

## Commento sulle pubblicazioni recenti di D.Koutsoyiannis et al. [1][2]

### → Preambolo

I due lavori citati applicano alcuni formalismi matematici per stabilire un nesso di causalità tra differenti coppie di parametri climatologici, in particolare:

- 1- Temperatura media globale (T) / Logaritmo della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera (log[CO<sub>2</sub>]).
- 2- T / Albedo del pianeta terra.
- 3- T / Ocean mean temperature 0-100m.
- 4- T / El Nino Southern Oscillation index (ENSO)

In particolare viene discussa ed approfondita la coppia di parametri (1) , ai quali vengono applicate tecniche di approccio stocastico di probabilità secondo la tecnica di Granger e la “impulse response function” (IRF). L’obiettivo è molto genericamente, noti due fenomeni funzione entrambi del tempo, detti  $x(t)$ ,  $y(t)$ , di stabilire un nesso di causalità (chi è l’uovo e chi la gallina) , ovvero  $x(t)$  causa  $y(t)$  o è vero il contrario ?

Nasce immediata una **prima osservazione critica**. Infatti la precedenza temporale di un evento A rispetto all’evento B non garantisce necessariamente un nesso di causalità tra A verso B. La voce “Granger causality” in wikipedia offre una semplice spiegazione che riporto testualmente:

*Since the question of "true causality" is deeply philosophical, and because of the **post hoc ergo propter hoc** fallacy of assuming that one thing preceding another can be used as a proof of causation, .... the Granger test finds only "predictive causality"... (boldface added)*

In altre parole potrebbe esistere un precursore causale C per entrambi i fenomeni A e B (“confounding”) i quali quindi non sarebbero in relazione di causalità diretta ma attraverso C. Ovvero  $C \rightarrow A$  e  $C \rightarrow B$  ma non  $A \rightarrow B$  . Riporto da wikipedia sotto la voce “confounding”

*In causal inference, a **confounder** ....is a variable that influences both the dependent variable and independent variable, **causing a spurious association**. Confounding is a causal concept, and as such, cannot be described in terms of correlations or associations....The existence of confounders is an important quantitative explanation why **correlation does not imply causation**. (boldface added).*

Il precursore causale potrebbe essere ricercato anche in fattori esogeni (attività solare, raggi cosmici, fenomeni orbitalici e planetari etc.)

Una **seconda critica** si basa sulla dinamica dei sistemi. In realtà in [1],[2] non vengono confrontati i due “processi”  $x(y)$  e  $y(t)$  per evidenziare quale dei due sia la supposta causa e quale il supposto effetto, ma a questo scopo si utilizzano le loro differenze finite in un intervallo di tempo o di un mese o di un anno o oltre , a seconda dei casi. In sostanza  $x(y) / y(t)$  sono  $\Delta T / \Delta \log[\text{CO}_2]$  piuttosto che  $\Delta T / \Delta \text{Albedo}$  o  $\Delta T / \Delta \text{ENSO}$  a seconda dei casi.

Non si tratta quindi di un confronto tra derivate prime di  $x(y)$  e  $y(t)$  ma piuttosto tra le loro differenze finite, in quanto il delta considerato non è un infinitesimo. Di solito il delta è pari ad un anno, per evitare effetti spuri dovuti alla stagionalità. Tutto ciò viene detto espressamente in [2] che qui riporto in corsivo:

*An innovative element of this study was that it explained the reasons why using the original  $T$  and  $[\text{CO}_2]$  data series yielded spurious results, and it proposed using the changes (differences in time) thereof instead. We note that differencing is of very common use in economics literature (e.g., [4,5]). In particular, for the  $[\text{CO}_2]$  it proposed taking the logarithm before differencing (something resembling techniques used in economics [5]) and thus the time series that were correlated were  $\Delta T$  and  $\Delta \ln[\text{CO}_2]$ , where the differences are taken over 12 months.*

*By studying lagged correlations of the two, the study asserted that, while both causality directions exist, the results support the hypothesis that the dominant direction is  $T \rightarrow \text{CO}_2$ . Changes in  $[\text{CO}_2]$  follow changes in  $T$  by about six months on a monthly scale or about one year on an annual scale. In turn, the study attempted to interpret this mechanism by referring to biochemical reactions, since at higher temperatures soil respiration, and hence  $\text{CO}_2$  emission, increases.*

Questa stessa tecnica numerica viene applicata sia a dati strumentali recenti (es. dalla partenza dei record di  $\text{CO}_2$  a Mauna Loa, 1958 al 2022 [1][2]) oppure, su scale di tempi estremamente diverse, ai dati paleoclimatici e di  $\log[\text{CO}_2]$  dai carotaggi di Vostok, che tornano indietro di 420000 anni. In quest'ultimo caso il  $\Delta$  temporale è di 1000 anni [1].

