

Autour des conférences de Murry Salby et du séjour atmosphérique du CO₂

NZCLIMATE Truth Newsletter No 313

Posted on June 21, 2013 by Anthony Watts

Par Dr. Vincent Gray

1. Roy Spencer et Murry Salby

La plus grande difficulté à laquelle sont confrontés les promoteurs de la théorie qui veut que les émissions de CO₂ soient la cause du réchauffement global est la vérité inconfortable qu'il est impossible de mesurer la température moyenne de la surface de la terre par aucune des technologies connues. Sans cette information il n'est pas possible soutenir un réchauffement global.

De façon à affirmer cette proposition il a été fabriqué un « Enregistrement des Anomalies de la Température Globale Moyenne de Surface » (MGSTAR = EATGMS) à partir des mesures de température prises dans les stations météorologiques. Il importe peu que

Il n'y a pas de méthode standardisée pour faire ces observations,

Elles ne représentent pas la surface de la terre et sont pire à mesure que vous remontez dans le temps,

Leurs emplacements sont près des villes,

Seules températures maximales et minimales sont mesurées,

Le nombre et l'emplacement des stations change tous les jours.

En dépit de ces défauts, qui auraient tué l'idée dans l'œuf quand des chercheurs intelligents contrôlaient les revues scientifiques, les gens ont été persuadés que cette procédure douteuse est un guide avisé pour le changement global de température. Ils semblent même accepter qu'une variation sur un siècle de quelques décimales d'un degré est une raison de s'alarmer.

John Christy et Roy Spencer en 1979 à l'Université de Huntsville Alabama ont mis au point une procédure alternative pour représenter les anomalies de température dans la basse troposphère en utilisant les changements du spectre de micro-onde de l'oxygène enregistré par satellites sur de Unités de Sondage Micro-onde (MSUs). Ceci élimine beaucoup des défauts de la méthode MGSTAR. Elle est presque complètement globale, pas seulement réduite aux villes. Bien qu'il lui manque l'Arctique, c'est aussi vrai de MGSTAR. Il y a eu quelques problèmes de calibrage et de confiance mais ils sont bien moindres que les problèmes de l'enregistrement MGSTAR. Ils sont donc plus sûrs. Dès le début les deux enregistrements ont été divergents. Cela a créé une telle panique que les supporters du GICC ont mis en place un dispositif alternatif pour contrôler les résultats, le Remote Sensing Systems sous l'égide de la NASA et dans les mains expertes de Franck Wentz, un supporter du GICC. A leur profond désappointement ce n'est pas ce qui est advenu. La version RSS de l'enregistrement des anomalies de la température globale est essentiellement la même que celle de l'Université de Huntsville. C'est aussi la même que celle réalisée par des ballons radio-sonde sur la même période.

L'enregistrement MSU dure maintenant depuis 34 ans. Spencer a récemment publié une comparaison entre les prédictions de température d'un grand nombre de modèles du GICC avec leurs projections dans le futur et de l'enregistrement de température du MSU et des ballons sonde. Ici

<http://www.drroyspencer.com/wp-content/uploads/CMIP5-73-models-vs-obs-20N-20S-MT-5-yr-means1.png>

Il est sûrement évident que tous les modèles sont faux et que leurs projections n'ont pas de sens. Je pourrais aussi ajouter que la ligne centrale [moyenne ?] est aussi sans signification.

2 MURRY SALBY

Murry Salby est professeur de sciences du climat à l'Université McQuarry où il a un programme de recherche impressionnant que l'on peut voir à : <http://envsci.mq.edu.au/staff/ms/research.html>

Il a publié un livre « Physique de l'atmosphère et du climat ».

Il a récemment présenté ses vues sur le climat dans deux présentations Youtube. J'ai trouvé nécessaire de les voir toutes deux plusieurs fois avant d'avoir une idée claire de ce qu'il avance. La première était une présentation à l'Institut Sidney le 2 août 2011.

https://www.youtube.com/watch?feature=player_embedded&v=YrI03ts--9I

Il commence par l'enregistrement paléographique basé sur les carottes glaciaires et montre qu'il y a une relation étroite entre le gaz carbonique et la température, avec la température venant d'abord. La même chose s'applique au méthane. Il s'attache ensuite à l'enregistrement plus récent du CO₂ et présente les graphiques du carbone 13, qui diminuent sur toute la séquence. Puisque le matériel végétal préfère le C¹², ceci signifie que le CO₂ additionnel vient de matériel végétal. Le GICC soutient que ce matériel additionnel doit venir de la combustion des carburants fossiles, ainsi, c'est leur « Smoking Gun », l'accroissement de CO₂ est causé par des émissions dérivées de l'homme.

Mais le CO₂ supplémentaire, dérivé des plantes, pourraient être naturel. Salby entreprend de montrer que c'est vrai. Il montre une carte satellite des sources naturelles de CO₂ qui viennent plus des tropiques que des régions tempérées (mais seulement 6% de plus).

Il fournit ensuite des données et graphiques qui montrent que le CO₂ additionnel provient de ce qui arrive pendant une fluctuation de température, en utilisant l'enregistrement de température du satellite (MSU) depuis 1978. Il montre que le CO₂ qui est re-largué par une augmentation de température, est toujours plus abondant que le CO₂ absorbé quand la température tombe, ce qui donne dans l'atmosphère un accroissement net.

L'accroissement de CO₂ est de source naturelle. Il n'est pas lié à la température, mais au comportement des fluctuations de température.

La seconde présentation Youtube à :

http://www.youtube.com/watch?v=2ROw_cDKwc0&feature=player_embedded

S'est tenue à Hambourg le 18 avril 2013.

Elle commence par une tentative d'éclaircir la discordance de la première présentation, où le gaz carbonique était lié à la température dans les proxies carottes glaciaires et où le gaz carbonique était lié à la différence entre émission et absorption au cours d'une fluctuation lors des mesures récentes. Il réalise ceci en mettant en cause la fiabilité des mesures dans les carottes glaciaires, quelque chose que mon ami disparu Zbigniew Jaworowski remettait en cause en 1997.

