

Chapitre VII : Les échanges de CO₂ entre l'océan et l'atmosphère

L'augmentation exponentielle de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère depuis la révolution industrielle (Fig. 1) est une source d'inquiétude. Elle est due en premier lieu à la combustion des carburants fossiles et dans une moindre mesure aux feux de forêt dans les zones tropicales. Le CO₂ étant un gaz à effet de serre, on craint que cette augmentation n'entraîne une modification du climat. Déjà, les modèles climatiques attribuent l'essentiel des 0,6°C d'augmentation moyenne de la température à la surface de la Terre au cours du XX^{ème} siècle à l'accumulation du CO₂ anthropique dans l'atmosphère (rapport IPCC).

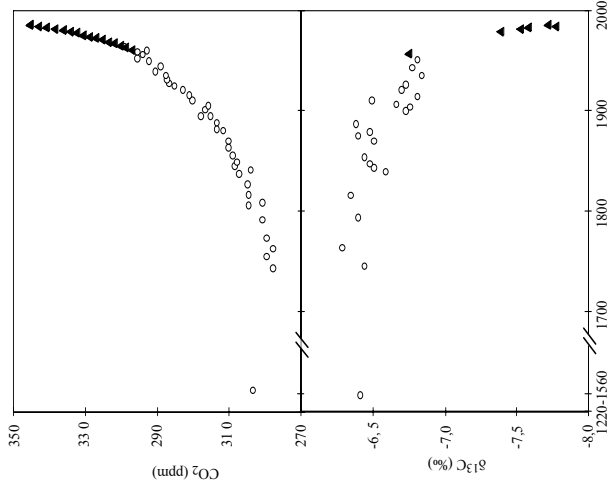


Fig. 1 : Variation de la concentration en CO₂ atmosphérique et de sa composition depuis le moyen âge. Les données postérieures à 1954 sont des mesures directes. Les données antérieures ont été obtenues en analysant les bulles d'air piégées dans les carottes de glaces. Le δ¹³C montre que l'augmentation de concentration se fait par addition de carbone appauvri en ¹³C et ayant donc une origine photosynthétique : il provient de la combustion des carburants fossiles et de feux de biomasse. D'après.

Cependant, le taux d'accumulation du CO₂ dans l'atmosphère ne représente que la moitié des émissions anthropiques (Fig. 2). Le reste a déjà été réabsorbé par l'océan ou par la biosphère continentale dans les régions où elle est en expansion. L'océan joue un rôle majeur dans la régulation de la concentration du CO₂ atmosphérique. La représentation schématique du cycle du carbone met clairement en lumière que le principal réservoir de carbone à la surface de la Terre est l'océan. Il contient 50 fois plus de CO₂ que l'atmosphère et 16 fois plus que la biosphère

continentale. C'est donc l'océan qui régule le cycle du carbone à la surface de la Terre. Les transferts de gaz entre l'océan et l'atmosphère comportent différents aspects :

- un aspect thermodynamique avec les différences de pression partielle du CO₂ entre l'océan et l'atmosphère ;
- un aspect cinétique avec les transferts de gaz à l'interface océan-atmosphère ;
- un aspect dynamique avec le renouvellement de l'eau de surface et son transfert en profondeur.

Nous allons voir que les traceurs isotopiques jouent un rôle majeur dans l'étude de du cycle océanique de carbone.

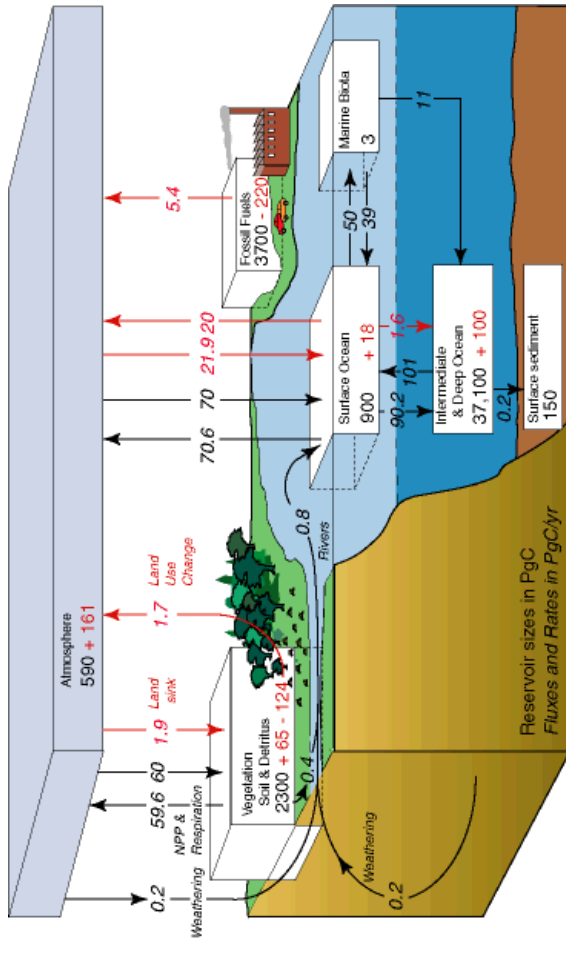


Fig. 2 : représentation schématique du cycle du carbone dans les années 80. Le contenu des réservoirs (1 PgC : 10¹⁵ g de carbone) est donné pour la période préindustrielle (en noir) ainsi que la variation de son contenu lié aux activités anthropiques (en rouge). Les flèches représentent les flux (1 PgC/y : 10¹⁵ g de carbone par an) entre les différents réservoirs. Les flux naturels sont en noir et les flux anthropiques en rouge. Le différence des flux naturels entrant et sortant d'une boîte est nulle (état stationnaire). Ce n'est pas le cas des flux anthropiques : les contenus de l'atmosphère, de l'océan et de la biosphère augmentent. D'après [Sarmiento, 2002 #808].

1) Aspect thermodynamique

Considérons de l'eau de mer en contact avec l'atmosphère. Nous verrons dans la suite que le flux net de CO₂ entre l'eau et l'atmosphère dépend de la différence entre de pression partielle du CO₂ entre l'atmosphère (P_{CO₂^{atm}) et l'eau de mer (P_{CO₂^{eau de mer}). Comme l'atmosphère se mélange rapidement, P_{CO₂^{atm} varie}}}

beaucoup moins que $P_{\text{CO}_2}^{\text{eau de mer}}$ que ce soit dans le temps ou dans l'espace (figure 3). Pour comprendre les flux de CO_2 entre l'océan et l'atmosphère, il faut donc avant tout comprendre comment varie $P_{\text{CO}_2}^{\text{eau de mer}}$. La pression partielle en CO_2 de l'eau de mer est reliée à la concentration en CO_2 dissous par la relation

$$P_{\text{CO}_2}^{\text{eau de mer}} = \text{CO}_2 / \alpha_{\text{CO}_2}$$

où α_{CO_2} est la solubilité de CO_2 (chapitre 1).

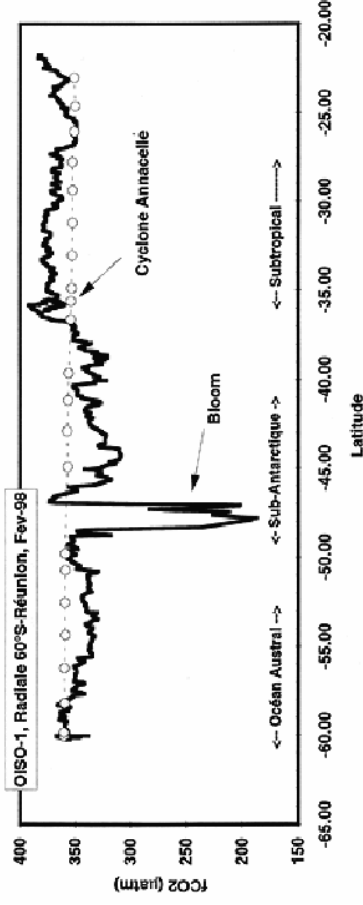


Figure 3 : Mesures de $f\text{CO}_2$ sur une radiale 60°S – la Réunion. Mesure de surface océanique (trait) et atmosphérique (rond). Durant la saison d'été austral, les zones sub-Antarctique et partie de l'océan austral agissent en qualité de puits de CO_2 tandis que la zone subtropicale est une source de CO_2 . La sous-saturation très marquée, autour de 47°S , correspond à un bloom phytoplanctonique au nord-est de Kerguelen.

Effet de la température

La température influe fortement sur la solubilité de CO_2 qui baisse d'un facteur 2 entre 0 et 25°C . Ainsi, pour une concentration en CO_2 dissous donnée, $P_{\text{CO}_2}^{\text{eau de mer}}$ double entre 0 et 25°C à cause cette baisse de solubilité (Tableau 2 du chapitre 1).

