozono a nivel mundial en función de la latitud y de las fases mensuales. Adaptado de las Referencias [25,26]. Nótese que las mayores concentraciones de ozono se dan en las regiones polares en las correspondientes estaciones de primavera, y las menores concentraciones en la región ecuatorial durante la mayor parte del año.

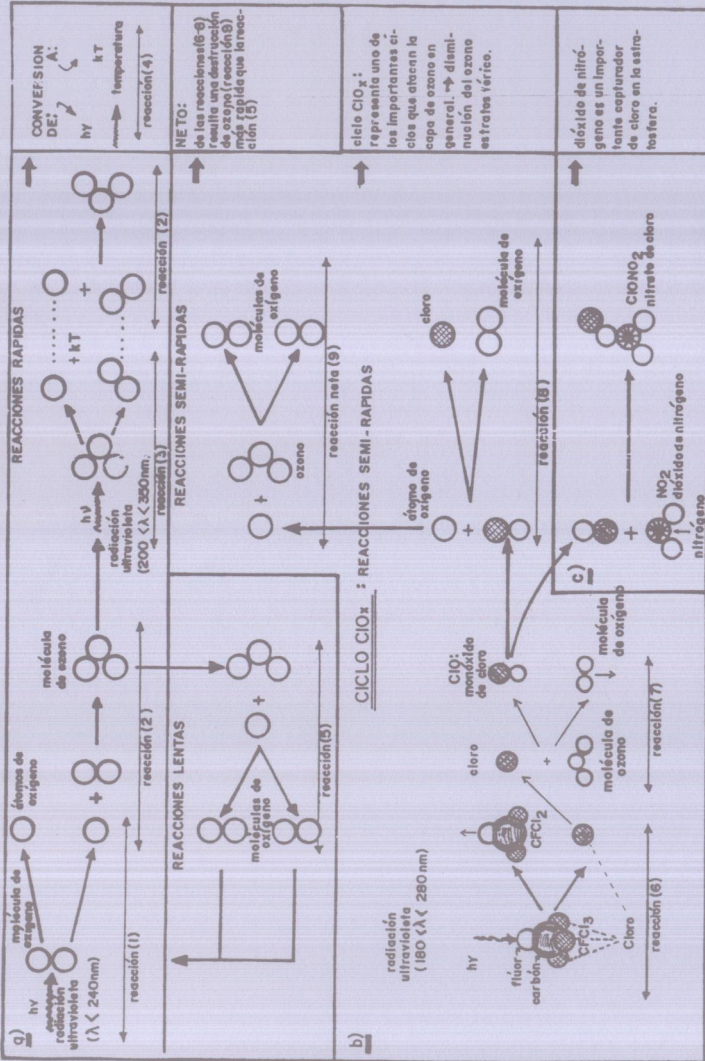


Figura 4. Representación esquemática: a) De la actividad del ozono en la estratosfera terrestre (reacciones (1-5)) y cuyo origen es natural; b) De la actividad de los freones y por consiguiente del cloro, en la atmósfera (reacciones (6-9)) y cuyo origen es antropogénico; c) De la actividad del dióxido de nitrógeno como productor del compuesto $ClONO_2$.

