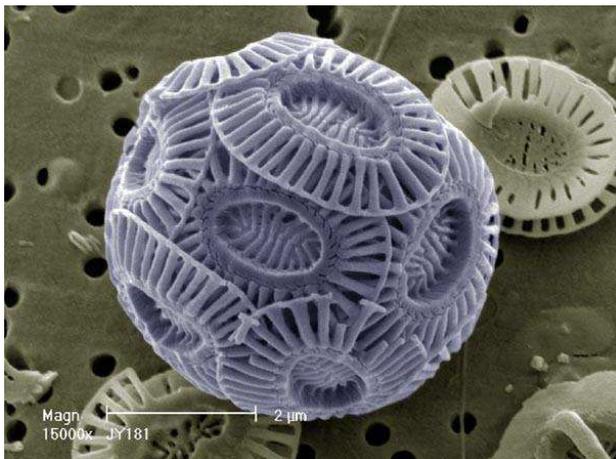


Thibault Fogeron et Etienne Vignon

L'acidification des océans :
un danger pour la biodiversité marine



Coccolithophore (phytoplancton)



Corail en océan pacifique

Introductionp 3

I/l'acidification des océans : causes et mécanisme du phénomène

1/causes de l'acidification p 4

2/absorption du CO2 par l'océan.....p 4

3/mécanisme d'acidification.....p 4

II/effet de l'acidification sur la solubilité de deux minéraux : calcite et aragonite

1/présentation de la calcite et de l'aragonitep 6

2/ effet de l'acidification sur la solubilité de ces minéraux p 7

III impacts sur la biodiversité marine

1/ L'impact immédiat p 10

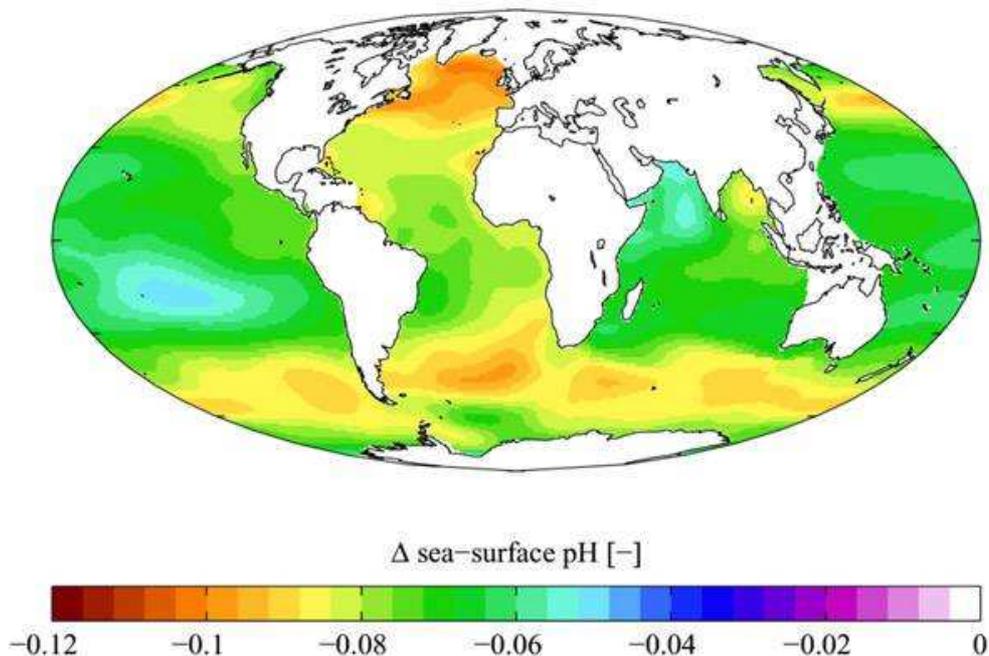
2/ Comparaison avec les conditions passéesp 11

Conclusion p 12

Bibliographie p 13

Introduction :

