
Rejet de CO₂ d'origine anthropique dans l'atmosphère et conséquence de l'acidification des océans sur la production primaire et sur le puits de carbone

2.1.1 Généralités sur le cycle du carbone

2.1.1.1 Réservoirs de carbone

Le carbone sous sa forme oxydée (inorganique: dioxyde de carbone, bicarbonates et carbonates), joue un rôle important dans différents processus terrestres comme l'altération chimique des minéraux et la formation des sols, l'acidification des sols et des eaux, la précipitation chimique des carbonates, et deux processus qui nous intéressent plus particulièrement : la **photosynthèse** (transformation du carbone minéral en carbone organique) et la **bio-minéralisation** (formation de carbonates de calcium ou de Ca/Mg par les organismes vivants).

Le carbone sous sa forme réduite (organique) est un élément constitutif des organismes vivants, de la matière organique des sols, de la matière organique sédimentaire fossilisée (kérogène et charbon) et de ses dérivés tels que le pétrole et le gaz naturel. Une fraction peut être considérée comme ayant un turn-over court (recyclage des organismes vivants), la matière sédimentaire fossilisée représentant un carbone organique dont le turn-over est supérieur à plusieurs millions d'années.

La répartition des différents réservoirs de carbone sur la planète est rassemblée dans le Tableau 1 synthétisé d'après Anderson et Arthur (1983), Hedges et Keil (1995), Javoy (1998).

Tableau 1: Les Réservoirs de carbone

Atmosphère, Biosphère, Hydrosphère		
Inorganique	CO ₂ atmosphérique	0,66×10 ³
	Océan (Carbone dissous, DIC)	38×10 ³
	Carbonate des sols	1,1×10 ³
Organique	Matière organique des sols	1,6×10 ³
	Tissus des plantes terrestres	0,95×10 ³
	Océan (carbone dissous, DOC)	0,60×10 ³
	Sédiments superficiels	1,0×10 ³

Roches sédimentaires		
Inorganique	Carbonates	60×10^6
Organique	Matière organiques sédimentaires (dont kérogène, charbon, pétrole, gaz)	15×10^6
Croûte continentale		
Croûte continentale siliceuse		7×10^6
Manteau		
Manteau supérieur		$\sim 5 \times 10^8$

Unités : gigatonnes (Gt) = milliard de tonne.

➤ **Les aires continentales**

Au niveau des aires continentales, la teneur en carbone inorganique et organique est représentée par la matière organique du sol, les tissus des plantes terrestres, les carbonates des sols et le sédiment superficiel. Cela représente un réservoir de l'ordre de 4 650 Gt de carbone.

➤ **Les océans**

Au niveau des océans, les eaux intermédiaires et les eaux profondes des océans sont de loin le réservoir de carbone le plus important de la Terre. Les réserves de carbone sont représentées essentiellement par le carbone inorganique dissous (38 000 Gt), essentiellement sous forme de bicarbonate.

➤ **Réservoir sédimentaires**

Le réservoir majeur de carbone est constitué par les sédiments, qui contiennent 75×10^6 Gt de carbone, dont 60×10^6 sont inorganiques (carbonates) et 15×10^6 sont organiques (matières organiques sédimentaires). On doit noter que les réserves de pétrole, de gaz naturel, et de charbon exploités par l'homme représentent un réservoir de carbone inférieur d'au moins trois ordres de grandeur (qui s'exprime en milliers de Gt) à celui de la totalité de la matière organique sédimentaire.

Notons que cette description "classique" des réservoirs carbonés sur terre ne prend pas en compte le réservoir constitué par le manteau terrestre. Or ce réservoir, estimé à 5×10^8 Gt par Javoy (1982), pourrait être beaucoup plus important que décrit précédemment. Les flux échangés entre le carbone du manteau et le carbone atmosphérique semblent actuellement équilibrés aux environs de 0,08 - 0,3 Gt/an (Javoy et al, 1982), avec un temps de résidence dans le manteau de l'ordre de 3 milliards d'années. Ce régime stationnaire n'est probablement pas la règle tout au long de l'histoire de la Terre. Ainsi les flux d'entrée dans l'atmosphère

auraient été plus importants lors de la mise en place des LIP (*Large Igneous Province*⁴). Ces flux d'entrée sont le résultat d'épisodes brefs mais intenses de volcanisme intraplaques, et s'accompagne de rejets massifs de CO₂ dans l'atmosphère. Ces décharges de CO₂, localisés dans le temps, pourraient avoir joué un rôle dans les grandes crises biologiques et les extinctions de masse (Keppler *et al*, 2003).

2.1.1.2 Flux de carbone entre les différents réservoirs

La surface de la terre (océan, atmosphère, biomasse, sols, sédiments superficiels) représente un réservoir de carbone qui n'est "que" de l'ordre de 44×10^3 Gt de carbone (inorganique plus organique), et dont la plus grande partie (38×10^3 Gt) se trouve présente sous la forme de bicarbonates dissous dans l'eau de mer. Bien que de taille réduite, ces réservoirs superficiels de carbone sont l'objet d'une forte dynamique se traduisant par une "interaction" avec le climat. Le carbone, largement impliqué dans les interactions atmosphère-biosphère-hydrosphère-lithosphère, est constamment recyclé entre les réservoirs continents et océans, et aussi entre ses formes organique et inorganique. La dynamique du CO₂ atmosphérique est principalement modulée par les processus biologiques de photosynthèse, de respiration et de décomposition de la matière organique et par la variabilité des échanges du CO₂ entre l'océan et l'atmosphère (cf. Figure 1). L'atmosphère joue de ce point de vue un rôle majeur dans les échanges du CO₂ à l'échelle globale de la Terre. Les modifications complexes des flux et des réservoirs biogéochimiques du carbone entre ces compartiments sont à l'origine des fluctuations, maintenant bien documentées, du CO₂ atmosphérique au cours des cycles glaciaires du Pléistocène (- 1,75 millions à - 10000 années).

4 : **Large Igneous Provinces** (LIP) sont définies par Coffin and Eldholm (1992) comme des aires à la surface de la planète qui contiennent d'immenses quantités de roches magmatiques (typiquement des basaltes) issues de processus éruptifs ayant eu lieu sur des périodes de temps très courtes à l'échelle de l'âge de la terre, de l'ordre de quelques millions d'années.

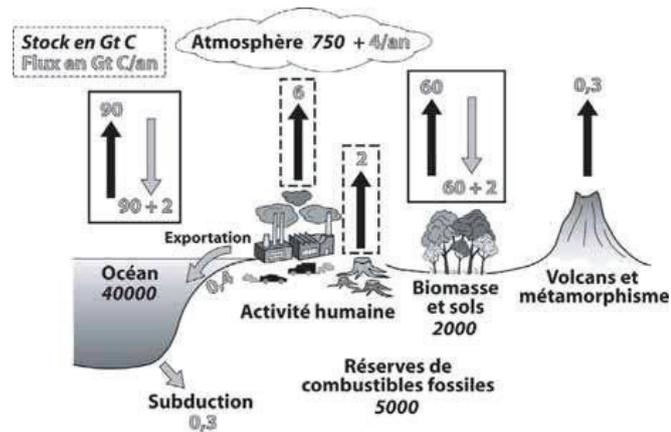


Figure 1 : Cycle actuel du carbone : les chiffres en italique noir correspondent aux tailles des réservoirs (en Gt), les autres chiffres en grisé correspondent aux données de flux (en Gt/an). Modifié d'après Prieur et Combarous (2003) et Gaillardet (2005).

Comme on vient de le mentionner, les principaux processus vecteurs de transfert du carbone entre l'atmosphère et les sols sont la photosynthèse et la respiration. Les quantités de carbone échangées par ces deux processus sont considérables (60 Gt) et représentent plus de dix fois les quantités introduites dans l'atmosphère par l'utilisation humaine de combustibles fossiles (8 Gt).

Au niveau des océans, les échanges de CO_2 sont très largement régis par la température des eaux de surface, la circulation atmosphérique (vents), les courants marins, ainsi que par les processus de photosynthèse et de respiration. Ces flux sont estimés autour de 90 Gt C par an entre l'océan et l'atmosphère. Le CO_2 se dissout facilement dans les eaux et la capacité de stockage des océans dépend donc de la température et de la réserve alcaline. Les basses températures favorisent la solubilisation du CO_2 dans l'eau de surface, alors que les eaux chaudes, au contraire, favorisent le dégazage du CO_2 vers l'atmosphère. La réserve alcaline exprime la teneur en carbonate de l'eau de mer.

Les conditions actuelles de circulation générale (circulation thermo-haline) des océans permettent aux eaux polaires froides et denses de transférer des eaux de surface riches en CO_2 vers l'océan profond (rôle de puits de carbone). Les "résurgences" tropicales, qui ramènent ces eaux vers la surface, se traduisent par un retour du CO_2 vers l'atmosphère. Ce cycle a une durée de plusieurs centaines d'années. Les conditions climatiques et les échanges atmosphère/océan sont probablement les facteurs prépondérants des variations de la teneur atmosphérique qui ont accompagnés les cycles glaciaires-interglaciaires au cours du Pléistocène.

La biomasse des océans consomme d'énormes quantités de carbone minéral (principalement sous la forme de bicarbonate) et libère par ailleurs aussi d'énormes quantités de CO₂. Cependant, contrairement aux aires continentales, le cycle du carbone entre la photosynthèse et la respiration est très rapide. On peut considérer qu'il n'y quasiment pas de stockage de carbone associé à la biomasse marine, comme c'est le cas sur les continents. Cependant une infime partie du carbone résiduel provenant de ce plancton atteint le sédiment, où il peut être fossilisé (ce mécanisme est détaillé au paragraphe 2.1.2.3). Néanmoins le puits de carbone associé à ce mécanisme de fossilisation est important lorsque l'on considère ce phénomène sur de longues périodes de temps.

2.1.1.3 Histoire géologique du carbone (CO₂), Temps anciens

Il apparaît nécessaire aujourd'hui de comprendre les conséquences du changement climatique annoncé sur les cycles biologiques et géochimiques du carbone. Pour cela il est essentiel de revisiter les parties insuffisamment connues du cycle du carbone. Un aspect insuffisamment exploré est la dimension géologique de l'élément carbone. Il est aujourd'hui clair qu'au cours de l'histoire géologique de la terre des variations de la teneur atmosphérique en CO₂, ne faisant intervenir que des processus naturels, ont été considérables.

