

# Influence de la dissolution de quantités croissantes de CO<sub>2</sub> dans l'eau de mer

*Jean Poitou, SLC*

*En présence de quantités croissantes de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, l'océan qui en absorbe une partie va voir son acidité augmenter. Cet accroissement d'acidité va gravement perturber la formation des coquilles et socles calcaires de nombreuses espèces vivant dans la mer.*

A la base de la population marine se trouvent des êtres microscopiques, le plancton. On distingue le phytoplancton, composé d'êtres vivants chlorophyllés qui vivent dans les eaux de surface et convertissent le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> en matière organique par photosynthèse comme le font les plantes qui poussent sur les terres émergées, et le zooplancton qui se nourrit en mangeant le phytoplancton. Dans de nombreuses espèces de ces deux classes de plancton, les individus se protègent de l'extérieur par une coquille en carbonate de calcium, le calcaire, à l'instar des nombreux mollusques macroscopiques que nous connaissons bien.

Le calcaire fait aussi partie des ossatures ou sert de protection à toutes sortes d'espèces macroscopiques tels que les colonies de coraux, qui vivent sur un socle de carbonate de calcium, qu'elles construisent, les oursins qui se protègent dans un test (c'est ainsi que s'appelle leur carapace), ou certaines algues qui fabriquent aussi leur structure en carbonate de calcium.

Le carbonate de calcium, ou calcaire, CaCO<sub>3</sub>, existe sous deux formes cristallines : la calcite, naturellement stable dans les conditions ordinaires, la forme la plus commune de carbonate de calcium, et l'aragonite, vraiment stable uniquement à haute pression et haute température, et qui se transforme très lentement en calcite en quelques dizaines voire centaines de millions d'années à température ambiante. Cette transformation est instantanée à la pression ambiante quand l'aragonite est portée à une température de 470°C. L'aragonite est le constituant essentiel de la nacre et des perles.

Selon les espèces, la coquille ou l'exosquelette des organismes marins sera construit sous l'une ou l'autre, voire une superposition de ces deux formes cristallines.

Une augmentation de l'acidité de la mer va rendre soluble le carbonate de calcium ; on dira que l'eau de mer n'est plus saturée en carbonate de calcium, c'est-à-dire qu'elle a la faculté d'en dissoudre une certaine quantité. L'aragonite sera la première affectée par ce phénomène.

Quand les organismes construiront leur coquille ou leur exosquelette, il y aura donc compétition entre la construction biochimique du calcaire et sa dissolution chimique dans l'eau de mer ambiante. Ceci pourra aller jusqu'à la destruction des coquilles déjà formées.

Dans l'impossibilité de construire ou de conserver leur coquille, de nombreuses espèces marines verront leur survie menacée si elles ne peuvent pas migrer vers des eaux moins agressives. Ceci peut affecter toute la chaîne alimentaire des animaux marins.

## **Comment l'accroissement de la concentration en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère perturbe-t-il l'acidité de l'océan et la chimie des carbonates ?**

L'eau de mer capture une partie du CO<sub>2</sub> atmosphérique. En cela, elle joue un rôle modérateur important dans l'évolution de la concentration en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère, puisque la mer absorbe annuellement un quart du dioxyde de carbone injecté dans l'atmosphère par les activités humaines.

Mais le dioxyde de carbone dissout dans l'eau va partiellement être hydrolysé en ions carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> par la réaction  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+$  (la double flèche indique qu'il y a compétition entre la réaction dans un sens et la réaction dans l'autre sens ; l'augmentation de la concentration d'un des constituants entraîne ipso facto la consommation de l'autre constituant situé du même côté de la

double flèche). De cette réaction il apparaît clairement que la dissolution du dioxyde de carbone va accroître la concentration des ions  $H^+$  et donc l'acidité des eaux. Pour cette raison, le dioxyde de carbone a longtemps été appelé acide carbonique.