Alors que ces dernières années, les études sur les rejets anthropiques de dioxyde de carbone se sont plus particulièrement intéressées aux conséquences sur l'atmosphère et sur le réchauffement climatique, un autre impact sur l'environnement est à déplorer. En effet, il est notable qu'un tiers des rejets de CO₂ émis par l'Homme depuis l'ère industrielle a été absorbé par l'océan soit environ 120 milliards de tonnes. Cette absorption de gaz n'est bien sûr pas sans conséquences sur la chimie de l'océan. Elle entraîne en fait une acidification des eaux et donc de nouvelles conditions de vie pour les organismes marins. Après avoir étudié les causes et mécanismes de la baisse du pH de l'eau de mer, nous verrons ses conséquences sur la solubilité de l'aragonite et de la calcite, deux minéraux constitutifs des organismes calcaires. Nous en déduisons alors des lourds impacts sur les écosystèmes océaniques, en particulier sur les coraux, éléments clés de la biodiversité marine.



Planisphère montrant la baisse du pH entre 1960 et aujourd'hui

I/l'acidification des océans : causes et mécanisme du phénomène

1/causes de l'acidification

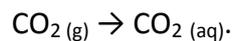
L'acidification des océans a plusieurs causes anthropiques identifiées :

- l'absorption de dioxyde de carbone atmosphérique d'origine anthropique. C'est la première cause identifiée, et probablement la plus importante.
- l'azote anthropique lié à la circulation motorisée et au chauffage, source d'acide nitrique et d'ammoniac contaminant les pluies et les eaux de surfaces et marines
- le soufre.

Dans cette étude, nous nous intéresserons seulement à l'effet de l'absorption du CO₂ atmosphérique qui est le principal vecteur de l'acidification notamment en haute mer.

2/absorption du CO₂ par l'océan.

Le CO₂ contenu dans l'eau peut se dissoudre dans l'eau de mer selon la réaction :



En moyenne 30% du CO₂ émis dans l'atmosphère est absorbé par les océans. Cependant, ce processus ne se fait pas de manière homogène dans les différents bassins du monde. En effet, cette réaction de dissolution est exothermique et est donc favorisée à basse température. Ainsi les océans froids absorbent beaucoup plus de CO₂ que les océans chauds. Cette propriété peut avoir une autre conséquence : l'émission de gaz à effet de serre dans l'atmosphère va engendrer une augmentation de température à la surface de la Terre et donc des océans. Ainsi ces derniers pourront moins absorber de CO₂ et celui ci va s'accumuler de manière plus importante dans l'atmosphère et donc accentuer le réchauffement de la planète.

3/mécanisme d'acidification

Dans l'eau, le CO₂ dissous est sous la forme de H₂CO₃ : un diacide de pKa 6,4 et 10,3. La répartition des différents acides et bases liés à H₂CO₃ est représenté ci-dessous :

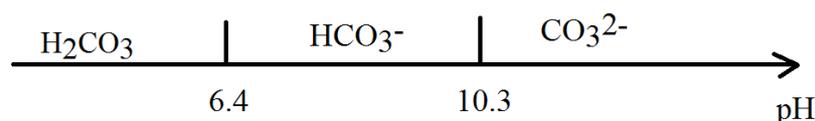
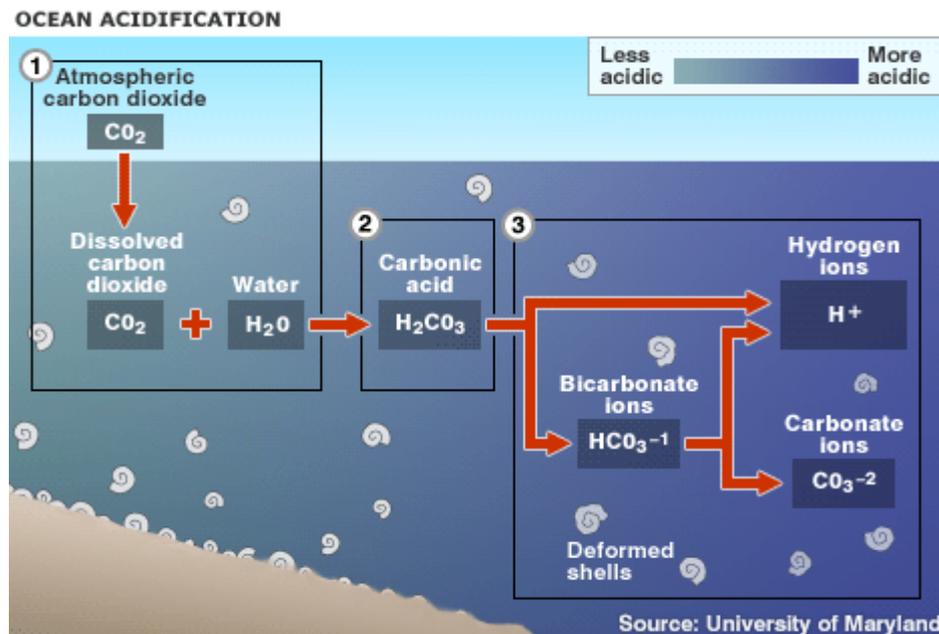