Le modèle simulant cette histoire de l'évolution des teneurs en CO₂ dans l'atmosphère, qui est le plus classiquement cité, est celui de Berner : Geocarb5 (Berner et Kothavala, 2001) (cf. Figure 2). Ce modèle stipule que l'altération des roches à la surface de la terre est le mécanisme principal qui régule la teneur en CO₂ de l'atmosphère. Ce modèle Geocarb⁵ inclut une loi qui lie la température moyenne de la terre à la teneur en CO₂ de l'atmosphère et à l'altération des roches. Cette loi implique que l'altération des roches et la précipitation du carbonate de calcium qui en découle augmente lorsque la température augmente (Brady et Carroll, 1994). La chaîne des processus réactionnels mis en œuvre est la suivante :

- Teneur élevée en CO₂ → Température élevée
- Altération intense des roches
- Précipitation de carbonates élevés
- Baisse de la teneur en CO₂

C'est en quelque sorte l'hypothèse du thermostat, qui stipule qu'en réponse à une augmentation de la température terrestre, les vitesses d'altération des roches augmentent, ce qui a pour conséquence de provoquer une consommation accrue de CO₂ (par précipitation de

carbonates) et donc un retour à la normale. Cela expliquerait que malgré les crises périodiques de métamorphismes (liées aux épisodes d'orogénèse), et malgré l'augmentation régulière de l'énergie que la terre reçoit du soleil, la surface de la terre soit restée dans une gamme de température relativement restreinte, bien que celle-ci ait permis l'instauration de périodes globalement froides (Terre "igloo" ou "snow ball") et de périodes globalement chaudes (Terre "serre").

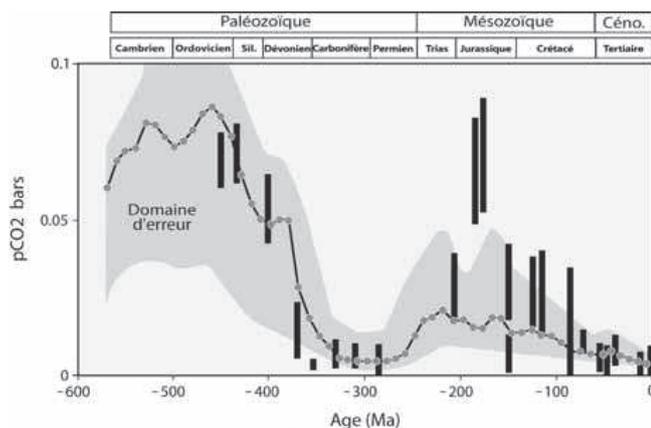


Figure 2 : Modèle de Berner (1983). Les barres verticales correspondent aux données obtenues à partir de la composition isotopique des carbonates de sols fossiles et les indices de stomates.

Dans l'état actuel des connaissances, nous ne disposons pas de marqueurs sédimentaires entièrement fiables de la teneur en CO_2 des atmosphères anciennes. L'atmosphère primitive de la terre pendant la période précédant le Phanérozoïque (Précambrien) était probablement très chargée en CO_2 (50 à 100 mbar de pression partielle). Pendant les trois premiers milliards d'année de l'histoire de la terre, ces quantités gigantesques de CO_2 ont été piégées. Les processus à l'œuvre, impliquent probablement la précipitation et la bio-précipitation passive ou bioactive des carbonates.

Pendant le Phanérozoïque, les teneurs en CO_2 de l'atmosphère ont variées considérablement, les augmentations étant fort probablement liées à des accélérations des processus tectoniques et des émissions de CO_2 associées : volcanisme et métamorphisme. Au cours des deux périodes les plus récentes (Paléozoïque et Mésozoïque), les concentrations en CO_2 dans l'atmosphère ont été ramenées à des valeurs faibles, toutefois encore supérieures aux valeurs actuelles.

5 Le modèle Geocarb inclut comme paramètre le taux de dégazage de la terre, pris comme proportionnel à la quantité de croûte océanique formée au cours du temps.

Les teneurs en CO₂ atmosphérique actuelle sont très faibles par rapports aux teneurs vérifiées et modélisées aux âges plus anciens de la terre, comme pendant le Paléozoïque, il y a -543 à -250 millions années, (10 à 15 fois la teneur actuelle) et le Mézozoïque, il y a de -251 à -65 millions années, (5 à 6 fois). Les processus (actuels) de consommation de CO₂ font intervenir l'altération chimique des roches, surtout de roches silicatées, et l'accumulation de carbonate et de matière organique sédimentaire.

2.1.1.4 Temps modernes : Interactions Atmosphère et Océans

➤ ***Augmentation du CO₂ dans l'atmosphère.***

Durant le passé récent, environ 10.000 ans avant la période industrielle, les concentrations atmosphériques en CO₂ ont oscillées entre 200 et 280 ppmV. Les concentrations actuelles en CO₂ approchent 380 ppm. Ce sont le résultat de l'activité humaine et de l'utilisation des sources fossiles de carbone (gaz, charbon et pétrole) (cf. Figure 3).

Depuis un peu plus de vingt ans, la question du changement climatique a pris une place prépondérante au sein de notre société. On note déjà, à l'échelle du globe, une hausse des températures moyennes de l'atmosphère et de l'océan, une fonte massive de la neige et de la glace et une élévation du niveau moyen de la mer) (cf. Figure 4). Actuellement, la plupart des experts estiment que ces risques sont réels et directement reliés aux émissions des gaz à effet de serre, et principalement le CO₂ (GIEC, 2007).

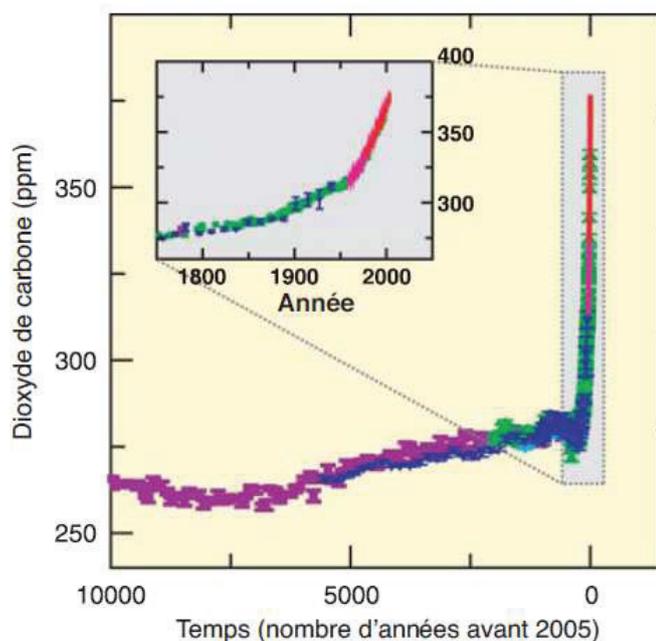


Figure 3 : Concentrations atmosphériques de CO₂ durant les 10 000 dernières années (grand graphique) et depuis 1750 (médaillon). Les mesures proviennent des carottes de glace (symboles de couleurs différentes correspondant aux diverses études) et d'échantillons atmosphériques (lignes rouges) (GIEC, 2007).

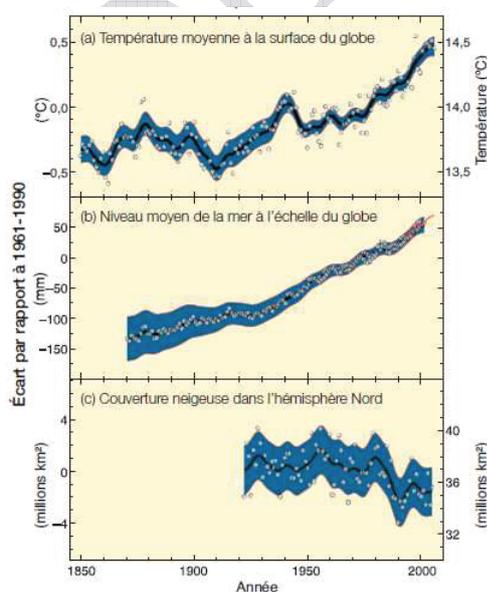


Figure 4: Variations observées a) de la température moyenne à la surface du globe, b) du niveau moyen de la mer à l'échelle du globe, selon les données recueillies par les marégraphes (en bleu) et les satellites (en rouge), et c) de la couverture neigeuse dans l'hémisphère Nord en mars-avril. Tous les écarts sont calculés par rapport aux moyennes pour la période 1961-1990. Les courbes lissées représentent les moyennes décennales, et les cercles correspondent aux valeurs annuelles. Les zones ombrées représentent les intervalles d'incertitude qui ont été estimés à partir d'une analyse poussée des incertitudes connues (a et b) et à partir des séries chronologiques (c) (GIEC, 2007).

➤ **Impact de l'augmentation de la teneur en CO₂ dans l'atmosphère sur l'équilibre carbonate de l'eau de mer**

Les océans jouent un rôle primordial vis à vis du CO₂, car ils représentent un immense réservoir naturel pour cet élément (38.000 Gt). On considère que la moitié du CO₂ issu de la combustion du carbone fossile (charbon, hydrocarbures, méthane) et des activités humaines en général, est restée dans l'atmosphère, et que l'autre moitié a été piégée, à hauteur de 60 % par les océans, et à hauteur de 40 % par la biosphère terrestre. Pour les océans, l'importance du piégeage a été évaluée à 118 ± 19 petagrammes C (petagramme = 10¹⁵ g) (soit 118 Gt) entre 1800 et 1994 (Feely et al, 2004).

Des projections apportées par le "Intergovernmental Panel on Climate Change emission scenarios and general circulation models" donnent des valeurs de 800 ppmV dans l'atmosphère à la fin du 21^{ème} siècle. Dans ces conditions les modèles actuels prévoient une augmentation de 12 % de la teneur en carbone inorganique dissous (CID) dans les eaux de surface des océans, avec une diminution de l'ordre de 60 % de la concentration de l'espèce carbonate (la concentration actuelle en carbonate est de 272 μM). Cela correspond à une diminution de l'ordre de 0,4 unité pH des eaux de surface des océans (cf. Figure 5).

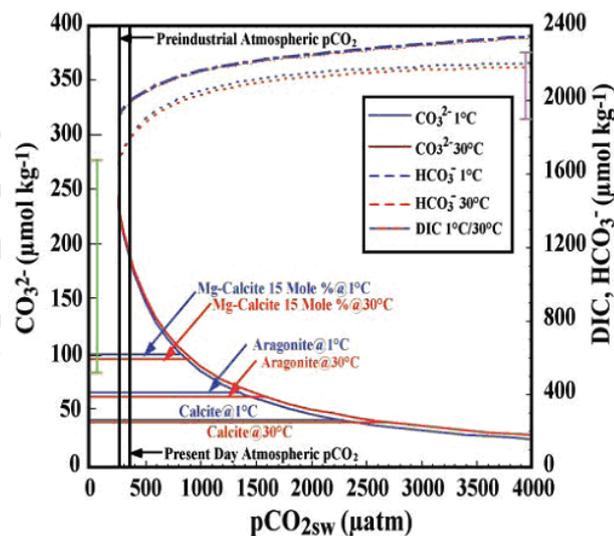


Figure 5: Relation entre les concentrations des différentes espèces carbonatées dans l'eau de surface pour une salinité et une valeur du titre alcalimétrique constant, en fonction de la pCO_2 (en μatm) à la surface des océans. Le trait vertical vert montre la gamme actuelle de concentration de l'ion carbonate observée dans les océans. Le trait vertical mauve (en haut à droite) montre la gamme actuelle de concentration du DIC observée dans les océans. Les trois séries de lignes horizontales montrent les concentrations à l'équilibre des ions carbonates pour les saturations pour la Mg-Calcite, l'Aragonite, et la Calcite, respectivement (Feely et al., 2004).