Il souligne que la neige qui piège l'air de l'atmosphère et ensuite se solidifie réduit les fluctuations de température qui sont la source réelle de l'accroissement du CO₂, et aussi qu'une certaine diffusion des gaz doit se produire quand ils sont enfouis. Par une série de calculs plutôt sophistiqués il restaure l'effet de fluctuation des carottes glaciaires et montre que c'est compatible avec les calculs sur les mesures récentes.

Il étend ses calculs de CO₂ à partir des fluctuations des mesures instrumentales de température. Quand il tient compte de leur faible représentativité (seulement 8% de la terre en 1860) il obtient un accord impressionnant entre les accroissements de gaz carbonique et les additions naturelles calculées dérivées des fluctuations de température sur sa gamme entière.

Il montre que pour l'enregistrement MSU, le gaz carbonique est complètement sans relation avec la température. Nous savons déjà de la première partie de cette lettre que les modèles climatiques fondés sur l'affirmation que les accroissements de gaz carbonique influent sur la température globale sont fondamentalement faux, donc il n'est pas important de savoir s'ils sont de source humaine ou naturelle.

Je suis véhémentement contre la science par Youtube. Dans l'ancien temps toute nouvelle théorie d'un universitaire reconnu devait être bienvenue dans les revues, mais de nos jours toute discordance avec l'orthodoxie du GICC aurait des difficultés à trouver une place dans un journal scientifique. C'est pourquoi, ce matériel de Salby nécessite aussi d'être documenté proprement avant d'être considéré avec sérieux.

Cheers Vincent Gray Wellington, New Zealand

Michel LN35

A la suite de la première conférence de Salby (Sidney) des commentaires intéressants ont été faits sur le site notrickszone de Pierre Gosselin. J'ai traduit ci-dessous deux interventions que je trouve pertinentes, celle de Ferdinand Englebeen, plutôt luckewarmer, plus encore que Salby et celle de Glassman, nettement sceptique évoquant certains avantages explicatifs de la Loi de Henry.

Un lecteur Jeff Glassman commente Murry Salby et le forçage climatique

By P Gosselin on 19. Juni 2013

<http://notrickszone.com/2013/06/19/reader-jeff-glassman-comments-on-murry-salby-and-co2-climate-forcing/>

Le lecteur Jeff Glassman de rocketscientistsjournal.com a laissé un commentaire à propos de Murry Salby qui a été retenu regrettablement dans le filtre à spam. Puisqu'il a passé beaucoup de temps à le rédiger, j'ai élevé son commentaire au niveau de billet.

[NdTrad. : je rajoute ici le commentaire n°4 de F Englebeen auquel celui de Jeff Glassman n° 7 fait allusion.]

4. Ferdinand Englebeen 18 avril 2013 à 17 :30

Malheureusement, Salby a tort sur plusieurs points.

- Bien sûr il y a peu de différence dans le rapport ¹³C/¹²C des restes de plantes récentes due à l'utilisation de combustibles fossiles, mais il y a deux points qui font la différence : les plantes récentes contiennent du ¹⁴C venant des rayons cosmiques et des essais nucléaires des années 50s. Les combustibles fossiles n'en ont pas car beaucoup trop âgés. Cela nécessitait des corrections pour la

datation au radiocarbone depuis 1870. Le second point est même beaucoup plus décisif : à la fois l'utilisation de combustibles fossiles et les restes de plantes récentes nécessitent de l'oxygène. L'utilisation d'oxygène par les fossiles peut être calculée à partir des ventes [de pétrole] et de l'efficacité de la combustion. La diminution de l'oxygène au cours du temps peut être mesurée. Ce qui montre que légèrement moins d'oxygène que prévu est utilisé par l'emploi des combustibles fossiles. Donc, la biosphère entière (plantes animaux, microbes, ...) produit légèrement plus d'oxygène qu'elle n'en utilise et ainsi, est un puits net de CO₂, pas une source et laisse légèrement plus de ¹³C dans l'atmosphère que de ¹²C. Donc la biosphère n'est pas la cause du déclin continu du rapport ¹³C/¹²C constaté sur les derniers 150 ans.

Voir : http://www.bowdoin.edu/~mbattle/papers_posters_and_talks/BenderGBC2005.pdf

Les océans non plus : toute addition substantielle de CO₂ de l'océan (profond) augmenterait le rapport ¹³C/¹²C dans l'atmosphère, mais nous y voyons un déclin continu...

- Température et niveaux de CO₂:

En accord avec la loi de Henry, l'équilibre entre le CO₂ dans l'atmosphère et dans les océans change d'environ 16 ppmv/°C. C'est tout. Donc le changement d'au maximum 1 °C depuis le LIA devrait avoir donné un accroissement d'au maximum 16 ppmv dans l'atmosphère. Pas les plus de 100 ppmv que nous avons vu depuis 1850 ou 70+ ppmv depuis le début des mesures précises au pôle sud et à Mauna Loa. Le reste est dû à l'homme ... En fait plus parce que des températures plus élevées en général accroissent l'aire de croissance des plantes. La dépendance vraie de court terme du CO₂ à la température (de la saison à la décennie) est de 4-5 ppmv/°C, celle à très long terme (multi-décennale à multimillénaire) est 8 ppmv/°C.

Ce que Salby confond est la variabilité de court terme, induite par la température, de la capacité de PUIITS naturel, autour de la tendance, avec la cause de la tendance elle-même. Mais dans les 50+ dernières années, la nature a été un puits net pour le CO₂, pas une source ...

Voir ensuite :

http://www.ferdinand-engelbeen.be/klimaat/co2_measurements.html#The_mass_balance

Que les hommes soient la cause de l'accroissement ne fait aucun doute, mais cela ne dit rien de l'effet de cet accroissement du CO₂ sur la température. C'est un sujet complètement différent, sur lequel la discussion devrait être concentrée ...

7. Jeff Glassman 18 juin 2013 à 22 :07

Le 18/04/2013, Ferdinand Engelbeen ne comprend pas la Loi de Henry et sa dominance sur le CO₂ atmosphérique à l'exclusion des émissions humaines.