Diagramme de prédominance

Or actuellement l'eau de mer à un pH compris entre 8,1 et 8,3 donc le H_2CO_3 ne va pas s'accumuler mais va majoritairement se transformer en sa base conjuguée HCO_3^- par la réaction $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$. L'acidité de la mer va ainsi augmenter. Une faible partie du HCO_3^- va réagir pour donner des ions carbonates CO_3^{2-} qui sont à l'origine des minéraux calcaires comme nous l'expliquerons dans la deuxième partie. Ces différentes transformations sont résumées dans le schéma suivant :



Une méthode informatique (*chimie de l'eau de mer, institut océanographique, Gérard Copin-Montégut*) nous permet de calculer le pH probable dans cent ans. En 2010 30.600 milliards de kilos de dioxyde de carbone ont été rejetés dans l'atmosphère soit une augmentation de la concentration de CO_2 (sous toutes ces formes) de 0.15 nmol/kg dans les eaux océaniques. De plus, on enregistre une augmentation des rejets de CO_2 chaque année. Le tableau ci-dessous présente l'augmentation de pH en fonction de cette augmentation.

Augmentation annuelle moyenne (en %)	Diminution du pH en cent ans
0	0,02
1	0,04
2	0,07
3	0,15
4 (augmentation moyenne ces dernières années)	0,33
5 (augmentation constatée entre 2009 et 2010)	0,87
6	1,56

Le scénario retenu par la plupart des scientifiques conduit à une diminution du pH de 0,3. Si à priori ce chiffre semble faible, il ne faut pas oublier que le pH est une grandeur logarithmique de la concentration en ion H^+ . Une telle diminution du pH correspond à une acidité multiplié par 2 ce qui à des conséquences importantes pour la chimie des océans comme nous le verrons dans la suite.

II/effet de l'acidification sur la solubilité de deux minéraux : calcite et aragonite

Une importante partie de la biomasse marine est constituée d'organismes synthétiseurs de calcaire. Or l'acidification des océans a un grand impact sur ces organismes. Afin de mieux comprendre les conséquences de la baisse du pH sur ces espèces, intéressons-nous à la minéralogie du calcaire et analysons les influences d'une baisse de pH.