➤ **Conclusions**

Le cycle du carbone apparaît donc comme étant lié de près au climat.

d'une part le piégeage du CO₂ par les océans via le déplacement de l'équilibre carbonate/bicarbonate régule l'accumulation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère contrôlant ainsi en partie le réchauffement global de la planète lié au CO₂,

d'autre part le taux de piégeage du CO₂ par les océans est à son tour affecté par le changement climatique, au travers de changements dans les processus biogéochimiques et physiques de l'océan (Lo Monaco et al., 2005).

Des estimations concernant les évolutions dans les décennies à venir, d'une part de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère, et d'autre part des capacités du piégeage du CO₂ par les océans sont cruciales pour appréhender l'évolution du climat lié à l'effet de serre.

Le piégeage du CO₂ doit être examiné au travers des changements qui peuvent s'opérer dans les processus biogéochimiques et physiques de l'océan. Les capacités de piégeage du CO₂ ne sont pas en effet simplement le jeu de deux variables : la température globale du globe et de l'eau (qui conduit à un dégazage avec la hausse de température) et le rapport des concentrations en ions carbonate et bicarbonate de l'eau de mer. L'augmentation de température globale du globe va se traduire en fait par des évolutions locales très variables au niveau de différentes zones équatoriales, subéquatoriales, polaires, etc..., ce qui risque de modifier complètement la cartographie actuelle de l'activité de production primaire (voir chapitre 2.1.2). La circulation atmosphérique et la circulation marine peuvent également être modifiées. En dehors d'une possible modification de sa cartographie, la production primaire pourrait être affectée par l'élévation de la température et la diminution du pH de l'eau de mer (en plus ou en moins ?) et donc la part de carbone minéral qui au travers de l'activité de photosynthèse conduit à la production de carbonates (voir chapitre 2.1.2).

Les modèles océaniques visant à prédire l'évolution du climat sont limités (entre autres) par l'incapacité à paramétrer dans le temps et l'espace les activités biologiques contribuant à la production de carbonate de calcium au regard de l'évolution attendue du pH (risques de dissolution des carbonates) et de la pression partielle en CO₂ dans la couche limite atmosphère/océan (impact sur la pompe à carbonate).

Dans ces conditions la prévision des évolutions du carbone inorganique dissous et de l'alcalinité totale dans les océans est devenue un enjeu scientifique majeur et fait l'objet de nombreux travaux. Les principales questions concernent:

- la production primaire et ses acteurs, en détaillant les organismes à coquille (ou test) nécessitant la présence de calcium ou de silicium, et les organismes dits "calcifiants" dont la production de carbonate est une conséquence de leur métabolisme sans être essentielle à leur croissance,
- les répercussions des variables citées ci dessus (pH et $p\text{CO}_2$) sur l'équilibre de l'ensemble des acteurs de cette production primaire,
- la répercussion sur la sédimentation de carbone (puits de carbone).

2.1.2 Production primaire et puits de carbone

La formation de matière organique dans l'océan commence par la photosynthèse. Cette production de matière organique, appelée **production primaire (photosynthétique)**, utilise l'énergie lumineuse pour réduire différents composés inorganiques, tels que le carbone sous forme de bicarbonate et de CO_2 dissous, l'azote sous forme de nitrate NO_3^- , ou le phosphore sous forme de phosphate PO_4^{3-} . La production primaire océanique est à la base de l'immense majorité des chaînes alimentaires marines et contrôle les cycles biogéochimiques (carbone, azote, phosphore, soufre...). La photosynthèse marine correspond à environ la moitié de l'activité globale de photosynthèse de la planète, le reste provenant de la photosynthèse terrestre. Elle aboutit à une production de carbone organique (biomasse) et de CaCO_3 (tests ou coquilles de certains organismes phytoplanctoniques).

2.1.2.1 Les acteurs et le contrôle de la production primaire

➤ *Les acteurs*

Le plancton est le terme pour décrire les organismes végétaux (phytoplancton) et animaux (zooplancton) qui vivent dans l'environnement aquatique. Le phytoplancton représente les **producteurs primaires** des océans. Ces organismes photosynthétiques vivent dans les 30 premiers mètres de l'océan, dans une zone appelée zone photique (où la lumière pénètre). Ils convertissent le carbone minéral en carbone organique en récupérant l'énergie provenant de la lumière par le biais de la photosynthèse. Le dioxyde de carbone et l'hydrogénocarbonate sont les deux seules sources de carbone pour les organismes

photosynthétiques. Ces organismes photosynthétiques ne peuvent utiliser les ions carbonate comme source de carbone pour la synthèse de biomasse.

La distribution de taille de l'ensemble de ces microorganismes phytoplanctoniques est assez variable, allant de 2 à 5 μm . On parle également de picoplancton photosynthétique (aussi appelé picophytoplancton) qui représente la fraction du phytoplancton dont la taille est comprise entre 0,2 et 2 μm (picoplancton). Ce dernier est particulièrement important dans les zones centrales océaniques dites oligotrophes (très pauvres en nutriments et par conséquent très pauvres en phytoplancton). Chaque population picoplanctonique occupe une niche écologique différente dans le milieu océanique. Les populations de picoplancton semblent régulées non seulement par la prédation, mais aussi par de très nombreux virus spécifiques que l'on commence seulement à découvrir, et que certains classent dans le nanoplancton et plus précisément dans le Femtoplancton ($<0,2 \mu\text{m}$), bien qu'ils ne soient généralement pas considérés comme des organismes vivants. La très petite taille du picoplancton rend difficile son étude par les méthodes classiques, dont la microscopie optique. On a donc recours à d'autres méthodes ; comme la cytométrie en flux, la microscopie à épifluorescence, l'analyse des pigments ou encore l'analyse de marqueurs moléculaires (protéines, lipides, glycolipides, phospholipides...) ou même d'acides nucléiques. (Stockner, 1988; Lebaron and Nicolas, 2003).

Le phytoplancton eucaryote a été pendant longtemps et est encore l'objet de réévaluations incessantes à la fois pour ce qui concerne les représentants de cette communauté et pour l'importance de son implication dans la fixation du carbone à l'échelle de la planète. Dans de nombreux milieux océaniques, les espèces dominantes de picoplancton eucaryote demeurent encore inconnues.

L'introduction de la biologie moléculaire en océanographie a révolutionné la connaissance des écosystèmes océaniques. Les études de biologie moléculaire ont permis de révéler la très grande diversité de ce picoplancton. Ces approches mises en œuvre dès les années 1990 pour les bactéries, (Pace, 1997) n'ont été appliquées aux picoeucaryotes photosynthétiques que 10 ans plus tard (Diez et al., 2001). Pour la première fois, on a pu déterminer la composition du compartiment picoplanctonique sans avoir ni à l'observer, ni à le cultiver. La génomique a permis de franchir une étape supplémentaire (*la génomique consiste à déterminer la séquence complète du génome d'un organisme et à répertorier tous les gènes présents*). Ainsi on peut avoir une idée des capacités métaboliques de l'organisme ciblé et comprendre comment il s'adapte à son environnement. En parallèle, on commence aussi à faire des analyses génomiques directement à partir d'échantillons d'eaux (écogénomique ou

métagénomique), ce qui permet d'accéder aux génomes d'organismes non cultivés (DeLong, 2005).

A ce jour, les génomes de plusieurs souches de *Prochlorococcus* et de *Synechococcus* et d'une souche d'*Ostreococcus* ont été déterminés, alors que ceux de plusieurs autres cyanobactéries et de petits eucaryotes (*Bathycoccus*, *Micromonas*) sont en cours d'analyse (Courties et al., 1998; Palenik et al., 2003; Rocap et al., 2003; Derelle et al., 2006; Bellec et al., 2009).

On résume communément, (et peut être à tort) le micro-phytoplancton aux dinoflagellés, aux coccolithophores, aux diatomées (phytoplancton eucaryote) et aux cyanobactéries (phytoplancton procaryote).

Les **diatomées**⁶ constituent les représentants les plus connus du phylum Heterokontophyta. Ces organismes eucaryotes présentent une coquille à base de silice (frustule) et possèdent des chloroplastes. Les **dinoflagellés** appartiennent au phylum Chromalveolata. Près de la moitié de ces dinoflagellés sont photosynthétiques et représentent la communauté la plus importante des micro-algues eucaryotes après celle des diatomées. Enfin les **coccolithophores** sont parmi les représentants les plus importants de Haptophyta. Ils présentent un exosquelette composé de plaques de carbonate de calcium appelé coccolites.

Les **cyanobactéries**, appelées incorrectement algues bleues, sont des procaryotes et se distinguent des eucaryotes par l'absence de noyau, de mitochondries et de chloroplastes. Ils appartiennent au picophytoplancton, c'est à dire à la fraction la plus petite du phytoplancton. Ils comprennent les genres *Prochlorococcus* et *Synechococcus*.

Les cyanobactéries du genre **Synechococcus** d'une taille de 1 µm (micromètre) ont été découvertes en 1979, mais ne dominent que dans les zones mésotrophes, par exemple au voisinage de processus de "remontée d'eau" («ou upwelling») équatoriale ou en milieu côtier. Latitudinalement, elles sont ubiquistes, s'étendant des régions polaires à l'équateur.

Les cyanobactéries du genre **Prochlorococcus** sont particulièrement remarquables. D'une taille de 0,6 µm, *Prochlorococcus* n'a été découvert qu'en 1988 par des chercheurs américains (Chisholm et al., 1988). Malgré sa petite taille, cet organisme photosynthétique est sans doute le plus abondant de la planète terre: en effet sa densité peut atteindre jusqu'à 100

6 Les diatomées sont des algues jaunes et brunes unicellulaires caractérisées par le fait qu'elles sont les seuls organismes unicellulaires à posséder une structure externe siliceuse enveloppant totalement la cellule. Transparente et rigide, cette enveloppe, appelée frustule, est associée à des composants organiques et est formée de deux thèques emboîtées à symétrie remarquable; la silice qui la compose est faiblement cristallisée (semblable à du verre).

millions de cellules par litre et on peut le rencontrer jusqu'à 150 m de profondeur dans toute la ceinture intertropicale. *Prochlorococcus* remplace *Synechococcus* dès que le milieu s'appauvrit (c.à.d. devient oligotrophe). Par contre en région tempérée (par exemple dans l'Atlantique Nord), *Prochlorococcus* est absent car les eaux trop froides ne favorisent pas son développement.