Effet du système des carbonates

Nous avons vu au chapitre 1, que dans l'eau de mer, le CO_2 dissous ne représente qu'environ 1 % du carbone inorganique dissous, les espèces majoritaires étant les ions bicarbonates (HCO_3^-) et carbonates (CO_3^{2-}) qui représentent respectivement 89% et 10% du carbone inorganique. La concentration CO_2 dissous dépend donc de toutes les espèces intervenant dans les réactions de dissociation du diacide:



K_1 et K_2 sont des constantes ne dépendant que de la température et de la pression. En faisant le bilan des espèces en présence (CO_2 gaz, CO_2 dissous, HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , H_2O) et des équations reliant les concentrations de ces espèces (équations 2, 3, 4 et $[\text{H}_2\text{O}] = \text{constante}$), on constate qu'il existe $6 - 4 = 2$ paramètres que l'on peut fixer librement les autres étant alors déterminés par les relations énumérées plus haut. Les paramètres qui nous sont familiers comme $[\text{CO}_2]$ ou $[\text{H}^+]$ ne sont pas les plus pertinents car ils ne sont pas conservatifs au cours du mélange des masses d'eau. On préfère donc utiliser ΣCO_2 et l'alcalinité qui le sont. ΣCO_2 est la concentration totale en carbone inorganique dissous dans l'eau de mer:

$$\Sigma\text{CO}_2 = \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} \quad (5)$$

L'alcalinité est concentration en charges négatives susceptibles de neutraliser H^+ . Elle se calcule en faisant la somme algébrique des charges d'acide et de bases faibles pouvant neutraliser H^+ :

$$\text{Alc} = \text{HCO}_3^- + 2 \text{CO}_3^{2-} + \text{B(OH)}_4^- + \text{OH}^- - \text{H}^+ \quad (6)$$

ou bien en faisant la somme algébrique des charges portées par des acides conjugués de bases faibles (Na^+ est l'acide conjugué de la base forte NaOH) ou des bases conjuguées d'acides forts (Cl^- est la base conjuguée de l'acide fort HCl):

$$\text{Alc} = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2 \text{Ca}^{2+} \dots - \text{Cl}^- - \text{F}^- - \text{NO}_3^- - 2 \text{SO}_4^{2-} \dots \quad (7)$$

La neutralité électrique de l'eau implique que la charge négative donnée par l'équation (6) s'équilibre avec la charge positive donnée par l'équation (7). En considérant les espèces les plus abondantes dans l'eau de mer, on obtient en première approximation:

$$\begin{cases} \Sigma\text{CO}_2 \approx \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} \\ \text{Alc} \approx \text{HCO}_3^- + 2 \text{CO}_3^{2-} \end{cases} \quad (8)$$

d'où l'on tire

$$\begin{cases} \text{CO}_3^{2-} \approx \text{Alc} - \Sigma\text{CO}_2 \\ \text{HCO}_3^- \approx 2 \Sigma\text{CO}_2 - \text{Alc} \end{cases} \quad (9)$$

Quand du CO_2 atmosphérique est dissous dans l'eau de mer, il réagit avec la base la plus forte disponible l'eau de mer. Cette base se trouve être CO_3^{2-} . La réaction est donc:



En combinant les équations 9 et 10, on obtient

$$[CO_2] = \frac{K_2}{K_1} \times \frac{(\Sigma \Sigma CO_2 - Alc)^2}{Alc - \Sigma CO_2} \quad (11a)$$

ou

$$P_{CO_2}^{atm} = \frac{K_2}{\alpha K_1} \frac{(\Sigma \Sigma CO_2 - Alc)^2}{Alc - \Sigma CO_2} \quad (11b)$$

Cette équation relie la concentration en CO_2 dissous avec les variables du système. Nous allons voir maintenant quels sont les processus chimiques susceptibles de modifier $[CO_2]$.

1) la photosynthèse:

La conversion du CO_2 dissous en carbone organique entraîne une baisse de ΣCO_2 sans modifier l'alcalinité. La transformation de NO_3^- en acides aminés augmente légèrement l'Alc. Compte tenu du rapport de Redfield N/C = 1/106, l'effet de cette variation d'alcalinité sur p CO_2 est faible par rapport celui de la variation de ΣCO_2 . La baisse de ΣCO_2 et l'augmentation d'Alc font toutes les 2 diminuer $[CO_2]$ (Equ. 11). La photosynthèse entraîne donc la diminution de $P_{CO_2}^{eau}$ de mer.

2) la reminéralisation:

Inversement, lors de l'utilisation de la matière organique les organismes vivant, le carbone et l'azote organiques sont transformés en CO_2 et NO_3^- , ce qui induit l'augmentation de ΣCO_2 et la baisse de Alc. Ceci se traduit par une augmentation de CO_2 dissous et de $P_{CO_2}^{eau}$ de mer dès que la respiration prend le pas sur la photosynthèse comme c'est le cas dans les eaux profondes (Fig. 4).

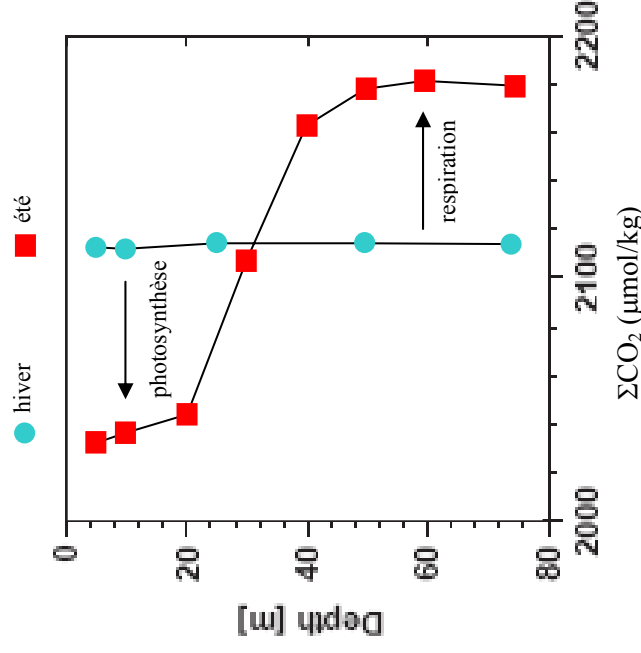


Figure 4 : Evolution de ΣCO_2 en Mer du Nord. On note l'effet de la photosynthèse en surface et de la respiration en profondeur. On retourne à la situation hivernale par le mélange vertical des eaux. D'après Thomas et al.

3) la formation de coquilles en carbonate de calcium ($CaCO_3$)

Certains micro-organismes fabriquent des coquilles en carbonate de calcium ($CaCO_3$) suivant la réaction :



La fabrication de $CaCO_3$, diminue l'alcalinité 2 fois plus vite que ΣCO_2 (1 ion CO_3^{2-} porte 2 charges négatives). Le dénominateur de l'expression 11a est donc constant alors que le numérateur augmente. Il y a donc une augmentation de CO_2 dissous et de $P_{CO_2}^{eau}$ de mer. Malgré la diminution de ΣCO_2 , la précipitation de $CaCO_3$ produit du CO_2 car la consommation de la base CO_3^{2-} rend le milieu plus acide. On peut s'en convaincre en réécrivant la formation du carbonate de calcium sous la forme :



4) la dissolution de $CaCO_3$

Inversement, les coquilles de $CaCO_3$ peuvent se redissoudre à très grande profondeur ce qui entraîne alors une diminution de CO_2 dissous et de $P_{CO_2}^{eau}$ de mer grâce à l'augmentation d'alcalinité (Fig. 5)

Dans les eaux de surface, il y a un antagonisme entre la photosynthèse qui réduit $P_{\text{CO}_2 \text{ eau de mer}}$ et la formation de CaCO_3 qui l'augmente. De même en profondeur, la reminéralisation de la matière organique et la dissolution de CaCO_3 ont des effets opposés sur $P_{\text{CO}_2 \text{ eau de mer}}$. On estime que les micro-organismes ayant des tests en CaCO_3 utilisent 4 fois moins de carbone pour fabriquer leurs tests que pour synthétiser de la matière organique. L'effet de la photosynthèse est donc prédominant. Il l'est d'autant plus que les algues dépourvues de test de CaCO_3 (par exemple les diatomées qui ont des tests en SiO_2) induisent seulement un effet de pompage de CO_2 par la photosynthèse.

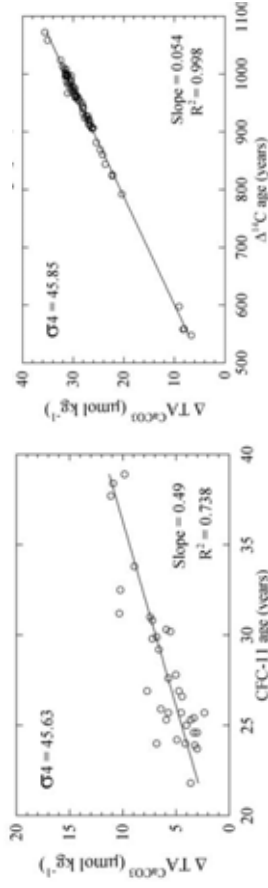


Figure 5 : Augmentation de l'alcalinité en fonction de l'âge des masses d'eau dans l'atlantique Nord profond.

Effet global sur le pompage du CO_2

La solubilité du CO_2 dans l'eau de mer augmentant quand la température diminue, une eau froide absorbe plus de CO_2 qu'une eau chaude. Le CO_2 atmosphérique est donc absorbé par l'océan aux hautes latitudes: on parle de **pompe thermodynamique**. A l'effet de la température s'ajoute celui de l'activité biologique: la photosynthèse transforme le CO_2 dissous en carbone organique particulaire qui est rapidement isolé de l'atmosphère par sa chute vers les eaux profondes. On parle alors de **pompe biologique**. Enfin, la **contre-pompe des carbonates** qui correspond à la formation de CaCO_3 tempère légèrement la pompe biologique. Un modèle simple du cycle du carbone dans l'océan profond montre que la pompe thermodynamique représente environ 90% du flux de carbone vers l'océan profond, alors que la pompe biologique ne représente que 10% (voir chapitre circulation thermohaline).