1/présentation de la calcite et de l'aragonite



Calcite

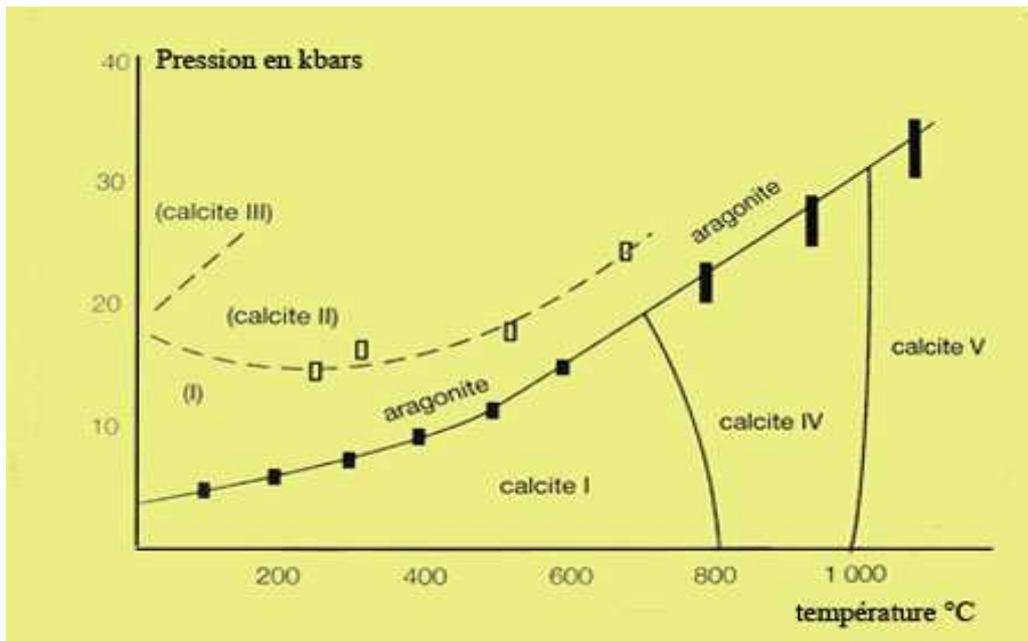


aragonite

Le calcaire, de formule CaCO_3 , se présente chez les organismes marins sous deux variétés allotropiques : la calcite, calcaire des coraux et des coccolithophoridés, et l'aragonite, calcaire des ptéropodes.

Ces deux calcaires se distinguent de par leur structure cristalline différente : la calcite est rhomboédrique, tandis que l'aragonite est orthorhombique.

Cette différence de structure cristalline induit des différences de propriétés physiques. On peut d'ailleurs voir sur le diagramme pression-température de stabilité des deux minéraux que l'aragonite n'est pas stable à température et pression ambiante. En fait, l'aragonite chez les espèces marines est présente sous forme métastable, grâce à des inclusions de strontium réalisées lors de sa synthèse par les êtres vivants.



Courbe d'équilibre pression température du système aragonite calcite (diagénèse et dynamique des bassins sédimentaires, F Boulvain, 2011)

En ce qui concerne le carbonate de calcium dans l'océan il est également important de définir les profondeurs de saturation et de dissolution du calcaire.

En effet, à une certaine profondeur appelée lysocline (vers 4000m de profondeur), le calcaire commence à se dissoudre.

De plus, au-dessous d'une profondeur appelée ACD (aragonite compensation depth) pour l'aragonite ou CCD (calcite compensation depth) pour la calcite, tout le calcaire est dissous (ceci vers 4500 mètres de profondeur). C'est-à-dire que, sous cette profondeur, aucun organisme calcaire ne peut survivre.

Remarque : l'ACD est moins profonde que la CCD. Ceci est dû au fait que l'aragonite est métastable donc plus facilement soluble.

2/ effet de l'acidification sur la solubilité de ces minéraux

Les dernières recherches ont montré que l'acidification des océans avait de lourds impacts sur les équilibres de précipitation des calcaires. De plus, même si les produits de solubilité de l'aragonite et de la calcite à température et pression quelconque n'ont toujours pas pu être déterminés de manière certaine en raison de phénomènes de métastabilité, les

principes de la thermodynamique vont pouvoir nous montré l'influence d'une variation de pH sur la profondeur des lysoclines.

Considérons l'équilibre



(Chimie de l'eau de mer, institut océanographique, Gérard Copin-Montégut)

et sa constante d'équilibre K_s :

$K_s = [\text{Ca}^{2+}] * [\text{HCO}_3^{-}]^2 * P^0 / P_{\text{CO}_2}$ où P^0 est la pression atmosphérique, P_{CO_2} la pression partielle en dioxyde de carbone atmosphérique.

