

Summary

The increase in atmospheric carbon dioxide is leading to an increase in dissolved CO₂ in the oceans, leading to another increase in hydrogen ions and therefore a relative acidification, although the pH still remains slightly alkaline. In addition, this will also lead to fewer available carbonate ions. This concentration contributes to the transformation of calcium ions from a solid state (calcium carbonate) to a liquid state. Thus, the calcification rate will similarly decrease in all carbonate skeletal organisms, including corals. The risk of such a drop in calcium carbonate saturation is that dissolution factors, combined with mechanical destruction and bioerosion, will reverse coral reef construction and start fragmentation of the structure. It is generally thought that the concentration of atmospheric carbon dioxide, currently of 386 ppm, should not exceed 450-500 ppm to avoid this situation. However, according to IPCC scenarios, such values will be reached in less than a century.

More research is required to determine the effects of increasing seawater acidification on more coral species, specifically through physiological studies on corals and their symbiotic zooxanthellae to establish the potential adaptability of some species.



Résumé

L'augmentation de CO₂ atmosphérique induit une augmentation de CO₂ aqueux dissous dans les océans qui entraîne une augmentation des ions hydrogène et donc une baisse du pH. La concentration en ions carbonates diminuera. Le taux de calcification étant généralement corrélé à ce paramètre, la calcification diminuera donc également chez les organismes à test ou squelette calcaire dont les coraux. Le risque d'une trop forte diminution de la saturation en carbonates de calcium fait craindre que les facteurs de dissolution, conjointement aux actions mécaniques de destruction et à la bioérosion dans les récifs, ne fassent basculer le phénomène récifal de la construction à la dissolution. On considère généralement que la concentration en CO₂ atmosphérique, actuellement de 386 ppm, ne devrait pas dépasser 450-500 ppm pour ne pas se trouver dans une telle situation. Or, selon les scénarios du GIEC, de telles valeurs devraient être atteintes d'ici moins d'un siècle.

Plusieurs axes de recherche doivent être développés afin d'apprécier correctement les effets de l'acidification des eaux sur davantage d'espèces coralliennes, en particulier par des études physiologiques relatives au corail et à ses zooxanthelles symbiotiques afin d'établir une éventuelle adaptation de certaines espèces.



Resumen

El aumento de CO₂ atmosférico induce un incremento de CO₂ acuoso disuelto en los océanos, lo cual ocasiona un aumento de los iones de hidrógeno y, en consecuencia, una relativa acidificación del pH, que sigue siendo levemente alcalino. Paralelamente, la concentración de iones de carbonato disminuye. Esta concentración contribuye a que los iones de calcio pasen de un estado sólido (en forma de carbonato de calcio) a una forma acuosa libre. Debido a ello, la calcificación disminuye igualmente en los organismos con caparazón o esqueleto calcáreo, incluyendo los corales. Ante el riesgo de una fuerte disminución de la saturación de carbonatos de calcio, se teme que los factores de disolución, junto con las acciones mecánicas de destrucción y la bioerosión en los arrecifes, conlleven a que el fenómeno arrecifal de construcción se convierta en un fenómeno de fragilización. Generalmente se considera que la concentración de CO₂ atmosférico, que actualmente es de 386 partes por millón (ppm), no debería sobrepasar las 450-500 ppm para evitar tal situación. Ahora bien, según los distintos pronósticos formulados por el IPCC, dichos valores se deberían alcanzar en menos de un siglo.

Se deben desarrollar varios ejes de investigación con el fin de evaluar correctamente los efectos de la acidificación de las aguas en un mayor número de especies coralinas, en particular, a través de estudios fisiológicos relacionados con el coral y sus algas simbióticas -zooxantelas- para establecer una posible adaptación de ciertas especies.

CRISP



Coral Reef InitiativeS for the Pacific
Initiatives Corail pour le Pacifique

October 2009

SCIENTIFIC REVIEW



ACIDIFICATION AND CORAL REEFS



L'ACIDIFICATION ET LES RÉCIFS CORALLIENS



LA ACIDIFICACIÓN Y LOS ARRECIFES CORALINOS



Authors:
Bernard SALVAT
Denis ALLEMAND

CRISP



Coral Reef InitiativeS for the Pacific
Initiatives Corail pour le Pacifique



The CRISP programme is implemented as part of the policy developed by the Secretariat of the Pacific Regional Environment Programme for a contribution to conservation and sustainable development of coral reefs in the Pacific.