1. Ni Salby ni le GICC ne se réfèrent à la solubilité du CO₂ dans l'eau, ou à la loi de Henry. En essayant de réhabiliter le Facteur de Revelle pour l'AR4, un auteur du GICC a montré qu'il était dépendant de la température, et comme on peut le voir, ressemblant au coefficient de Henry pour le CO₂ dans l'eau. Le rapporteur expert Nicolas Gruber expliqua que cette dépendance était « *une idée fausse courante* ». En conséquence, l'éditeur du GICC enleva la figure du rapport final « *de façon à ne pas occasionner de confusion pour le lecteur* », on suppose avec les effets gênant de la solubilité. Cf Brouillon de 2^e rang, fig 7.3.10(a) et AR4, fig 7.11.

2. Alors que les valeurs de laboratoire des coefficients de Henry requièrent approximativement, un équilibre thermodynamique, la Loi de Henry n'impose pas l'équilibre thermodynamique et ses coefficients doivent donc être utilisés de façon réfléchie. Ni le climat, l'océan, la surface, ni la source principale de chaleur de la terre, le soleil, ne sont jamais en équilibre thermodynamique. Le GICC et Salby se réfèrent à cet équilibre, ce qui est faux s'ils entendent l'équilibre thermodynamique et sinon ils n'ont donné aucune définition pour leur équilibre particulier.

3. Le coefficient de Henry pour le CO₂ varie d'un facteur de plus de 5 (0.06 à 3.3) avec la température du solvant, l'eau. C'est une constante de proportionnalité pour la dissolution du CO₂ due à sa pression partielle. Ainsi, l'océan absorbe d'autant plus de CO₂ que la pression partielle de CO₂ augmente ou que la température de l'océan baisse. Appliquer la loi de Henry en rapport avec la température de l'air, sans plus, est une erreur.

4. Dans l'enregistrement de Vostok, cependant, les données de température de l'air et le CO₂ varient suivant la loi de Henry et certainement sans aucune contribution humaine. La température de l'air à Vostok, déduite des teneurs en oxygène et deutérium, semble aussi mesurer la température de la mer [d'où vient l'eau lourde ¹⁸O et D]. La Loi reste applicable aujourd'hui pour prédire le CO₂ atmosphérique.

5. La variation de pic à pic de CO₂ à Vostok est d'environ 120 ppmv, alors que la variation correspondante de température de l'air y est de 12K, donnant ainsi une sensibilité d'environ 10ppmv/K.

6. Comme Salby l'a redécouvert, le paléo-CO₂ suit la température avec un pic d'environ un millénaire. Il ne mentionne pas de recherche sur la cause de ce retard. Quoiqu'il en soit, comparer le

CO₂ et la température de l'air ou de la mer sur des données de l'ère industrielle ou sur toute période commune est hors de propos. La mesure du CO₂ résulte des changements de température des siècles passés.

7. Le retard dominant observé du CO₂ par rapport à la température de l'air et peut-être à celle de l'eau est à peu près le même que l'estimation de la période de la circulation méridionale de retour, MOC. Ce courant, aussi connu comme la grande ceinture de convoyage [circulation thermohaline ?], draine des eaux presque gelées des pôles, saturées en CO₂, au fond de l'océan, autour du globe et remonte sur la côte est du Pacifique, un millénaire plus tard. Là, les vieilles eaux, toujours saturées en CO₂, chauffent jusqu'aux températures tropicales et dégazent. Maintenant vidées, [de leurs gaz] les vieilles eaux circulent en surface vers les pôles, se refroidissant pour, en chemin, se recharger en CO₂. Ce sous-modèle tenant compte du retard, renforce le modèle de corrélation entre courbe CO₂ et température à Vostok. La conclusion est que le CO₂ atmosphérique répond à la Loi de Henry appliquée à l'océan.

8. Les flux naturels de CO₂ aujourd'hui sont des SWAGs, justes peut-être à un chiffre significatif. Les flux sont d'environ 91 GtC/an de l'océan, 120GtC/an des terres (Salby utilise des valeurs obsolètes deux fois trop faibles), et encore 270 GtC/an de l'eau des feuilles, un paramètre que le GICC a estimé mais jamais appliqué. L'émission humaine est un petit chiffre perdu dans le bruit des autres flux, pire que ne le suggère Salby. Les modèles du GICC, les GCM (Modèles de Circulation Générale) sont des simulations à faible signal où le monde naturel est faussement présumé n'avoir que zéro effet net.

9. Salby redécouvre aussi que les données des carottes glaciaires sous-estiment le CO₂ atmosphérique, en particulier celui de la Courbe de Keeling. Cette courbe est un enregistrement reconstitué fortement filtré, pour MLO (Mauna Loa Observatory), la « série étalon », une référence que les experts du GICC utilisent pour calibrer les autres stations en un faux agrément global. Ceci fait que les données de MLO apparaissent globales faisant que le CO₂ atmosphérique est donc à longue durée de vie, et ainsi fait que le CO₂ anthropique s'accumule dans l'atmosphère pour un effet maximal. Le CO₂ est fixé dans les carottes glaciaires une fois que le réseau du névé est fermé et ceci peut demander entre 600 et 2000 ans maximum (les estimations varient) Aussi les échantillons de Vostok ont une période moyenne d'environ 1500 ans. Ainsi, les données de Vostok sont des moyennes sur 600 à 2000 ans, et les chance d'échantillonner au hasard un événement comme les 50 ans de la courbe de Keeling sont de 1 sur 30. Et même si nous l'avions échantillonné, il serait perdu dans le bruit en raison de l'étendue d'ouverture de la fenêtre d'échantillonnage. La longue durée d'ouverture entraîne une perte d'information indélébile.

10. Comme le GICC, Salby s'appuie sur des données des carottes glaciaires qui mélangent subrepticement dans le même graphique les données instrumentales. Voir « Evolution pendant le 20^e siècle », 18/04/2013, 34 :08 ; et AR4, Résumé pour les Décideurs politiques, Figure SPM.1. Dans ces graphiques, la sous-estimation par les carottes glaciaires a disparu, contredisant à la fois le modèle de Salby et la cause réelle : les données de carotte glaciaire sont des filtres passe bas avec une constante de temps de ½ millénaire. Le graphique n'est qu'un autre exemple des fantaisies graphiques du GICC.

11. La conclusion de Salby est correcte, les émissions humaines sont insignifiantes pour la concentration en CO₂ de l'atmosphère. L'enregistrement observé est naturel.