D'autres cyanobactéries sont également présentes en milieu phytoplanctonique marin et notamment les cyanobactéries filamenteuses qui sont connues pour biominéraliser aussi, telles que *Arthrospira*, *Trichodesmium*, *Spirulina*, *Nodularia*. Enfin il faut mentionner les bactéries filamenteuses qui forment les tapis bactériens et qui sont également décrites comme de bons biominéralisateurs, comme *Microcoleus*, *Phormidium*, *Tychonema*, *Anabaena*, etc.....

La capacité à fixer l'azote atmosphérique est présente chez une partie des Cyanobactéries, notamment des bactéries filamenteuses.

➤ ***Le contrôle de la production primaire***

A côté de la température, qui module toute activité métabolique, les régulateurs de la production primaire marine diffèrent notablement de ceux qui influencent les végétaux terrestres ; en effet en mer, ni la teneur en CO₂, ni le manque d'eau n'interviennent.

Au niveau de l'océan, des mesures systématiques ont montré que l'activité biologique modifiait la teneur en oxygène, en carbone inorganique, en azote, et en phosphore des eaux de mer dans un rapport stœchiométrique constant, appelé *rapport de Redfield* (Redfield, 1958). Les valeurs actuellement admises de ce rapport sont :

$$DO/DC/DN/DP = -172/106/16/1$$

Cela signifie que pour un atome de P utilisé lors de la photosynthèse (ou oxydé par l'activité bactérienne), 16 atomes de N et 106 atomes de C sont consommés (oxydés et dissous) et que 172 atomes d'oxygène sont produits. La mesure des variations dues à l'activité biologique d'un de ces éléments permet donc d'évaluer les variations des trois autres.

La production photolithotrophe dépend de l'énergie lumineuse disponible, de la quantité d'ions minéraux ou nutriments, et de l'abondance du zooplancton prédateur.

❖ **L'énergie lumineuse disponible.**

La lumière pénètre sous la surface de la mer et y est diffusée et absorbée par l'eau et les pigments du phytoplancton, principalement de la chlorophylle et des carotènes. Les bandes spectrales rouges étant absorbées par les pigments, la répartition spectrale de la lumière varie aussi selon la profondeur. On définit arbitrairement la profondeur de la couche euphotique comme étant la profondeur où la lumière n'a plus que 1% de l'intensité qu'elle a sous la

surface de l'eau. Alors que dans l'eau pure, la couche euphotique peut avoir plus de 100 m de profondeur, elle n'a souvent que 50 m d'épaisseur quand il y a du plancton. Il existe une intensité optimale d'éclairement au-delà de laquelle la production primaire est moins efficace.

Le comportement du phytoplancton vis à vis de la lumière varie selon les espèces. Certaines espèces disposent de membranes les protégeant de l'excès de lumière et peuvent donc vivre à proximité de la surface dans des couches qui sont parfois très pauvres en nitrates. D'autres disposent d'un rapport chlorophylle/carbone très élevé et sont donc très sensibles à la lumière. Elles vivent à plus de 100 m de profondeur, là où la concentration en nitrates est élevée.

❖ Les minéraux

Dans la majeure partie de l'océan, la croissance du plancton consomme les nitrates jusqu'à leur épuisement : on parle de zone oligotrophe. En fait cette consommation est approximativement proportionnelle à son abondance jusqu'à un seuil de saturation. Au delà de ce seuil, la consommation ne change plus, les nitrates apportés en surplus par les courants ne sont pas utilisés et peuvent être exportés par ces mêmes courants : on parle de zone eutrophe. Le niveau de saturation est variable car le système trophique n'est pas le même selon les régions de l'océan. Il peut être inférieur à $0,2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en zone oligotrophe et dépasser $10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en zone eutrophe. La production primaire peut être limitée par d'autres effets que l'abondance des nitrates, comme l'abondance des phosphates et du fer dissous (Falkowski et al., 1998).

Chez le phytoplancton, seule les procaryotes et en l'occurrence certaines cyanobactéries sont capables d'assimiler directement l'azote gazeux dissous (ce n'est pas une propriété des eucaryotes phytoplanctoniques). Les fixateurs d'azote ne subissent donc pas une limitation forte par manque de sels nutritifs azotés (à l'état dissous comme le nitrates) dans l'océan, la quantité d'azote gazeux dissous étant largement en excès dans l'océan. L'existence de cyanobactéries (comme *Trichodesmium* conforterait l'hypothèse de base admise par de nombreux géochimistes, à savoir que sur les longues échelles de temps, l'élément limitant essentiel de la production primaire est le phosphore et non l'azote (Falkowski et al., 1998). Cependant d'autres processus, tels que la dénitrification (en milieu appauvri en O_2 , des bactéries utilisent NO_3^- à la place de O_2 comme oxydant vis à vis des matières organiques, aboutissant à la formation de NO_2^- puis de N_2) interviennent dans le découplage des cycles de l'azote et du phosphore, et de nombreux scientifiques pensent que c'est en fait l'azote qui est l'élément limitant majeur de la production primaire. Le débat n'est pas clos et la réponse peut dépendre de l'échelle de temps considérée.

On a découvert récemment le rôle primordial du fer dans l'activité du phytoplancton (Falkowski et *al.*, 1998). Jusque vers 1990, on croyait que la photosynthèse marine s'effectuait de façon optimale dans les zones où nitrates et phosphates étaient présents, jusqu'à épuisement de ces sels. Pourtant dans de vastes régions (l'océan Pacifique équatorial et l'océan Antarctique), les nitrates sont abondants en surface mais l'activité biologique y est anormalement faible. L'hypothèse d'une limitation de la photosynthèse par le fer a été prouvée en ensemençant une surface de l'océan de quelques dizaines de kilomètres de côtés. La zone enrichie en fer a connu alors un intense développement photoplanctonique (Falkowski et *al.*, 1998). Depuis il est admis que le fer pouvait, dans certaines régions éloignées des continents (et donc d'apports éoliens riches en fer), limiter l'intensité de la production primaire.

La répartition verticale des deux facteurs (lumière et nutriments) permet d'expliquer l'abondance maximale de la chlorophylle à un niveau intermédiaire. En effet, la quantité de lumière disponible décroît de la surface vers le fond, alors que la quantité de nutriments décroît du fond vers la surface. Il peut donc exister très schématiquement un niveau de profondeur optimum, où la production de phytoplancton dispose à la fois de suffisamment de lumière et de nutriments (d'après Gérard Copin-Montégut).

❖ **L'abondance du zooplancton**

Le "broutage" par le zooplancton est le troisième facteur limitant la production primaire. Il existe un grand nombre d'espèces de zooplancton, mais on retrouve les mêmes partout dans l'océan. Il y a une trentaine d'année on faisait l'hypothèse que la vitesse de division des micro-organismes dans les écosystèmes océaniques centraux était très faible, de l'ordre de la semaine ou du mois. Cette hypothèse était confortée par le fait que la biomasse (estimée par exemple par le contenu en chlorophylle) était très stable au cours du temps. Cependant avec la découverte du picoplancton, on s'est aperçu que le système était beaucoup plus dynamique qu'il n'y paraissait. En particulier, on a découvert l'ubiquité de minuscules prédateurs d'une taille de quelques microns qui ingéraient les algues picoplanctoniques aussi rapidement qu'elles étaient produites. Ce système prédateur-proie extrêmement sophistiqué est pratiquement toujours à l'équilibre et résulte en une biomasse quasi-constante. Cette parfaite adéquation entre production et consommation rend cependant extrêmement difficile la mesure de la productivité du phytoplancton. Peut-être faudrait il donc dans ce contexte plutôt raisonner en terme de flux d'exportation de la matière organique vers la colonne sédimentaire, seul réservoir vers lequel un résidu planctonique s'échappe.

➤ **Conclusions**

La partie superficielle de l'océan se caractérise par l'existence d'une activité photosynthétique (production primaire) sur une profondeur variable (fonction de la charge particulaire de la colonne d'eau, environ 100 m en océan ouvert) appelée couche euphotique. Cette production primaire dans la zone photique s'effectue à partir d'un carbone minéral présent en quantité illimitée dans le milieu marin. La limitation de cette production est vraisemblablement liée à la teneur en phosphore ou en nitrate et à la pénétration de la lumière. Ces apports nutritifs sont liés à la dynamique de l'océan. Elle contribue à la production d'une biomasse (carbone organique) et s'accompagne pour un certain nombre de groupes de producteurs primaires, pour la fabrication de leurs tests, d'une calcification ou bien encore d'une silicification.

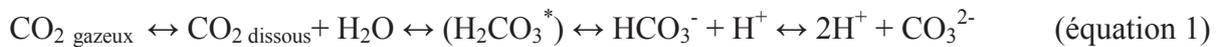
La fixation du carbone minéral dans les océans par les producteurs primaires joue un rôle clé dans le cycle global du carbone, mais qui est loin d'être totalement résolu aujourd'hui. L'importance respective de ces différentes communautés dans la contribution à la production de carbone organique et de CaCO_3 est donc cruciale. Jusqu'à présent, les cyanobactéries avaient été tenues pour principaux contributeurs à la fixation du carbone minéral dans les océans. La limitation des cyanobactéries se fait cependant par le broutage du zooplancton, mais aussi par leur attaque par des virus cyanophages qui les infectent. Cela est de plus en plus vérifié et ces virus semblent jouer un rôle important dans la limitation de leur prolifération en zones côtières notamment. Bien que moins abondante, une biomasse phytoplanctonique eucaryote pourrait avoir une implication aussi importante que celle des cyanobactéries (Jardillier et al, 2010).

2.1.2.2 Déséquilibre du système carbonate de l'eau de mer

Le carbone minéral de l'eau de mer est une source commune à la production de biomasse et à la calcification. L'entrée de CO_2 dans les eaux de surface par le biais des échanges entre l'océan et l'atmosphère interfèrent sur l'équilibre carbonate de l'eau de mer. Les activités de photosynthèse et de calcification interagissent également sur l'équilibre carbonate des eaux marines dans la zone photique. Les deux paramètres CID et TA dont les définitions seront données ci après permettent de rendre compte des modifications apporté au système carbonate de l'eau de mer.