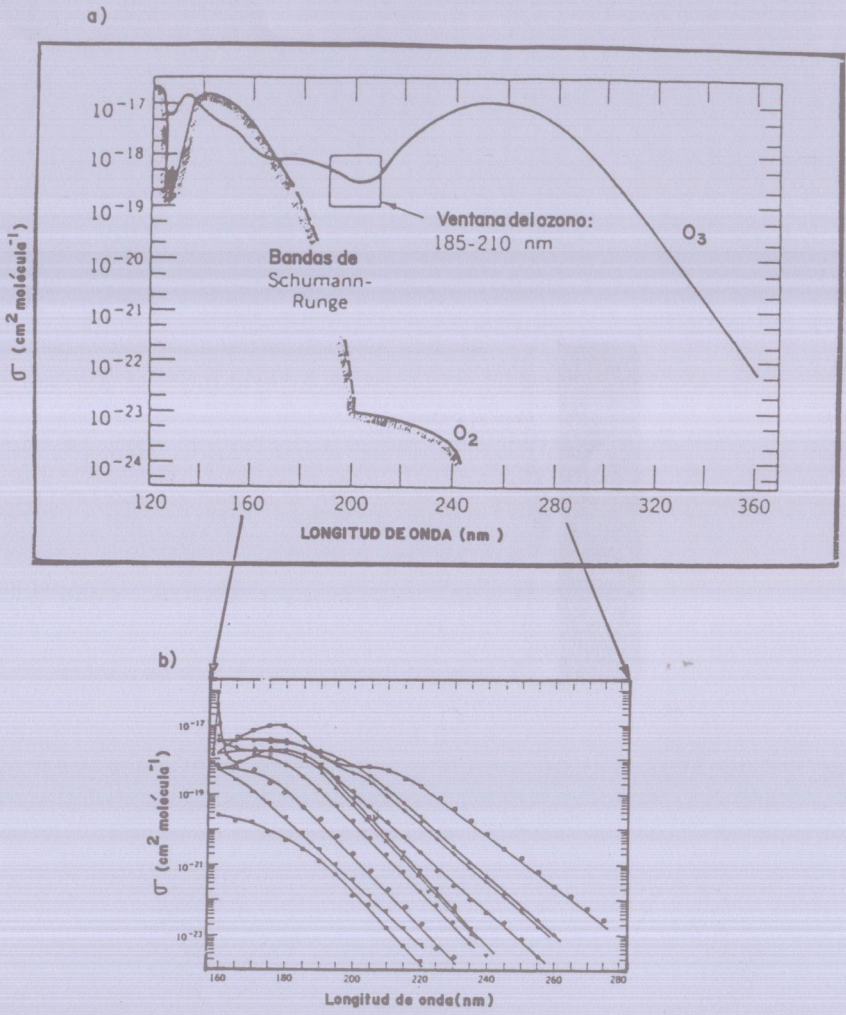


Figura 5. Espectros de absorción, dados en función de las secciones eficaces de absorción (cm² por molécula) y de la longitud de onda (nm), para: a) Del oxígeno O₂ y del ozono O₃, y b) Para los freones: CHCl₃ (+), CHCl₂F (▲), CHClF₂ (x), CH₂Cl₂ (◆), CH₂ClF (◇), CH₃Cl (●), CCl₄ (□), (CFC-011) CCl₃F (∧), (CFC-012) CCl₂F₂ (V) y CClF₃ (■). Referencia [13,38].

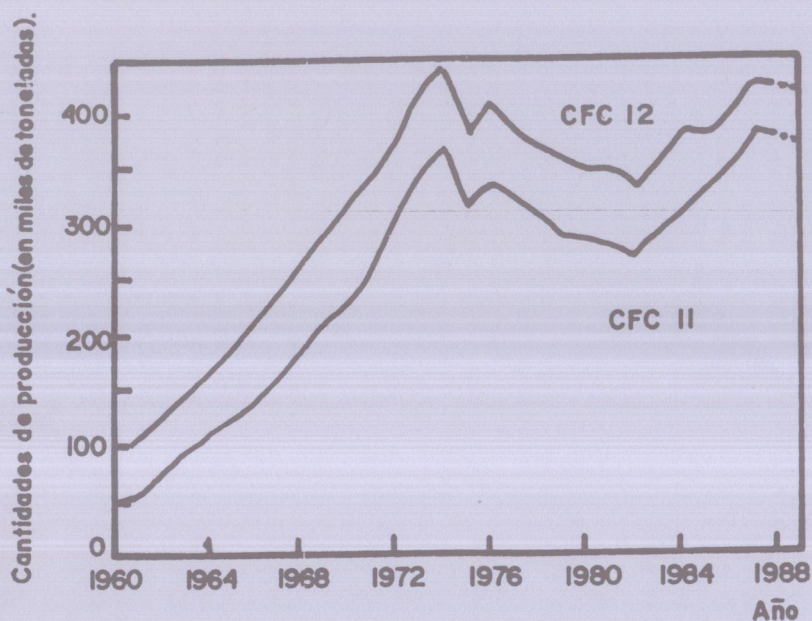


Figura 6. Producción anual de los freones más importantes a nivel mundial CFC-11 y CFC-12 en el lapso entre 1960 y 1988. Referencia [19,55].

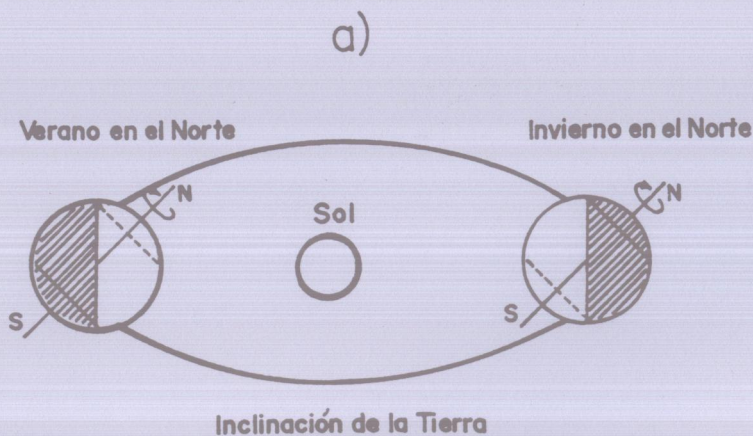


Figura 7. Representación de las características astronómicas del planeta Tierra; las variaciones de las estaciones anuales en el planeta dependen: a) De la inclinación del eje de rotación de la Tierra con respecto a la órbita de rotación alrededor del Sol