Il nesso di causalità dedotto temporalmente nel verso  $T \rightarrow [\text{CO}_2]$  (e le altre tre coppie di variabili) viene spiegato non con una correlazione (Granger) tra i valori in sé ma con una correlazione tra le differenze finite di queste stesse variabili, come esposto sopra.

A memoria dello scrivente il primo studioso ad introdurre questo concetto fu Ole Humlum [3] , il quale nel 2013 espose in uno studio corposo le sue considerazioni, basate non su sofisticate elaborazioni numeriche ma sul confronto grafico tra il  $\Delta T$ (temperature globali di varia origine) e  $\Delta[\text{CO}_2]$ (Mauna Loa) dove quindi si concludeva :

*There exist a clear phase relationship between changes of atmospheric  $\text{CO}_2$  and the different global temperature records, whether representing sea surface temperature, surface air temperature, or lower troposphere temperature, with **changes in the amount of atmospheric  $\text{CO}_2$  always lagging behind corresponding changes in temperature.** (boldface added).*

Purtroppo sia O. Humlum che D. Koutsoyiannis non hanno nozione chimica. Non risalgono alla causa del fenomeno e coprono questa grave lacuna con formalismi

matematici. Consideriamo invece quali sono che gli equilibri carbonatici, principalmente nelle acque oceaniche ma non solo, e la loro reversibilità come fenomeni chimici. Qualora non lo fossero, e ad esempio l'assorbimento reattivo di CO<sub>2</sub> non fosse accompagnato dalla reazione opposta (desorbimento) con decomposizione di materiale organico (fermentazione microbica) o desorbimento di CO<sub>2</sub> a causa degli equilibri carbonatici H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>--</sup> nell'assorbimento marino, probabilmente le conclusioni sarebbero plausibili, ma le cose non stanno così. Continuo in inglese riprendendo il contenuto di una mia missiva di 4 anni fa allo stesso O.Humlum (da cui non ebbi peraltro alcuna risposta)

*Carbon dioxide is a reactive gas, which actively participates in the carbonatic equilibria in seawater. Generally speaking, chemical equilibria in seawater arise among reactive species (like H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>--</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> and others).*

*They can only be tackled by accounting for the high ionic strength of the reaction medium, being hopeless to extrapolate their values for pure water. Indeed the presence of high amounts of ionic charges (spectator ions, like Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, and others) strongly affects the equilibrium parameters (like equilibrium constants). All the empirical expressions for the chemical equilibria in seawater and the outline of computational strategy are thoroughly explained in here [4]*

*Breathe in, breathe out..like a giant lung, oceans absorb a vast amount of CO<sub>2</sub> from the atmosphere, and release it once again as cold water currents reach warmer areas of the globe. The solubility of CO<sub>2</sub> varies with temperature, so over cold surfaces, there is CO<sub>2</sub> uptake, and release of this over warmer.*