CRISP Coordinating Unit has been integrated to the Secretariat of the Pacific Community since April 2008 to insure maximum coordination and synergy in the actions related to coral reefs management in the region.

The Initiative for the Protection and Management of Coral Reefs in the Pacific (CRISP), sponsored by France and prepared by the French Development Agency (AFD) as part of an inter-ministerial project from 2002 onwards, aims to develop a vision for the future of these unique ecosystems and the communities that depend on them and to introduce strategies and projects to conserve their biodiversity, while developing the economic and environmental services that they provide both locally and globally. Also, it is designed as a factor for integration between developed countries (Australia, New Zealand, Japan and USA), French overseas territories and Pacific Island developing countries.

The initiative follows a specific approach designed to:

- associate network activities and fieldwork projects;
- bring together research, management and development endeavours;
- combine the contributions of a range of scientific disciplines, including biology, ecology, economics, law and the social sciences;
- address the various land and marine factors affecting coral reefs (including watershed rehabilitation and management);
- avoid setting up any new body but supply financial resources to already operational partners wishing to develop their activities in a spirit of regional cooperation. This is why the initiative was prepared on the basis of a call for proposals to all institutions and networks.

The CRISP Programme comprises three major components, which are:

Component 1A: Integrated Coastal Management and Watershed Management

- 1A1: Marine biodiversity conservation planning
- 1A2: Marine Protected Areas (MPAs)
- 1A3: Institutional strengthening and networking
- 1A4: Integrated coastal reef zone and watershed management

Component 2: Development of Coral Ecosystems

- 2A: Knowledge, beneficial use and management of coral ecosystems
- 2B: Reef rehabilitation
- 2C: Development of active marine substances
- 2D: Development of regional database (ReefBase Pacific)

Component 3: Programme Coordination and Development

- 3A: Capitalisation, value-adding and extension of CRISP Programme activities
- 3B: Coordination, promotion and development of CRISP Programme

CRISP Coordinating Unit (CCU)
Programme Manager: Eric CLUA
SPC - PO BOX D5 - 98848 Noumea Cedex
New Caledonia
Tel./Fax: (687) 26 54 71
Email: ericc@spc.int
www.crisponline.net



CRISP is funded by the following partners:



Photos credit: Eric Clua (if no specific mention). Printed at SPC - Copyright : CRISP



Fig. 3. From : Martin, S., Gazeau, F., Orr, J., Gattuso, J.P. (2008). L'acidification des océans et ses conséquences. /Lettre PIGB-PRMC France/, 21, 5-16.