Quelques commentaires et documents traduits par MichelLN35
sur le cycle du carbone et l'effet SUESS. A discuter !!

1) C'est la première fois que je trouve un exposé à peu près clair des implications de la loi de Henry à la dissolution du CO₂ atmosphérique.

2) Pour que les transformations du CO₂ en composés organiques ou inorganiques se fassent, il faut absolument qu'il se dissolve d'abord dans l'eau liquide, soit des nuages, soit de la mer, soit autour des cellules avant d'atteindre les chloroplastes et que les C lourds soient contre-sélectionnés par les enzymes de l'assimilation chlorophyllienne ou les réactions chimiques réglées par les coefficients de partition ionique. La première étape est donc toujours gouvernée par la loi de Henry sur la dissolution.

3) La mer contient un équilibre ionique tamponné entre le CO_2 dissous (~0.5%), le bicarbonate HCO_3^- (~89%) et le carbonate CO_3^{2-} (~10.5%). La présence d'ions basiques conduit à la formation et la précipitation notamment de calcaire CO_3Ca ce qui déplace les équilibres chimiques.

4) La vie utilise le seul CO_2 dissous, pas les formes ionisées. Localement les précipitations issues de condensations à basse température en altitude ramènent à l'océan une grande partie du CO_2 extrait par l'évaporation dans la journée, cette pluie est acide, $\text{pH} \sim 5$ et ne contient pas d'ions basiques. La teneur en CO_2 dissous y est probablement plus forte que dans la mer.

5) Il y a une différence assez grande dans les cinétiques de re-dissolution dans l'océan suivant la position latitudinale des précipitations. Dans la région intertropicale, avec une pluviométrie très élevée, 3 à 10 m par an, la pluie d'orage tombe de façon quasi quotidienne le soir, le ré-équilibre ionique dans l'océan se fait pendant la nuit. Une teneur en CO_2 dissous relativement élevée pendant cette phase correspond à l'assimilation différée des plantes en C4, algues brunes à squelette siliceux (diatomées, radiolaires ...) pour peu qu'elles disposent d'une quantité suffisante de silice. La phase lumineuse chlorophyllienne de ces algues se réalise de jour même sans disponibilité de CO_2 dissous.

6) Dans les régions circumpolaires, dont la température marine est beaucoup plus faible, le retour du CO_2 atmosphérique à la mer est suffisant pour permettre la photosynthèse des plantes en C3 (algues vertes à squelette calcaire ...) qui assimilent le CO_2 de jour, en même temps que s'effectue la fonction chlorophyllienne à l'origine de l'énergie nécessaire à la synthèse organique.

Avant de poursuivre, voici quelques rappels de chimie et physique du cycle du carbone traduits à partir des ouvrages modernes de Zeebe *et al* traitant de la chimie du CO_2 , les coefficients de diffusion et de partition sont identifiés, ainsi que leur thermo - dépendance, voir ci-dessous.

http://www.soest.hawaii.edu/oceanography/faculty/zeebe_files/Publications.html

Abréviations utilisées pour les indices :

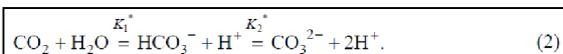
(*a* = atmosphère; *b* = bios; *h* = humus; *m* = couche océanique mélangée; *d* = océan profond ; *e* = terre; *s* = mer ; le carbone stable total dans la mer, $N_s = N_m + N_d$; $F = N_s/N_a$; $N_a/N_s = 1/60$)

Chimie des carbonates

En équilibre thermodynamique, le gaz carbonique gazeux ($\text{CO}_2(\text{g})$), et $[\text{CO}_2]$ (Concentration totale dans l'eau) sont liés par la loi de Henry :

$$\text{CO}_2(\text{g}) \stackrel{K_0}{=} [\text{CO}_2] \quad (1)$$

où K_0 est le coefficient de solubilité dans l'eau de mer dépendant de la température et de la salinité (Weiss, 1974). La concentration de CO_2 dissous et la fugacité du CO_2 gazeux, $f\text{CO}_2$, obéissent alors à l'équation $[\text{CO}_2] = K_0 \times f\text{CO}_2$, où la fugacité est virtuellement égale à la pression partielle, $p\text{CO}_2$ (à ~1% près). Les formes de carbonate dissous réagissent avec l'eau, l'hydrogène et les ions hydroxydes et sont reliées par l'équilibre :



Les pK^* ($= -\log(K^*)$) des constantes de dissociation stœchiométrique de l'acide carbonique dans l'eau de mer sont $\text{pK}^*_1 = 5,94$ et $\text{pK}^*_2 = 9,13$ à $T = 15^\circ\text{C}$, salinité $S = 35$ et pression de surface $P = 1 \text{ atm}$ (Pietro et Millero, 2001). Au pH typique de l'eau de mer de surface de 8,2, la répartition entre $[\text{CO}_2]$,

$[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$ est respectivement 0,5%, 89%, et 10,5%, montrant que la plupart du CO_2 dissous est sous forme HCO_3^- et non sous forme de CO_2 . La somme des formes de carbonate est notée carbone inorganique dissous (ΣCO_2).

Volume 65: *CO2 in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes, 1st Edition* Print Book

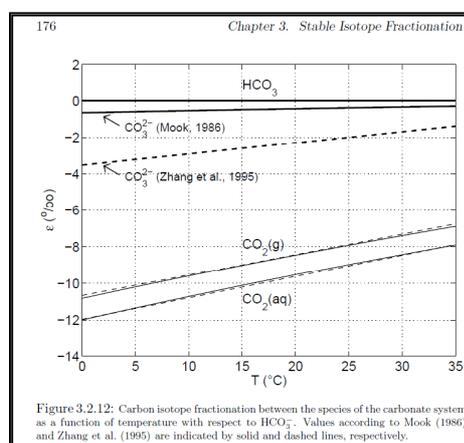
Author(s) : Zeebe & Wolf-Gladrow

Release Date: 15 Oct 2001 Imprint: Elsevier Science ISBN: 9780444509468 Pages: 360