On note qu'une augmentation de la pression partielle du CO_2 atmosphérique déplace l'équilibre précédent vers la droite donc favorise la dissolution du calcaire. Cette augmentation de dioxyde de carbone atmosphérique et donc l'acidification des océans met en danger les organismes calcaires.

Remarque : il est très difficile de quantifier la dissolution car de nombreux équilibres complexes dans l'océan font intervenir le calcaire ou influent sur la concentration de HCO_3^{-} .

Tâchons désormais de montrer l'influence de l'acidification sur la profondeur de la lysocline. Dans cette étude, nous nous placerons à des profondeurs supérieures à 500 m c'est-à-dire en dessous de la thermocline, couche de fort gradient de températures. En dessous de cette zone, la température varie peu et donc nous allons considérer que la pression est le seul paramètre intensif qui influe sur l'équilibre de précipitation des calcaires.

Les lois de la thermodynamique nous donnent à température constante :

$$d(\ln(K_s)) = \frac{-\Delta_r V^0}{RT} dP$$

où R est la constante des gaz parfait, P la pression, T la température et $\Delta_r V^0$ la variation de volume réactionnel lors de la réaction de dissolution du calcaire. Pour l'équilibre (1) considéré, cette dernière valeur est négative.

Or si l'on suppose l'océan en équilibre hydrostatique (équilibre valable en moyenne dans le temps) : $dP = \rho g dz$ où z est la profondeur, g l'accélération de la pesanteur et ρ la masse volumique de l'eau océanique.

On a donc :

$$d(\ln(K_s)) = \frac{-\Delta_r V^0}{RT} \rho g dz \quad (2)$$

On retrouve que si z (soit la profondeur) augmente, $\ln(K_s)$ et donc K_s augmente et ainsi la solubilité du calcaire est favorisée. Néanmoins, si z diminue, K_s diminue et donc l'équilibre (1) est déplacé vers la gauche.

Ainsi, nous avons dit qu'une augmentation de la pression partielle de CO_2 atmosphérique favorise la dissolution du calcaire. Par loi de modération, comme l'équilibre (1) est déplacé vers la droite si la teneur en CO_2 atmosphérique augmente, on a d'après la relation (2) diminution de la profondeur de saturation, soit profondeur de la lysocline. Cela permet de contrebalancer le déplacement d'équilibre: c'est la loi de modération de Le Châtelier.

Finalement, une augmentation de la concentration de CO_2 océanique et donc l'acidification des océans entraîne une diminution de la profondeur de la zone de saturation du calcaire. Même s'il est aujourd'hui encore très difficile de quantifier cette montée de la lysocline, les biologistes commencent à s'inquiéter pour la survie des espèces calcaires benthiques et pélagiques. Un changement conséquent de la biomasse marine est donc envisageable si l'on ne diminue pas les rejets de dioxyde de carbone.

III Impacts sur la biodiversité marine

1/ L'impact immédiat

Les changements induits par la diminution du pH sur les minéraux marins ont de nombreuses conséquences sur la biodiversité marine puisque cela concerne certaines espèces à la base d'écosystèmes entiers.

Ainsi les coraux déjà fortement affaiblis par la pollution, et la hausse des températures ne pourraient pas survivre à ce changement de milieu. Ces animaux fabriquent un squelette en carbonate de calcium qui s'accumule et forme des récifs abritant un écosystème très riche : poissons, anguilles, crabes, oursins et plus d'un millier d'autres espèces. Par exemple, la grande barrière de corail constitue la plus grande structure biologique au monde. Parmi les coraux, les espèces les plus touchés sont ceux des eaux profondes car plus rapidement exposés à la montée de la lysocline. En plus d'être incapables de reformer de l'aragonite, leur squelette se dissoudra. Plus du trois quart des espèces en eaux profondes seraient ainsi concernés pendant le prochain siècle.