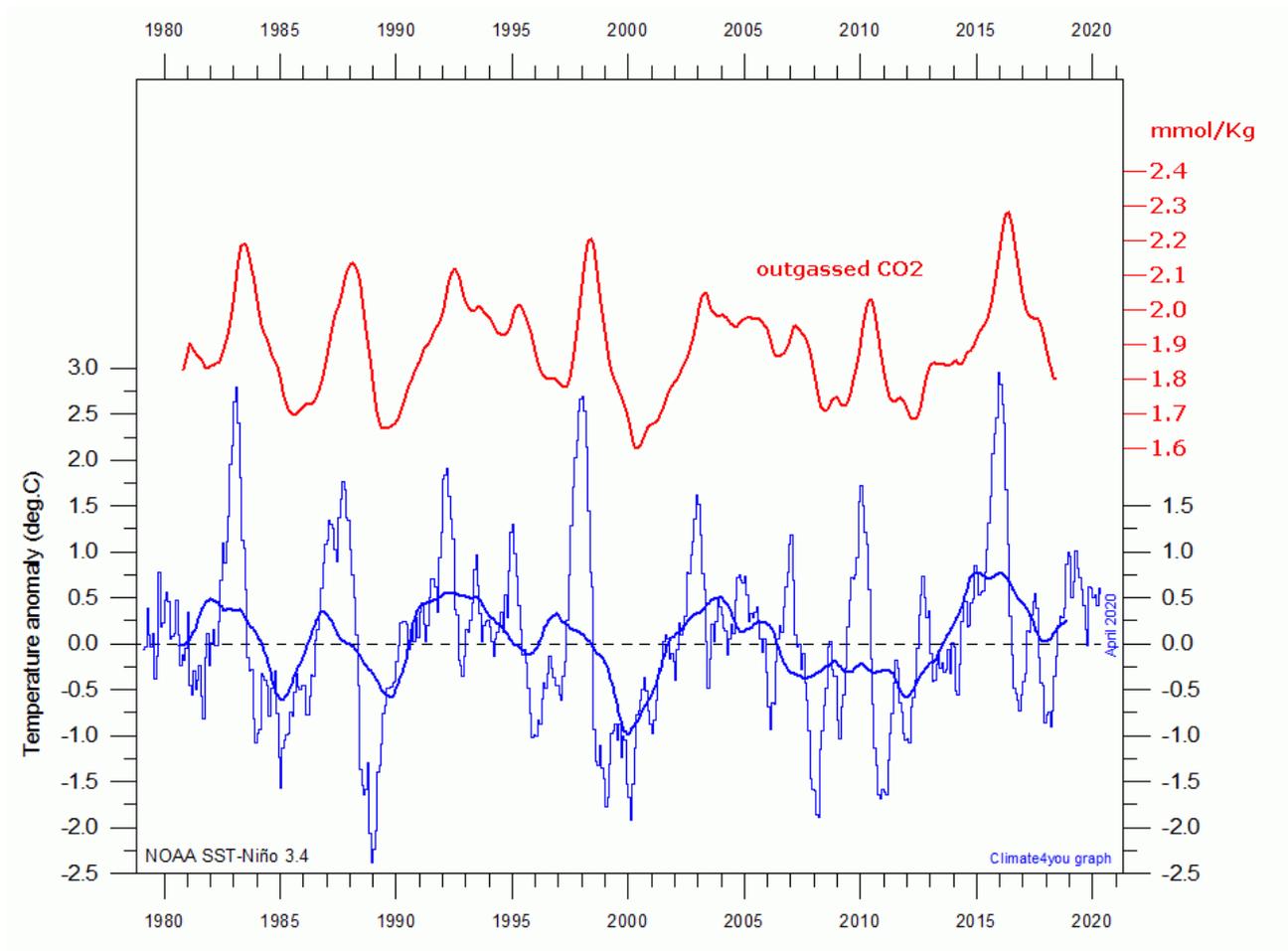
*The El-Nino-3.4 region is an area of warm temperatures and therefore CO<sub>2</sub> outgassing, and the amount of it can be readily calculated. To this aim I suppose, quite reasonably, a DIC (Dissolved Inorganic Carbon, the sum of the concentrations of dissolved C species) of 2.07, a ppmCO<sub>2</sub> value of 410 and a temperature coming from the sum of an average value of 26°C plus the thermal anomaly for this region.*

*The resulting temperature (26° + anomaly) can be used to calculate the amount of CO<sub>2</sub> disequilibrium by the scripts in SeaWaterCalc package [4].*

*However, the timing of CO<sub>2</sub> release needs a kinetic model, to explain the time response of the system (i.e. The time needed to reach this equilibrium from an unbalanced situation). To the latter purpose, I used a reasonable model described in [5].*

*The kinetic model is simply  $D_c(t) = D_c(0) \cdot \exp(-t/\theta)$  with  $\theta = 3 \cdot 10^7$  seconds.*

*D<sub>c</sub>(0) is the disequilibrium contribution which decays exponentially as D<sub>c</sub>(t) at a time 't'. I have superimposed in red the diagram of the outgassed CO<sub>2</sub> (mMol/Kg-of-seawater) as a monthly value. From a simple visual examination is easy to spot the time delay of about 11 months from temperature peak to CO<sub>2</sub> peak (which lags, therefore, as stated correctly in your article).*



*Of course one could argue that in 1980 , CO2 concentration was lower than 410 ppm (and correspondingly DIC lower than 2.07). The results of different simulations with ppmCO2 from 310 to 410 (and DIC from 2.01 to 2.07) show clearly some variation in numerical values, but the picture remains substantially unchanged, i.e. the anthropogenic CO2 increase affects the CO2 outgassed from El-Niño-3.4 region to a nearly negligible extent.*