Les facteurs de fractionnement entre les formes de carbonate et le CO_2 gazeux donnés par Mook (1986) sont ($\epsilon = (a - 1) \times 10^3$)

$$\begin{aligned} \epsilon_{gb} &:= \epsilon_{(\text{CO}_2(\text{g})-\text{HCO}_3^-)} = -9483/T + 23.89\text{‰} \\ \epsilon_{dg} &:= \epsilon_{(\text{CO}_2-\text{CO}_2(\text{g}))} = -373/T + 0.19\text{‰} \\ \epsilon_{db} &:= \epsilon_{(\text{CO}_2-\text{HCO}_3^-)} = -9866/T + 24.12\text{‰} \\ \epsilon_{cb} &:= \epsilon_{(\text{CO}_3^{2-}-\text{HCO}_3^-)} = -867/T + 2.52\text{‰} \end{aligned} \quad (3.2.26)$$

Avec T, température absolue en Kelvin. Les valeurs de ces facteurs de fractionnement en fonction de la température sont montrées sur la figure 3.2.12 (lignes pleines). Il est intéressant de noter que le $\text{CO}_2(\text{g})$ est enrichi en l'isotope lourd ^{13}C par rapport au $\text{CO}_2(\text{aq})$ car on aurait attendu que la phase gazeuse soit déprimée en éléments lourds par rapport à la phase dissoute.



Les valeurs de ϵ_{gb} et ϵ_{dg} ont été mesurées par différents auteurs donnant des résultats similaires (ϵ_{gb} : Mook, 1974 ; Lesniak et Sakai (1989) ; Zhang et al., 1995 ; ϵ_{dg} : Vogel et al., 1970 ; Szaran, 1998). Par exemple, les valeurs et la dépendance à la température des facteurs de fractionnement donnés par Zhang et al., (1995) :

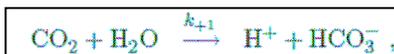
$$\epsilon_{bg} := \epsilon_{(\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2(\text{g}))} = -0.1141 T_c + 10.78\text{‰} \quad (3.2.27)$$

$$\epsilon_{dg} := \epsilon_{(\text{CO}_2 - \text{CO}_2(\text{g}))} = +0.0049 T_c - 1.31\text{‰} \quad (3.2.28)$$

(où T_c est la température en $^{\circ}\text{C}$) sont très semblables à ceux donnés par Mook (1986) (Figure 3.2.12).

3.2.6 Cinétique du fractionnement du ^{13}C dans le système carbonaté

Comme il est discuté dans la section 3.1.3, une cinétique normale de l'effet isotopique se produit lorsque la vitesse de la réaction impliquant un isotope léger est plus grande que celle de l'isotope lourd. C'est le cas, par exemple, dans l'hydrolyse du gaz carbonique :



qui conduit au HCO_3^- qui est plus léger que le CO_2 d'environ 13‰ à 24 $^{\circ}\text{C}$. Similairement l'étape de retour [au CO_2]

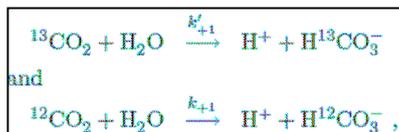


produit un CO_2 plus léger d'environ 22‰ (O'Leary et al., 1992). Ces valeurs ont été mesurées à 24 $^{\circ}\text{C}$ (O'Leary, com. pers. 1998). Dans la suite elles sont cependant aussi mesurées à 25 $^{\circ}\text{C}$ parce que, la thermo - dépendance n'a pas, à notre connaissance, été encore déterminée. La différence entre les

réactions directe et réciproque à la valeur du coefficient de fractionnement à l'équilibre de 9‰ entre CO_2 et HCO_3^- , $\alpha_{(\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2)}$, (la valeur d'équilibre donnée par Mook (1986) est 8,97‰ à 25°C). En général, la relation entre fractionnement à l'équilibre et cinétique de fractionnement est exprimée mathématiquement par :

$$\frac{K'}{K} = \alpha = \left(\frac{k'_+}{k'_-} \right) \left(\frac{k_-}{k_+} \right) \quad (3.2.33)$$

où K' et K sont les constantes d'équilibre pour la réaction impliquant respectivement ^{13}C et ^{12}C , α est le facteur de fractionnement à l'équilibre, et $k'_+/-$ et $k_+/-$ font référence aux constantes de vitesse des réactions directe et réciproque impliquant respectivement ^{13}C et ^{12}C . Pour l'hydrolyse du CO_2 , par exemple, la réaction impliquant ^{13}C et ^{12}C devient :



L'effet isotopique cinétique de cette réaction est exprimé par le rapport (O'Leary et al., 1992) :

$$\begin{array}{l} \text{ratio } k_{+1}/k'_{+1} \text{ (} \equiv {}^{12}k_{+1}/{}^{13}k_{+1} \text{):} \\ \frac{k_{+1}}{k'_{+1}} \simeq 1.013 \quad \text{at } 25^\circ\text{C} \end{array}$$

L'effet isotopique cinétique de la réaction réciproque peut être calculé à partir du fractionnement à l'équilibre

$$\begin{array}{l} \frac{k_{-1}}{k'_{-1}} = \alpha_{(\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2)} \frac{k_{+1}}{k'_{+1}} \\ = 1.009 \times 1.013 \\ \simeq 1.022 \quad \text{at } 25^\circ\text{C} . \end{array}$$

Les valeurs mesurées de la cinétique du fractionnement isotopique du ^{13}C dans le système carbonaté sont résumées dans le tableau 3.2.5. Il faut noter que les valeurs pour l'hydrolyse du CO_2 données par O'Leary (comm. Pers. 1998), Siegenthaler et Munnich (1981) et Usdowxki et al., 1982) diffèrent d'environ 30‰. Pour clarifier cette discordance évidente, des travaux supplémentaires sur l'effet de la cinétique isotopique de l'hydrolyse du gaz carbonique dans une solution aqueuse sont requis.