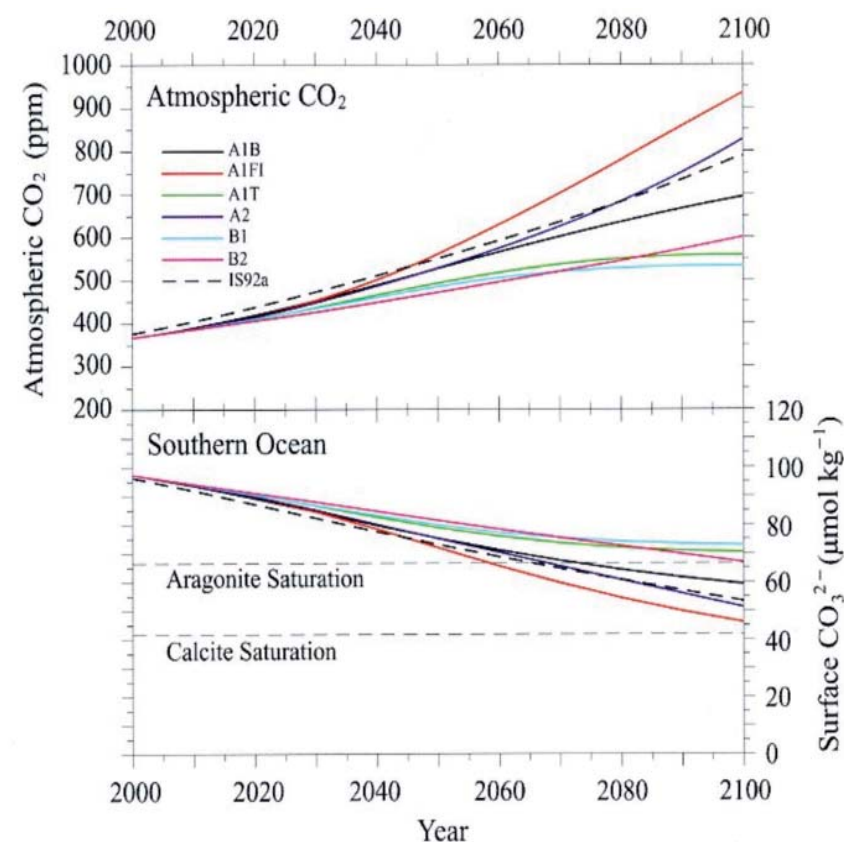


Fig. 4. From : Martin, S., Gazeau, F., Orr, J., Gattuso, J.P. (2008). L'acidification des océans et ses conséquences. /Lettre PIGB-PRMC France/, 21, 5-16.

Figure 6 – Évolution de la concentration en CO₃²⁻ dans l'océan Austral en fonction des différents scénarii d'émissions de la concentration en CO₂ d'ici la fin de ce siècle (Source : Orr et al., 2005). Dans les projections des modèles, les eaux de surface de l'océan Austral deviendraient, en moyenne, sous-saturées en aragonite ($\Omega_{arag} < 1$) avant la fin de ce siècle, pour une concentration en CO₂ atmosphérique de 600 ppm. Cette sous-saturation en aragonite pourrait menacer les espèces vivant dans cette zone qui possèdent un squelette externe aragonitique.

Changes in the average CO₃²⁻ concentration of the Southern Ocean under different CO₂ emission scenarios during this century (Source: Orr et al., 2005). Models project that average surface waters of the Southern Ocean will become undersaturated with respect to aragonite ($\Omega_{arag} < 1$) by the time that the atmospheric CO₂ level reaches 600 ppm, which occurs in most scenarios by the end of this century. This aragonite undersaturation could threaten local species having aragonitic exoskeletons.