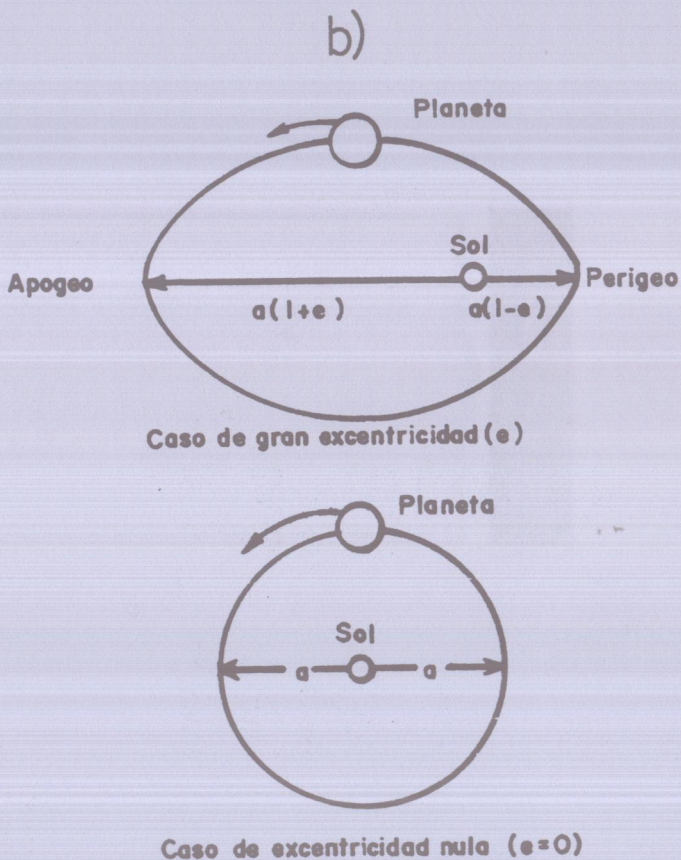


Figura 7b. De la excentricidad que posee la órbita del planeta Tierra con respecto al Sol [23].

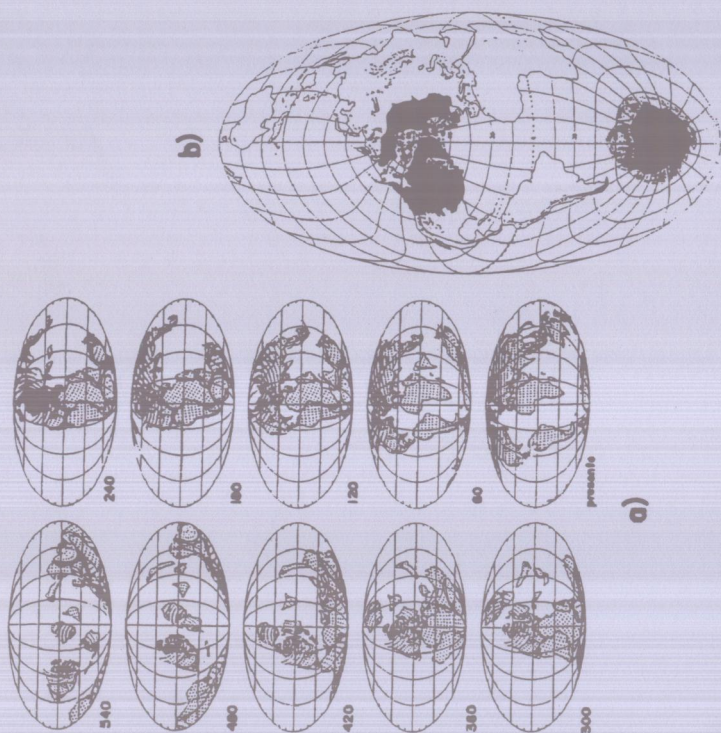


Figura 8. a) Representación en el lapso de los últimos 540 millones de años del desplazamiento tectodinámico de las placas continentales a través de la superficie terrestre. Nótese la tendencia que se ha presentado en los últimos 120 millones de años; b) Visualización esquemática del último periodo de glaciación en el planeta, hace unos 21,500 años, donde se dió una expansión de los glaciares (región oscura) hasta 45 grados de latitud en ambos hemisferios [15,16,64-66].