➤ **Définitions du CID**

Le carbone dans l'eau se présente sous trois formes minérales dissoutes : dioxyde de carbone (CO_2), bicarbonate (HCO_3^-) et carbonate (CO_3^{2-}). Ces trois espèces constituent ce que l'on appelle communément le "système carbonate" et sont en équilibre selon les réactions suivantes :



(*) acide carbonique

La solubilité K_0 du dioxyde de carbone augmente quand la température diminue (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001). Même à concentration constante de CO_2 dissous, la pression partielle de gaz dissous P_{CO_2} diminue proportionnellement à K_0 ($P_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2]/K_0$). Ceci se traduira par un flux de CO_2 de l'atmosphère vers l'océan. Par ailleurs, la solubilité du CO_2 diminue quand la salinité augmente (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001). En effet les gaz sont des molécules neutres dont l'insertion est rendue plus difficile par la présence des charges électriques portées par les ions présents dans l'eau de mer.

La répartition de ces espèces chimiques est régie par la loi d'action de masse :



(la concentration de l'eau étant constante, elle ne figure pas dans l'équation),

Contrairement aux vitesses de transfert gaz-liquide qui sont à l'échelle de l'heure ou de la journée, les cinétiques des réactions entre les espèces dissoutes sont à l'échelle du centième de seconde.

K_1 et K_2 sont les constantes de dissociation qui dépendent de la température et à un moindre degré de la salinité (la pression influe également mais son effet est très mal connu) (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001).

Toute modification de la concentration d'une de ces espèces chimiques déplace les équilibres et modifie l'abondance des autres formes. Les équilibres (1) et (2) sont déplacés vers la gauche et favorisent la concentration de l'espèce CO_2 aux valeurs basses de pH (excès de protons). A l'inverse aux valeurs élevées de pH, l'espèce CO_3^{2-} est favorisée (manque de protons).

Par exemple si la quantité de CO_2 dissous augmente, l'abondance de bicarbonate (HCO_3^-) augmente en même temps, tandis que celle du carbonate (CO_3^{2-}) diminue. Cela peut

s'écrire globalement avec la réaction d'équilibre suivante, (qui représente l'équation d'acidification de l'océan par introduction de CO_2)



Les rapports $[\text{CO}_2]/C_T$, $[\text{HCO}_3^-]/C_T$, $[\text{CO}_3^{2-}]/C_T$ ne dépendent que du pH. On définit C_T comme la somme du CID (pour carbone inorganique dissous) : $\sum [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2 \text{ dissous}]$. On peut dégager à partir des équations précédentes 3 relations utiles :

$$[\text{CO}_{2aq}] = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} C_T$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1 \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} C_T$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} C_T$$

Si ces expressions sont reportées dans un diagramme en fonction du pH, trois zones de dominance apparaissent (Figure 6).

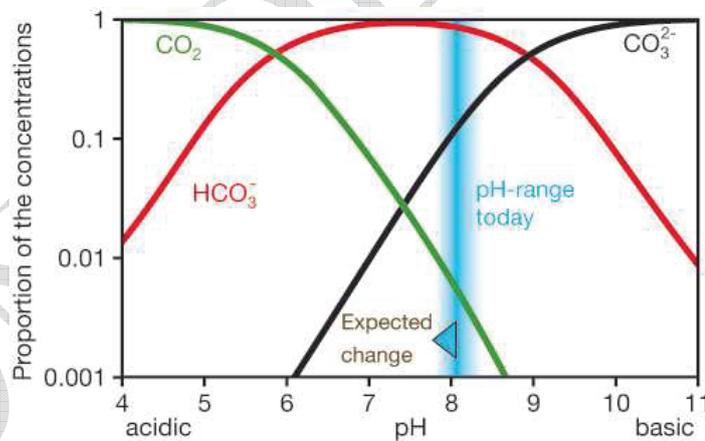


Figure 6 : Variation des rapports CO_2/C_T , HCO_3^-/C_T et CO_3^{2-}/C_T en fonction du pH dans une eau de salinité 35 et à 25°C sans échange avec l'atmosphère. Le domaine des pH habituels des eaux de mer ($\sim 7,5-8,5$) est délimité par la zone de couleur bleu (Raven et al., 2005).

L'eau de mer, avec un pH de 7,5 à 8,6, est fortement dominée par les ions HCO_3^- . Avec une teneur voisine de 2 moles m^{-3} (125 fois plus que dans l'atmosphère à volume/volume), le carbone minéral de l'océan se répartit ainsi (DOE, 1994) :

$\text{HCO}_3^- =$	$1818 \mu\text{mol kg}^{-1},$	soit 86% du DIC,
$\text{CO}_3^{2-} =$	$272 \mu\text{mol kg}^{-1},$	soit 12.9% du DIC,
$\text{CO}_2 \text{ dissous} =$	$10,4 \mu\text{mol kg}^{-1},$	soit 0,5% DIC

On comprend pourquoi l'équilibre air-océan est si long à s'établir : il se fait par l'intermédiaire d'une espèce qui ne représente que 1 % du stock du carbone inorganique total des océans. L'agitation de la couche limite est également importante dans la cinétique de transfert.

➤ **Définition du titre alcalimétrique ou alcalinité totale**

Les deux espèces chimiques bicarbonate et carbonate associées au CO_2 dissous constituent le "système carbonate". Outre le pH, une caractéristique essentielle du système carbonate est l'**alcalinité**. C'est une grandeur mesurable qui ne dépend pas du pH. Son grand mérite est de représenter, en quelque sorte, la résistance chimique de l'eau vis-à-vis d'une perturbation acido-basique via le maintien de la neutralité électrique de l'eau (on parle de "*pouvoir tampon*").

L'alcalinité totale est désignée sous le sigle **TA**. L'alcalinité est exprimée par la balance (ou déséquilibre) des charges de la solution (en $\mu\text{mol kg}^{-1}$). On peut l'écrire : $\text{TA} = \sum [\text{cations}] - \sum [\text{anions}]$. Elle est décrite par l'équation complète suivante :

$$\text{TA} = [\text{Na}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\dots] + [\text{H}^+] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{BOH}_4^-] - [\text{OH}^-] - [\dots]$$

que l'on peut simplifier en

$$\text{TA} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{BOH}_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \pm \text{composés mineurs.}$$

On utilise cependant des expressions simplifiées de l'alcalinité comme l'**alcalinité pratique** désignée sous le sigle **PA** en négligeant les composés mineurs, et qui est définie comme suit :

$$\text{PA} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{BOH}_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{H}^+] \approx \text{TA}$$

On définit également une alcalinité carbonate désignée sous le sigle **CA** et définie comme suit :

$$\text{CA} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

Dans l'eau de mer, l'alcalinité carbonate (CA) contribue pour environ 90 % de l'alcalinité totale (TA). Globalement, c'est l'évolution du rapport entre les deux espèces carbonatées qui permet de maintenir la neutralité électrique de la solution.

➤ *Évolutions du TA dans les systèmes carbonates*

Les changements d'alcalinité (dans les océans) ne peuvent être liés qu'à :

- des modifications de la salinité, qui peuvent être dues à de la précipitation, de l'évaporation, de l'entrée d'eau fraîche, de la formation ou de la fonte de glace de mer,
- la précipitation biogénique de carbonate de calcium par des organismes marins, comme les coccolithophores, les foraminifères, les ptéropodes et les coraux,
- la dissolution des squelettes carbonatés.

L'entrée ou la sortie de CO_2 dans l'océan ne change pas l'alcalinité totale. De la même manière la photosynthèse, dès lors qu'il n'y a pas de production de carbonate de calcium (pour faire une coquille), ne modifie pas non plus l'alcalinité totale.

❖ **Diminution de TA par production de carbonate de calcium**

Lors de la fabrication du test (ou de la coquille) la précipitation d'une mole de carbonate de calcium se traduit par une diminution d'une mole de carbonate dissous, c'est à dire de 1 mole de DIC et donc de 2 moles de TA. Il faut remarquer que ces variations à la fois de DIC et de TA sont indépendantes de l'espèce minérale (HCO_3^- ; CO_3^{2-} ; CO_2 dissous) utilisée par les microorganismes, et qu'en conséquence la nature de la source de carbone ne peut être déduite de la mesure de DIC et de TA.

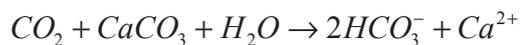
On néglige souvent les variations de TA relatives à l'assimilation de la source d'azote et à la production de composés azotés inorganiques solubles liée à la respiration des composés organiques. On considère que la consommation de 1 NO_3^- est contrebalancé par 1 OH^- (ce qui génère une augmentation de TA), que la consommation de 1 NH_4^+ est contrebalancé par 1 H^+ (ce qui génère une diminution de TA), et qu'il n'y a pas de changement de TA avec l'utilisation de l'urée.

Une précipitation spontanée de CaCO_3 à partir de l'eau de mer ne s'opère pas malgré les conditions de sursaturation. La formation des carbonates de calcium est essentiellement biologique.

❖ **Augmentation de TA par dissolution du carbonate de calcium**

La dissolution du carbonate de calcium (dissolution des squelettes carbonatés) incluant la magnésite (à partir des coraux), l'aragonite (à partir des coraux et des ptéropodes), et la calcite (à partir des coccolithophoridés, et des foraminifères) participe à l'augmentation de l'alcalinité totale (TA) de l'eau, par libération de Ca^{2+} (augmentation de la somme des cations/la somme des anions).

La dissolution de carbonate de calcium et tous autres processus qui vont concourir à l'augmentation de l'alcalinité totale vont permettre une augmentation de la dissolution du CO_2 à partir de l'atmosphère selon l'équation suivante :



NB : Cette réaction est assez proche de la réaction que l'on écrit dans le cadre de l'acidification des océans par le biais de l'incorporation de CO_2 .



❖ Effets antagonistes de la photosynthèse et de la calcification sur la captation du CO_2 et sur l'alcalinité des océans

La photosynthèse provoque une diminution du carbone inorganique total (C_T) dans l'eau. En absence d'une calcification biologique associée, la photosynthèse ne modifie pas le TA, mais a pour effet de diminuer l'abondance des ions bicarbonate et d'augmenter l'abondance des ions carbonate. Cette stricte activité de photosynthèse a donc tendance à s'accompagner d'une diminution de la pression partielle de gaz dissous (réaction du CO_2 dissous avec le carbonate) les eaux de surface auront donc tendance à absorber du CO_2 . Si la production primaire concourt à une consommation de bicarbonate, il faut également prendre en compte le processus de calcification développé par de nombreux microorganismes (coccolithophoridés, etc.) au sein de cette population de producteurs primaires (les organismes à test siliceux n'interférant pas au titre strict de la calcification dans cet équilibre carbonaté). Cette précipitation de CaCO_3 se traduit par une diminution de l'espèce carbonate dans l'eau et donc par une capacité de piégeage plus faible du système carbonate, ce qui va donc à l'encontre d'une entrée de CO_2 dans le milieu.