Depuis le début de l'ère industrielle, on estime que le pH des eaux de surface des océans a diminué d'au moins 0,1 unité, une diminution qui pourrait atteindre 0,3 à 0,4 unités de pH d'ici la fin du XXI<sup>ème</sup> siècle si les émissions de  $CO_2$  par l'homme continuent selon la tendance actuelle. Simultanément, la quantité de  $CO_2$  dissout va continuer de croître. Mais cette augmentation de la concentration du dioxyde de carbone dissout va faire décroître la concentration des ions carbonate  $CO_3^{2-}$  au profit des ions hydrogénocarbonates  $HCO_3^-$  par la réaction :  $CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2 HCO_3^-$ .

Cette diminution des ions carbonates va entraîner la dissolution de calcaire : en présence d'eau, il s'établit un équilibre entre le calcaire solide  $CaCO_3$  et les ions  $Ca^{2+}$  et  $CO_3^{2-}$  en solution dans l'eau

$$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

La condition d'équilibre est que le produit des concentrations en ions  $Ca^{2+}$  et en ions  $CO_3^{2-}$  reste constant. Autrement dit, si la concentration des ions carbonates décroît, la concentration des ions  $Ca^{2+}$  doit croître, et ceci se fait évidemment en dissolvant une partie du carbonate de calcium solide.

Quand l'équilibre entre le carbonate de calcium solide et les ions en solution est réalisé, on dit que l'eau de mer est saturée en carbonate de calcium. La diminution de la concentration des ions carbonates va entraîner une désaturation et donc conférer à l'eau un pouvoir de dissolution du carbonate de calcium. Les 2 formes cristallines n'ont pas exactement les mêmes constantes d'équilibre avec l'eau, l'aragonite sera attaquée par l'eau plus tôt que la calcite lors de la diminution de la concentration des ions carbonates. L'aragonite devient soluble quand la concentration en ions carbonates tombe en-dessous de 66 micromoles par kg.

Les conditions chimiques dans lesquelles se forment les carbonates dans les océans ont été déduites des observations effectuées autour de 1994 dans les campagnes WOCE (World Ocean Circulation Experiment), campagnes intensives de mesures sur tous les océans du globe. Actuellement, la concentration des ions  $CO_3^{2-}$  dans les eaux de surface varie avec la latitude, de 105 micromoles par kg dans l'océan austral, à 240 micromoles par kg dans les eaux tropicales. Cette différence est liée à la température des eaux de surface : plus les eaux sont froides et plus l'eau peut contenir de dioxyde de carbone  $CO_2$  sous forme dissoute, ce qui, comme on l'a vu plus haut entraîne la disparition des ions carbonates  $CO_3^{2-}$  par transformation en hydrogénocarbonates  $HCO_3^-$ . Dans l'océan austral s'y ajoute un surplus de  $CO_2$  dissout provenant des couches d'eau profondes froides qui remontent à la surface de façon importante dans ces régions.

L'invasion des eaux océaniques par le  $CO_2$  anthropogénique a déjà réduit la concentration des ions carbonate  $CO_3^{2-}$  de plus de 10% dans toutes les eaux de surface. Les diverses équipes de chercheurs de par le monde qui étudient le cycle du carbone océanique reproduisent correctement ce fait expérimental avec leurs modèles informatiques. Ceci leur donne confiance dans les estimations des concentrations futures qu'ils calculent avec ces modèles. Dans ce qui suit, les résultats en sont donnés pour deux des scénarios du GIEC (Groupe International d'Experts sur le Changement climatique) : un scénario de poursuite de l'accroissement des émissions de gaz à effet de serre, et un scénario de stabilisation des émissions.

La concentration du  $CO_2$  atmosphérique, actuellement de 380 ppmv (ppmv = parties par million, en volume, il y a 380 molécules de  $CO_2$  pour un million de molécules de l'air) était de 280 ppmv au début de l'ère industrielle. Avec le scénario de poursuite de la croissance des émissions elle atteint 788 ppmv en 2100 ; la concentration moyenne des ions carbonates dans les eaux de surface tropicales, actuellement de 240 micromoles par kg, décroît en 2100 à 149 micromoles par kg. Dans l'océan austral, au-delà de 60°S, la concentration chute à 55 micromoles par kg ; avec cette concentration, l'eau n'est plus saturée en aragonite (limite de saturation 66 micromoles par kg), l'aragonite devient soluble dans l'eau. Ces modifications ne se limitent pas à la surface : actuellement l'eau est saturée jusqu'à une profondeur de 730 m dans l'océan austral et jusqu'à 120 m dans le Pacifique sub-arctique ; en 2100, toute la colonne d'eau devient sous-saturée dans ces 2 régions. Dans l'Atlantique, au nord de 50°N, la limite de saturation de l'aragonite remonte de 2600 m à 115 m, à cause d'une pénétration profonde du  $CO_2$  anthropique dans cette région due à sa forte solubilité dans les eaux, très froides. La situation en 2100 est beaucoup moins dramatique pour la calcite, dont la profondeur limite de saturation reste en-dessous de 2200 m dans l'océan austral. Toutefois, dans la

mer de Weddell, aux confins de l'Antarctique au sud de l'océan Atlantique, les eaux de surface deviennent légèrement sous-saturées pour la calcite.

Avec le scénario plus conservatif, la concentration atmosphérique n'est doublée par rapport à la situation préindustrielle qu'en 2100 (563 ppmv), 50 ans plus tard que dans le premier scénario, et les eaux de surface restent légèrement saturées en aragonite même dans l'océan austral où on constate toutefois une remontée de la limite de saturation à 60 m. Dans la mer de Weddell, toute la colonne d'eau est sous-saturée. Dans le nord, toutes les eaux de surface restent saturées. La limite de saturation remonte à 70 m dans le Pacifique et à 610 m dans l'Atlantique nord.

Ces phénomènes auraient atteint l'amplitude indiquée plusieurs décennies plus tôt si on avait négligé l'effet retard induit par le temps de réponse long des océans.

On pourrait penser que le réchauffement climatique global contrebalancerait ce phénomène de désaturation : du fait de l'augmentation de la température, la solubilité du dioxyde de carbone décroît et les ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  sont moins transformés en ions hydrogénocarbonates  $\text{HCO}_3^-$ . L'importance de cet effet thermique a été évaluée à l'aide de modèles de circulations générales couplées de l'océan et de l'atmosphère qui incluent un cycle du carbone océanique. Le résultat est que l'augmentation de la concentration des ions carbonates due à l'élévation de la température n'apporte qu'une correction minimale (au plus 10%) à la diminution d'origine géochimique décrite ci-dessus. Cet effet s'avère même négligeable aux hautes latitudes.

La variabilité saisonnière, elle aussi liée à la température des eaux de surface, ne s'avère appréciable qu'aux hautes latitudes où elle atteint  $\pm 15$  micromoles par kg. en moyenne, ce qui est bien inférieur au changement intégré du XXI<sup>ème</sup> siècle. La saisonnalité aux hautes latitudes se manifeste par une diminution de la saturation en hiver, due aux basses températures et au renforcement hivernal des upwellings (remontées d'eau froide profonde), un effet observé lors de mesures dans le Pacifique Nord. C'est donc en hiver que la sous-saturation se manifestera la première, dans les hautes latitudes.

Les incertitudes sur ces résultats, de l'ordre de 10%, sont faibles par rapport aux effets eux-mêmes. La seule grande incertitude est la quantité de  $\text{CO}_2$  que l'homme va continuer à injecter dans l'atmosphère. De plus, pour un scénario donné, les incertitudes sur les estimations de l'acidification et de la dé-saturation des carbonates dans les eaux de surface océaniques, sont nettement plus faibles que celles sur le climat lui-même (le comportement des nuages reste la grande source d'incertitude).

### **Quelles en sont les conséquences sur la faune océanique**

La diminution de la production d'aragonite par les organismes vivants aux hautes latitudes et donc de son exportation vers les basses latitudes pourra avoir un effet amplificateur de la capture du  $\text{CO}_2$  atmosphérique par l'océan : du fait de la moindre consommation des ions carbonates par les organismes, une plus grande quantité pourra servir à la production d'ions hydrogénocarbonates par la réaction déjà mentionnée plus haut :  $\text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HCO}_3^-$ . Mais la diminution globale des capacités de capture de  $\text{CO}_2$  par l'océan due à l'élévation de la température des eaux l'emportera largement sur cette amplification.

Les altérations notables de la chimie des eaux océaniques peuvent avoir des conséquences sévères pour les organismes à coquille ou exosquelette calcaire. Les ptéropodes à coquille sont particulièrement menacés.

Les ptéropodes sont des micro-mollusques dont le pied se déforme en deux espèces d'ailes grâce auxquelles l'animal se propulse dans l'eau. Au hautes latitudes, les ptéropodes forment un maillon essentiel de la chaîne alimentaire. Leur densité de population peut atteindre quelques centaines de milliers d'individus par  $\text{m}^3$  dans les 300 premiers mètres sous la surface. Parfois même plus nombreux que le krill, ils sont responsables de la majeure partie des exportations de carbonate et de carbone organique de la surface vers les profondeurs de l'océan, prélude d'un éventuel stockage à long terme du carbone dans les sédiments.

Les ptéropodes risquent de ne pas pouvoir conserver leur coquille d'aragonite dans des eaux sous-saturées-. In situ, les coquilles vides de ptéropodes sont attaquées quand elles tombent en-dessous

de la limite des eaux saturées. Le même phénomène rapide a été observé in vitro sur des ptéropodes *Clio pyramidata* vivants. Si les autres espèces de ptéropodes des hautes latitudes ont la même sensibilité aux conditions géochimiques des eaux, l'habitat de ces espèces risque de se voir fortement réduit au XXI<sup>ème</sup> siècle, tant géographiquement que en profondeur dans la colonne d'eau. Ces espèces vont-elles disparaître ou pourront-elles migrer vers des eaux moins froides qui resteront saturées en aragonite ? On n'a pas de réponse actuellement. Une disparition des ptéropodes aurait des conséquences dramatiques pour les animaux dont ils constituent une part importante de la nourriture comme certaines espèces de zooplancton, mais aussi des poissons comme les saumons du pacifique nord, les maquereaux, les harengs, les morues et les baleines.

Des espèces planctoniques plongées à coquille de calcite, telles que les foraminifères ou les coccolites ne sont pas menacées à court terme. Mais la dé-saturation de la calcite dans les eaux aux hautes latitudes suivra, 50 à 100 ans après celle de l'aragonite. La menace concerne en particulier les coraux d'eau froide, particulièrement abondants dans l'Atlantique nord, et qui constituent l'habitat de nombreux poissons. En outre, des espèces benthiques (espèces vivant sur le fond de la mer) importantes dans l'Arctique et l'Antarctique, tels que les gorgones, les algues rouges coralliennes et des échinodermes (oursins), secrètent de la calcite magnésique qui peut s'avérer plus soluble que l'aragonite. On manque d'expérience sur la réponse de ces espèces des hautes latitudes à une réduction de la concentration en ions carbonates. En revanche, pour les espèces de plus basse latitude, il a été mis en évidence que leur capacité à construire leur coquille de calcite était notablement décriée, déjà pour des conditions géochimiques correspondant à un doublement du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Certaines espèces risquent donc d'avoir disparu, avant même qu'on ait atteint la sous-saturation, une situation qu'elles n'ont jamais vécue depuis au moins 400 000 ans.

*Source : James C. Orr et al., Nature, 437, 29 septembre 2005.*

*Quelques renseignements complémentaires avec photos, ainsi qu'une revue de presse sur ce papier dans <http://www.ipsl.jussieu.fr/~jomce/acidification/>*

## **Impacts pour les hommes**

Les populations humaines qui vivent de l'exploitation des ressources marines risquent de souffrir cruellement de la migration ou de la disparition des espèces qui assurent leur subsistance. Actuellement, c'est presque 40% de la population globale qui vit à proximité et dépend plus ou moins fortement des océans. La réduction de la biodiversité et les atteintes aux écosystèmes ne manqueront pas d'avoir des coûts sociaux et économiques importants.

Un éventuel déclin des récifs coralliens ne constitue pas seulement une menace pour l'économie liée à l'exploitation de la mer, ou au tourisme. Les récifs coralliens jouent aussi un rôle de protection naturelle contre les tempêtes et les tsunamis. Si les récifs cessent de croître ou ne croissent pas assez rapidement pour suivre le niveau de la mer, c'est une menace très sérieuse pour l'existence même de populations au voisinage des côtes concernées.

*Source : T Agardy, The World Ocean Observatory*  
<http://www.thew2o.net/images/folder/PDF%20Ocean%20Observers/Ocean%20Acidification%20November.pdf>