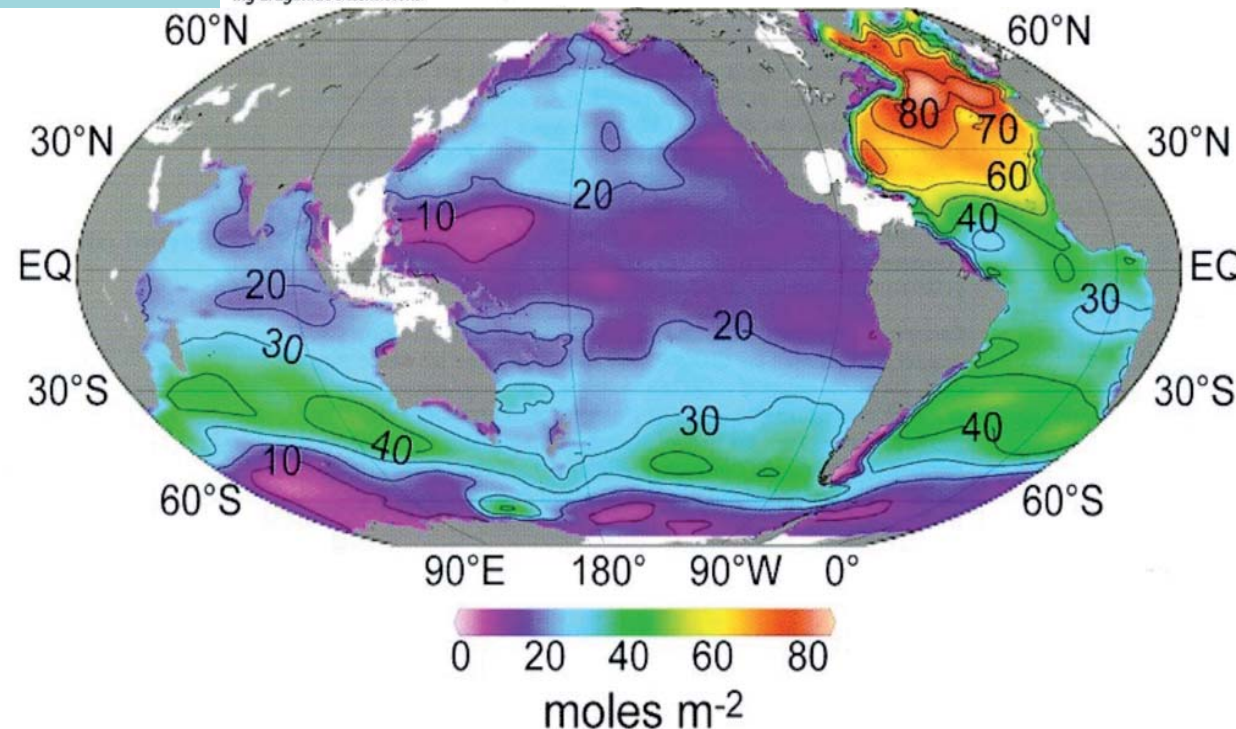


Figure 3 - Le piégeage du CO₂ anthropique dans l'océan entre ~1800 et 1994 (Source : Sabine et al., 2004). Le CO₂ d'origine anthropique n'est pas distribué de façon uniforme au sein des océans. Considérant l'ensemble de la colonne d'eau (intégration verticale de la concentration en mol m⁻²), il est plus abondant dans l'Atlantique nord. Ce bassin, qui ne représente que 15 % de la surface de l'océan, stocke à lui seul 23 % de la totalité du CO₂ anthropique absorbé par l'océan.

Anthropogenic CO₂ stored in the ocean between ~1800 and 1994 (Source: Sabine et al., 2004). Anthropogenic CO₂ storage is not distributed uniformly throughout the oceans. Summing over the entire water column (vertical integral of the concentration in mol m⁻²), it is more abundant in the North Atlantic. By itself, this basin represents only 15% of the ocean's surface, but it stores 23% of the total amount of anthropogenic CO₂ absorbed by the ocean.

FIGURES

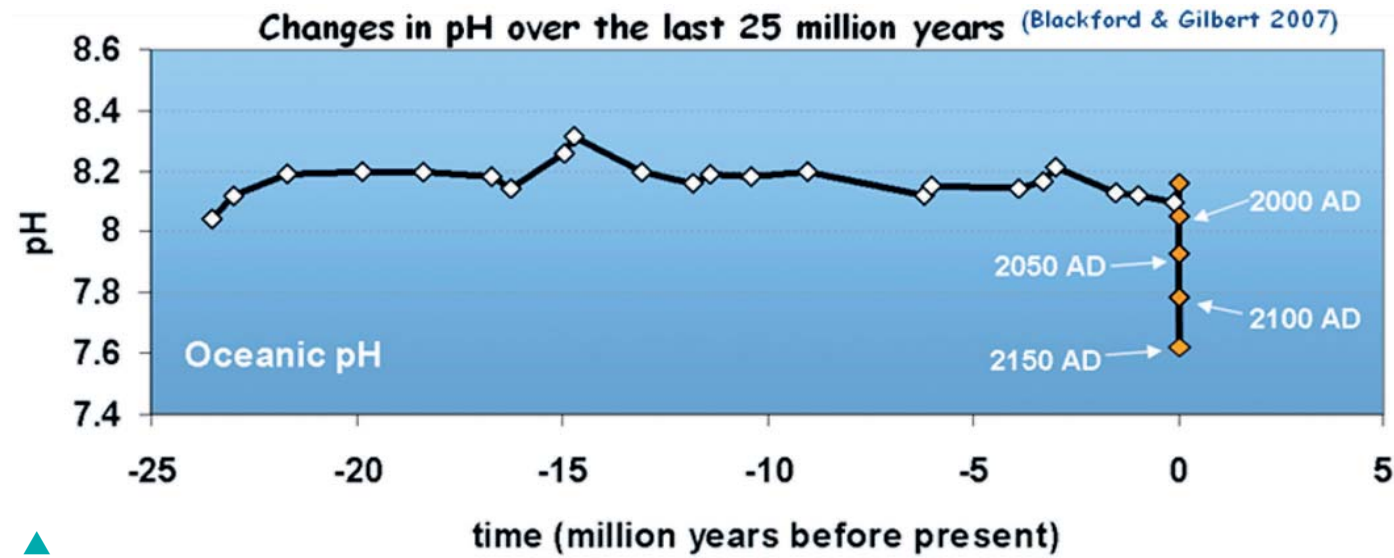


Fig. 1. Past (white diamonds, data from Pearson and Palmer, 2000) and contemporary variability of marine pH (grey diamonds with dates). Future predictions are model derived values based on IPCC mean scenarios.