Les effets de la photosynthèse et de la calcification sont donc antagonistes sur la P_{CO_2} . L'effet net dépend de l'importance relative des deux processus. Ainsi les diatomées (principaux producteurs primaires phytoplanctoniques à squelette siliceux) sont toujours des puits (à l'échelle des échanges au niveau des eaux de surface) de CO_2 . A l'inverse, les

coccolithophoridés pourraient devenir des sources de CO₂ à partir d'un rapport g de 0,6 (C_i / (C_{org} + C_i)). Le rôle des organismes dépend de leur rapport g (C_i / (C_{org} + C_i)) mais également des paramètres qui contrôlent ce facteur, comme la P_{CO₂} atmosphérique qui n'est donc pas constante en fonction des conditions climatiques.

2.1.2.3 Acidification des océans et impact sur le puits de CO₂

➤ *Cycle photosynthèse-minéralisation de la biomasse phytoplanctonique*

L'énorme quantité de biomasse produite par l'activité de photosynthèse dans la zone photique est rapidement dégradée (voir Figure 7). D'une part les microorganismes phytoplanctoniques sont rapidement consommés par le zooplancton (broutage). D'autre part ce phytoplancton est rapidement re-minéralisé. La matière organique produite par photosynthèse finit en effet par être en très grande partie oxydée et transformée en substances minérales dissoutes dans l'océan. Cette matière organique minéralisée en surface par l'activité des bactéries et du zooplancton va donc alimenter "en circuit fermé" la partie de la production primaire appelée production régénérée. Celle-ci est donc entretenue par des nutriments produits directement dans la couche euphotique par le biais de la décomposition assez poussée de certaines molécules complexes existant dans les organismes. Le carbone organique dissous (COD) à l'origine de cette production primaire régénérée se présente sous une forme "labile" facilement décomposée par l'activité bactérienne (sur des constances de temps de quelques jours). Le carbone transitant par ce circuit est isolé peu de temps de l'atmosphère.

D'autre part le phytoplancton à sa mort peut également être sédimenté vers les profondeurs de l'Océan. Les premiers contributeurs de cette sédimentation sont les coquilles carbonatées qui sont produites dans la zone eutrophique. Lors de la sédimentation et de la dégradation associée (minéralisation) de cette matière organique, une fraction désignée sous le terme de fraction "réfractaire" (20% du C organique dissous) sera difficile à minéraliser rapidement et donc à recycler dans les zones peu profondes de l'océan. La forme réfractaire du carbone organique dissous (COD) et le carbone organique particulaire (COP, sous forme de pelotes fécales et de cadavres) peuvent être exportés vers l'océan profond lors de la convection hivernale. Ils représentent la production exportée (de l'ordre de quelques % de la production primaire) . Mais la quasi-totalité de celle-ci est peu à peu ré-oxydée en sels dissous au cours son transfert. En régime stationnaire, ce flux vertical descendant est équilibré par un flux vertical ascendant. Les sels dissous formés dans l'océan intermédiaire et profond vont réalimenter l'océan de surface pour fermer le circuit en participant à la production primaire.

Cette partie de la production qui résulte de l'apport de nutriments profonds est appelée production nouvelle.

Contrairement aux aires continentales, le cycle du carbone dans l'océan, associant la photosynthèse et la respiration est très rapide. En conséquence l'activité photosynthétique liée à cette production primaire impacte peu le cycle du carbone.

Cependant une infime partie du carbone résiduel provenant de cette activité de photosynthèse (phytoplancton qui atteint le sédiment), peut être piégée à très long terme (moins de 1%) essentiellement sous forme de CaCO_3 . Néanmoins le puits de carbone associé à ce mécanisme de fossilisation est important lorsque l'on considère ce phénomène sur de longues périodes de temps.

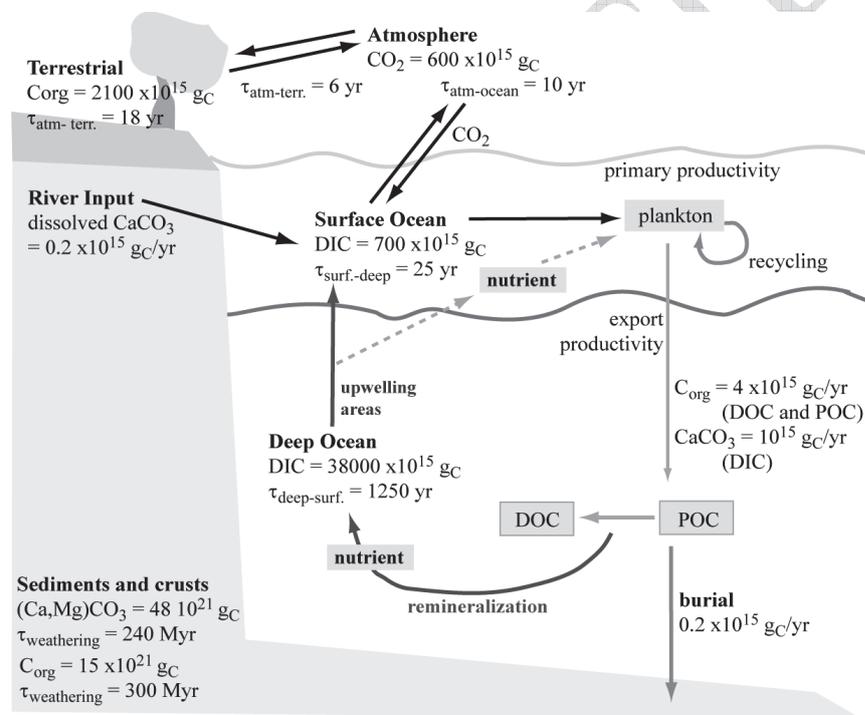


Figure 7 : Cycle naturel du carbone (d'après Holmen, 1992; Siegenthaler and Sarmiento, 1993; Sigman and Boyle, 2000). Influence de la pompe biologique et des remontées d'eaux profondes sur le cycle océanique du carbone.

➤ ***Acidification des Océans : modification des horizons calcite et aragonite – influence sur la pluie de carbonate de calcium.***

Une partie de la matière minérale et organique produite par l'activité de photosynthèse sédimente dans la colonne d'eau sous le poids des tests. Cette fraction est donc soustraite à un recyclage rapide dans la zone superficielle des océans. Cette pluie continue (COP et COD) depuis la surface vers l'océan profond (production exportée), qui fonctionne avec la mort des

organismes vivants (restes organiques et minéraux, phytoplancton, zooplancton, pelotes fécales), contribue à la différence de contenu en carbone inorganique (DIC) entre l'océan superficiel, plus pauvre, et l'océan profond, plus riche. Ce phénomène est connu sous le nom de "pompe biologique à CO₂". Il contribue à l'augmentation de la teneur en "CO₂" des couches intermédiaires et profondes de l'océan par dissolution des structures calcifiées et dégradation de la matière organique libérant du CO₂, qui réagit sur l'équilibre carbonate (Falkowski et al, 2000). Cette pompe biologique permet de maintenir en permanence un enrichissement de l'ordre de 10 % de la teneur en "CO₂" (sous la forme de bicarbonate) des eaux profondes (DIC ≈ + 220 μmol.kg⁻¹) par comparaison avec les eaux de surface (DIC ≈ 2.100 μmol.kg⁻¹).

La calcification biologique en surface diminue les concentrations en carbonate (CO₃²⁻) (**pompe à carbonates**). Les eaux profondes acides (par la présence du CO₂ issu de la reminéralisation de la biomasse exportée) contribuent à dissoudre le CaCO₃ associé à cette exportation. En conséquence, l'alcalinité totale des eaux de surface est de l'ordre de 50 à 150 μmol kg⁻¹ inférieure à celle des eaux profondes (Feely et al., 2004).

❖ Impact de l'acidification sur les horizons calcite et aragonite

L'augmentation des concentrations de CO₂ atmosphérique mesurée au cours de ces deux derniers siècles (Feely et al., 2004) a conduit à une assimilation importante de CO₂ par les océans entraînant un processus d'acidification des eaux de surface. Par ailleurs, on vient de voir que la pompe biologique contribue à un enrichissement de l'ordre de 10 % de la teneur en CO₂ (sous la forme de bicarbonates) des eaux profondes. En conséquence, dans les eaux profondes, non seulement la concentration de C_i totale augmente, mais la concentration de l'espèce carbonate diminue. Cette modification de la distribution des deux espèces carbonate et bicarbonate en allant de la surface vers la profondeur des océans a une répercussion sur les horizons calcite et aragonite.

Rappel de la notion d'horizons calcite et aragonite

L'état de saturation du CaCO₃ dans les océans est un paramètre important. Il est défini ainsi :

$$\text{Saturation calcite } \Omega_{\text{cal}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{\text{sp calcite}}^*$$

$$\text{Saturation aragonite } \Omega_{\text{arg}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{\text{sp aragonite}}^*$$

Par convention, quand le degré de saturation Ω est >1 pour le minéral en question (aragonite ou calcite), l'eau de mer est considérée comme saturée et la calcite ou l'aragonite

sont préservées d'un processus de dissolution. La situation est inverse lorsque le degré de saturation Ω est <1 . Le rapport de la concentration du calcium à la salinité ne varie pas plus de 1,5 % quelle que soit la profondeur dans l'océan. En conséquence les variations de concentration de l'espèce carbonate sur la profondeur gouverne le degré de saturation de la calcite ou de l'aragonite. Les horizons calcites et aragonite représentent les profondeurs respectives pour la calcite et l'aragonite pour lesquelles il y a égalité ($\Omega =1$) entre les concentration en CO_3^{2-} mesurées et la concentration de saturation $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}}$ déterminée en fonction de la profondeur.

NB : Le carbonate de calcium peut être considéré comme un sel inhabituel. En effet sa solubilité dans l'eau augmente à basse température. Cependant cet effet reste faible, sa solubilité augmente avec la pression. Si l'on considère une température moyenne et homogène sur toute la profondeur de la colonne d'eau, on peut simplifier en disant que la solubilité du CaCO_3 augmente avec la profondeur, d'où la modification de la valeur de K_{sp} avec la profondeur, d'où le profil théorique représentant les concentrations de saturation $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}}$ déterminées en fonction de la profondeur. Les profondeurs auxquelles se situent les horizons calcite ou aragonite sont obtenues par le croisement des deux courbes de concentration réelle et de saturation $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}}$ de l'espèce carbonate.

Des cartographies détaillant les horizons calcite et aragonite ont été obtenus pour l'ensemble des grands océans de la planète (Atlantique, Pacifique et Indien). Les horizons calcite sont significativement plus profonds que les horizons aragonite parce que la calcite est moins soluble dans l'eau que l'aragonite. D'une manière générale, les horizons calcite et aragonite ont tendance à remonter dans les trois grands océans (Feely et al., 2004), et les zones d'insaturation pour l'aragonite apparaissent fortement en expansion (cf. Figure 8). Si cette tendance se confirme dans le futur, on peut projeter que les zones de sous-saturation en aragonite vont être soumises à une encore plus forte expansion. Cette situation va intervenir plus facilement dans les zones océanes froides ($p\text{CO}_2$ plus élevée à cause de la température faible et des meilleurs transferts de CO_2 liés à l'agitation : vent, tempête en surface de l'eau⁷). Ces régions sous-saturées montrent également des accumulations de CO_2 pouvant aller à des valeurs de 40 $\mu\text{mol}/\text{kg}$.