Reaction	Constants	$^{12}k/^{13}k$	ε (‰)
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	k_{+1}/k'_{+1}	1.013 ^a	13 ^a
$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	k_{-1}/k'_{-1}	1.022 ^a	22 ^a
$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$	k_{+4}/k'_{+4}	1.011 ^b	11 ^b
		1.027 ^c	27 ^c
		1.039 ^d	39 ^d
$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$	k_{-4}/k'_{-4}	1.020 ^b	20 ^b
In the presence of carbonic anhydrase (CA):			
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{CA}} \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	k_{+1}/k'_{+1}	1.001 ^e	1 ^e
$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \xrightarrow{\text{CA}} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	k_{-1}/k'_{-1}	1.010 ^e	10 ^e
Air-sea gas exchange			
Process	α	$^{18}\text{C}/^{12}\text{C}$	ε (‰)
$\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq.})$	α_{as}	0.998 ^f	-2.0 ^f
		0.998 ^g	-2.1 ^g
$\Sigma\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	α_{sa}	0.990 ^h	-10.3 ^h

^aO'Leary et al. (1992), $T = 24^\circ\text{C}$.
^bO'Leary (pers. comm. 1998), $T = 24^\circ\text{C}$.
^cSiegenthaler and Münnich (1981), $T = 20^\circ\text{C}$.
^dUsdowski et al. (1982), $T = 18^\circ\text{C}$.
^ePaneth and O'Leary (1985), $T = 25^\circ\text{C}$.
^fMook (1986), based on Inoue and Sugimura (1985) and Wanninkhof (1985).
^gZhang (1995).
^hMook (1986), $T = 20^\circ\text{C}$. Note that α_{sa} strongly depends on temperature.

Remarque : ¹⁴C

En ce qui concerne le fractionnement isotopique de ¹⁴C opposé à celui de ¹³C, une particularité importante peut être tirée des principes fondamentaux.

L'influence relative du fractionnement, que ce soit à l'équilibre ou cinétique, est deux fois plus fort pour ¹⁴C que pour ¹³C (voir Bigeleisen (1952) ; Craig (1954) ; Mook (1980)). Cette particularité peut être exprimée par :

$$\left({}^{14}x - 1\right) \times 10^3 = 2 \left({}^{13}x - 1\right) \times 10^3 \quad (3.2.34)$$

Où x représente le facteur de fractionnement isotopique à l'équilibre ou le rapport des constantes de vitesse (respectivement de ¹⁴C/¹²C et ¹³C/¹²C) en cas de cinétique. Il suit que les vitesses de réaction pour les composés contenant du ¹⁴C peuvent être calculées directement en utilisant l'éq. (3.2.34) et les valeurs données dans le tableau 3.2.5.

7) Ces considérations sur les fractionnements isotopiques du carbone me semblent claires et assez faciles à comprendre ; elles sont actuelles et bien admises par les chimistes c'est pourquoi il me paraît incompréhensible, voire mensonger, que la définition de la durée de vie du CO₂ dans l'atmosphère soit encore rapportée dans Wikipedia de la façon suivante traduction personnelle :

http://en.wikipedia.org/wiki/Greenhouse_gas

Durée de vie atmosphérique

Mis à part, la vapeur d'eau qui a une durée de résidence d'environ 9 jours, les gaz à effet de serre majeurs sont bien mélangés et mettent plusieurs années à quitter l'atmosphère. Bien qu'il ne soit pas facile de connaître avec précision combien de temps il faut aux gaz à effet de serre pour quitter l'atmosphère, il existe des estimations pour les principaux gaz. Jacob (1999) définit la durée de vie τ (tau) d'une espèce atmosphérique donnée X dans un modèle à 1 compartiment comme le temps moyen qu'une molécule de X reste dans le compartiment.

Mathématiquement τ peut-être défini comme le rapport de la masse m (en kg) de X dans le compartiment à son taux de sortie, qui est la somme du flux de X hors de la « boîte (F_{out}), + la perte chimique de X (L) et le dépôt de X (D) (le tout en kg) : $r = m / (F_{out} + L + D)$.

Si on stoppe la fourniture de ce gaz au compartiment, alors après un temps τ [tau], sa concentration serait réduite environ de moitié.

Donc la durée de vie atmosphérique d'une espèce mesure le temps requis pour restaurer l'équilibre après un accroissement ou une décroissance soudains de sa concentration dans l'atmosphère.

Les atomes ou les molécules peuvent être perdus ou s'enfoncer comme dans le sol, les océans ou d'autres eaux, ou la végétation et d'autres systèmes biologiques, réduisant l'excès aux concentrations de base. Le temps moyen pour réaliser ceci est la durée de vie moyenne. Le gaz carbonique a une durée de vie atmosphérique variable, elle ne peut être spécifiée avec précision.

La durée de vie atmosphérique du CO₂ est estimée de l'ordre de 30-95 ans.

Ce chiffre tient compte des molécules de CO₂ enlevées de l'atmosphère par mixage dans l'océan, par la photosynthèse et par d'autres processus. Cependant, sont exclus les flux équilibrés de CO₂ entre l'atmosphère et les réservoir géologiques qui ont des vitesses caractéristiques plus lentes.

Alors que plus de la moitié du CO₂ émis est enlevé de l'atmosphère en moins d'un siècle, une fraction (environ 20%) du CO₂ émis reste dans l'atmosphère pendant plusieurs milliers d'année. Il en est de même pour les autres gaz à effet de serre, dont plusieurs ont des durées de vie moyennes plus longues que le CO₂. Par ex. N₂O a une durée de vie atmosphérique moyenne de 114 ans.

8) Les deux phrases engraissées sont parfaitement contradictoires dans cette définition. La seconde semble avoir été mise seulement pour introduire une confusion et augmenter le temps de résidence moyen du CO₂ dans l'atmosphère de façon à accréditer le modèle de Berne, parfaitement discrédité par l'analyse de la bouffée de ¹⁴C produit dans l'atmosphère par les essais atomiques et dont le maximum de 1963 fut réduit de 1/2 en moins de 7 ans.

9) Cependant, les premiers climatologues qui ont étudié le séjour atmosphérique du CO₂, dès 1955-57, l'ont fait pour invalider la proposition de Callendar qui voulait que tout l'allègement du CO₂ atmosphérique depuis la révolution industrielle du 19^e siècle soit imputé à l'homme par ses combustibles fossiles sans ¹⁴CO₂, du fait de leur ancienneté ayant fait disparaître tout carbone radioactif. L'effet SUESS, allègement du CO₂ atmosphérique par les combustibles fossiles, fut alors défini mais cantonné à un maximum de 1% dans l'allègement global dans l'ensemble de travaux suivant.