*In summary, the anthropogenic CO2 emissions are in part absorbed by cold (<17°C) areas of the oceans, the remaining increases CO2 atmospheric concentration. In warm areas, CO2 is outgasses with a variable rate due to temperature anomalies in those areas. The budget in/out is positive, resulting in a 50 +/- 5 % net CO2 uptake by oceans.*

*Temperature anomalies in El-Niño-3.4 region affect CO2 outgassed from the same area, with a peak delay of around 11 months, unaffected by CO2 rising concentrations. This CO2 however is not immediately reabsorbed by cold waters and gives a peak in DIFF12 of Keeling (Mauna Loa) CO2 curve.*

## Conclusioni finali

Gli equilibri carbonatici tra CO<sub>2</sub> atmosferica ed acqua di mare, noti in letteratura [5] sono i seguenti

- 1 - CO<sub>2</sub> (gas) + H<sub>2</sub>O <=> H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*
- 2 - H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> <=> H<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>
- 3 - HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> <=> H<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>-</sup>
- 4 - H<sub>2</sub>O <=> H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>
- 5 - Ca<sup>++</sup> + CO<sub>3</sub><sup>--</sup> <=> CaCO<sub>3</sub> (calcite)
- 6 - Ca<sup>++</sup> + CO<sub>3</sub><sup>--</sup> <=> CaCO<sub>3</sub> (aragonite)
- 7 - Ca<sup>++</sup> + OH<sup>-</sup> <=> Ca(OH)<sup>+</sup>
- 8 - Mg<sup>++</sup> + OH<sup>-</sup> <=> Mg(OH)<sup>+</sup>

N.B. (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\* indica la somma di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

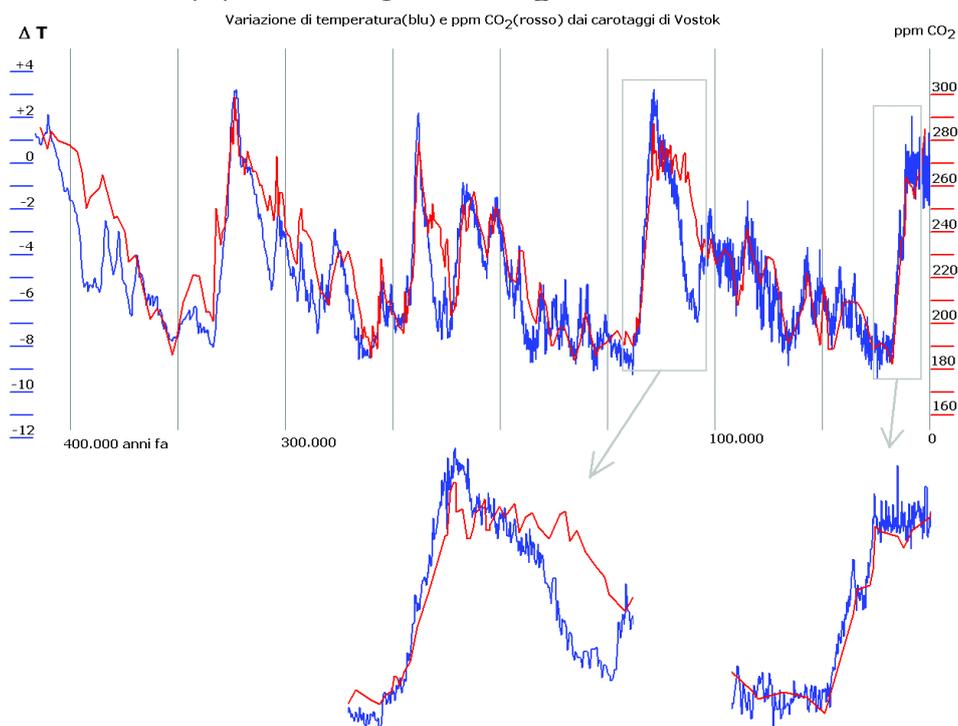
Sono tutti equilibri reversibili, ma la loro cinetica varia molto. La costante cinetica di velocità, considerando una cinetica del prim'ordine vale :

$$k_0 = 0,693/t_{(1/2)}$$

dove  $t_{(1/2)}$  è pari alla emivita (half-life) del processo.