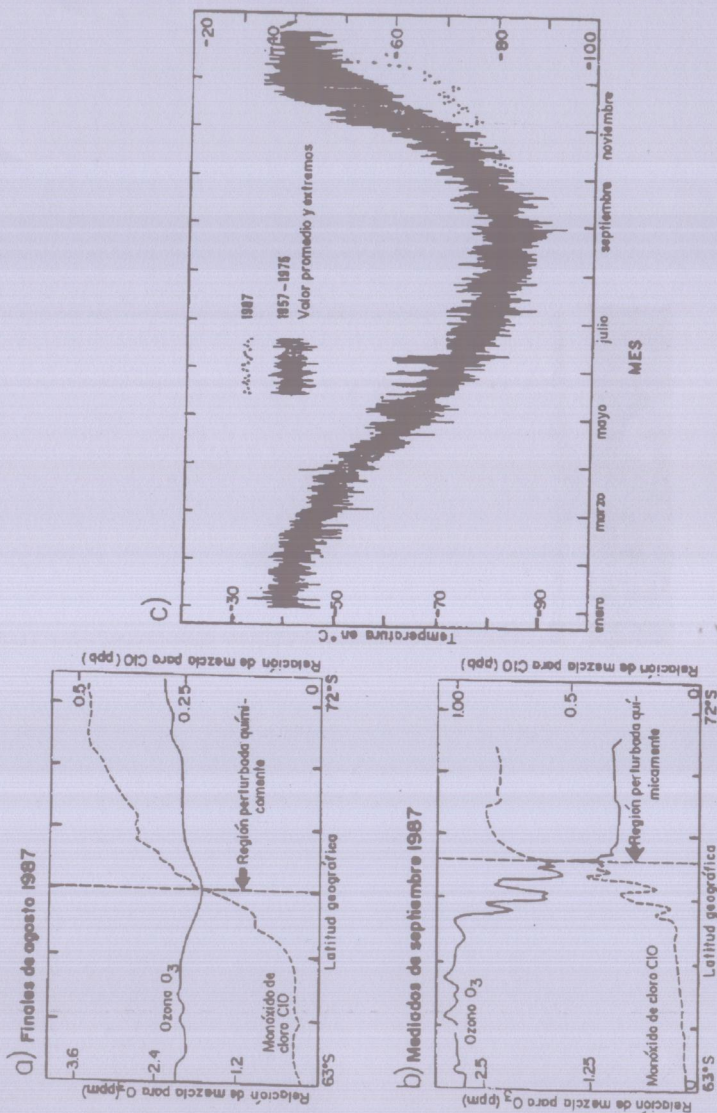


Figura 9. Comparación entre los perfiles de concentración del ozono y del monóxido de cloro en función de la latitud geográfica en el Hemisferio Sur (63-72°S) basadas en las mediciones obtenidas para: a) Finales del invierno antártico: finales de agosto de 1987; b) Comienzo de la primavera antártica: mediados de septiembre de 1987 [19,51], y c) Comportamiento anual de la temperatura (°C) estratosférica en la región polar sur a una altura de 14 km [51].

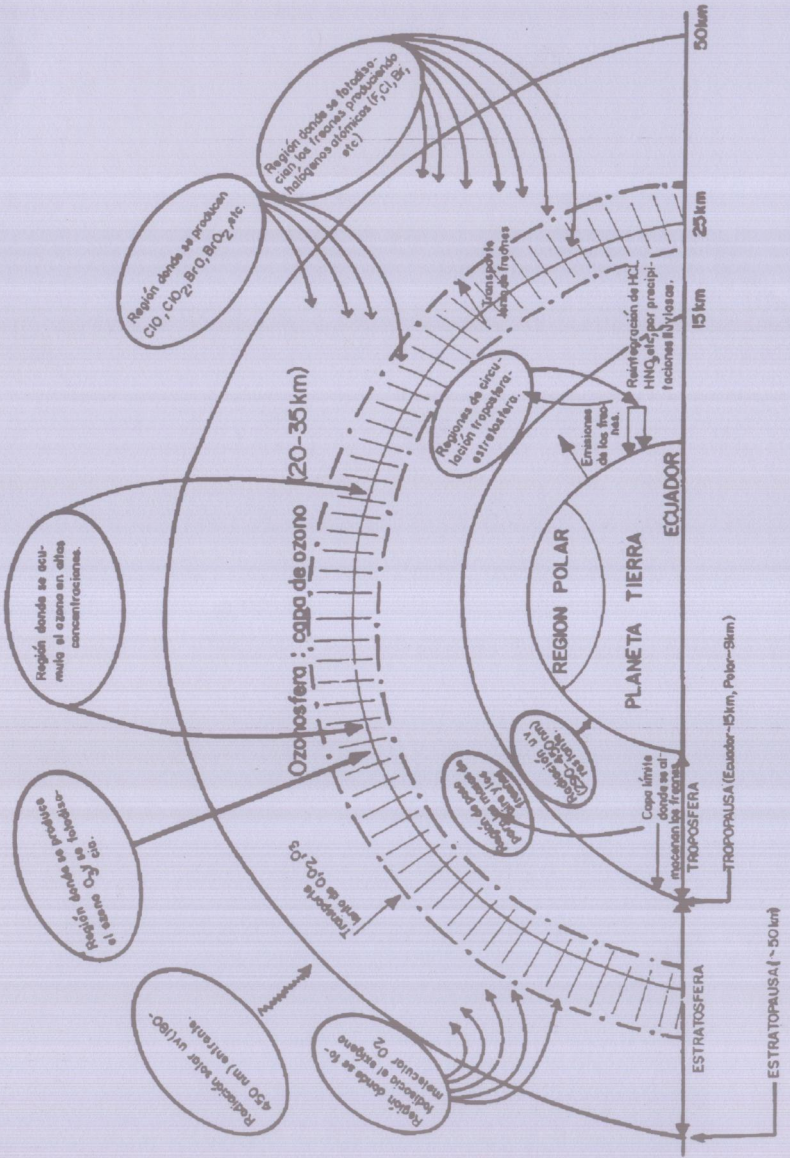


Figura 10. Representación esquemática: a) De los diversos procesos fotoquímicos y dinámicos que se dan en diferentes capas atmosféricas.

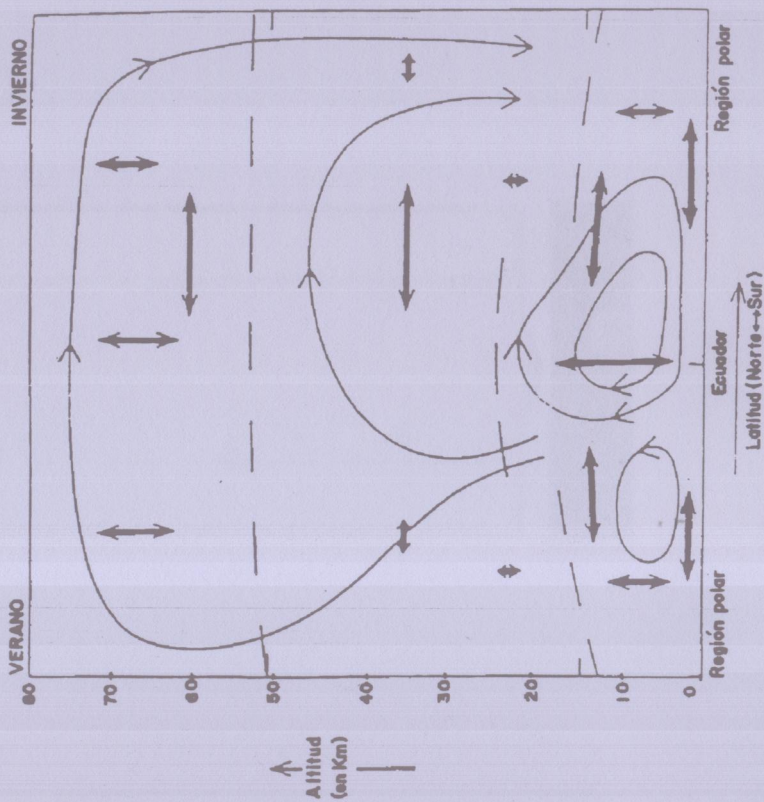


Figura 10b. Ilustración de los movimientos promedio en función de la altura para la circulación media (flecha doble), difusión cuasi-horizontal y vertical (flecha simple). Adaptado de la Referencia [69].

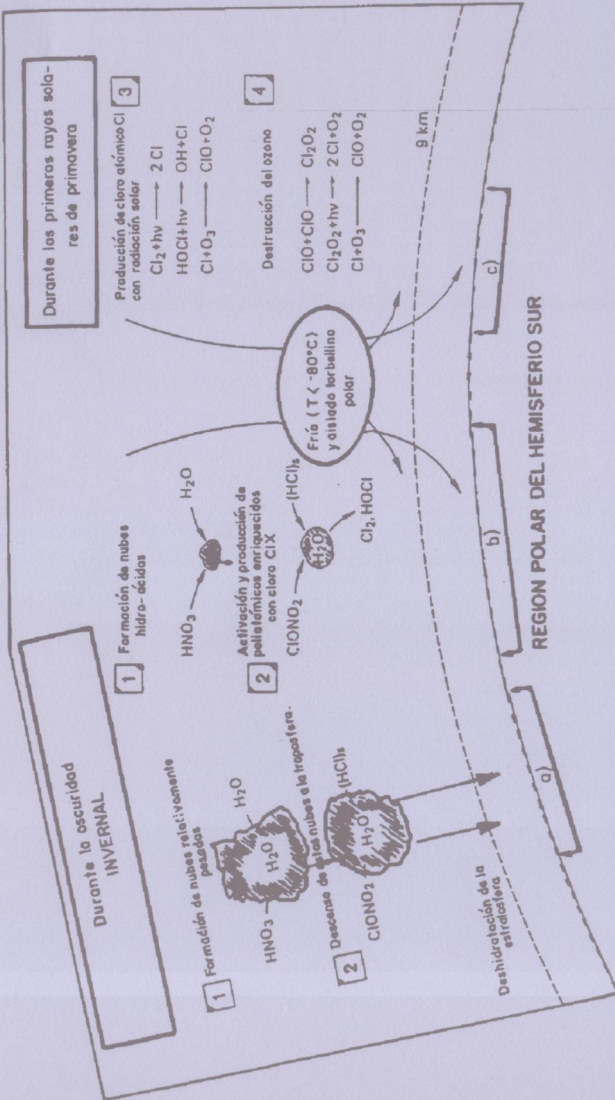


Figura 11. Representación esquemática de la formación de las nubes polares estratosféricas en la época invernal: a) Formación de nubes de cristales de H_2O con un diámetro de aproximadamente 10^{-5} m, las cuales por su peso bajan a la tropósfera deshidratando y denitrificando la estratosfera durante la oscuridad; b) Formación de nubes trihidroácido-nitráticas, químicamente activas, las cuales permiten la producción de Cl_2 y HOCl (ver las reacciones 10 y 11) durante la oscuridad, y c) Describe algunos procesos fotoquímicos que permiten la producción de cloro atómico, Cl , y posibilitan la destrucción de la capa de ozono polar (ver reacciones 14 a 17). Nótese que aquí $h\nu$ representa radiación solar en la región visible e infrarroja del espectro (radiación suave) que está presente durante la primavera polar. Adaptado de la Referencia [19].

- [11] O. Baabgaart, C.H. Wulf, G.L. Wantzin and K.D. Cooper. *Journal of Investigations in Dermatology* 89, 113 (1987).
- [12] C.A. Elmets, P.R. Bergstresser, R.E. Tiegelaar, P.J. Wood and J.W. Streilein. *Journal of Experimental Medicine* 158, 781 (1983).
- [13] M.J. Molina and F.S. Rowland. *Nature* 249, 810 (1974); F.S. Rowland and M.J. Molina. *Rev. of Geophys. Space Phys.* 13, 1 (1975).
- [14] W. Fernández. "Tecnología en Marcha" 11(2), 11 (1991); W. Fernández, en *Ideario de la Ciencia y la Tecnología: Hacia el Nuevo Milenio*, Ministerio de Ciencia y Tecnología, San José, pp. 273-293 (1994).
- [15] H. Berger and J.C. Crowell. *Climate in Earth History*, National Academy Press, Washington (1982).
- [16] W. Weischet. *Einführung in die allgemeine Klimatologie*, Taubner, 4th Edición. Munich (1988).
- [17] A. Hufty. *Introduction à la Climatologie*, Presses Universitaires de France, Paris (1976) (traducción al español por Editorial Ariel, S.A., Barcelona, 1984).
- [18] J. Heiclein. *Atmospheric Chemistry*, Academic Press, Inc., New York (1976).
- [19] Schutz der Erde, Dritter Bericht der Enquete-Kommission des 11. Deutschen Bundestages "Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre" Band 1 (Referat Öffentlichkeitsarbeit, Bonn, Germany 1990).
- [20] World Meteorological Organization. *WMO and the Ozono Issue*, WMO, Ginebra, Report No. 778 (1992).
- [21] H. Okabe. *Photochemistry of Small Molecules*, John Wiley & Sons, Inc., (1976).
- [22] G. Herzberg. *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, Princeton (1966).
- [23] R.M. Goody and J.C.G. Walker. *Atmospheres*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1972).
- [24] R.S. Stolarski *et al.* *Nature* 322, 808 (1986); R.S. Stolarski, *Scientific American* (Enero) 1, 30 (1988).
- [25] E.J. Alfaro. Tesis de grado, Universidad de Costa Rica, San José (1993).
- [26] J. London. *Proc. NATO Adv. Study Inst. on Atmospheric Ozone: Its Variation and Human Influences*, M. Nicolet y A.C. Aikin, Eds., US Dept. of Transportation, Washington (1980).
- [27] T. Kinugawa, T. Sato and T. Arikawa. *J. Chem. Phys.* 93, 3289 (1990).
- [28] J.J. Valentini. *Chem. Phys. Lett.* 96, 397 (1983); J.J. Valentini, D.P. Gerridy, D.L. Phillips, J.C. Nieh and K.D. Tabor. *J. Chem. Phys.* 86, 6745 (1987).
- [29] P.W. Fairchild and E.K.C. Lee. *Chem. Phys. Lett.* 60, 36 (1978); C.E. Fairchild, E.J. Stone and G.M. Lawrence. *J. Chem. Phys.* 69, 3632 (1978).
- [30] R.K. Sparks, L.R. Carlson, K. Shobadake, M.L. Kowalczyk and Y.T. Lee. *J. Chem. Phys.* 72, 1401 (1980).

- [31] J.J. Valentini, D.S. Moore and D.S. Bomse. *Chem. Phys. Lett.* 83, 217 (1981); D.S. Moore, D.S. Bomse and J.J. Valentini. *J. Chem. Phys.* 79, 1745 (1983).
- [32] A. Banichevich, S.D. Peyerimhoff, A. Hess and M. C. van Hemert. *Chem. Phys.* 154, 199 (1991).
- [33] A. Banichevich, S.D. Peyerimhoff, J.A. Beswick and O. Atabek. *J. Chem. Phys.* 96, 6580 (1992).
- [34] H. Lefebvre-Brion y R.W. Field. *Perturbation in the Spectra of Diatomic Molecules*, Academic Press, (1986).
- [35] S. Chapman. *Mem. R. Meteor. Soc.*, 103, 3 (1930).
- [36] H.S. Johnston and G. Whitten. *Pure Appl. Geophys.* 106-108, 1468 (1973).
- [37] J.I. Steinfeld, S.M. Adler Golden and I.M. Gallagher. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 16, 911 (1987).
- [38] B.J. Finlayson-Pitts and J. Pitts Jr. *Atmospheric Chemistry: Fundamental and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A. (1986).
- [39] M. Schidlowsky, R. Eichmann and C.E. Junge. *Precambrian Research* 1, 1 (1975).
- [40] X. Le Pichon and J. Fancheteau. *Plate Tectonics*, Elsevier Scientific, Amsterdam (1973).
- [41] O.G. Lizano, comunicación privada, CIGEFI, San José, Costa Rica, 1993.
- [42] D.J. Hofmann, J.M. Rosen, J.W. Harder and S.R. Rolf. *Geophys. Res. Lett.* 14, 614 (1987).
- [43] G. Grams and G. Fiocco. *J. Geophys. Res.* 72, 3523 (1967).
- [44] H.T. Mantis, C.F. Zerefos, A. Bais, I. Ziomas and A. Kelessis. *Arch. Met. Geoph. Biocl.* B36, 135 (1986).
- [45] R.S. Stolarski and R.J. Cicerone. *Can. J. Chem.* 52, 1610 (1974).
- [46] S.C. Wofsy, M.B. McElroy and Y.L. Yung. *Geophys. Res. Lett.* 2, 215 (1975).
- [47] A. Reymer and G. Schubert. *Tectonics* 3(1), 63 (1984).
- [48] C. Mass and S.H. Schneider. *Sciences* 34(12), 1995 (1977).
- [49] D.J. Hofmann and J.M. Rosen. *Geophys. Res. Lett.* 10(4), 313 (1983).
- [50] M.P. McCormick and T.J. Swissler. *Geophys. Res. Lett.* 10(9), 877 (1983).
- [51] *Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 25*, Scientific Assessment of Ozone Depletion, World Meteorological Organization, WMO, Ginebra (1991).
- [52] R.I. Tilling. *Revista Geofísica* 34, 39 (1991).
- [53] T. Lay, K. Kanamori and L. Ruff. *Earthquake Prediction Research* 1, 3 (1982).
- [54] P.J. Crutzen. *Geophys. Res. Lett.* 1, 205 (1974).
- [55] Chemical Manufactures Association, (1989).
- [56] M. Nicolet, *Discuss. Faraday Soc.* 37, 7 (1964).
- [57] B.G. Hunt. *J. Geophys. Res.* 71, 1386 (1966).

- [58] M.J. McEwan y L.F. Phillips. *Chemistry of the Atmosphere*, Edward Arnold Publishers Ltd., London, (1975).
- [59] H.S. Johnston. *Science* 173, 517 (1971); H.S. Johnston. "Lawrence Radiation Laboratory Report UCRL-20568", University of California, Berkeley (1971).
- [60] P.J. Crutzen. *Q.J.R. Met. Soc.* 96, 320 (1970); J.P. Crutzen. *J. Geophys. Res.* 76, 7311 (1971).
- [61] H.S. Johnston, G. Whitten and J. Birks. "Lawrence Berkeley Laboratory Report UCLBL-1421", University of California, Berkeley (1972).
- [62] R.S. Dietz and J.C. Holden. *J. Geophys. Res.* 75, 4939 (1970).
- [63] R.P. Wayne. *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, Oxford, Segunda Edición (1991).
- [64] R. Siever. *Scientific American* 230(6), 72 (1974).
- [65] F.H.T. Rhodes and R. Siever. *Language of the Earth*, Pergamon Press, Oxford/London/New York (1981).
- [66] F. Press y R. Siever. *Earth*, Freeman, San Francisco (1982).
- [67] W.S. Broecker and G.H. Denton. "Geochimica et Cosmochimica Acta" 53(10), 2465 (1989).
- [68] J. Hays, J. Imbrie and N. Shackelton. *Science* 194(12), 2465 (1976).
- [69] E. Hilsenrath. "Satellite Measurements of Ozone and the Detection of Trends, Space Conference of the Americas", San José, Costa Rica (1990).
- [70] Global Ozone Research and Monitoring Project Report No.16: Atmospheric Ozone, WMO, Ginebra, (1985); Global Ozone Research and Monitoring Project Report No.18: Report of the International Ozone Trends Panel, WMO, Ginebra, (1988).
- [71] H.R. Pruppacher and J.D. Klett. *Microphysics of Clouds and Precipitation*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, The Netherlands (1980).
- [72] O.B. Toon, R.P. Turco and P. Hamill. *Geophys. Res. Lett.* 17, 445 (1990); O.B. Toon y R.P. Turco. *Investigación y Ciencia* 179, 34 (1991); O.B. Toon, E.V. Browell, S. Kinne and J. Jordan. *Geophys. Res. Lett.* 17, 393 (1990).
- [73] D.L. Meadows, D.H. Meadows, E.K.O. Zahn and P. Milling. *The Limits to Growth*, Universe Books, New York, (1972).
- [74] *Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No.20*, Scientific Assessment of Stratospheric Ozone, World Meteorological Organization, Ginebra (1990).
- [75] M.J. Molina, R. Zhang, P.J. Wooldridge, J.R. McMahon, J.E. Kim, H.Y. Chang and K.D. Beyer. *Science* 261, 1418 (1993).
- [76] Se da un resumen global sobre la situación del lapso 1991-1992 en *Science* 261, 1128-1158 (1993).
- [77] O.B. Toon, P. Hamill, R.P. Turco and J. Pinto. *Geophys. Res. Lett.* 13, 1284 (1986).

- [78] R.J. LeRoy and R.B. Bernstein. *J. Mol. Spectrosc.* 37, 109 (1971).
- [79] L.T. Molina and M.J. Molina. *J. Phys. Chem.* 91, 433 (1987).
- [80] M.B. McElroy, R.J. Salawitcg, S.C. Wolfsy and J.A. Logan. *Nature* 321, 759 (1986).
- [81] [Sal90] M.L. Salby and R.R. Garcia. *Physics Today* 43(3), 38 (1990).
- [82] J.R. Holton. *Introduction to Dynamic Meteorology*, Academic Press, San Diego (1992).
- [83] B.G. Levi. *Physics Today* 41(7), 17 (1988).
- [84] Geo-Wissen. *Klima-Wetter-Mensch*, Verlag Gruner+Jahr AG&Co.,(1987).
- [85] L.R. Ember, P.L. Layman, W. Lepkowski and P.S. Zurer. *C&EN* 24, 14 (1986).
- [86] S. Chubachi. Mem. Natl. Inst. Polar Res. *Jap. Spec. Issue* 34, 13 (1984); *Geophys. Res. Lett.* 13, 1221 (1986).
- [87] K.K. Tung, M.K.W. Ko, J.M. Rodriguez and N.D. Sze. *Nature* 322, 811 (1986).
- [88] B.G. Gardiner. *Weather* 44(7), 291 (1989).
- [89] B.G. Gardiner. *Geophys. Res. Lett.* 15, 901 (1988).
- [90] T.J. Dunkerton. *J. Atmos. Sci.* 45, 427 (1988).
- [91] K. Labitzke and H. von Loon. *J. Climate* 1, 905 (1988).
- [92] M. Stix, *The Sun, An Introduction*, Berlin/Heidelberg/New York, Springer Verlag, (1989).
- [93] P. Foukal. *Solar Astrophysics*, Chichester/New York, Wiley (1990).
- [94] L.B. Callis y M. Natarajan. *J. Geophys. Res.* 91, 10771 (1986).
- [95] R.D. Bojkov. *Geophys. Res. Lett.* 13, 1236 (1986).
- [96] En inglés se le define como "Quasi-Biennial Oscillation" (QBO).
- [97] J.K. Angell and J. Korshover. *J. Appl. Meteorol.* 17, 1397 (1978).
- [98] H. Riehl. *Climate and Weather in the Tropics*, Academic Press, London, (1979).
- [99] R.A. Ebdon. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.* 86, 322 (1960).
- [100] B. Naujokat. *J. Atmos. Sci.* 43, 1873 (1986).
- [101] T. Matsumo. *J. Meteor. Soc. Japan* 44, 25 (1966).
- [102] R.R. Garcia and S. Solomon. *Geophys. Res. Lett.* 14, 848 (1987).
- [103] K.K. Tung and H. Yang. *J. Geophys Res.* 93, 11,123 (1988); K.K. Tung and H. Yang. *J. Geophys Res.* 93, 12,537 (1988).
- [104] J. Austin, E.E. Remsberg, R.L. Jones and A.F. Tuck. *Geophys. Res. Lett.* 13, 1256 (1986).
- [105] K.P. Shine. *Geophys. Res. Lett.* 13, 1331 (1986).
- [106] G. Grams and G. Fiocco. *J. Geophys. Res.* 72, 3523 (1967).
- [107] H.T. Mantis, C.F. Zerefos, A. Bais, I. Ziomas and A. Kelessis. *Arch. Met. Geoph. Biocl.* B36, 135 (1986).