10) D'abord définition par SUESS dans un article de 1955, d'un effet qui aurait pu s'appeler effet Callendar, car ce dernier attribuait entièrement au séjour indéfini du CO₂ fossile anthropique, l'allègement de 10% par rapport au 19^e siècle du CO₂ atmosphérique : SUESS Hans E. **Radiocarbon Concentration in Modern Wood** Science vol 122 pp 415-7.

Cet article a été suivi en 1957 par trois autres articles indépendants dans la revue Tellus :

* CRAIG, H., 1957: **The Natural Distribution of Radiocarbon and the Exchange Time of Carbon Dioxide Between Atmosphere and Sea**, Tellus 9, pp. 1-17.

* REVELLE, R., and SUESS, H. E., 1957: **Carbon Dioxide Exchange Between Atmosphere and Ocean and the Question of an Increase of Atmospheric CO₂ during the Past Decade.**, Tellus, 9, pp. 18-27.

* ARNOLD, J., R. and ANDERSON, E., C., 1957: **The Distribution of C-14 in Nature**, Tellus 9, pp. 28-32.

Ces articles complètent et précisent l'article princeps, on peut les obtenir gratuitement en pdf sur Wiley libraries.

11) Pour bien montrer que toute la science du séjour atmosphérique du CO₂ était faite avant les conséquences des essais atomiques, voici une traduction du résumé et de quelques passages significatifs de l'article de Harmon Craig, 1957. Tous ces travaux ont été soigneusement cachés et Wikipedia attribue à ces premiers auteurs, en fait, le contraire de ce qu'ils ont dit et répété pour réfuter Callendar.

The Natural Distribution of Radiocarbon and the Exchange Time of Carbon Dioxide Between Atmosphere and Sea
By HARMON CRAIG, 1957 Scripps Institution of Oceanography, University of California, La Jolla.
Tellus 9, pp. 1-17. (Manuscript received Oct. 4, 1956)

La distribution naturelle et le temps d'échange du gaz carbonique entre atmosphère et mer.

Résumé :

Les équations d'équilibre qui gouvernent le transfert et la distribution d'un isotope radioactif entre les divers réservoir d'échange sont appliqués à la distribution naturelle du carbone 14. L'enrichissement ou la réduction de teneur en radiocarbone dans chaque réservoir, en tenant compte de l'hypothèse selon laquelle le mélange est infiniment plus rapide que la vitesse de désintégration, est évalué comme une fonction quantitative des vitesses d'échange entre les réservoirs. De la distribution observée de C¹², C¹³ et C¹⁴ dans l'atmosphère, la biosphère et la mer, et du taux estimé de production de C¹⁴ par les rayons cosmiques, le temps de séjour de la molécule de gaz carbonique dans l'atmosphère, avant son entrée dans la mer se trouve être entre quatre et dix ans.

Le temps de résidence peut aussi être évalué, indépendamment du taux de production estimé de C¹⁴, en considérant la dépendance fonctionnelle de la concentration en C¹⁴ dans la couche océanique mélangée vis à vis des temps de résidence dans l'atmosphère et dans l'océan profond. Cette seconde méthode d'évaluation conduit aussi à un temps de résidence d'environ sept ans. Le flux moyen annuel d'échange de gaz carbonique vers la mer est ainsi d'environ 2x10⁻³ moles par cm² de surface marine. Le temps moyen de résidence dans l'océan profond est estimé à probablement pas plus d'environ 500 ans.

.....
Distribution des isotopes du carbone dans le système d'échange
.....

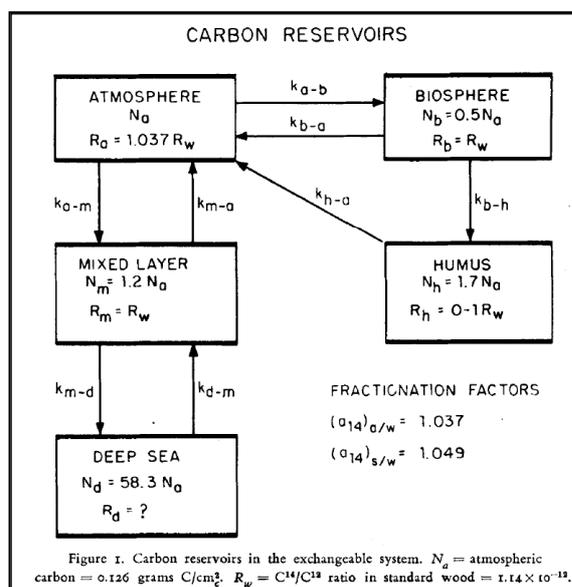
La figure 1 montre le modèle utilisé pour les calculs ; le système d'échange est divisé en cinq réservoirs contenant des quantités de carbone rapportées à N_a , la quantité dans l'atmosphère, comme indiqué dans les différentes boîtes. Par convention, le terme *biosphère* est restreint aux plantes terrestres. Le transfert entre les unités est supposé déterminé par des constantes de premier ordre, notées selon l'indication, sauf dans le cas de l'assimilation par la biosphère, où le prélèvement est probablement proportionnel à $N_a \epsilon$ ϵ étant un nombre entre 0 et 1..

Extrait de Notations et symboles concernant les temps de résidence

$\tau_{i-j} = 1/k_{i-j}$ = temps de résidence (années) d'un atome de carbone stable dans le réservoir i avant son transfert dans le réservoir j

$\tau^*_{i-j} = 1/k^*_{i-j}$ = temps de résidence d'un atome de C^{14} dans le réservoir i avant son transfert dans le réservoir j

$\tau_r = 1/\lambda$ (λ = constante de désintégration de C^{14}) $\frac{1}{2}$ vie moyenne de C^{14} = 8033 ans.



La signification de τ , (tau) :

Nous allons définir τ [tau] rigoureusement et identifier ses significations particulières pour ses différents indices de façon à éviter les confusions possibles lors des différents usages de ce symbole. Supposons un réservoir avec un contenu constant donné de N molécules d'une substance et un flux continu d'entrée et de sortie de ϕ molécules/an. Au temps $t = 0$, nous avons N_0 molécules dans le réservoir et plus tard au temps t nous avons N' de ces N_0 molécules originales qui sont encore présentes. Nous pouvons définir la durée moyenne de vie dans le réservoir de la façon habituelle :

$$\tau = \frac{\sum_i t_i n_i}{\sum_i n_i} \approx - \frac{1}{N_0} \int_{N'=N_0}^{N'=0} t dN'$$

où n_i est le nombre de molécules des N_0 originales qui restent dans le réservoir pour chaque temps t_i ; dN' est le nombre de molécules enlevées dans l'intervalle de temps t ; et $t+dt$, i.e. le nombre de molécules avec une durée de vie dans le réservoir égale à t .