Ora gli equilibri eterogenei implicano nucleazione ed accrescimento e quindi per quanto riguarda la formazione di calcite/aragonite, l'emivita è pari a circa 1000 anni (molto approx.). Occorre anche tenere conto che le elevate pressioni che si incontrano nelle profondità degli oceani spostano tutte le costanti degli equilibri (così come la temperatura e la salinità). Per quanto riguarda gli equilibri (5,6) la sovrasaturazione spinge la reazione verso destra fino ad una certa profondità alla quale essa si sposta verso sinistra, con dissoluzione di aragonite o calcite.

Quindi la reversibilità esiste anche per questi ultimi equilibri, ma per tempi molto lunghi che si evidenziano bene dai dati di T, [CO<sub>2</sub>] dedotti dai carotaggi di Vostok, come detto in [7], da cui riporto la fig.10.4.



Se invece non si contemplan gli equilibri eterogenei (5,6) e si considera solo una profondità di 10-20 m e quindi una circolazione superficiale delle acque oceaniche ecco che gli equilibri coinvolti sono essenzialmente (1,2,3,4). L'emivita diventa poco meno di un anno ( $3 \cdot 10^7$  secondi) come spiegato sopra. E ciò spiega bene il ritardo (time-lag) di 9 mesi circa osservato da O.Humlum e D. Koutsoyiannis, tra le concentrazioni di CO<sub>2</sub> (Mauna Loa) e le temperature medie globali.

Quindi se si considerano le variazioni annuali  $\Delta T / \Delta \log[\text{CO}_2]$  si perde nozione completamente della deriva dei due segnali mentre si contempla solo le loro variazioni su breve scala. Sarebbe come nella teoria dei segnali applicare un filtro passa-alto. Viene automaticamente allontanata la componente a bassa frequenza. In questo modo tutti gli effetti decennali di aumento lento ma costante di temperatura globale e CO<sub>2</sub> vengono occultati.

Cosa rimane? La cinetica degli equilibri assorbimento/desorbimento della CO<sub>2</sub> nell'acqua di mare, con la loro peculiare cinetica su scala dei tempi circa mensile. Come tutti le reazioni chimiche la temperatura influenza sia la posizione dell'equilibrio (per la legge di Henry essi si spostano verso l'emissione di CO<sub>2</sub> per aumento di T) che la cinetica (legge di Arrhenius, aumento di velocità con T) con l'effetto combinato di ritardare il picco della CO<sub>2</sub> rispetto a quello della temperatura quando quest'ultima oscilla periodicamente. Questo non autorizza minimamente ad affermare che cambiando la scala dei tempi, quindi passando al periodo 1958-2023, T è la causa e la CO<sub>2</sub> è l'effetto. Si può solo affermare che esiste un ciclo azione-reazione reciproco concatenato da effetto cinetico e di equilibrio, per cui il *time lag* tra l'oscillazione di temperatura (essenzialmente dovuta a fenomeni di ElNino/La Nina) e l'oscillazione periodica della CO<sub>2</sub> da ciò provocata (rimossa per entrambi la componente a bassa frequenza) è di circa 1 anno. Per maggiori dettagli sugli equilibri carbonatici si rimanda al rif. [4].

## References

- [1] D. Koutsoyiannis and Z.W. Kundzewicz, *Atmospheric Temperature and CO<sub>2</sub>: Hen-Or-Egg Causality?* MDPI - **Sci** **2020**, 2, 83; doi:10.3390/sci2040083.
- [2] D. Koutsoyiannis, C. Onof, Z. W. Kundzewicz and A. Christofides, *On Hens, Eggs, Temperatures and CO<sub>2</sub>: Causal Links in Earth's Atmosphere*, MDPI - **Sci** **2023**, 5, 35. <https://doi.org/10.3390/sci5030035>
- [3] O.Humlum, K.Stordahl and J.Solheim, *The phase relation between carbon dioxide and global temperature*, *Global and Planetary Change* **100**, 2013 (51-69).
- [4] D.Mazza, *Algorithms in Ocean Chemistry* ISBN 978-88-31688-62-8 Ed. Yucan-Print, Lecce (IT).
- [5] R.G.Williams and M.J.Follows, *Ocean Dynamics and the Carbon Cycle - Principles and Mechanisms*, Cambridge University press, (151-152 § 6.6.5 Timescale of air-sea equilibration).
- [6] <https://wattsupwiththat.com/2019/05/18/co2-and-ocean-chemistry/>

[7]D.Mazza e F.Marino, *La strega perfetta*, Tab Edizioni, Roma, 2020