From Blackford J.C. and Gilbert F.J. (2007) pH variability and CO₂ induced acidification in the North Sea. /Journal of Marine Systems/ 64, 229-241.

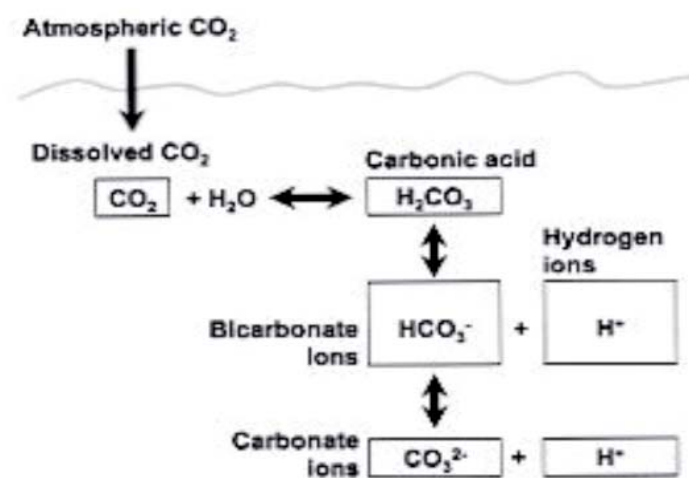


Figure 4 - Equilibre entre les différentes formes de carbone inorganique dissous dans l'eau de mer. Le CO₂ atmosphérique est absorbé à la surface des océans où il se combine avec les molécules d'eau (H₂O) pour former de l'acide carbonique (H₂CO₃) qui se dissocie en ions bicarbonates (HCO₃⁻), carbonates (CO₃²⁻) et hydrogène (H⁺). Les différentes formes de carbone inorganique dissous (DIC = [CO₂]_{aq} + [HCO₃⁻] + [CO₃²⁻]) sont en équilibre thermodynamique dans l'eau de mer selon les réactions suivantes : CO₂ + H₂O ↔ H₂CO₃ ↔ HCO₃⁻ + H⁺ ↔ CO₃²⁻ + 2 H⁺

L'incorporation de CO₂ a donc pour effet d'augmenter la concentration en H⁺ qui se combinent avec CO₃²⁻ pour former HCO₃⁻. Par conséquent, l'effet du piégeage du CO₂ dans l'eau de mer peut être résumé par l'équation suivante : CO₃²⁻ + H₂O + CO₂ → 2 HCO₃⁻

Equilibrium between the three different species of dissolved inorganic carbon in seawater. Atmospheric CO₂ is absorbed at the surface of the oceans where it combines with the water molecules to form carbonic acid (H₂CO₃), which dissociates into bicarbonate (HCO₃⁻), carbonate (CO₃²⁻), and hydrogen (H⁺) ions. Different forms of dissolved inorganic carbon (DIC = [CO_{2(aq)}] + [HCO₃⁻] + [CO₃²⁻]) follow thermodynamic equilibria in seawater for the following reactions: CO₂ + H₂O ↔ H₂CO₃ ↔ HCO₃⁻ ↔ H⁺ + CO₃²⁻ + 2H⁺

Thus uptake of CO₂ by seawater results in increasing concentrations of H⁺, which combines with CO₃²⁻ to form HCO₃⁻. Overall, the effect of ocean CO₂ uptake can be summarized as CO₂ + H₂O + CO₃²⁻ → 2HCO₃⁻



Fig. 2. From : Martin, S., Gazeau, F., Orr, J., Gattuso, J.P. (2008). L'acidification des océans et ses conséquences. /Lettre PIGB-PRMC France/, 21, 5-16.