Tout comme le réchauffement des eaux la diminution de pH peut également entraîner le blanchiment des coraux, c'est à dire la perte d'algues symbiotiques vivant à l'intérieur des récifs. Ainsi ces derniers seraient encore moins protégés contre la corrosion.

Cette modification du milieu marin touche également des espèces planctoniques à la base de l'alimentation de nombreux êtres vivants. C'est par exemple le cas des coccolithophores une des espèces les plus abondantes des océans. Ce phytoplancton recouvert de petites plaques de carbonates de calcium est à la base de la chaîne alimentaire, donc si ce type de plancton est touché par la diminution du pH, c'est toute la biodiversité marine qui pourrait en subir les conséquences. Un autre exemple de perturbation de la chaîne alimentaire est l'attaque des Ptéropodes. Ces petits mollusques vivent essentiellement en Arctique, un des océans le plus touché par la disparition de l'aragonite. Or la coquille de ces mollusques essentielle à leurs survies est composée d'aragonite : ils devront donc migrer dans des océans plus chauds où ils seront amenés à disparaître car non adaptés à ces milieux. Dans tous les cas, cela engendrera un bouleversement de l'écosystème arctique (qui abrite de nombreuses espèces de poissons, de baleines et d'oiseaux de mer) puisque les Ptéropodes sont le maillon à la base de la chaîne alimentaire de cette région. D'autres espèces de zooplanctons ou phytoplancton sont également composés de squelettes calcaires mais il peut être à base calcite. Ils seront à priori moins touchés que les autres car la CCD est moins touchées par l'acidification que l'ACD mais si le phénomène persiste, ces espèces seront également affectées.

Toutefois, certains organismes devraient profiter de cette modification du pH. En effet, la fraction de H_2CO_3 augmente lorsque le pH diminue cela devrait permettre de favoriser le développement de certaines espèces, comme des phytoplanctons ou certaines algues, qui

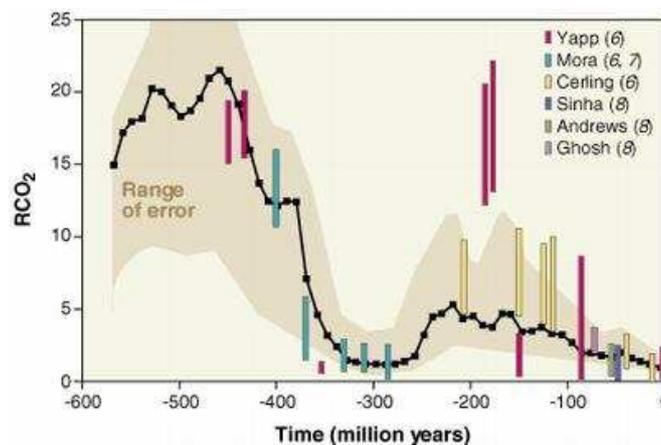
utilisent directement le CO₂ dissous dans l'eau pour leur photosynthèse. Il est en revanche impossible de dire si cette fertilisation sera bénéfique pour la biodiversité marine.

Les autres espèces réalisant leur photosynthèse à base de bicarbonate devraient être peu perturbées car la concentration de ces ions devrait peut-être changer.

Dans tous les cas la biodiversité marine sera assez fortement touchée par la diminution du pH des océans et il faut envisager un remodelage conséquent de l'écosystème marin.

2/ Comparaison avec les conditions passées

Même, si le pH marin est constant depuis plusieurs milliers d'années ce n'a pas toujours été le cas. Comme le montre le graphique ci-dessous l'atmosphère ancienne contenait beaucoup plus de CO₂ que maintenant :



R_{CO_2} est défini comme le rapport entre la masse de CO₂ atmosphérique à un temps donné du passé sur la masse actuelle (valeur préindustrielle de 300 ppmv). Source : Dossier Atmosphère, D'après Robert A. Berner, [Science](#), 1997.