⁷ Le CO_2 est le constituant gazeux de l'atmosphère le plus soluble dans l'eau et sa solubilité croît lorsque la température diminue. L'eau de mer de surface, à salinité normale, devrait – toutes conditions égales par ailleurs – dissoudre environ 0,25 ml/l de CO_2 à 25°C, et deux fois plus à 0°C. Par ailleurs, la solubilité du CO_2 augmente avec la pression, et diminue avec la salinité.

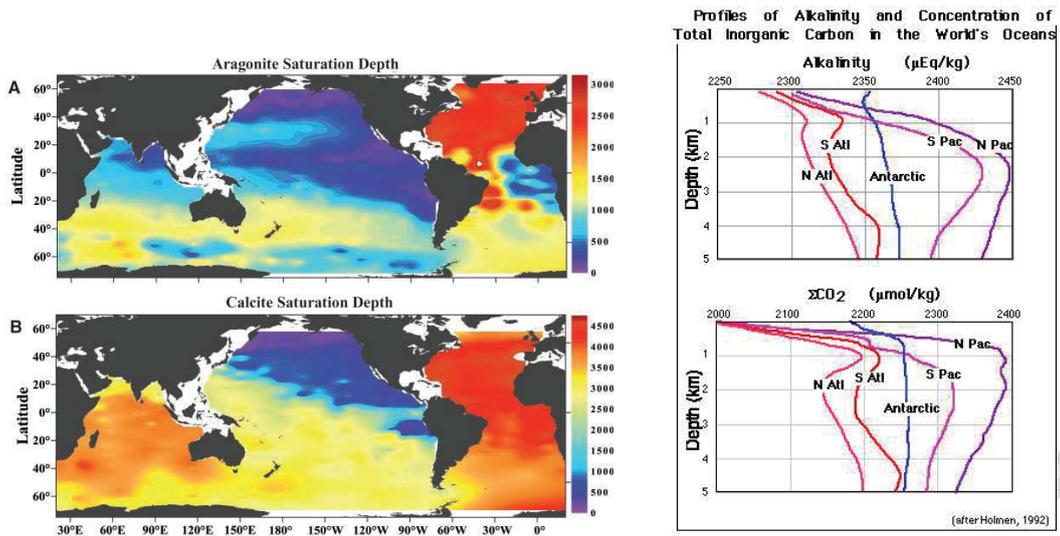


Figure 8 : Distribution des saturations en calcite et en aragonite ($\Omega_{\text{minéral}} = 1$). Quand le degré de saturation $\Omega_{\text{minéral}} > 1$, l'eau de mer est sursaturé pour l'espèce minérale considérée, et inversement quand $\Omega_{\text{minéral}} < 1$). (Feely et al., 2004; Holmen, 1992)

❖ Impact des horizons calcite et aragonite sur le puits de carbone

Les cartographies pour les horizons calcite et aragonite ont donc un intérêt considérable pour comprendre la préservation du carbonate de calcium au cours de la sédimentation (ou pluie de carbone). Jusqu'à très récemment il était admis que la dissolution du carbonate de calcium d'origine pélagique intervenait à grande profondeur en dessous de l'horizon de saturation de la calcite. Cependant des analyses récentes sur le budget global du carbone et des carbonates dans les océans indiquent que de l'ordre de 60 à 80 % du carbonate de calcium exporté à partir de la surface est dissous dans les premiers 1.000 mètres (Feely et al., 2004).

La production moyenne (par voie biologique) de CaCO_3 est estimée à 0,8 à 1,4 Pg de CaCO_3 - (C) par an. Le taux de dissolution moyen du CaCO_3 pour les trois océans est estimé à $0,55 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{an}^{-1}$ de CaCO_3 ⁸ (cf. Figure 9, partie gauche). Les quantités moyennes de

⁸ Note sur la dissolution du carbonate de calcium : La quantité de carbonate de calcium qui est dissoute à la surface d'une parcelle d'eau est estimée par les changements dans l'alcalinité totale, en soustrayant la valeur de TA préformée et en corrigeant de la valeur de diminution de TA liée au relargage de protons au cours de l'oxydation de la matière organique, selon l'équation : $\Delta \text{CaCO}_3 (\mu\text{mol.kg}^{-1}) = 0,5 \times (\text{T}_{\text{AMEAS}} - \text{TA}^\circ) + 0,63 (0,0941 \times \text{AOU})$

où T_{AMEAS} est la valeur mesurée de TA, TA° est la valeur de TA préformée, et AOU est la valeur d'utilisation apparente d'oxygène.

Le second terme de l'équation intervient pour la décroissance de la valeur de TA résultant de l'oxydation de la matière organique en utilisant AOU : $\text{AOU} = [\text{O}_2 (\text{valeur de saturation pour une température et une salinité donnée}) - \text{O}_2 (\text{mesurée})]$, $0,0941 = \text{N}/\text{O}_2$ et $0,63$ est utilisé pour tenir compte de la contribution au TA de l'oxydation des composés organiques avec N, P et S.

carbonate dissous sont estimés autour de $0,5 \pm 0,2 \text{ Pg}^9$ de CaCO_3 (équivalent C par an), soit approximativement 45 à 65% de la production exportée de CaCO_3 (Feely *et al.*, 2004).

Des données existent dans la littérature sur la fraction "carbone minéral" (carbonate de calcium) qui est piégée (cf. Figure 9, partie gauche). Elle est faible, de l'ordre de 0,4 à 0,5 Pg par an, au regard des flux très importants d'échange entre l'atmosphère et l'océan qui sont estimés à environ 90 Gt/an.

Une augmentation de la dissolution du CaCO_3 , dans les premiers 1.000 m de la colonne d'eau, devrait tendre vers une augmentation de l'alcalinité et conduire à un profil d'alcalinité plus uniforme de la surface vers la profondeur, sinon à un glissement du gradient actuel vers des valeurs plus élevées de TA. Ce redressement du profil de concentration des carbonates ne ferait qu'accélérer le processus de dissolution des carbonates de calcium.

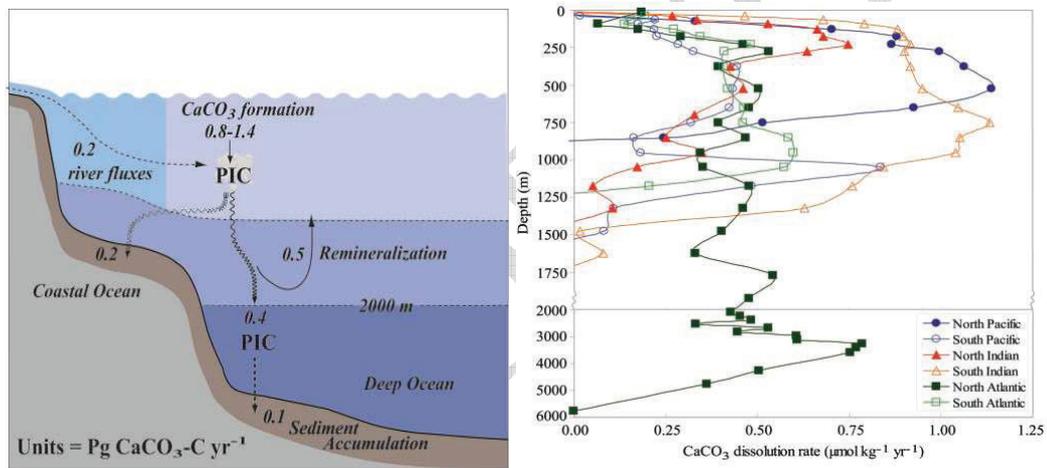


Figure 9 : (gauche) budget CaCO_3 dans l'océan. Les valeurs sont données en Pg de $\text{CaCO}_3\text{-C}\text{.an}^{-1}$; (droite) taux de dissolution dans les trois océans ($\mu\text{mol CaCO}_3\text{.kg}^{-1}\text{.an}^{-1}$). (Feely *et al.*, 2004)

Le TA° est estimé pour chaque océan en utilisant une régression linéaire multi paramètres utilisant des traceurs conservatifs, comme la salinité ou NO et PO.

Pour estimer la vitesse de dissolution du CaCO_3 dans les eaux, lorsque la valeur de ΔCaCO_3 est positive, ΔCaCO_3 est tracé par rapport à l'âge de l'eau examinée. L'âge de l'eau, fonction de la profondeur, est évalué par en faisant appel à des mesures de chlorofluorocarbones [(CFC-11) ou (CFC-12)] pour les eaux de surfaces et à partir de delta 14C pour les eaux profondes où les CFC ne sont pas détectés.

9 Unités : Pg = pétagramme = 10¹⁵ grammes = 1 Gt.

2.1.2.4 Cycle du carbone et Climat - Conclusions

Le cycle du carbone est lié de près au climat :

- d'une part, l'assimilation du CO_2 par les océans régule l'accumulation des gaz à effets de serre dans l'atmosphère pouvant avoir ainsi une influence sur les changements climatiques,
- d'autre part, l'assimilation du CO_2 par les océans est à son tour affecté par les changements climatiques, au travers de changements dans les processus biogéochimiques et physiques de l'océan (Lo Monaco et *al.*, 2005). Par exemple l'augmentation globale de la température du globe conduit à un réchauffement moyen des eaux, avec comme conséquence un ralentissement de la capacité des océans à piéger le CO_2 (par simple processus physique lié à la solubilité du CO_2 avec la température).

A l'échelle de la planète, l'activité de photosynthèse représente la production primaire. Quand elle se déroule dans un milieu aquatique, elle concourt à consommer du bicarbonate et implique pour partie une activité de calcification (consommant du carbonate pour la fabrication des tests). Elle semble utiliser quatre fois plus de carbone pour fabriquer de la matière organique que pour ses squelettes. Dans ces conditions le bilan net de ces deux activités biologiques devrait se traduire par une augmentation de la concentration en carbonate. En conséquence les équilibres CO_2 /bicarbonate/carbonate devraient avoir tendance à se déplacer vers la droite (équation 1). Globalement cela va dans le sens d'une diminution de la P_{CO_2} favorisant les entrées de CO_2 venant de l'atmosphère. En fait, localement cet effet n'est pas toujours observé. Il est même parfois inversé du fait de l'importance relative du processus d'acidification (transfert forcé du CO_2 atmosphérique vers les couches superficielles de l'océan) par rapport au processus d'alcalinisation apporté par l'activité globale de photosynthèse + calcification.