Le nombre de molécules du lot initial N_0 qui sont enlevées pour chaque intervalle dt est simplement donné par la concentration de ces molécules dans le réservoir multipliée par le flux total issu du réservoir, i.e. :

$$dN' = - \frac{N'}{N} \phi dt$$

Ce qui donne en intégrant $N' = N_0 \exp(-\phi dt/N)$

En substituant : pour dN' puis pour N' dans l'expression intégrale de τ et en intégrant entre $t=0$ et l'infini, nous obtenons : τ (tau) = N/ϕ

Et de l'expression de N' on voit que τ , la durée de vie moyenne, est aussi le temps requis pour que le nombre initial de molécules N_0 soit réduit de $1/e$ fois.

Tau est donc l'équivalent formel de la $1/2$ vie radioactive.

Dans beaucoup de cas, la vitesse d'enlèvement dépend seulement de la quantité totale de substance, N , dans le réservoir et nous pouvons écrire le flux sortant comme le produit de N et d'une constante de vitesse de premier ordre, i.e. $\phi = kN$. Dans de tels cas nous voyons que τ (tau) = $1/k$ exactement comme la $1/2$ vie radioactive est égale à $1/\lambda$

Nous appellerons τ (tau), tel que défini rigoureusement ci-dessus, le temps de résidence ou la durée de vie moyenne dans le réservoir [= temps moyen de résidence = $1/2$ vie dans un réservoir]. En particulier, nous notons par les indices i et j , décrits dans Notations, un temps particulier de résidence dans le réservoir i avant transfert dans le réservoir j . Quand un réservoir échange avec n réservoirs différents, nous notons la durée de résidence totale dans le réservoir i relativement à toutes les sorties par différentes voies, comme τ_{i-T} où :

$$\frac{I}{\tau_{i-T}} = \sum_{j=1}^{j=n} \frac{I}{\tau_{i-j}}$$

.....
 En utilisant pour Q [taux moyen de production de C^{14} par le flux de rayons cosmiques en atomes/cm² seconde], 2 atomes /cm² terre sec et $R_{humus}/R_{atmo} = 0.5/1.037$ (voir ci-dessous pour la discussion de ces valeurs), posant $N^*a = RaNa$, et en utilisant différentes valeurs de R et N de la Fig 1 et les autres valeurs numériques nécessaires telles que dans le texte, nous trouvons le τ_{a-m}^* est de 6.2 ans. La constante de vitesse d'absorption du $C^{12}O_2$, dans la mer sera légèrement plus élevée que celle de $C^{14}O_2$ à cause d'un effet isotopique. Puisque dans le cas de l'absorption de $C^{12}O_2$ par l'hydroxyde de baryum, la différence de vitesse est de 1.5% (CRAIG, 1953), et qu'aucune erreur significative ne peut être faite en assumant un effet de 3% pour l'absorption de $C^{12}-C^{14}$ par la mer. Nous trouvons alors $\tau_{a-m} = .97 \tau_{a-m}^* = 6$ ans.

.....
 L'effet Suess moyen global est probablement de l'ordre de 1%, puisque les valeurs les plus élevées trouvées sont soumises à la contamination des industries locales et donc ne sont pas représentatives.

12) L'effet Suess a donc été ainsi dénommé pour la première fois par Craig, pour bien dire qu'un éventuel effet Callendar était purement et simplement une vue de l'esprit et que l'essentiel de l'allègement du CO₂ atmosphérique était dépendant de processus naturels de fractionnement isotopique, c'est-à-dire exactement l'inverse de ce que dit actuellement la définition de Wikipedia :

L'effet SUESS est un changement du rapport de concentrations atmosphériques des isotopes lourds du carbone (¹³C et ¹⁴C) par le mélange de grandes quantités de CO₂ venant de combustibles fossiles. Ce CO₂ a une teneur réduite en ¹³C et ne contient pas de ¹⁴C. Cet effet est ainsi nommé d'après le chimiste autrichien Hans SUESS qui nota l'influence de cet effet sur la précision des datations au radiocarbone. Plus récemment, l'effet SUESS a été utilisé pour les études sur le changement climatique. L'expression originale ne concernait que la dilution du ¹⁴CO₂ atmosphérique. Le concept fut plus tard étendu à la dilution du ¹³CO₂ et aux autres réservoirs de carbone comme les océans et les sols.

L'effet Suess n'est en fin de compte qu'un faible allègement du CO₂ atmosphérique venant s'ajouter à l'allègement lié à l'augmentation de température dû à la sortie du petit âge glaciaire. Ce supplément a été attribué aux combustibles fossiles à cause d'UN arbre de la forêt de Harvard, voisine d'une zone industrielle ; mais cette zone pourrait tout aussi bien être le témoin d'un effet thermique d'îlot urbain (UHI). Les arguments actuels en faveur de cette dernière interprétation sont donnés dans les variations d'isotopes ¹³C dans les cernes pendant les périodes plus froides vers 1900-1910 et entre 1950 et 1980 observées sur les cyprès du Japon de Kittagawa (1995).

CONCLUSION

Joanne NOVA dans *Le Manuel du Sceptique*, publié en 2009 nous conseillait de concentrer la discussion avec les alarmistes du climat sur un seul objectif : « *Le climat est complexe, mais l'argument central repose sur l'hypothèse que l'ajout de CO₂ dans l'atmosphère rendra la planète beaucoup plus chaude.* »

Je pense en effet que les analyses récentes du cycle du carbone (Spencer, Lon Hocker) et celles, un peu plus anciennes, de Kittagawa et al (1993 et 1995), réactualisées par Vahrenholt et Lüning, constituent de puissants outils pour convaincre de la réalité de la dépendance des variations du CO₂ vis à vis de celles de la température. Et ce qui est une conséquence d'un phénomène n'en peut-être la cause.