Donc a priori le pH des océans a été beaucoup plus élevé il y a quelques centaines de millions d'années et il y avait quand même de nombreux organismes vivants. Cette information est tout de même à nuancer de nombreux autres paramètres (volume des océans, température, composition des océans ...) ont changé durant cette période et peuvent compenser les effets du CO₂ atmosphérique. Par exemple on trouve des organismes constitués d'aragonites, les ammonites, durant le Mésozoïque (entre -245 Ma et -65 Ma) alors que l'atmosphère contenait 5 fois plus de CO₂. Cela montre que même dans ces conditions il y avait de l'aragonite dissous.

De plus, même si des organismes ont pu vivre avec des compositions océaniques différentes les évolutions naturelles sont rarement aussi rapides que celles qui risquent d'arriver. Il n'est donc pas sûr que les organismes actuels puissent s'adapter comme l'ont fait les organismes passés.

Conclusion :

L'acidification des océans est donc une conséquence des activités humaines et va inévitablement entraîner de grands changements de la géochimie océanique et un remodelage de la biodiversité marine. De ce fait, elle risque d'engendrer une disparition importante, voire totale, de certains organismes calcaires ; certains types de coraux par exemple, risque d'être gravement touchés. Des impacts plus lourds sont à craindre car les coraux habitent des écosystèmes marins uniques et d'autres espèces dépendantes du corail risquent de disparaître. De plus, les coraux participent vivement à la photosynthèse et à l'absorption du CO₂ terrestre : des conséquences comme l'augmentation du CO₂ atmosphérique et une augmentation du réchauffement climatique sont également à envisager. Depuis juin 2008, le programme EPOCA (European Project on Ocean Acidification) réunissant 10 pays européens a été lancé afin d'étudier plus en détail les conséquences biologiques, écologiques et biogéochimiques de l'acidification des océans. Il devrait permettre de faire les premières prévisions et d'émettre les premières recommandations sur la scène politique ([-http://www2.cnrs.fr/presse/communiqu/1345.htm](http://www2.cnrs.fr/presse/communiqu/1345.htm))

Enfin, dans le cadre d'une approche plus sociétale, un sujet d'étude tel que l'acidification des océans nous a permis de voir la forte interaction entre biodiversité et activité humaine. De plus, les dangers qui pèsent aujourd'hui sur les écosystèmes affectés par l'acidification des océans nous rappellent l'importance capitale de la sauvegarde de la biodiversité. En effet, le rôle clé de la survie des coraux en est un exemple phare. Tout d'abord ils sont les premiers producteurs de dioxygène de la planète donc indispensables à notre survie. Ils sont également des niches écologiques extrêmement riches, donc garants d'un équilibre stable de la biosphère et peut être un réservoir de molécules uniques qui constitueront les médicaments de demain. En outre, protéger la biodiversité marine actuelle, c'est préserver les ressources piscicoles indispensables à la survie de notre espèce. Le destin de la biodiversité est donc étroitement lié au destin de l'humanité. Comme les études de processus comme l'acidification des océans le montrent, l'Homme joue un grand rôle dans la préservation et la destruction de nombreux écosystèmes. En définitive, la sauvegarde de la biodiversité dépend très fortement de la politique environnementale des sociétés humaines. Elle est la garantie de maintenir une harmonie, un équilibre de la biomasse, humains compris. La sauvegarde de la biodiversité c'est donc également la sauvegarde de l'espèce humaine.

Bibliographie :

-J. ORR et al., Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms, Nature, vol 437

-<http://www2.cnrs.fr/presse/communique/1345.htm>

-<http://www2.cnrs.fr/presse/communique/1660.htm>

-revue des sciences de l'eau, volume 3, numéro 3

-diagénèse et dynamique des bassins sédimentaires, F Boulvain, 2011

-<http://www.emse.fr/~bouchardon/enseignement/processus-naturels/up2/web/chimie-carbonate-calcaire.htm>

- http://www.ocean-acidification.net/OAdocs/Martin_IGBPWCRParticle.pdf

-chimie de l'eau de mer, institut océanographique, Gérard Copin-Montégut