

## Le CO2 entre atmosphère et océan

Depuis 1850, l'homme a émis environ  $3 \cdot 10^{16}$  moles de CO2 soit 60% du contenu initial de l'atmosphère

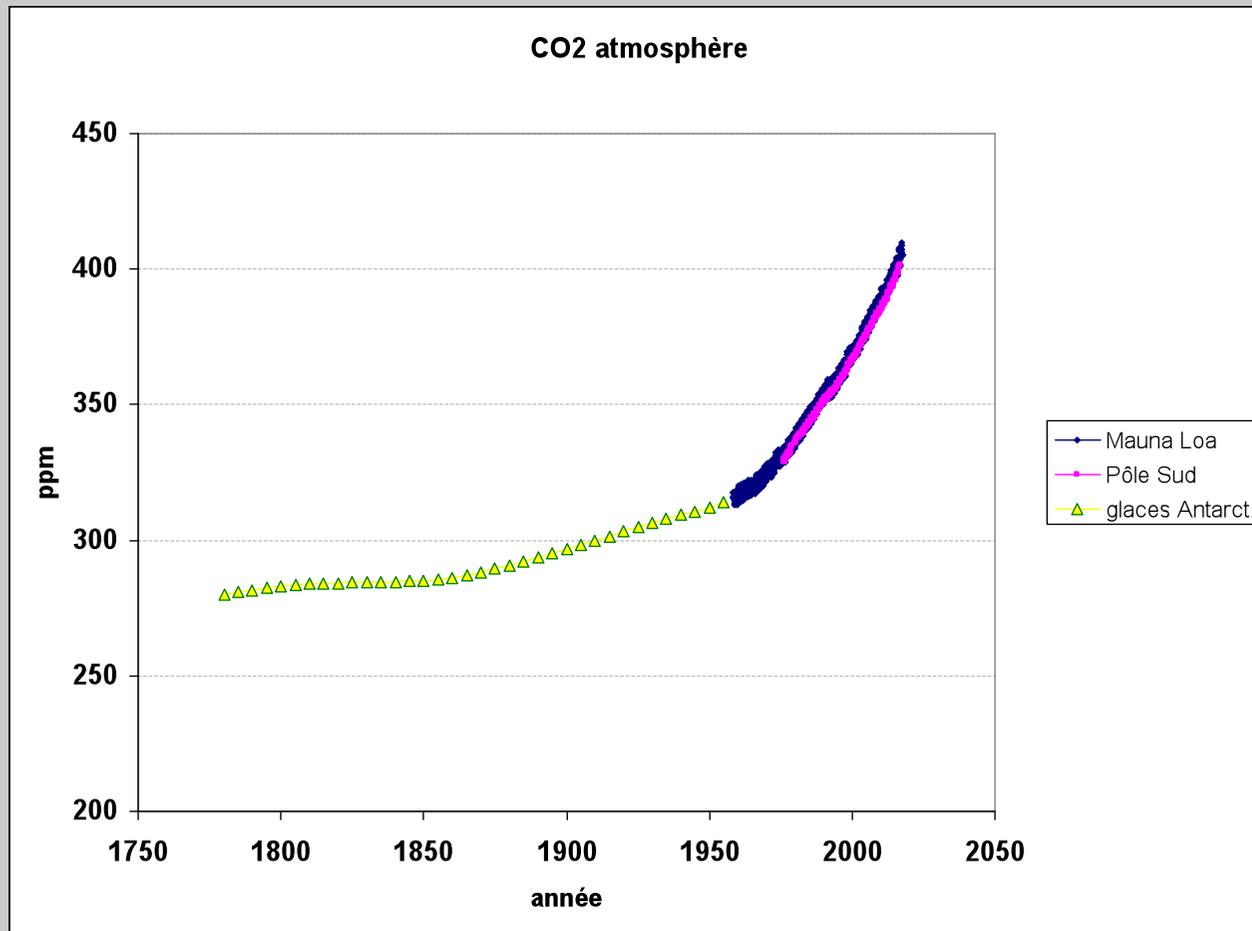
On retrouve dans l'atmosphère la moitié de ce CO2.

On pense qu'environ 25 à 30% se retrouve dans l'océan où le bilan est plus difficile à faire. D'une part à cause de la variabilité selon le lieu et la profondeur, d'autre part en raison de ses transformations chimiques :

***L'océan contient environ 50 fois plus de CO2 que l'atmosphère, mais seule une faible partie (environ 1%) de ce CO2 est sous forme de gaz dissous dans l'eau.***

Ce sont les transformations chimiques de CO2 dans l'océan qui sont envisagées dans ce document