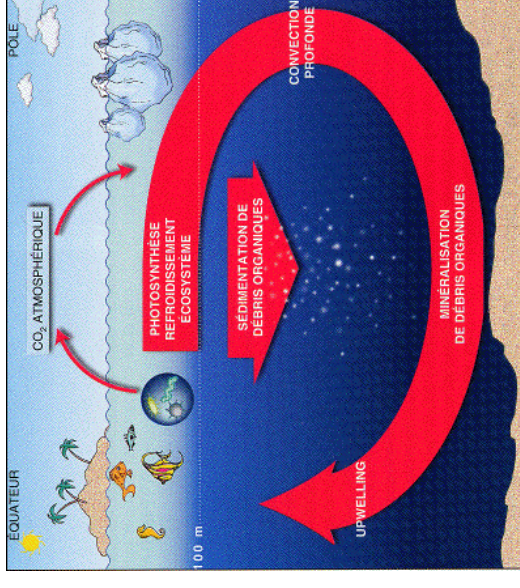


Figure 6 : Pompe thermodynamique et biologique.

Le pompage du CO_2 est particulièrement efficace dans les eaux de surface froides qui donnent naissance aux eaux profondes. Durant leur parcours dans les abysses, les eaux profondes sont encore enrichies en CO_2 par la dégradation du carbone organique par les bactéries. Quand ces eaux remontent en surface, elles sont donc très riches en carbone inorganique. Aux basses latitudes, sous l'effet de leur réchauffement, elles cèdent du CO_2 à l'atmosphère. Ainsi, il existe un flux constant de CO_2 entre les pôles où le CO_2 est absorbé par l'océan et l'équateur où le CO_2 est dégazé vers l'atmosphère (Fig. 7)

Quel est l'effet de l'augmentation de la concentration en CO_2 de l'atmosphère? Aux hautes latitudes cette augmentation favorise la diffusion du CO_2 atmosphérique vers l'océan. Aux basses latitudes, elle freine le dégazage du CO_2 océanique vers l'atmosphère. On obtient donc globalement une augmentation du flux de CO_2 atmosphérique vers l'océan. C'est le rôle régulateur de l'océan.

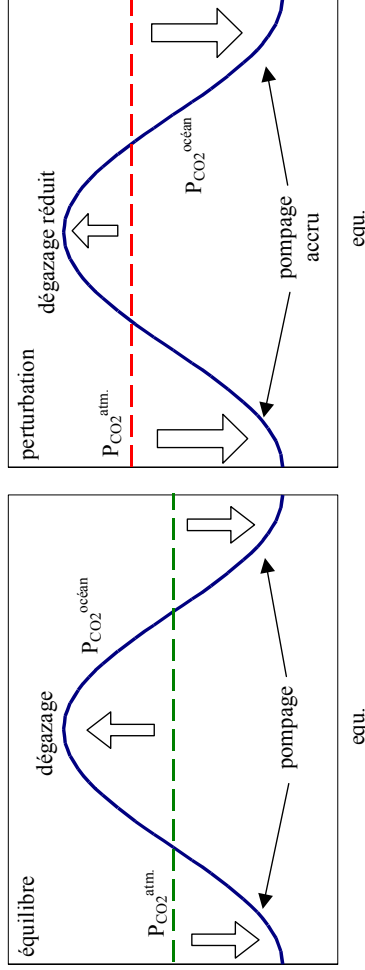


Fig. 7 : Effet des variations de P_{CO_2} sur les flux de CO_2 entre l’océan et l’atmosphère en fonction de la latitude. Aux basses latitudes, $P_{CO_2}^{eau\ de\ mer} > P_{CO_2}^{atm}$ (eaux chaudes) ce qui induit un dégazage à l’équateur. Aux hautes latitudes $P_{CO_2}^{eau\ de\ mer} < P_{CO_2}^{atm}$ (eaux froides) ce qui provoque un pompage du CO_2 atmosphérique. L’atmosphère étant rapidement mélangée, $P_{CO_2}^{atm}$ reste relativement uniforme. (a) Dans un système à l’équilibre (avant la révolution industrielle), le pompage et le dégazage se compensent parfaitement et $P_{CO_2}^{atm}$ et $P_{CO_2}^{eau\ de\ mer}$ restent constants. (b) Si $P_{CO_2}^{atm}$ augmente rapidement, le pompage s’accroît aux hautes latitudes alors que le dégazage diminue à l’équateur. Il y a un flux net de CO_2 vers l’océan.

La capacité de stockage du CO_2 par l’océan

Quelle est la variation induite sur le ΣCO_2 par une augmentation de $P_{CO_2}^{atm}$? En différenciant le logarithme de l’équation (10), on obtient:

$$2 \frac{d[HCO_3^-]}{[HCO_3^-]} - \frac{d[CO_2]}{[CO_2]} - \frac{d[CO_3^{2-}]}{[CO_3^{2-}]} = 0 \quad 12$$

HCO_3^- étant de loin l’espèce majoritaire, on peut (pour un calcul approximatif) négliger sa variation relative. Il suit que

$$\frac{d[CO_2]}{[CO_2]} \approx - \frac{d[CO_3^{2-}]}{[CO_3^{2-}]} \quad 13$$

une augmentation relative de CO_2 est pratiquement compensée par une baisse relative de CO_3^{2-} . De plus, une augmentation de CO_2 dissous n’affecte pas l’alcalinité. En différenciant l’équation 9a à alcalinité constante, on obtient

$$dCO_3^{2-} \approx -d\Sigma CO_2 \quad 14$$

soit en combinant 13 et 14

$$\frac{d[CO_2]}{[CO_2]} \approx \frac{d\Sigma CO_2}{[CO_3^{2-}]} = \frac{\Sigma CO_2}{[CO_3^{2-}]} \times \frac{d\Sigma CO_2}{\Sigma CO_2} \quad 15$$

combinant avec l’équation (1) on trouve une expression de la forme:

$$\frac{dP_{CO_2}^{atm}}{P_{CO_2}^{atm}} \approx \zeta \frac{d\Sigma CO_2}{\Sigma CO_2} \quad 16$$

Avec
$$\zeta \approx \frac{\Sigma CO_2}{[CO_3^{2-}]} \quad 16\ bis$$

où ζ est appelé le facteur de Revelle. Avec les approximations faites, on obtient $\zeta \approx \frac{\Sigma CO_2}{[CO_3^{2-}]} \approx 10$ puisque les ions carbonates représentent environ 10% du carbone inorganique total. Cette valeur de 10 est représentative de l’océan moyen.

Exercice :

Comment le facteur de Revelle d’une eau de mer en équilibre avec l’atmosphère varie-t-il avec la température ? Quelle eau a la plus grande capacité de stockage du CO_2 anthropique ?

Notons bien que même si la variation **relative** de ΣCO_2 ($d\Sigma CO_2 / \Sigma CO_2$) est 10 fois plus faible que celle de CO_2 dissous ($dCO_2^{dissous} / CO_2^{dissous}$), l’augmentation **absolue** de la quantité de ΣCO_2 ($d\Sigma CO_2$) est 10 fois plus important que celle de $CO_2^{dissous}$ ($dCO_2^{dissous}$). En effet, au fur et à mesure que le CO_2 atmosphérique pénètre dans l’océan, il est neutralisé par CO_3^{2-} . Grâce à l’équilibre avec les ions carbonates et bicarbonates, l’eau de mer est capable d’absorber 10 fois plus de CO_2 atmosphérique que si l’eau de mer ne contenait que du CO_2 .

Exercices :

- Supposons qu’en 2050 la concentration en CO_2 atmosphérique soit le double de celle de l’époque pré-industrielle. Quelle sera alors la variation en CO_2 dissous et en $\Delta \Sigma CO_2$ de l’océan de surface que l’on supposera à l’équilibre avec l’atmosphère (on supposera que le facteur de Revelle sera toujours égal à 10).
- Imaginons qu’après avoir doublé la quantité de CO_2 atmosphérique par rapport à la situation pré-industrielle, on arrête toutes les émissions de CO_2 anthropique et on laisse l’océan s’équilibrer avec l’atmosphère : quand l’équilibre océan-atmosphère

sera restauré, quelle sera la fraction du CO₂ anthropique restant dans l'atmosphère et quelle sera la fraction absorbée par l'océan ?

Dans les exercices qui précèdent, on a supposé que l'équilibre thermodynamique entre l'ensemble de l'océan et l'atmosphère était atteint. Nous allons maintenant étudier à quelle vitesse cet équilibre peut s'établir. Pour cela il faut considérer différentes échelles d'espace et de temps liées :

- * aux transferts de gaz entre l'atmosphère et l'océan ;
- * à l'équilibration de la couche de mélange avec l'atmosphère ;
- * au transport des eaux de surface vers la thermocline et l'océan profond.

2) cinétique des transferts de gaz à l'interface air-mer

Dans l'atmosphère et dans l'océan, les mouvements de matière sont dominés par la turbulence. Cependant, il existe à l'interface océan-atmosphère une couche limite dans laquelle l'écoulement est laminaire. Les transferts de matière à travers cette couche se font par diffusion moléculaire. Bien que l'épaisseur de cette couche ne soit que de l'ordre de quelques dizaines de micromètres, la lenteur de la diffusion moléculaire limite les échanges entre l'océan et l'atmosphère. Une des paramétrisations de ces échanges se fait en considérant que l'air et l'eau de mer sont séparés par un « film stagnant » liquide à travers lequel les molécules de gaz diffusent.