Cette acidification des eaux superficielles des océans peut avoir trois conséquences :

- modifier l'équilibre des populations des microorganismes photosynthétiques et donc leurs poids respectif dans le cycle du carbone,
- modifier le rapport " $\text{C}_{\text{org}} / \text{CaCO}_3$ " au niveau de la sédimentation
- influencer la préservation du CaCO_3 (puits de carbone).

Le premier point concerne la physiologie des microorganismes qu'ils soient munis de tests ou non. Le poids respectif de ces populations pourrait être modifié en fonction des évolutions de l'équilibre carbonate de l'eau de mer dans ces eaux superficielles. Dans les eaux de surface légèrement acidifiées, du fait que le CO_2 réagit avec les carbonates selon la réaction : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{HCO}_3^-$ l'hypothèse est avancée qu'il pourrait être plus difficile de précipiter du CaCO_3 pour faire le test de ces organismes à coquilles. Cette question fait l'objet de nombreux travaux. Un arrêt de la production de carbonate de calcium par les microorganismes diminuerait la $p\text{CO}_2$ dans l'eau de surface de l'ordre de 10 à 20 μatm (Gruber et al., 2004).

Le second point est intrinsèquement lié au premier. En effet, une modification des équilibres dans les populations de producteurs primaires peut affecter la proportion relative entre la production de carbone organique sous forme de biomasse (C_{org}) et celle de carbone minéral sous forme de carbonate ($\text{C}_{\text{minéral}}$). Une décroissance du processus de carbonatation (fabrication de tests) pourrait par ailleurs affecter le processus même d'exportation du carbone (biologique et minéral) vers les couches plus profondes de l'océan, pour lequel le rôle de ballastage est essentiel.

La question du couplage des pluies de carbone organique et minéral est aussi au cœur de ce problème de puits de carbone. Si les processus régulant les pluies de carbone inorganique et organique dans les sédiments sont découplés, alors une décroissance de la production de CaCO_3 conduira à une augmentation du pH des eaux en surface, mais aussi à une augmentation de la dissolution des sédiments carbonatés produits (en relation avec une diminution de la vitesse de sédimentation). Si à l'inverse, les deux processus sont couplés comme par le ballastage de la matière organique par les coques carbonatées, alors la réduction de la production de carbonate de calcium pourrait conduire à une re-minéralisation qui va s'opérer dans des couches moins profondes, diminuant encore l'importance de l'exportation de carbone (Feely et al., 2004).

Dans une optique de séquestration du CO_2 (puits de carbone), il apparaît crucial de progresser dans la connaissance de ce rapport " $\text{C}_{\text{org}} / \text{CaCO}_3$ " et du couplage des pluies de carbone organique et minéral pour mieux prévoir leur incidence sur le processus de dissolution du carbonate de calcium (lié aux horizons calcite et aragonite) et au final sur le puits de carbone (piégeage à long terme de CaCO_3). C'est l'objet du troisième point de cette conclusion. La remontée actuellement constatée des horizons calcite et aragonite a pour conséquence une augmentation de la dissolution du CaCO_3 dans la tranche superficielle des

océans. Des chiffres de 60 à 80 % de dissolution actuelle du CaCO₃ dans les premiers mille mètres de l'océan sont avancés (Feely et *al.*, 2004).

2.1.3 Bibliographie

Anderson, T.F., Arthur, M.A., 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironment problems, in: ARTHUR, M.A., ANDERSON, T.F., KAPLAN, I.R., VEIZER, J., LAND, L.S. (Eds.), *Stable Isotopes in Sedimentary Geology*. SEPM short courses, Columbia, pp. 1-151.

Bellec, L., Grimsley, N., Moreau, H., Desdevises, Y., 2009. Phylogenetic analysis of new Prasinoviruses (Phycodnaviridae) that infect the green unicellular algae *Ostreococcus*, *Bathycoccus* and *Micromonas*. *Environmental Microbiology Reports* 1, 114-123.

Berner, R.A., Kothavala, Z., 2001. Geocarb III: A Revised Model of Atmospheric CO₂ over Phanerozoic Time. *American Journal of Science* 301, 182-204.

Berner, R.A., Lasaga, A.C., Garrels, R.M., 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science* 283, 641-683.

Brady, P.V., Carroll, S.A., 1994. Direct effects of CO₂ and temperature on silicate weathering: Possible implications for climate control. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1853-1856.

Chisholm, S.W., Olson, R.J., Zettler, E.R., Goericke, R., Waterbury, J.B., Welschmeyer, N.A., 1988. A novel free-living prochlorophyte abundant in the oceanic euphotic zone. *Nature* 334, 340-343.

Coffin, M.F., Eldholm, O., 1992. *Volcanism and continental break-up: a global compilation of large igneous provinces*. Geological Society, London, Special Publications 68, 17-30.

Copin-Montégut., G., *Physique et chimie de l'eau de mer*. Disponible sur : <http://www.obs-vlfr.fr/menu-enseignement.php>.

Courties, C., Perasso, R., Chrétiennot-Dinet, M.J., Gouy, M., Guillou, L., Troussellier, M., 1998. Phylogenetic analysis and genome size of *Ostreococcus tauri* (Chlorophyta, Prasinophyceae). *Journal of Phycology* 34, 844-849.

DeLong, E.F., 2005. Microbial community genomics in the ocean. *Nature Reviews Microbiology* 3, 459-469.

Derelle, E., Ferraz, C., Rombauts, S., Rouzé, P., Worden, A.Z., Robbens, S., Partensky, F., Degroeve, S., Echeynié, S., Cooke, R., Saeys, Y., Wuyts, J., Jabbari, K., Bowler, C.,

Panaud, O., Piégu, B., Ball, S.G., Ral, J.-P., Bouget, F.-Y., Piganeau, G., De Baets, B., Picard, A., Delseny, M., Demaille, J., Van de Peer, Y., Moreau, H., 2006. Genome analysis of the smallest free-living eukaryote *Ostreococcus tauri* unveils many unique features. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103, 11647-11652.

Diez, B., Pedros-Alio, C., Massana, R., 2001. Study of Genetic Diversity of Eukaryotic Picoplankton in Different Oceanic Regions by Small-Subunit rRNA Gene Cloning and Sequencing. *Applied and Environmental Microbiology* 67, 2932-2941.

DOE, 1994. Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water., in: Dickson, A.G., Goyet, C. (Eds.), ORNL/CDIAC-74.

Falkowski, P., Scholes, R.J., Boyle, E., Canadell, J., Canfield, D., Elser, J., Gruber, N., Hibbard, K., Hogberg, P., Linder, S., Mackenzie, F.T., Moore, B., III, Pedersen, T., Rosenthal, Y., Seitzinger, S., Smetacek, V., Steffen, W., 2000. The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System. *Science* 290, 291-296.

Falkowski, P.G., Barber, R.T., Smetacek, V., 1998. Biogeochemical Controls and Feedbacks on Ocean Primary Production. *Science* 281, 200-206.

Feely, R.A., Sabine, C.L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J., Fabry, V.J., Millero, F.J., 2004. Impact of Anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ System in the Oceans. *Science* 305, 362-366.

Gaillardet, J., 2006. L'eau, le CO₂ et le climat de la Terre, in: Rotaru, M., Gaillardet, J., Steinberg, M., Trichet, J. (Eds.), *Les climats passés de la Terre*. Vuibert, Paris, pp. 95-142.

GIEC, 2007. Bilan 2007 des changements climatiques, p. 103.

Hedges, J.I., Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49, 81-115.

Holmen, K.J., 1992. The global carbon cycle, in: Butcher, S.S., Charlson, R.J., Orians, G.H., Wolfe, G.V. (Eds.), *Global biogeochemical cycles*. Academic Press, London, U. K., pp. 239-262.

Jardillier, L., Zubkov, M.V., Pearman, J., Scanlan, D.J., 2010. Significant CO₂ fixation by small prymnesiophytes in the subtropical and tropical northeast Atlantic Ocean. *The ISME Journal*, 15 April 2010; doi:2010.1038/ismej.2010.2036.

Javoy, M., 1998. The birth of the Earth's atmosphere: the behaviour and fate of its major elements. *Chemical Geology* 147, 11-25.

Javoy, M., Pineau, F., Allegre, C.J., 1982. Carbon geodynamic cycle. *Nature* 300, 171-173.

Keppeler, H., Wiedenbeck, M., Shcheka, S.S., 2003. Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle. *Nature* 424, 414-416.

Lebaron, P., Nicolas, J.-C., 2003. Le virioplancton : des virus essentiels au bon fonctionnement de l'océan et au maintien de la biodiversité., *Virologie*, pp. 125-139.

Lo Monaco, C., Goyet, C., Metzl, N., Poisson, A., Touratier, F., 2005. Distribution and inventory of anthropogenic CO₂ in the Southern Ocean: Comparison of three data-based methods. *Journal of Geophysical Research* 110, C09S02.

Pace, N.R., 1997. A Molecular View of Microbial Diversity and the Biosphere. *Science* 276, 734-740.

Palenik, B., Brahmsha, B., Larimer, F.W., Land, M., Hauser, L., Chain, P., Lamerdin, J., Regala, W., Allen, E.E., McCarren, J., Paulsen, I., Dufresne, A., Partensky, F., Webb, E.A., Waterbury, J., 2003. The genome of a motile marine *Synechococcus*. *Nature* 424, 1037-1042.

Prieur, A., Combarous, M., 2003. Forêts et cycles de vie : aspects energetiques, produits, carbone stocke, Congrès Forestier Mondial, Quebec, 21-28 septembre 2003.

Raven, J. et al., 2005. Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide. Policy Document 12/05., The Royal Society, London.

Redfield, A.C., 1958. The biological control of chemical factors in the environment. *American Scientist* 46, 205-221.

Rocap, G., Larimer, F.W., Lamerdin, J., Malfatti, S., Chain, P., Ahlgren, N.A., Arellano, A., Coleman, M., Hauser, L., Hess, W.R., Johnson, Z.I., Land, M., Lindell, D., Post, A.F., Regala, W., Shah, M., Shaw, S.L., Steglich, C., Sullivan, M.B., Ting, C.S., Tolonen, A., Webb, E.A., Zinser, E.R., Chisholm, S.W., 2003. Genome divergence in two *Prochlorococcus* ecotypes reflects oceanic niche differentiation. *Nature* 424, 1042-1047.

Siegenthaler, U., Sarmiento, J.L., 1993. Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature* 365, 119-125.

Sigman, D.M., Boyle, E.A., 2000. Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide. *Nature* 407, 859-869.

Stockner, J.G., 1988. Phototrophic Picoplankton: An Overview from Marine and Freshwater Ecosystems. *Limnology and Oceanography* 33, 765-775

Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D.A., 2001. CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands.