**Résumé Pierre Thomas ENS Lyon**

*Rôle respectif de la précipitation/dissolution des carbonates, de l'altération continentale et du volcanisme dans la teneur en CO2 de l'atmosphère et bilan à différentes échelles de temps.*

Les réactions de précipitation-dissolution des carbonates telles que vous les écrivez s'équilibrent aux échelles de temps brèves ; le bilan est nul et cela n'influe pas sur le taux de CO2 atmosphérique. Les variations aux grandes échelles de temps (comme la baisse globale du CO2 depuis 4,5 milliards d'années, la baisse du CO2 au Carbonifère ou depuis le début du Tertiaire, la hausse au Crétacé...) sont dues aux variations relatives de l'altération continentale (qui pompe du CO2) et du volcanisme (qui en fournit). Au cours de l'histoire de la Terre, la fabrication de calcaire (en surface, suite à l'altération des silicates calciques) a été globalement légèrement supérieure à sa destruction en profondeur (par métamorphisme et subduction). Au cours des temps géologiques, le CO2 atmosphérique a donc baissé, d'un facteur 100 000 à peu près.

**Précipitation et altération des carbonates à l'échelle humaine**

Lorsqu'on on travaille à un instant donné, aujourd'hui par exemple, on écrit l'équation :

CaCO3 + CO2 + H2O ⇄ 2 HCO3 - + Ca2+

Cela veut dire, par exemple, que l'eau de pluie absorbe du CO2 atmosphérique, que cette pluie chargée de CO2 attaque le calcaire, qui se trouve ainsi transformé en HCO3 - et Ca2+. Il y a donc prélèvement de CO2 dans l'atmosphère, qui se trouve alors transféré vers l'hydrosphère.

Cela veut dire, dans l'autre sens, que lorsqu'un corail fabrique son test, il prélève 2 moles de HCO3 - de l'hydrosphère, pour donner une mole de CaCO3 et une mole CO2. Ce CO2 est dans ce cas précis utilisé par une algue symbiotique, et sa libération dans l'atmosphère est différée jusqu'à la mort de l'algue.

**Précipitation des carbonates et piégeage du CO2 à l'échelle du millier ou du million d'années**

À l'échelle du millier ou du million d'années, ces deux réactions s'équilibrent. Si pour une cause x ou y, un sens est favorisé, par exemple libération de CO2 à cause de la précipitation de calcaire, le CO2 augmentera, ce qui favorisera la dissolution des carbonates, et donc le transfert de CO2 de l'atmosphère vers l'hydrosphère. À l'échelle du millier ou du million d'années, le bilan de tout cela est nul, et ne change pas la teneur en CO2 atmosphérique.

**Précipitation des carbonates à l'échelle de plusieurs dizaines de millions d'années**

Tous les raisonnements précédents se font donc avec une quantité de CaCO3 et de Ca2+ constante. Et c'est là que le bât blesse...

En effet, la quantité de CaCO3 et de Ca2+ n'est pas constante. L'altération des silicates calciques (contenant du Ca2+) par une eau chargée en CO2 est un phénomène très lent qui pompe du CO2 de l'atmosphère pour le transformer en CaCO3 :

* Étape 1 : dissolution du CO2

2H2O + 2CO2 ⇄ 2 H2CO3 ⇄ 2H+ + 2 HCO3 -

* Étape 2 : altération des silicates calciques

2H+ + 2 HCO3 -+ CaSiO3 → SiO2 + H2O + 2HCO3 - + Ca2+

Pour simplifier, on écrit les équations avec le plus simple des silicates calciques, CaSiO3 (la wollastonite). Ces deux étapes prélèvent donc du CO2 atmosphérique (2 molécules de CO2 pour 1 atome de Ca) et le transforment en HCO3 - dissous.

* Étape 3 : transferts de ces substances dissoutes vers la mer.
* Étape 4 : dans un milieu de sédimentation :

Ca2+ et HCO3 - vont alors suivre le destin normal de ces ions :

SiO2 + 2HCO3 - + Ca2+ ⇄ CaCO3 + H2O + CO2 + SiO2

À la silice près qui n'intervient pas, cette étape 4 est identique à la classique équation des carbonates, et 2 HCO3 - dissous sont transformés en 1 CaCO3 et 1 CO2 atmosphérique ; mais ces 2 HCO3 - proviennent de 2 CO2 et n'en redonnent qu'un seul !

La somme de tout cela, c'est :

2CO2 + 2H2O + CaSiO3 → 2H2O + SiO2 + CaCO3 + CO2

Il y avait 2 CO2 au départ et il en reste un seul à l'arrivée... Parce qu'il y a eu apport de calcium nouveau, un CO2 de l'atmosphère a été prélevé et il est devenu CaCO3. Dans toutes ces équations, il y a partout ⇄, sauf à un endroit où il n'y a que →. C'est pour cela que globalement, la somme de ces réactions ne va que dans un sens (→).

Ensuite, ce CaCO3 sera pris dans le cycle classique de la dissolution des carbonates, dont le bilan est nul sur quelques milliers à millions d'années.

Dans la nature, les plus courants des silicates calciques ne sont pas la wollastonite, mais le plagioclase calcique, les pyroxène et les amphiboles… L'équation bilan avec le plagioclase peut alors s'écrire : 2 Al2SiO8Ca + 2 CO2 + 4 H2O à 2 CaCO3 + Si4O10Al4(OH)8 (kaolinite). L'altération des granites et de ses plagioclases fabrique donc des chaos granitiques, de l'arène, des argiles mais le plus important, à l'échelle de la planète Terre, c'est la baisse du CO2 atmosphérique.

C'est comme cela qu'au cours des milliards d'années, du CO2 atmosphérique a été transformé en CO2 lithosphérique (calcaire). Ce CO2 lithosphérique (calcaire) est détruit à chaud dans les réactions métamorphiques et surtout par la subduction (CaCO3 + SiO2 → CaSiO3 + CO2). Ce CO2 revient alors dans l'atmosphère par le volcanisme.

Les variations aux grandes échelles de temps (baisse du CO2 au Carbonifère ou depuis le début du Tertiaire, hausse au Crétacé...) sont dues aux variations relatives de l'altération continentale (qui pompe du CO2) et du volcanisme (qui en fournit). Mais au cours de l'histoire de la Terre, la fabrication de calcaire (en surface, suite à l'altération des silicates calciques) a été globalement légèrement supérieure à sa destruction en profondeur (par métamorphisme et subduction).

Au cours du temps, le CO2 atmosphérique a donc baissé, d'un facteur 100 000, à peu près : pression de CO2 voisine de 30.105 Pa (30 atm) juste après la formation de la Terre et de 30 Pa (0,000 3 atm) actuellement.