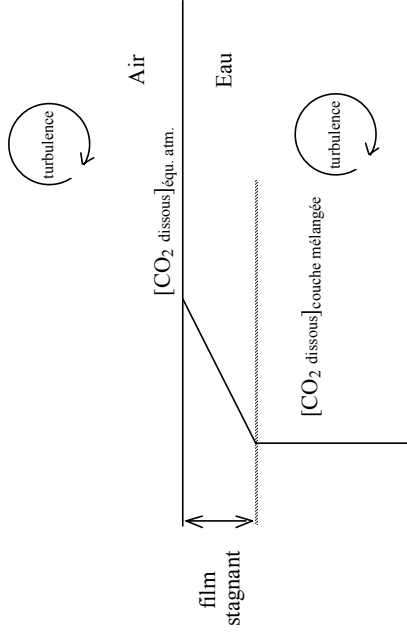


Fig. 7 : Transfert de gaz à la surface de l'océan. A la base du film stagnant, la concentration en gaz est égale à celle de la couche mélangée. Au sommet du film stagnant, la concentration est à l'équilibre avec l'atmosphère. Si ces 2 concentrations sont différentes, il y a un flux net de gaz par diffusion des molécules à travers le film.

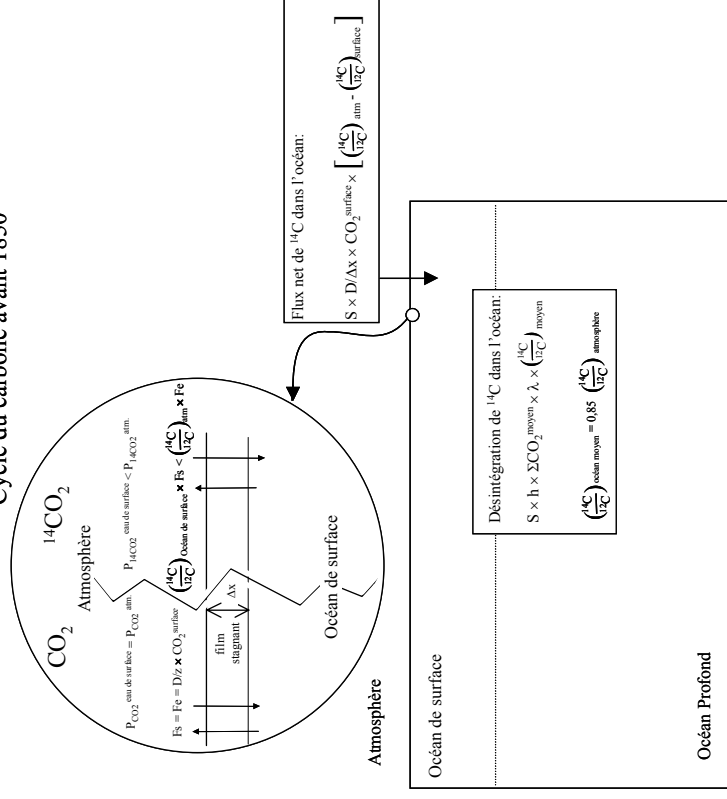
Quand la pression partielle d'un gaz dans l'océan de surface est différente de celle dans l'air, il y a une différence de la concentration du gaz dissous entre le sommet et la base du film stagnant. A l'état stationnaire, le gradient de concentration dans le film est constant. Le flux net de gaz est du à la diffusion moléculaire donné par l'équation (chapitre V):

$$F = D/\Delta x ([CO_2] - [CO_2]^*)$$

$$F = \alpha D/\Delta x (P_{CO_2}^{eau\ de\ mer} - P_{CO_2}^{atm})$$

Où D est le coefficient de diffusion moléculaire, Δx l'épaisseur du film stagnant, [CO₂] la concentration en gaz dissous et * correspond à sa valeur à l'équilibre avec l'atmosphère. D et [CO₂]* étant connu, la difficulté est de déterminer Δx. Différentes méthodes sont utilisées : certaines sont basées sur le bilan des flux de gaz radioactifs naturels comme ²²²Rn (exemple x du chapitre IV) ou la pénétration de ¹⁴CO₂ (Fig. xx) dans l'océan, d'autres sur des mesures en souffleries ou encore de diffusion vers l'atmosphère de composés volatils artificiels (exercice x).

Cycle du carbone avant 1850



$$\Delta x = \frac{D \times CO_2^{surface}}{h \times \lambda \times \Sigma CO_2^{moyen}} \times \left[\left(\frac{^{14}C}{^{12}C} \right)_{atm} - \left(\frac{^{14}C}{^{12}C} \right)_{surface} - \left(\frac{^{14}C}{^{12}C} \right)_{moyen} \right]$$

$$Fe^{(1850)} = S \times D \times CO_2^{surface(1850)} / \Delta x \quad Fe^{(2010)} = S \times D \times CO_2^{surface(2010)} / \Delta x$$

Figure 8 : Estimation du flux de CO₂ entre l'océan et l'atmosphère et de l'épaisseur du film stagnant à l'aide du ¹⁴C naturel. On considère le cycle du carbone avant la révolution industrielle (le flux net de CO₂ entre l'océan et l'atmosphère est nul). Les échanges de ¹⁴C entre l'océan et l'atmosphère compensent la désintégration radioactive dans l'océan. A partir de l'équation de conservation du ¹⁴C dans l'océan, on obtient que l'épaisseur moyenne du film stagnant est de

35 μm . Il est alors possible d'estimer le flux total de CO_2 échangé entre l'océan et l'atmosphère avant 1850 et aujourd'hui

On observe une corrélation positive entre la vitesse du vent et la vitesse de transfert des gaz. En effet, le vent en créant des vagues de l'écume augmente la surface de contact entre l'océan et l'atmosphère. De plus, les vagues « déferlantes » piègent des bulles de gaz et les entraînent en profondeur ce qui facilite encore les échanges de gaz. Pour les fortes vitesses de vent, il existe un biais systématique entre résultats isotopiques et les résultats en soufflerie. L'origine de ce biais n'est pas connue mais son existence contribue à l'incertitude sur les flux de CO_2 entre l'océan et l'atmosphère.

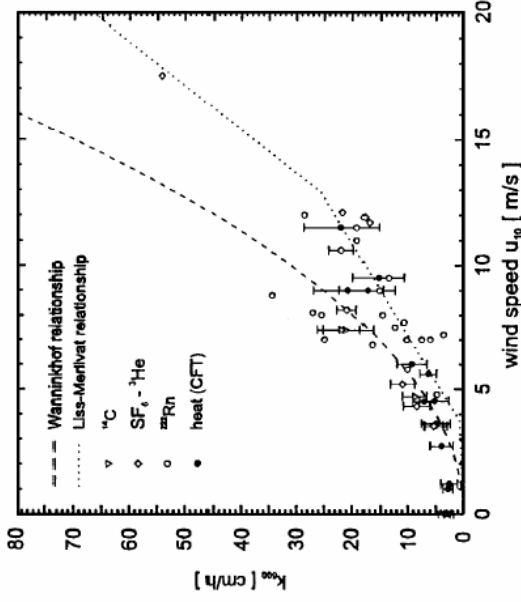


Figure 9 : Relation entre la vitesse du vent et la vitesse du piston. Les points représentent les mesures et les lignes en tiretés représentent les relations théoriques.

3) Temps d'équilibrage des gaz entre la couche mélangée et l'atmosphère

Les échanges de gaz entre l'océan et l'atmosphère ne sont pas instantanés. Quand la pression partielle d'un gaz est modifiée dans l'océan ou dans l'atmosphère, combien de temps faut-il pour que l'équilibre entre ces 2 réservoirs soit rétabli ? La réponse n'est pas la même selon que l'on considère un gaz qui ne réagit pas avec l'eau de mer (comme O_2) ou CO_2 qui est en équilibre chimique avec les ions carbonates et bicarbonates ou encore $^{14}\text{CO}_2$ qui représente une fraction mineure de CO_2 .

Considérons un réservoir contenant de l'eau de mer de hauteur h et ayant une surface S en contact avec l'atmosphère (Fig. 10). Initialement, l'eau de mer est à l'équilibre avec l'atmosphère. On perturbe l'équilibre en imposant une augmentation permanente de la pression partielle dans l'atmosphère. Nous allons

estimer le temps que l'eau de mer mette pour se rééquilibrer avec cette atmosphère dans les cas de O_2 , de CO_2 et de $^{14}\text{CO}_2$.

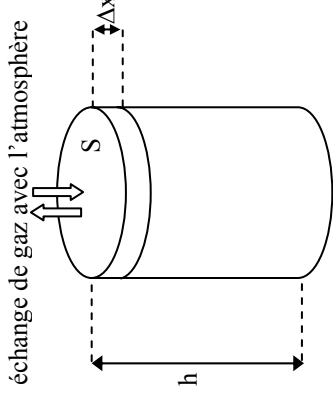


Figure 10: représentation schématique du réservoir considéré (couche mélangée par exemple)

Perturbation de l'oxygène

Pour une couche mélangée de 100 m, une épaisseur du film stagnant de 35 μm et $D_{\text{O}_2} = 2,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, cela correspond à un temps d'équilibrage de 17 jours.