## L'augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère



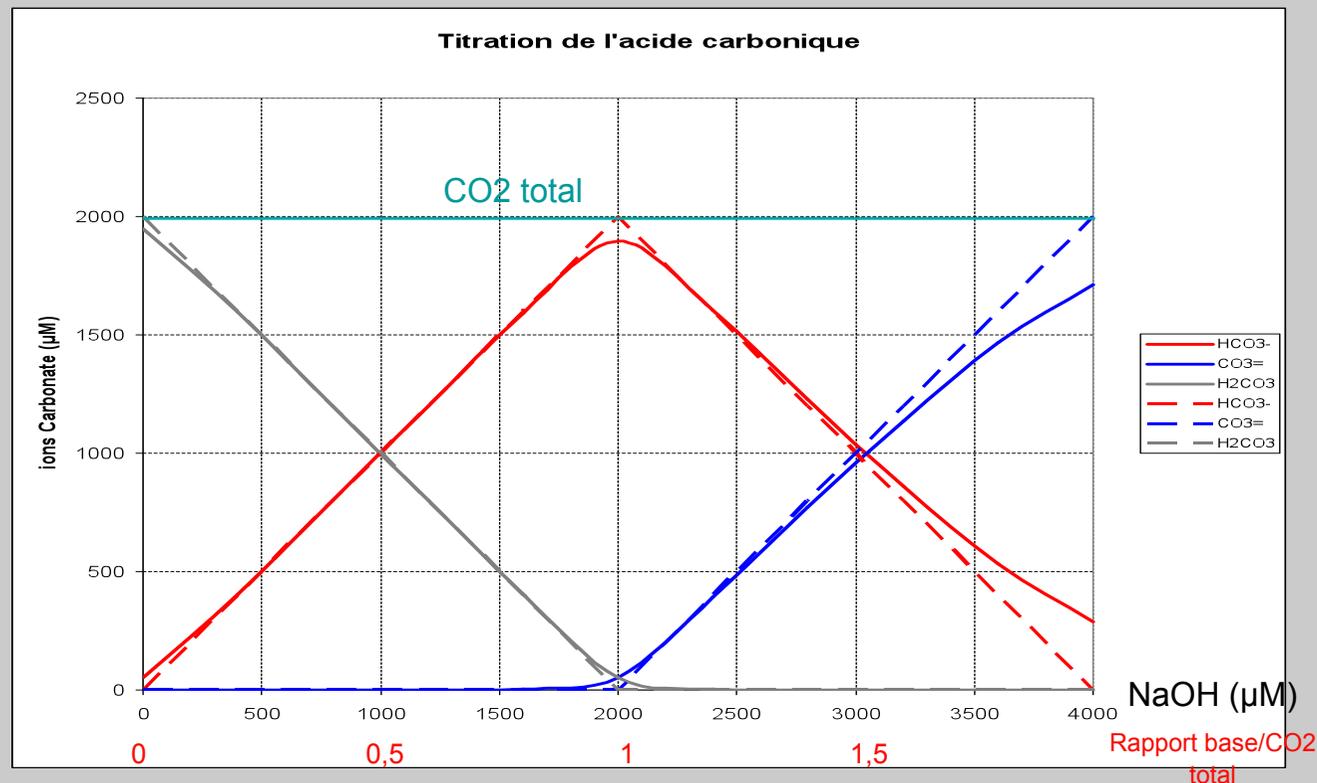
La concentration en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère est passée de 280 ppm en 1850 (mesure des gaz inclus dans les glaces de l'Antarctique), à 315 ppm en 1958 (début des mesures en continu à Hawaii), puis à 410 en 2017.

*Les résultats à Hawaii et au Pôle sud sont presque identiques : l'atmosphère a une composition homogène*

## Un peu de chimie

Dissous dans l'eau, le  $\text{CO}_2$  se transforme en acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  qui réagit avec des bases comme la soude pour donner d'abord des ions  $\text{HCO}_3^-$ . La réaction est presque totale et l'ajout d'une unité de base transforme une unité de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en une unité de  $\text{HCO}_3^-$  (v. les lignes en pointillé sur le graphe). Quand tout  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est transformé en  $\text{HCO}_3^-$  (quand la quantité de base ajoutée est égale à la quantité initiale d'acide carbonique), ce dernier réagit à son tour avec la base pour donner  $\text{CO}_3^{=}$ .

La somme des 3 concentrations de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{=}$  reste constante et égale à la concentration initiale de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , on l'appelle le **CO2 total** alors que  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{CO}_2$  hydraté) est appelé le **CO2 libre**



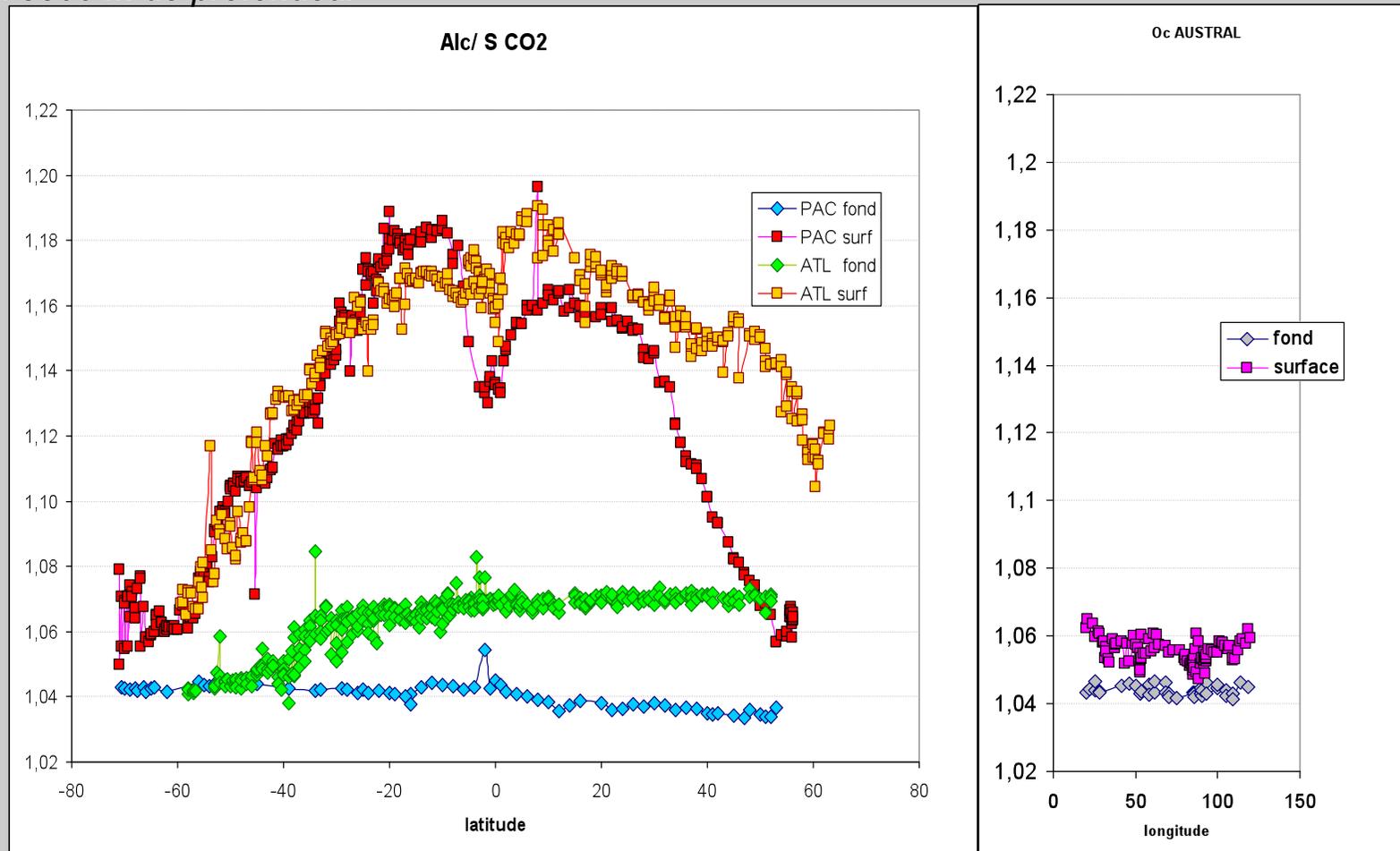
Les réactions ne sont pas tout à fait totales, mais la figure montre que le calcul précis (en traits pleins) ne donne pas des résultats très différents sauf au voisinage du rapport base/ $\text{CO}_2$  total = 1

*Les proportions des différentes espèces dépendent du rapport base/ $\text{CO}_2$  total*

# Rapport concentration de base forte (Alc) / conc.de CO<sub>2</sub> total dans les océans

Dans les études du CO<sub>2</sub> dans l'océan, les deux grandeurs qu'il faut mesurer sont effectivement le CO<sub>2</sub> total et la concentration de base que l'on appelle **l'alcalinité** (Alc) de l'eau.

*Les figures montrent le rapport Alcalinité / CO<sub>2</sub> total le long du méridien 150°E dans le Pacifique, d'une médiane de l'Atlantique et sur le 60<sup>e</sup> parallèle dans l'oc. Austral dans l'eau de surface et l'eau à 3500 m de profondeur*



WOCE, 2003-2005

# Rapport concentration de base forte (alc) / conc. totale de $\text{CO}_2$ dans les océans

## Observations

Le rapport est toujours supérieur à 1 donc  $\text{CO}_2$  hydraté ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) est toujours en faible proportion

Le rapport en surface est plus élevé dans les zones chaudes (1,15 – 1,2) avec une diminution marquée à l'équateur du Pacifique.  $\text{CO}_3^{2-}$  représente 10-12% du  $\text{CO}_2$  total et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  moins de 1%

Il est plus faible en surface froide et au fond (1,03 – 1,05) :  $\text{CO}_3^{2-}$  représente environ 3% et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  1,5% du  $\text{CO}_2$  total

***Une augmentation du rapport fait croître la proportion de  $\text{CO}_3^{2-}$  et diminuer  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .  
 $\text{HCO}_3^-$  est toujours l'espèce principale.***

## Questions

1. D'où provient la base forte ?

2. Quelles sont les concentrations des différentes espèces dans l'océan en surface et au fond et à quoi cela correspond ?

3. Quelle est la cause des différences entre océan de surface et océan profond ?

## Question 1 : D'où provient la base forte ?

La composition de l'océan résulte de la neutralisation des acides forts des gaz volcaniques HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (oxydation à l'air de SO<sub>2</sub> en présence d'eau) par les bases fortes (soude, potasse, magnésie, chaux) produites par l'altération des minéraux des roches.

Exemple de réaction d'altération



Concentrations des acides et bases fortes présentes dans l'eau de mer (meq/kg)

Acides	Forts	Bases	Fortes
HCl	548,0	NaOH	470,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56,2	KOH	10,0
		Mg(OH) <sub>2</sub>	106,2
		Ca(OH) <sub>2</sub>	20,2
Total	604,2		606,4

*Les concentrations dans l'eau de mer montrent que la neutralisation est presque réussie : il y a un petit excès de base d'environ 2,2 meq/kg.*

*C'est cet excès de base qui va neutraliser H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

## Pour ceux qui n'ont pas peur des maths

Comment calculer la concentration des espèces dissoutes à partir de CO<sub>2</sub> total et Alc.?

Par le système de 3 équations :



$$\frac{[HCO_3^-]^2}{[H_2CO_3].[CO_3^{=}]} = K_{12}$$

$K_{12}$  dépend de la température, la pression et la salinité

On peut calculer  $p'(CO_2)$  ce qui permet la comparaison avec l'atmosphère

$$p'(CO_2) = K_0 \cdot [H_2CO_3]$$

$K_0$  dépend de la salinité et surtout de la température

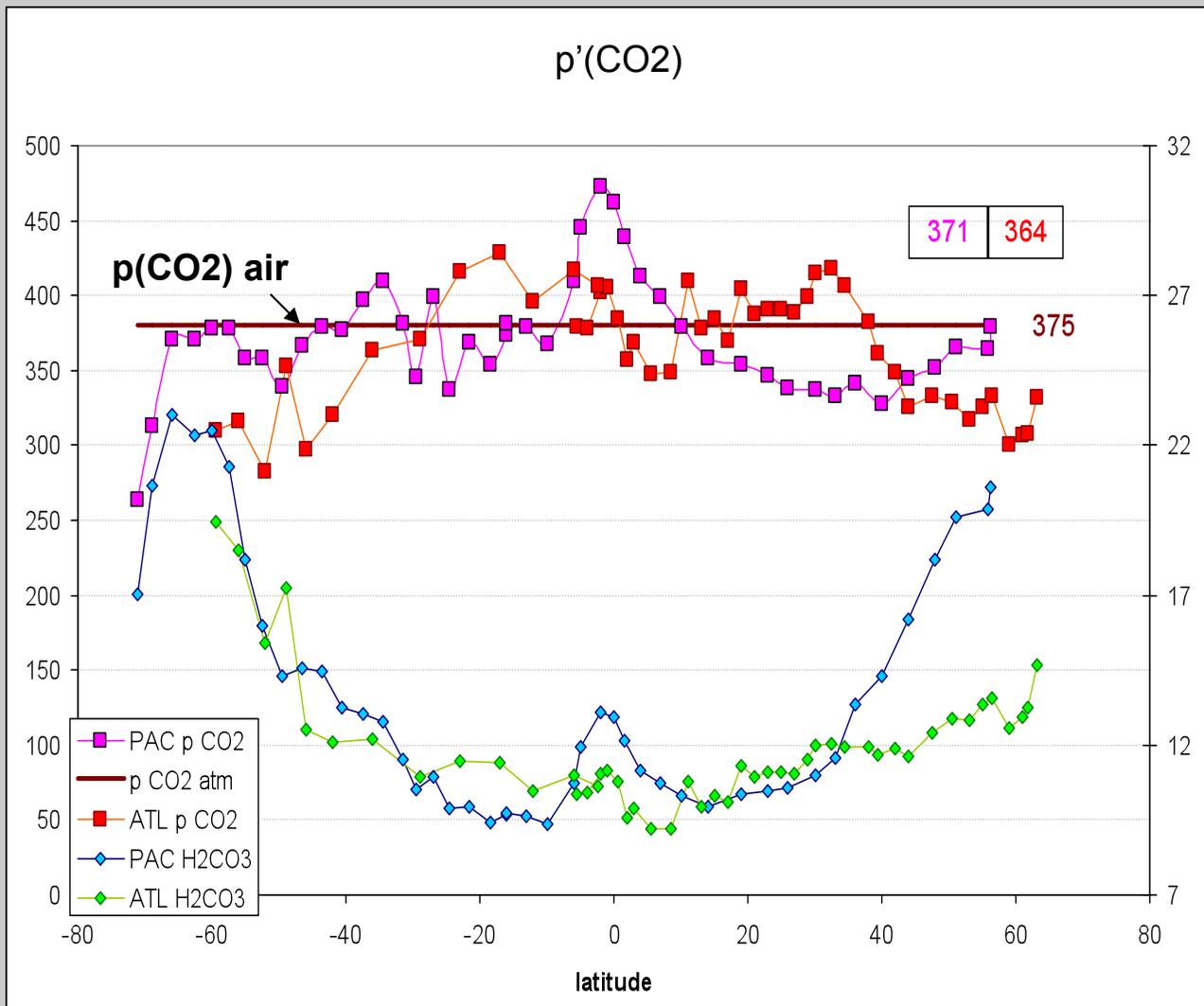
et le pH, ce qui n'est pas nécessaire mais souvent utilisé

$$[H^+] = K_2 \frac{[CO_3^{=}]}{[HCO_3^-]} \quad pH = -\log[H^+]$$

$K_2$  dépend de la température, la pression et la salinité ; il est différent de sa valeur dans l'eau pure

## Question 2 : L'océan de surface et l'échange de CO<sub>2</sub> avec l'atmosphère

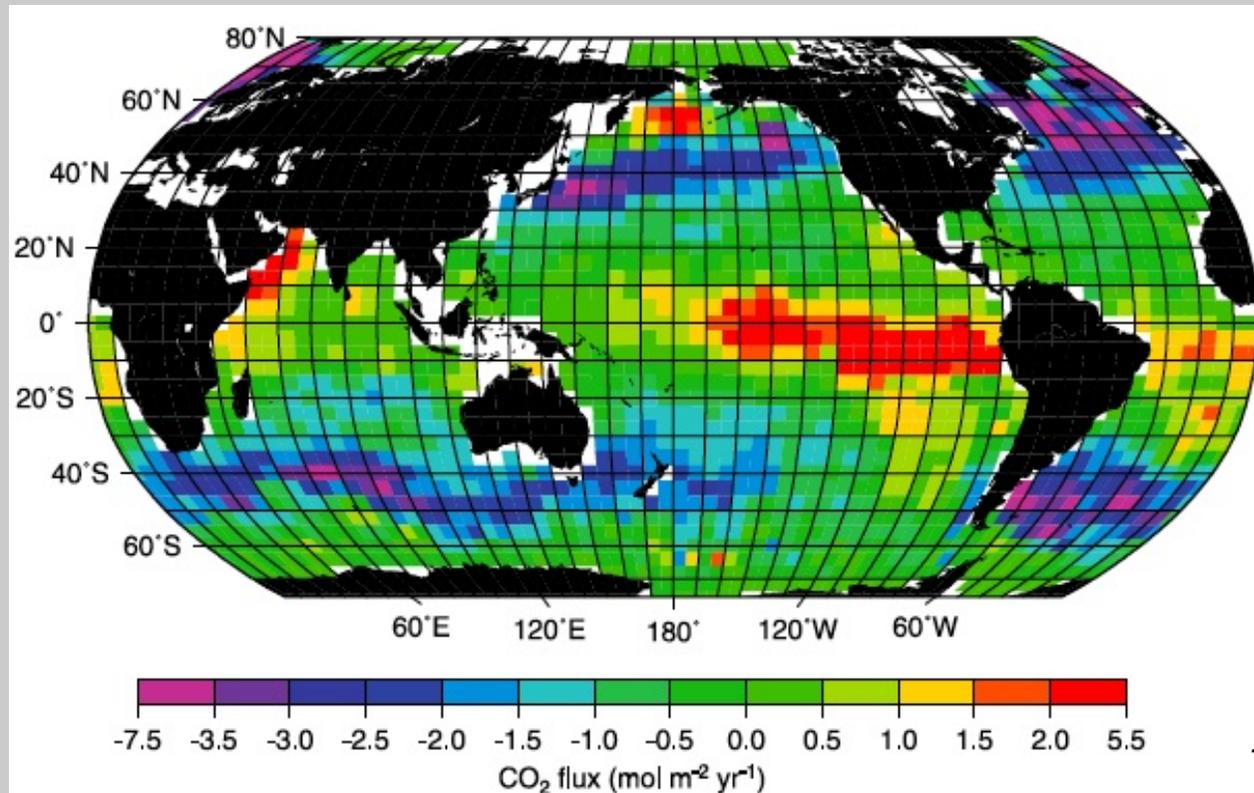
A partir des quantités mesurées CO<sub>2</sub> total et Alc., (et la température et la salinité) on peut calculer les concentrations des 3 espèces du carbone et la p'(CO<sub>2</sub>) à la surface de l'océan.



Si p'(CO<sub>2</sub>) est supérieure à la pression p(CO<sub>2</sub>) dans l'air, le gaz passera de l'eau vers l'air et inversement. Si les 2 sont égales, on est à l'équilibre et il n'y a pas de transfert.

L'océan de surface est en équilibre approximatif avec l'atmosphère : un peu sursaturé dans les régions chaudes et sous-saturé dans les zones froides. Les valeurs moyennes (dans les rectangles) sont presque égales à la valeur dans l'air (375  $\mu\text{atm}$ )

## Question 2 : L'océan de surface et l'échange de CO<sub>2</sub> avec l'atmosphère



Répartition géographique des échanges annuels de CO<sub>2</sub> entre l'océan et l'atmosphère, calculée à partir de 41 ans de mesures en surface et de la vitesse du vent. Les cases jaune / rouge correspondent à un flux montant de l'océan vers l'atmosphère et les cases vert / bleu à un flux de l'air vers l'eau. Le flux montant prend essentiellement place dans le Pacifique équatorial Est, là où les eaux froides et profondes montent à la surface (upwelling) et se réchauffent, larguant alors du CO<sub>2</sub>.

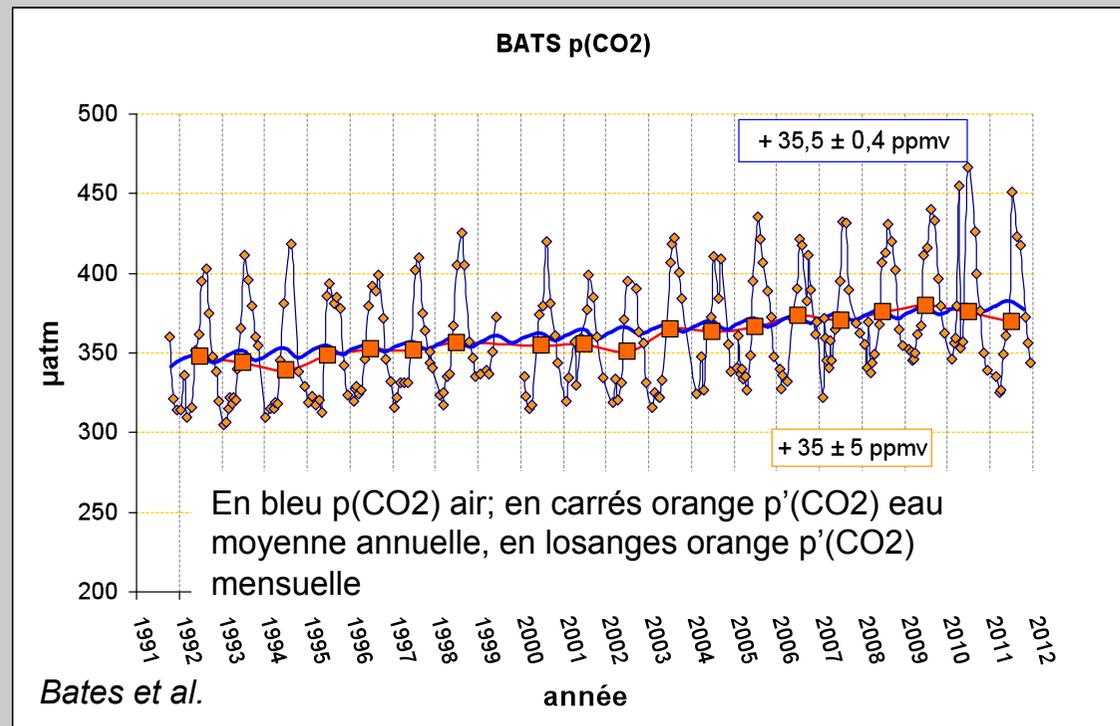
## Question 2 : L'océan de surface et l'échange de CO<sub>2</sub> avec l'atmosphère

Ce transfert entre air et eau n'est pas seulement dû à des échanges avec l'atmosphère, mais aussi

-à des **consommations** de CO<sub>2</sub>total par la photosynthèse (Alc/CO<sub>2</sub> total augmente)

-à des **productions** de CO<sub>2</sub>total par la respiration, la minéralisation de la matière organique et la précipitation de CaCO<sub>3</sub> (Alc/CO<sub>2</sub> total diminue).

De plus, si les moyennes annuelles dans l'océan suivent bien l'augmentation dans l'air, les valeurs mensuelles sont affectées par les variations de température plus rapides que celles de la composition chimique. Une sortie de gaz se produit en été et une entrée dans l'eau en hiver.



## Maths et chimie : influence des réactions (bio) chimiques sur CO2 total et Alc

La dissolution de CO2 augmente CO2total , Alc ne varie pas Alc/CO2total diminue

La photosynthèse produit de la matière organique (MO) à partir de CO2 et d'eau



Il y a consommation de CO2 total qui diminue, aucune base n'est concernée, et Alc/CO2 total augmente

La MO contient de l'azote (environ 1 atome pour 7 de carbone) dont la source est le nitrate de l'eau



Cela consomme un acide fort, Alc augmente du 1/7 de la quantité de CO2 total consommé et Alc/CO2 total augmente encore.

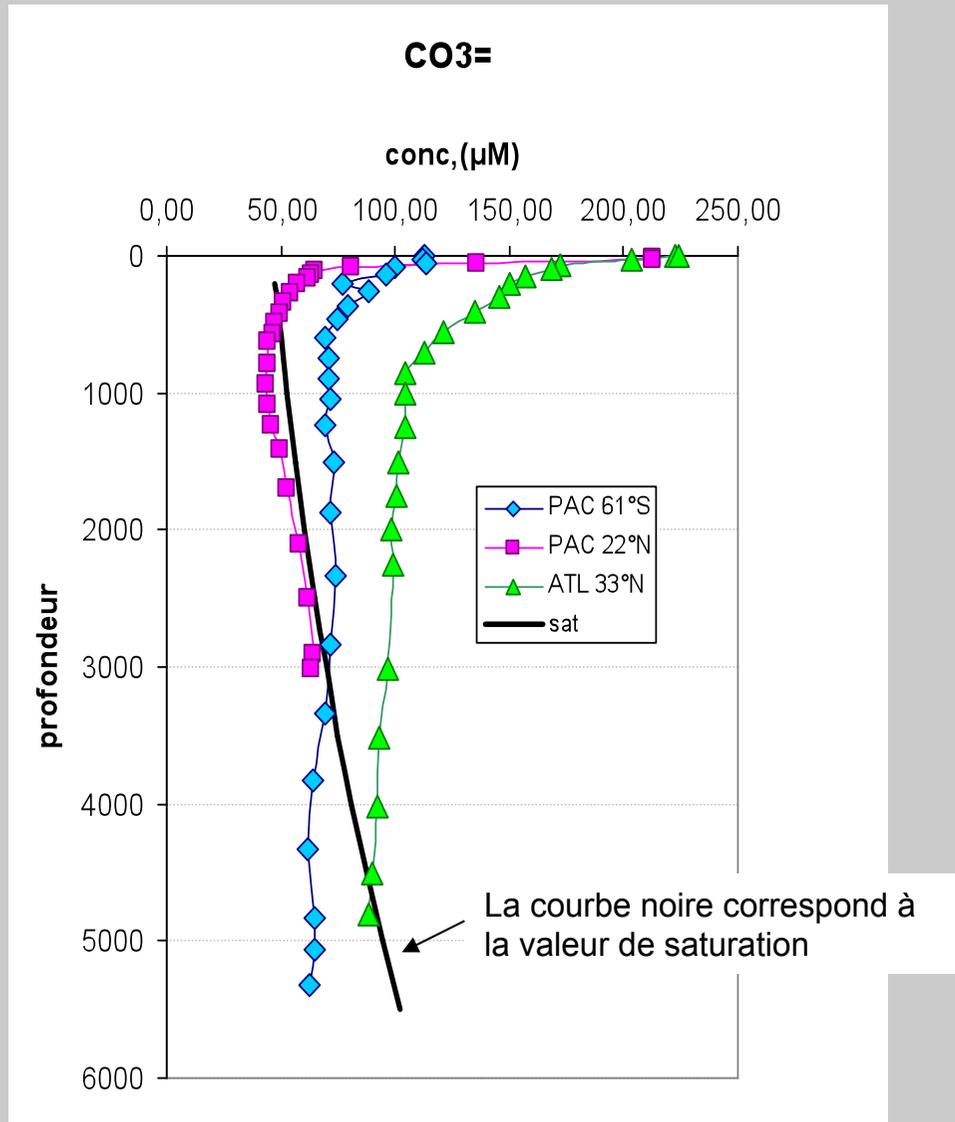
La respiration et la dégradation de la MO ont l'effet inverse

La formation de CaCO3



Consommation de CO3= donc CO2 total diminue, et diminution de Ca2+ et Alc diminue 2 fois plus. Au total Alc/CO2 total diminue

## Question 2 : L'océan de fond et l'équilibre avec le carbonate de calcium



Concentration en CO<sub>3</sub><sup>=</sup> en fonction de la profondeur sur 3 sites (Pacifique N et S, Atlantique N)

Dans l'Atlantique et le Pacifique Sud, la concentration en CO<sub>3</sub><sup>=</sup> en dessous de 1000m est à peu près constante.

La teneur en CO<sub>3</sub><sup>=</sup> à l'équilibre avec la calcite (CaCO<sub>3</sub>) – *courbe noire marquée sat* – croît avec la profondeur. Au fond, la valeur mesurée passe en dessous de la courbe de saturation: la calcite va se dissoudre.

Dans le Pacifique nord, cette dissolution se produit à faible profondeur et conduit à une augmentation de CO<sub>3</sub><sup>=</sup> avec la profondeur

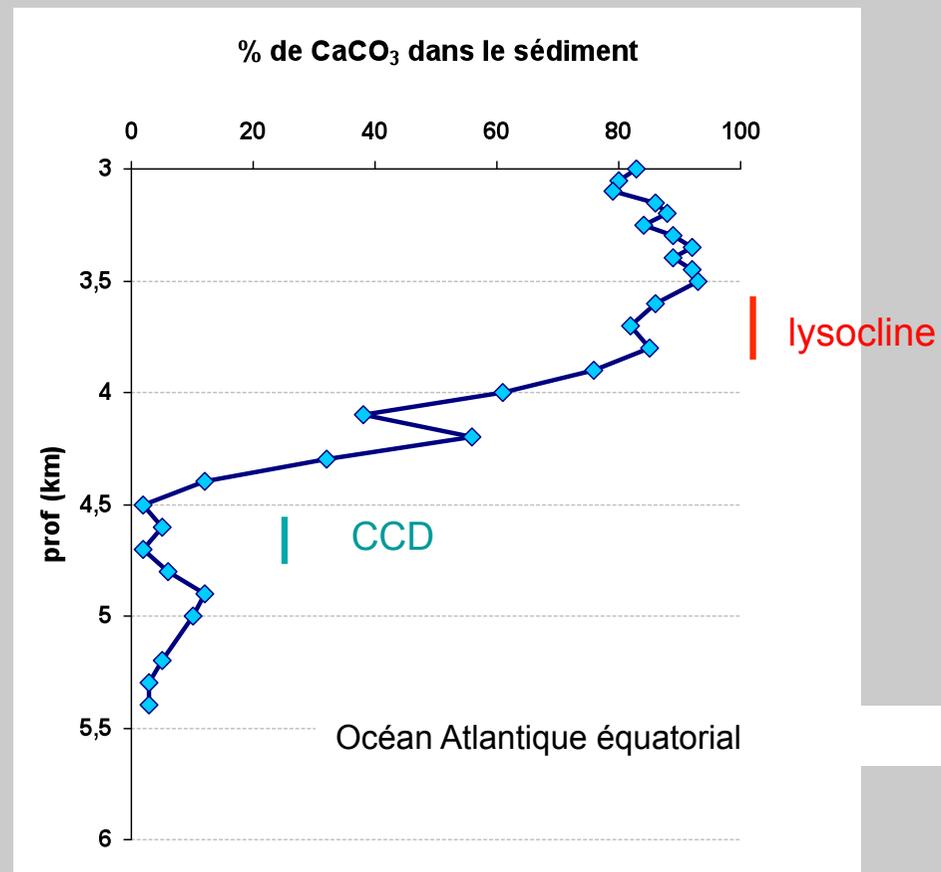
*Une faible différence de concentration en CO<sub>3</sub><sup>=</sup> se traduit par une différence importante de profondeur de saturation*

## Question 2 : L'océan de fond et l'équilibre avec le carbonate de calcium

On observe effectivement une forte diminution de la teneur en  $\text{CaCO}_3$  dans le sédiment quand le fond de l'océan dépasse une certaine profondeur.

On appelle profondeur de compensation des carbonates (en anglais **CCD**) celle en dessous de laquelle la teneur en  $\text{CaCO}_3$  du sédiment est inférieure à 10%.

On appelle **lysocline**, celle où la proportion de  $\text{CaCO}_3$  dans le sédiment commence à diminuer ; elle coïncide approximativement avec la limite de saturation



*Teneur en  $\text{CaCO}_3$  du sédiment en fonction de la profondeur du fond océanique*

## Pour les chimistes

Vous savez que l'équilibre d'un sel composé d'un anion et d'un cation s'exprime par le produit de solubilité  $K_s$ .

Par exemple pour le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$



Si  $[\text{Ca}^{2+}].[\text{CO}_3^{2-}] > K_s$ , la solution est saturée en  $\text{CaCO}_3$  peut précipiter

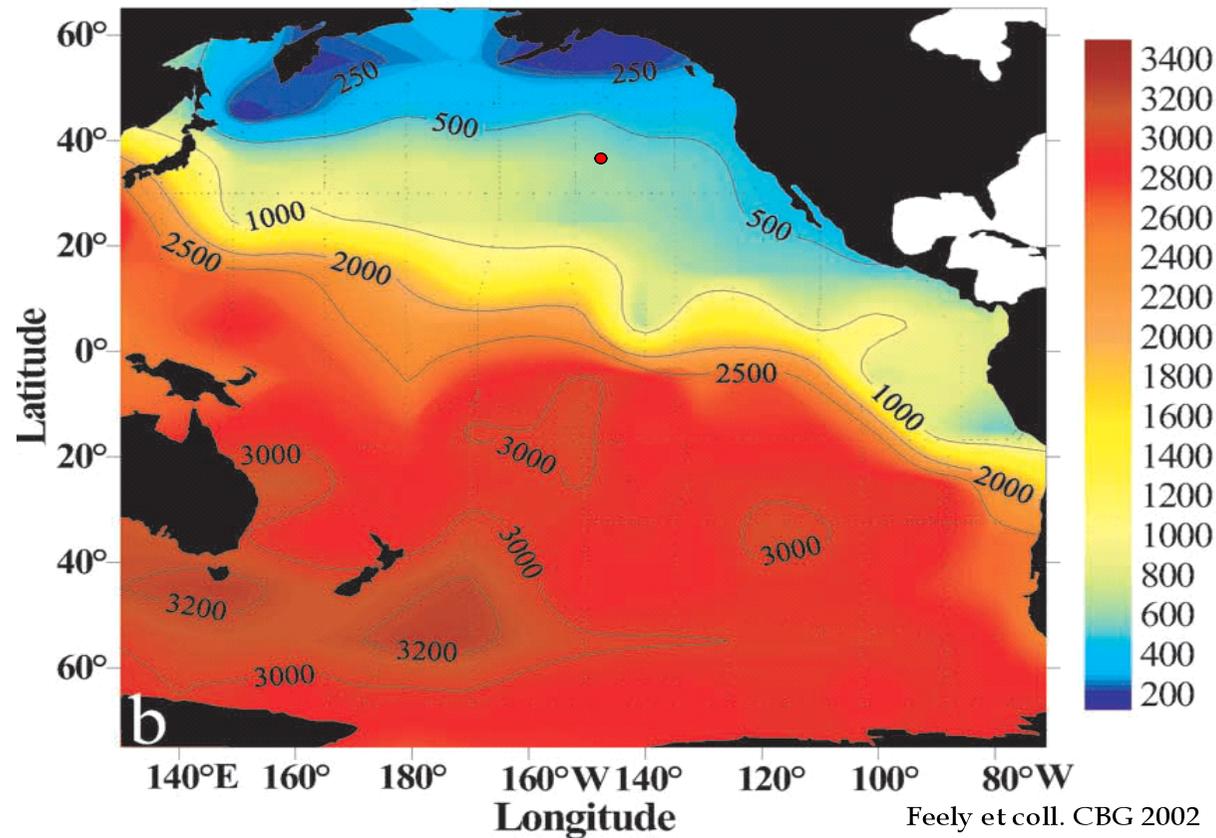
Si  $[\text{Ca}^{2+}].[\text{CO}_3^{2-}] < K_s$ , la solution est sous saturée en  $\text{CaCO}_3$  peut se dissoudre

Dans l'eau de mer  $[\text{Ca}^{2+}]$  est constant, il suffit de comparer la concentration de  $\text{CO}_3^{2-}$  mesurée à  $(\text{CO}_3^{2-})_{\text{sat}} = K_s/[\text{Ca}^{2+}]$

La valeur de  $(\text{CO}_3^{2-})_{\text{sat}}$  augmente avec la pression donc la profondeur

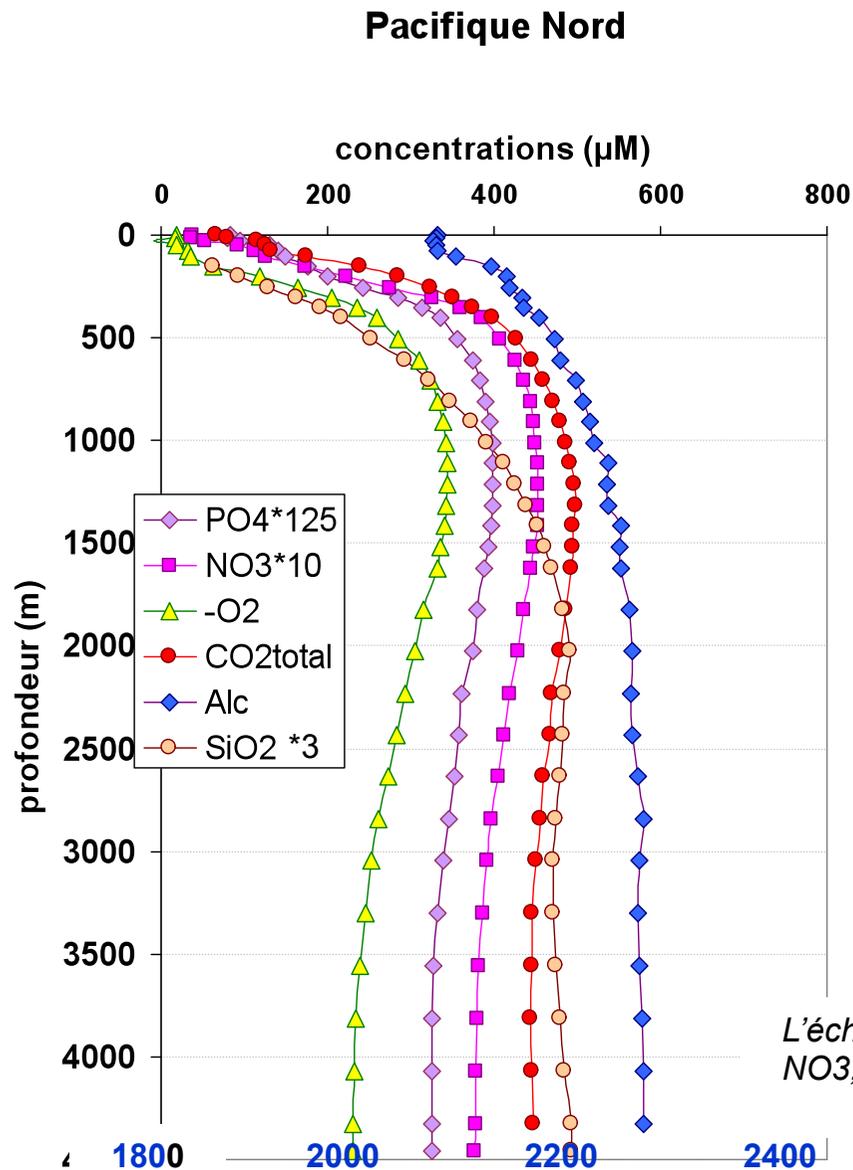
## Question 2 : L'océan de fond et l'équilibre avec le carbonate de calcium

### Profondeur de la saturation vis-à-vis de la calcite dans le Pacifique



Dans l'Atlantique, cette profondeur est à 4000 – 5000 m

### Question 3 : Causes des différences entre océan de surface et océan profond



*L'échelle de concentration du haut est pour PO4, NO3, SiO2 et -O2, celle du bas pour CO2total et Alc*

WOCE 2005

Les augmentations de PO4, NO3, CO2 total (et la diminution de O2) sont dans des rapports constants, très proches des rapports de ces éléments dans la matière organique « molle ».

SiO2 et l'alcalinité augmentent aussi mais de façon différente : ils sont associés aux parties dures des organismes vivants (coquille en silice ou en carbonate de calcium)

### Question 3 : Causes des différences entre océan de surface et océan profond

A la surface de l'océan la matière vivante, par l'intermédiaire des algues prélève dans l'eau de mer les éléments constituant de leurs cellules ( C, N, P...) et, pour certains, de leurs coquilles ou carapaces (Ca, C, Si).

Après leur mort, les organismes munis de coquilles descendent par gravité dans les zones plus profondes de l'océan où ils se décomposent restituant à l'eau C, N, P, Ca, Si...

La différence de composition entre eau de surface et eau de fond résulte de ce transfert par les êtres vivants que l'on appelle la pompe biologique.

En conclusion,

1. En surface : l'eau de mer est à l'équilibre approximatif avec les gaz de l'atmosphère à la fois dans les zones froides et dans les zones chaudes.
2. Au fond : l'eau est au voisinage de l'équilibre avec le carbonate de calcium.
3. Entre surface et fond, la différence de composition est due à la « pompe biologique ».

*Ce sont 3 contraintes pour la composition de l'océan passé (qui n'a laissé aucun témoin valable) et de l'océan futur.*

*Pour ce dernier, à court terme (quelques siècles), la grande inconnue est le comportement des espèces vivantes face à l'augmentation du CO<sub>2</sub> atmosphérique et de sa principale conséquence, le réchauffement. Les processus concernant le fond de l'océan n'interviennent qu'à plus long terme.*

*Pour l'océan passé, la connaissance de la composition de l'atmosphère (gaz des glaces Antarctiques) et de la profondeur de la lysocline - complétée par des données sur les isotopes du carbone et du bore - peut permettre de remonter à la composition de l'océan à l'époque glaciaire.*