Perturbation de l'équilibre des carbonates

A l'instant $t = 0$, la concentration en CO_2 dans l'eau de mer est CO_2^0 alors que sa solubilité est CO_2^* ($> \text{CO}_2^0$) et la concentration de carbone inorganique dissous est $\Sigma\text{CO}_2^{\text{init}}$. Si ΣCO_2 évolue seulement par diffusion de CO_2 depuis l'atmosphère, l'équation de conservation de ΣCO_2 dans la couche de mélange est:

$$Sh \frac{d\Sigma\text{CO}_2}{dt} = -S \frac{D_{\text{CO}_2}}{\Delta z} (\text{CO}_2 - \text{CO}_2^*)$$

Comme $\text{CO}_2 = K (2\Sigma\text{CO}_2 - \text{Alc}) / (\text{Alc} - \Sigma\text{CO}_2)$, cette équation différentielle est non linéaire. Elle peut être résolue avec un logiciel de calcul numérique. Afin de mieux comprendre la dynamique du système, nous allons la linéariser par une approximation. En introduisant le facteur de Revelle: on écrit:

$$\frac{(\text{CO}_2 - \text{CO}_2^{\text{init}})}{\text{CO}_2^{\text{init}}} = \zeta \frac{(\Sigma\text{CO}_2 - \Sigma\text{CO}_2^{\text{init}})}{\Sigma\text{CO}_2^{\text{init}}}$$
 avec $\zeta = 10$.

D'où on tire l'expression de CO_2 que l'on injecte dans l'équation n-2 pour d'obtenir:

$$\frac{d\Sigma\text{CO}_2}{dt} = \frac{D_{\text{CO}_2}}{h\Delta z} \left((\text{CO}_2^* - (\zeta - 1)\text{CO}_2^{\text{init}}) - \zeta \frac{\text{CO}_2^{\text{init}}}{\Sigma\text{CO}_2^{\text{init}}} \Sigma\text{CO}_2 \right)$$

Cette équation différentielle linéaire a une constante de temps $\frac{D_{CO_2}}{h\Delta z} \zeta \frac{CO_2^{init}}{\Sigma CO_2^{init}}$.

Comme $\zeta \frac{CO_2^{init}}{\Sigma CO_2^{init}} \approx 10$, l'équilibration des carbonates est donc environ 10 fois plus longue que celle de l'oxygène ce qui correspond à une durée de l'ordre de 6 mois.

Perturbation de la composition isotopique

Exercice

Supposons maintenant que l'on double l'abondance du $^{14}CO_2$ atmosphérique et que l'on maintienne indéfiniment cette concentration élevée dans l'atmosphère. Déterminez l'évolution de la composition isotopique de l'océan au cours du temps. Indice : compte tenu de sa très faible abondance, le ^{14}C ne modifie ni $P_{CO_2^{atm}}$, ni l'équilibre des carbonates dans l'eau de mer.

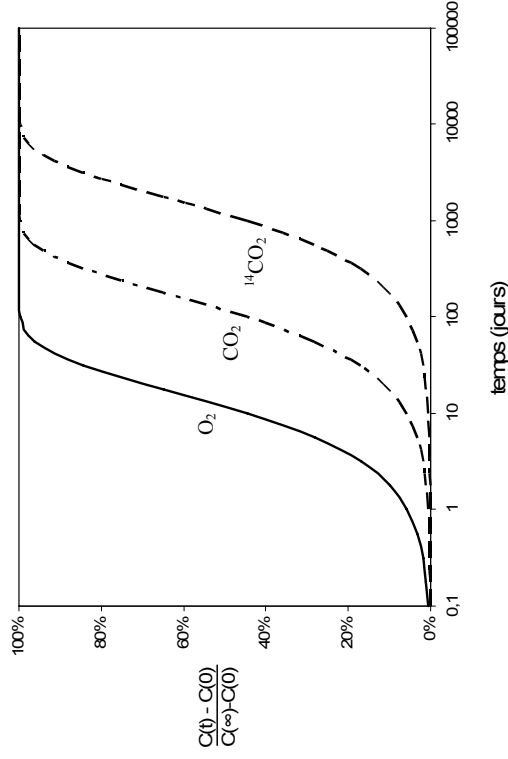


Figure 11 : Retour à l'équilibre après une perturbation de l'équilibre Océan Atmosphère pour une couche mélangée de 100m d'épaisseur.

Pourquoi ces 3 perturbations ont-elles des temps de relaxation différents (Fig 11) ?

- Dans le cas de O_2 qui est le gaz type, le flux net d' O_2 doit compenser exactement le déficit initial d' O_2 dans la couche de mélange.
- L'équilibre de CO_2 est atteint plus lentement car le flux de CO_2 doit compenser le déficit initial en CO_2 dans la couche de mélange **et** le CO_2 qui est

neutralisé par les ions CO_3^{2-} et qui représente environ $\zeta - 1$ (≈ 9) fois le déficit initial de CO_2 . Au total, l'équilibre est rétabli quand une quantité équivalente à 10 fois le déficit initial a pénétré dans l'eau de mer. Il faut donc 10 fois plus de temps pour atteindre l'équilibre océan atmosphère que pour O_2 .

- $^{14}CO_2$, étant un isotope mineur, un changement de la pression partielle de $^{14}CO_2$ ne déplace pas l'équilibre chimique des carbonates et n'entraîne donc pas de flux net de CO_2 . Par contre, tant que $P_{^{14}CO_2^{eau\ de\ mer}} < P_{^{14}CO_2^{atm}}$, il y a un flux net de $^{14}CO_2$ depuis l'atmosphère vers l'océan. L'équilibre isotopique est atteint quand le rapport $^{14}C/^{12}C$ du carbone inorganique dissous (CO_2 mais aussi HCO_3^- et CO_3^{2-}) est identique à celui de l'atmosphère (on néglige les fractionnements isotopiques). Le flux net de $^{14}CO_2$ depuis l'atmosphère vers l'océan doit compenser le déficit initial de $^{14}CO_2$ dans la couche de mélange et le déficit en $H^{14}CO_3^-$ et $^{14}CO_3^{2-}$. L'équilibre isotopique est rétabli quand une quantité équivalente à 100 fois le déficit initial a pénétré dans l'eau de mer. Il faut donc 100 fois plus de temps pour atteindre l'équilibre océan atmosphère que pour O_2 et 10 fois plus que pour CO_2 .

Quantification globale des échanges océans atmosphère

Un des défis à relever pour prévoir l'évolution future du climat est d'être capable de quantifier l'absorption du CO_2 atmosphérique par l'océan et de modéliser l'évolution de ce flux dans le futur. Nous venons de voir que pour cela les paramètres importants à contraindre sont

Pour déterminer en un point de l'océan le flux net de CO_2 entre l'océan et l'atmosphère, il faut connaître la concentration en CO_2 de l'eau de mer, la température de l'eau et la vitesse des échanges de CO_2 entre l'océan et l'atmosphère.

La concentration en CO_2 de l'eau de mer dépend fortement de l'activité photosynthétique. Une image globale de la photosynthèse dans l'océan est obtenue en mesurant l'absorption de la lumière solaire par la chlorophylle à partir de capteurs embarqués sur des satellites (Chapitre « Production biologique »). Connaissant la quantité de chlorophylle et la quantité de lumière disponible, il est possible d'estimer l'intensité de la photosynthèse dans les eaux de surface (le satellite ne « voit » que la chlorophylle située dans les premiers mètres de l'océan). Malheureusement ceci ne suffit pas pour déterminer précisément la concentration en CO_2 de l'eau de mer car la reminéralisation est à l'œuvre même dans les eaux superficielles. La concentration en CO_2 des eaux de surface est donc contrôlée par le ratio PN/PR. Ce rapport dépend lui-même de la structure de l'écosystème et de la disponibilité ou non d'éléments nutritifs. Il faut donc utiliser un modèle « biologique » décrivant l'écosystème couplé à un modèle « physique » décrivant les apports d'éléments nutritifs par les courants. Il faut insister sur le fait que même si les échanges océan-atmosphère se passent, par définition, à la surface de l'océan, beaucoup de processus important ont lieu en profondeur. Par exemple, en régime oligotrophe, on trouve fréquemment un maximum de chlorophylle entre 50 et 100 m de profondeur, indétectable par les satellites. De plus le modèle « physique » peut faire remonter à la surface dans les zones d'upwelling ou durant le mélange hivernal des eaux d'origine plus profondes qui ont été enrichies en CO_2 par la reminéralisation.

La température de la surface de l'océan est beaucoup plus simple à obtenir à l'échelle globale grâce aux satellites météorologiques qui mesurent le rayonnement infra-rouge émis par la surface de l'océan.

Connaissant la température et la concentration en CO_2 , on connaît la P_{CO_2} de l'eau de mer et la différence de P_{CO_2} entre l'océan et l'atmosphère (Fig 12a). Il reste donc connaître la vitesse du vent pour contraindre la vitesse des échanges air mer (Fig 12b). La vitesse du vent est donnée par les modèles météorologiques. Elle peut être également estimée à partir des satellites altimétriques qui mesure « entre autre » la hauteur des vagues qui est fortement corrélée à la vitesse du vent. Aussi précise que puisse être cette estimation, les incertitudes sur la relation entre la vitesse du vent et la vitesse du piston limite la connaissance des flux.

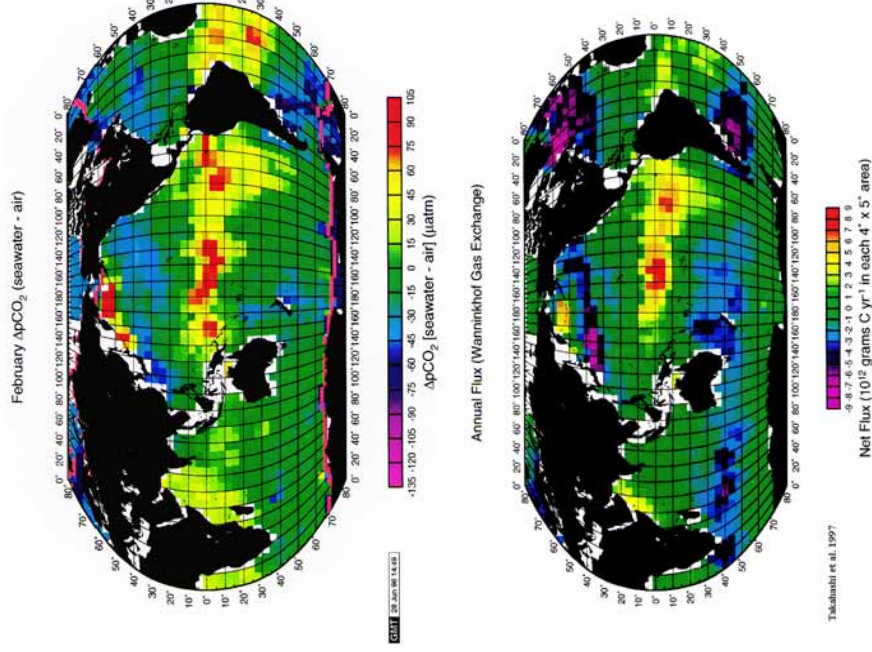


Figure 12 : (a) Différence de P_{CO_2} entre l'océan et l'atmosphère. (b) Flux net de CO_2 vers l'atmosphère.

Observation de la perturbation anthropique dans les eaux de surface

Alors que l'effet des émissions anthropiques sur la concentration du CO_2 dans l'atmosphère a été mesurée depuis près d'un demi-siècle par D. Keeling à Hawaii, l'effet de ces émissions sur la concentration océanique du carbone a été beaucoup plus difficile à mettre en évidence. En effet, les variations saisonnières de P_{CO_2} ^{eau de mer} sont très supérieures à l'augmentation de ΣCO_2 due à l'augmentation de P_{CO_2} ^{atm}. L'absorption du CO_2 anthropique par l'océan a donc longtemps été déterminée par des méthodes indirectes faisant intervenir des traceurs. Nous allons y revenir. Grâce à la mise en place de quelques stations marines permanentes, il est aujourd'hui possible de quantifier directement l'absorption du CO_2 anthropique par l'océan de surface. Les données obtenues à la station américaine BATS aux Bermudes confirment que l'effet anthropique est faible par rapport aux variations saisonnières (Fig. 13). En 15 ans, le ΣCO_2 a augmenté en moyenne de 1 % alors que P_{CO_2} ^{atm} et P_{CO_2} ^{eau de mer} ont augmenté de 10 % (on retrouve bien le facteur de Revelle !). Au contraire, l'alcalinité ne montre pas de variations à long terme. Le $\delta^{13}\text{C}$ du DIC a diminué de 4,5 ‰ ^{eau de mer} suivant ainsi le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 atmosphérique. La comparaison de P_{CO_2} ^{atm} et P_{CO_2} ^{eau de mer} montre que dans cette zone l'océan absorbe du CO_2 de l'automne au printemps, qu'elle ne dégage faiblement que l'été et qu'en moyenne elle se comporte en puit de CO_2 .

ΣCO_2 est maximum en hiver à cause de l'approfondissement de la couche de mélange qui permet l'apport d'eaux riches en CID et aux basses températures qui favorisent le pompage de CO_2 . Au contraire, ΣCO_2 est minimum à la fin de l'été, quand une grande quantité de CO_2 dissous a été consommée par l'activité biologique ou a été dégazé des eaux chauffées par le soleil. P_{CO_2} ^{eau de mer} n'est pas en phase avec ΣCO_2 . P_{CO_2} ^{eau de mer} est minimum en hiver quand les eaux sont froides et que le mélange vertical fait remonter vers la surface des eaux plus profondes riches en CO_2 et P_{CO_2} ^{eau de mer} est maximum en été quand les eaux sont chaudes. Exo ?

Les variations du $\delta^{13}\text{C}$ sont principalement liées au variation de ΣCO_2 (mélange – consommation). Ici l'apport du $\delta^{13}\text{C}$ est de permettre de faire la part des variations de ΣCO_2 liées à la production-respiration de matière organique d'une part et aux échanges avec l'atmosphère d'autre part, grâce aux différentes signatures isotopiques des réservoirs de carbone (**chapitres sur les isotopes**). Il est ainsi possible d'établir un bilan complet des flux de carbone dans la couche de surface.

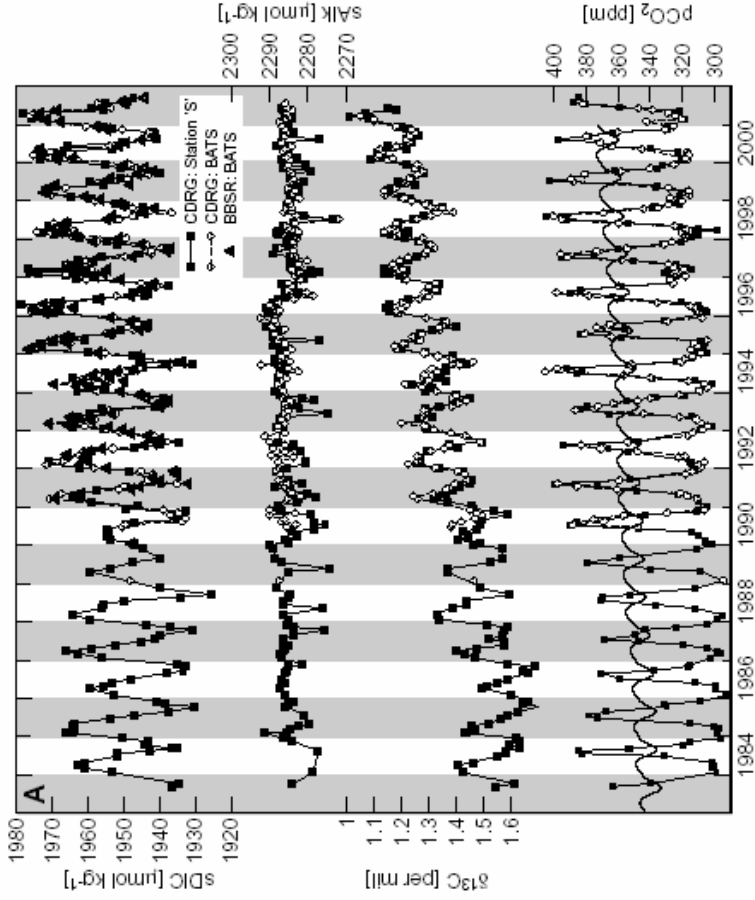


Fig. 13 : Evolution du carbone inorganique dissous à la station BATS (Bermudes) de 1984 à 2001. [Gruber, 2002 #1010].

L'amplitude de la variation saisonnière de ΣCO_2 n'est pas constante d'une année sur l'autre. Une étude détaillée montre qu'elle peut être reliée à l'Oscillation Nord Atlantique. Cette oscillation représente les fluctuations de la différence de Pression entre l'Anticyclone des Açores et la dépression d'Islande. Les années de faible NAO, la faible température des eaux de surface favorise le pompage du CO_2 atmosphérique et le fort mélange hivernal entraîne la remontée d'eaux profondes froides et riches en éléments nutritifs qui permettront une importante activité biologique le printemps venu et donc un pompage biologique du CO_2 (Fig. 14). Au contraire, les années de forte NAO, la température élevée des eaux de surface et le faible mélange hivernal qui ne permet pas de réalimenter les eaux de surface en éléments nutritifs conduisent à un pompage limité du CO_2 au cours de l'année.

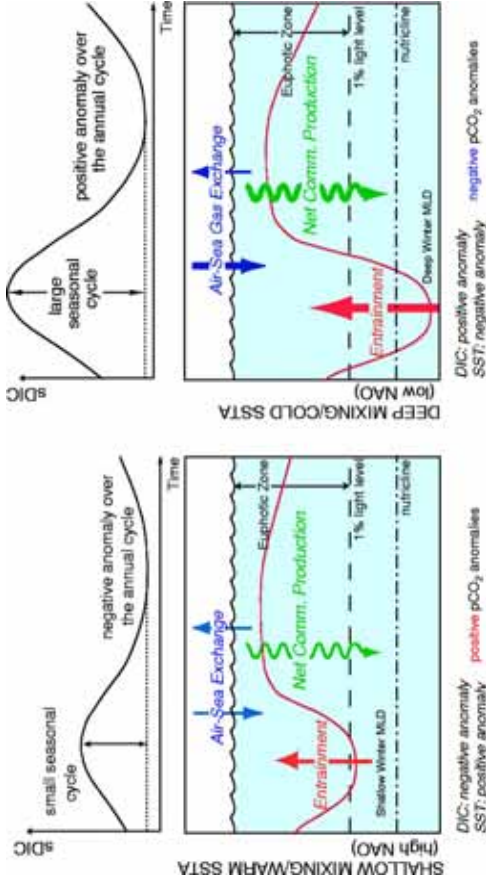


Fig. 14 : Variation des flux de carbone à la station BATS. La ligne rouge représente l'évolution de la profondeur de la couche de mélange tout au long de l'année. (a) les années de fort indice NAO, les relativement fortes températures de surface conduisent à un faible pompage du CO_2 atmosphérique. (b) les années de faible indice NAO, les relativement faibles températures de surface conduisent à une forte absorption du CO_2 atmosphérique grâce à des effets accrus du pompage thermodynamique et biologique. [Gruber, 2002 #1010].

4) Propagation de la perturbation anthropique en profond

L'efficacité de la régulation de $\text{P}_{\text{CO}_2}^{\text{atm}}$ par l'océan dépend fortement de la vitesse à laquelle le CO_2 anthropique absorbé dans les eaux de surface peut être transporté et stocké dans les eaux profondes. L'évaluation directe de la variation de ΣCO_2 au cours du temps est difficile. Par contre les perturbations anthropiques ont entraîné des variations significatives de $\delta^{13}\text{C}$ et du $\Delta^{14}\text{C}$ atmosphérique. On utilise ces signatures isotopiques pour suivre la propagation du carbone anthropique dans l'océan.

La combustion des carburants fossiles injecte dans l'atmosphère du CO_2 très appauvri en ^{12}C . Les mesures effectuées dans l'océan Pacifique en 1970 et en 1990 montrent qu'une baisse de $\delta^{13}\text{C}$ est perceptible jusqu'à 300 m à l'équateur, entre 750 m et plus de 1000 m dans les gyres sub-tropicaux et aux hautes latitudes. Ceci traduit l'arrivée de carbone anthropique en 20 ans à ces profondeurs (Fig. 15). Ces données, associées à l'évolution de $\delta^{13}\text{C}$ dans l'atmosphère et la biosphère permettent de déterminer la part respective de l'océan et de l'atmosphère dans l'absorption du carbone anthropique.

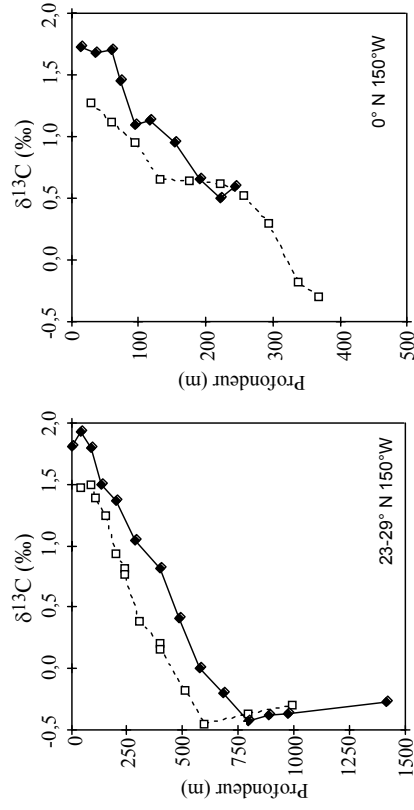


Fig. 15 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau de mer entre 1970 (losanges noirs) et 1990 (carrés blancs) en fonction de la profondeur. Notez la différence de profondeur de pénétration entre le tropique et l'équateur. Les données ont été obtenues dans l'océan Pacifique. D'après Quay et al. (1992).

De même la perturbation du $\Delta^{14}\text{C}$ par les essais nucléaires à l'air libre est visible jusqu'à des profondeurs allant de 300 m à l'équateur jusqu'à environ 600 – 1000 m de profondeur dans les zones subtropicales, seulement 20 ans après le début des essais (Figure 2 du chapitre 3). Le $\Delta^{14}\text{C}$ et le $\delta^{13}\text{C}$ montrent tous les 2 qu'en une quinzaine d'année le CO_2 anthropique a atteint une profondeur d'environ 600 m soit un parcours moyen de l'ordre de 300 m. Cela correspond à une coefficient de diffusion turbulente de $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ (eq. 14, chapitre V). Or, nous avons vu au chapitre V que la diffusion verticale dans la thermocline n'est que de l'ordre de $0,17 \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette différence d'un ordre de grandeur s'explique par les mouvements horizontaux de l'eau comme le montre la répartition méridionale du $\Delta^{14}\text{C}$ dans l'océan de surface (Fig. 16).

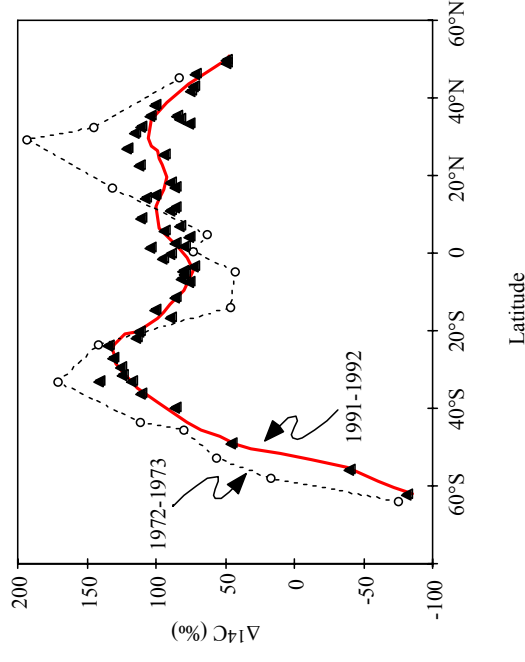


Figure 16. Variation du $\Delta^{14}\text{C}$ dans les eaux de surface du Pacifique en fonction de la latitude dans les années 70 et les années 90. Comparez ces variations avec celles du $\delta^{13}\text{C}$.

Le signal anthropique est plus ou moins visible dans les eaux de surface selon la latitude. Dans les années 70, les mesures faites dans le Pacifique montrent des $\Delta^{14}\text{C}$ d'environ -170‰ dans les gyres subtropicaux alors qu'ils ne sont que de -100‰ à l'équateur et de -70‰ au sud de 60° Sud. Ces variations reflètent des caractéristiques importantes de la circulation océanique. L'empilement et l'enfoncement des eaux de surface dans les gyres subtropicaux favorisent la propagation du ^{14}C anthropique en profondeur. Au contraire, à l'équateur, la remontée en surface d'eau profonde et riche en CID "âgé" dilue la signature anthropique. Cet effet de mélange est encore plus visible dans le Sud du Pacifique où l'importance du mélange vertical est telle que la perturbation anthropique n'est pas visible. Des mesures effectuées dans les années 90 montrent que les variations visibles dans les années 70 ont été partiellement gommées. La diminution du $\Delta^{14}\text{C}$ des gyres subtropicaux s'explique par une diminution de l'apport atmosphérique et la dilution du signal anthropique dans du carbone "âgé" provenant des eaux profondes. Curieusement, il y a une augmentation du $\Delta^{14}\text{C}$ à l'équateur: ceci est dû au transport latéral d'eau qui était dans la thermocline au niveau des gyres subtropicaux dans les années 70 et qui se retrouve à l'équateur dans les années 90. On obtient donc une structure en pelure d'oignons dans laquelle, le carbone est transporté le long de surfaces de densité constante (isopycnes) qui sont en contact avec l'atmosphère à environ 40° de latitude N et S (Fig. 17 et chapitre « physique de l'océan »). Ces isopycnes s'enfoncent sous les gyres subtropicaux puis elles remontent vers la surface à l'Equateur. Cette structure est parfaitement visible sur les sections présentées sur la figure 1 du chapitre « circulation thermo-haline ».

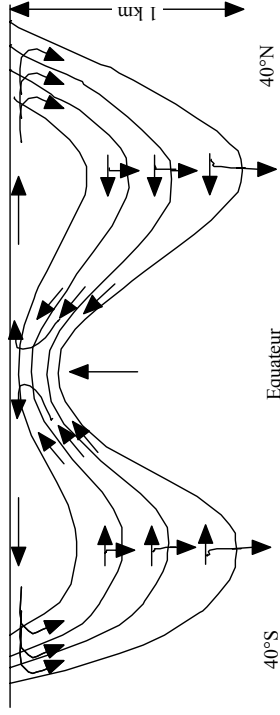


Figure 17: La ventilation de la thermocline telle qu'elle est envisagée à partir du $\Delta^{14}\text{C}$ anthropique. La pénétration du signal se fait le long de surfaces de densité constantes légèrement inclinées par rapport à l'horizontal par rapport à l'horizontal plutôt que par mélange vertical rendu difficile à cause du gradients de densité. De l'eau à $\Delta^{14}\text{C}$ positif est transportée latéralement depuis les gyres vers l'équateur.

Le $\Delta^{14}\text{C}$ et le $\delta^{13}\text{C}$ permettent donc de quantifier les flux de CO_2 pompés par l'océan. Illustrons cela à partir de l'exemple du $\delta^{13}\text{C}$.

exercice

On établit un bilan des flux de carbone entre l'océan, l'atmosphère et la biosphère continentale de 1970 à 1990 afin de déterminer les rôles respectifs de l'océan et de la biosphère continentale dans l'absorption du CO_2 anthropique.

Entre 1970 et 1990, 102 Gigatonnes de carbone (GTC) ont été injectés dans l'atmosphère par la combustion des carburants fossiles et la déforestation. Le $\delta^{13}\text{C}$ des carburants fossiles et des forêts brûlées est de -27% . Durant la même période, la quantité de carbone (CO_2) dans l'atmosphère est passée de 696 GTC à 754 GTC et sa composition isotopique est baissée de $-7,36\%$ à $-7,76\%$. Sur les 102 GTC émises, seules 65 ce sont accumulées dans l'atmosphère et donc 47 GTC du CO_2 a déjà été réabsorbé par l'océan et la biosphère.

La combustion des carburants fossile n'est pas la seule source de CO_2 pour l'atmosphère : il faut également prendre en compte le dégazage de l'océan et le carbone émis par la destruction naturelle de biomasse.

Le $\delta^{13}\text{C}$ de l'océan de surface est de l'ordre de $+1\%$. Comme nous l'avons vu précédemment, entre 1970 et 1990, la pénétration du carbone anthropique est observable jusqu'à 1000 m de profondeur dans le Pacifique et la variation moyenne du $\delta^{13}\text{C}$ induite est de $-0,2\%$. En extrapolant à l'ensemble de l'océan, cela correspond à un réservoir contenant $C_0 = 10000$ GTC.

La biosphère continentale apporte du carbone à l'atmosphère via la dégradation de la matière organique et les feux de biomasse. La biosphère n'a pas un $\delta^{13}\text{C}$ uniforme : le $\delta^{13}\text{C}$ des feuilles d'arbre et des plantes annuelles est déterminée par le $\delta^{13}\text{C}$ de l'atmosphère récente, alors que celui des arbres est moins négatif car lors de leurs croissance (plusieurs dizaines ou centaines d'années auparavant) l'atmosphère avait un $\delta^{13}\text{C}$ moins négatif. On suppose que la quantité de carbone

émise annuellement dans l'atmosphère, compense approximativement la photosynthèse (100 GTC/an). Le $\delta^{13}\text{C}$ de la biosphère continentale est en moyenne de -27% .

- 1) Quelle est l'origine du changement de $\delta^{13}\text{C}$ dans l'atmosphère? Pourquoi le changement est-il moins important dans l'océan et la biosphère continentale ?
- 2) Quelle était la quantité totale de carbone présente dans le système océan superficiel-atmosphère-biosphère continentale en 1970 ? et en 1990 ?
- 3) En déduire l'équation de conservation de CO_2 entre 1970 et 1990. Faites apparaître la quantité nette absorbée par l'océan et celle absorbée par la biosphère continentale.
- 4) Quelle est la quantité totale de ^{13}C présente dans le système océan superficiel-atmosphère-biosphère continentale en 1970 ? et en 1990 ? Ecrivez l'équation de bilan des flux de ^{13}C et faites apparaître les flux nets de carbones absorbés par l'océan et la biosphère
- 5) A partir des 2 équations précédentes, déterminez les flux nets de CO_2 absorbés par l'océan et la biosphère continentale. Commentez les résultats

Solution :

Tous calculs faits, on obtient sur 20 ans : un flux net de carbone de 42 GTC depuis l'atmosphère vers l'océan (soit 2,1 GTC/an) et un flux net de carbone de 2GT depuis la biosphère vers l'atmosphère (soit 0,1 GTC/an) (soit assez peu finalement, la biosphère continentale reste constante.

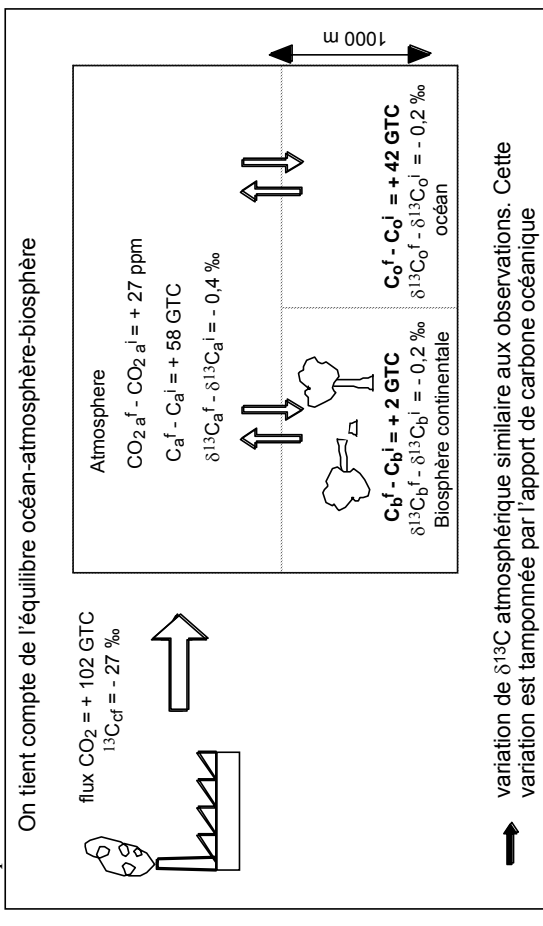


Fig. 16 : Flux de carbone entre l'atmosphère, l'océan de surface et la biosphère entre 1970 et 1990. Entre 1970 et 1990, environ 12400 GTC ont été émises dans l'atmosphère à partir de l'océan, de la biosphère continentale et des carburant fossiles. L'essentiel de ce carbone ne

fait que transiter par l'atmosphère et il est réassimilé par l'océan superficiel et la biosphère continentale

Des méthodes utilisant les données hydrologiques permettent d'estimer l'assimilation du CO_2 anthropique par l'océan. A partir de la température, de la salinité, de l'alcalinité et de la concentration en sels nutritifs d'une masse d'eau, il est possible de recalculer la concentration qu'elle aurait si elle avait été formée avec une atmosphère contenant 280 ppmv de CO_2 , en faisant ce calcul pour l'ensemble de l'océan, on constate que les zones préférentielles de pompage du CO_2 anthropique sont l'Atlantique Nord (transport en profondeur par la NADW) et la bande 30°S-60°S (eau ayant un faible facteur de Revelle). Ces estimations suggèrent qu'entre 1800 et 1994, l'océan a absorbé 48% des émissions anthropiques. Ceci impliquerait pour boucler le budget du CO_2 atmosphérique sur la même période la biosphère continentale se soit comportée comme une source de CO_2 .

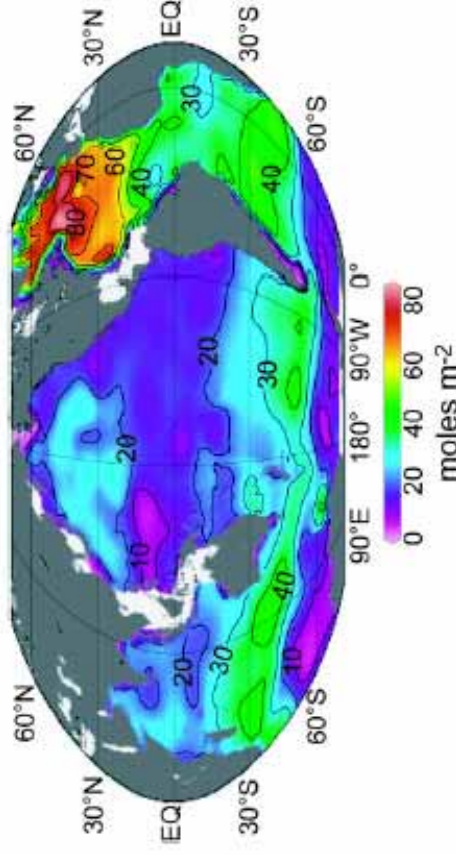


Fig. 17 : Pénétration du CO_2 anthropique dans l'océan [Sabine, 2004 #1009]

Le carbone anthropique est donc transporté rapidement jusqu'à 1000 m de profondeur, mais il s'agit d'un stockage est transitoire puisqu'en quelques décennies ce carbone est dégazé à l'équateur. Pour que le carbone anthropique soit isolé à long terme de l'atmosphère, il doit être transporté en dessous de la thermocline, dans les eaux profondes. Ce transport se fait par 2 voies : la circulation thermohaline (cf chapitre circulation thermohaline) et la chute des particules marines qui représentent respectivement 90 % et 10% du flux de carbone vers l'océan profond. La circulation thermohaline se faisant à l'échelle de temps du millénaire, elle ne permet pas un stockage rapide du CO_2 anthropique. Compte tenu de la vitesse de chute des particules, le transport particulier est susceptible de réagir beaucoup plus rapidement. Une augmentation de l'export de carbone particulière vers les eaux profondes a une incidence directe sur $P_{\text{CO}_2}^{\text{eau de mer}}$.

Actuellement la pompe biologique est limitée en premier lieu par l'épuisement d'éléments nutritifs comme les nitrates ou les phosphates dans les eaux de surface. Cependant, dans les zones HNLC, des quantités importantes de nitrates et de phosphates à la disposition des algues restent inutilisés. Il est aujourd'hui accepté que dans ces régions à l'écart des apports de poussière d'origine continentale, la production biologique est limitée par l'absence de Fer (voir chapitre « production biologique »). Peut-on les fertiliser en apportant artificiellement du fer ? Les expériences à la mer à l'échelle du km ont eu des résultats ambigus. L'ajout de Fer stimule la photosynthèse et entraîne bien une baisse de la $P_{\text{CO}_2}^{\text{eau de mer}}$, mais cela n'est pas nécessairement suivi d'un export de carbone particulier. De plus, nonobstant les répercussions écologiques qui sont impossibles à prévoir, une fertilisation à grande échelle de l'océan austral par exemple n'aurait probablement qu'un faible impact sur le niveau de CO_2 dans l'atmosphère.