CONTENTS

Presentation of authors.....	▶ 4
Forewords.....	▶ 5
SECTION 1	
Preamble	▶ 7
Introduction	▶ 8
Part 1 - Acidification phenomenon and calcification	▶ 8-9
Part 2 - Observed effects of acidification on corals.....	▶ 10-11
Part 3 - Prediction on ocean acidification and consequences for coral reefs.....	▶ 12
SECTION 2	
Préambule	▶ 13
Introduction	▶ 14
Partie 1 - Le phénomène d'acidification et la calcification.....	▶ 14-15
Partie 2 - Les effets constatés de l'acidification sur les coraux.....	▶ 16-17
Partie 3 - Les prédictions de l'acidification des eaux et ses conséquences sur les coraux et récifs.....	▶ 18
SECTION 3	
Preámbulo	▶ 19
Introducción	▶ 20
Parte 1 - El fenómeno de acidificación y la calcificación.....	▶ 20-21
Parte 2 - Efectos de la acidificación constatados en los corales.....	▶ 22-23
Parte 3 - Las predicciones sobre la acidificación de las aguas y sus consecuencias en los corales y arrecifes.....	▶ 24
ANNEXES	
References/Bibliographie/Bibliografía.....	▶ 27-29
Figures.....	▶ 30-31
Summary/Résumé/Resumen.....	▶ 32



ABOUT THE AUTHORS



BERNARD SALVAT (FRANCE) is professor at the École Pratique des Hautes Études (EPHE), attached to the Research Unit UMR 5244 CNRS-EPHE-UPVD in Perpignan. After getting a PhD at the Sorbonne University in 1967, he started his work on coral reefs in New Caledonia before moving to French Polynesia where he created the CRIOBE in Moorea. Bernard worked around the planet trying to combine nature conservation issues with human activities. Author of several books and publications on French overseas territories, he played a critical role in the creation and strengthening of the ICRI and the ICRS, for which he organized the Vth symposium in Tahiti in 1985. Bernard was appointed as scientific advisor of the CRISP programme in May 2005.



DENIS ALLEMAND (MONACO), professor of Biology at the Nice-Sophia Antipolis University, is presently scientific director of the Monaco Scientific Center as well as a member of the scientific and technical committee of the Prince Albert II of Monaco Foundation. Denis is a biologist with particular research experience on physiology of marine organisms (sea urchins and cnidarians). He is now focussing on the study of coral physiology (over 90 papers published in this area), with particular emphasis on both biomineralization and symbiosis in the context of climate change (global warming, ocean acidification). In addition he has delivered 18 conference papers at national and international conferences and he is member of the European Academy of Arts, Sciences and Humanities, and finally of the Commission RAMOGE aiming at the protection of coastal marine environment.



REFERENCES/BIBLIOGRAPHIE/BIBLIOGRAFÍA

- Raven, J. A. (2006). Sensing inorganic carbon: CO₂ and HCO₃⁻. *Biochem. J.* 396, e5-e7.
- Raven, J. A. and Johnston, A. M. (1994). Algal DIC pumps and atmospheric CO₂. In Regulation of atmospheric CO₂ and O₂ by photosynthetic carbon metabolism, eds. N. E. Tolbert and J. Preiss). New York: Oxford University Press.
- Raven, J., Caldeira, K., Elderfield, H., Hoegh-Guldberg, O., Liss, P., Riebesell, U., Shepherd, J., Turley, C. and Watson, A. (2005). Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide: The Royal Society.
- Reynaud, S., Hemming, N. G., Juillet-Leclerc, A. and Gattuso, J.-P. (2004). Effect of pCO₂ and temperature on the boron isotopic composition of the zooxanthellate coral *Acropora sp.* *Coral Reefs*, vol. 23, pp. 539-546.
- Reynaud, S., Leclercq, N., Ferrier-Pagès, C., Jaubert, J. and Gattuso, J.-P. (2003). Interacting effects of CO₂ partial pressure and temperature on photosynthesis and calcification in a scleractinian coral. *Global Change Biology* 9, 1-9.
- Rodolfo-Metalpa, R., Martin, S., Ferrier-Pagès, C. and Gattuso, J.-P. (2009). Response of the Mediterranean coral *Cladocora caespitosa* to mid- and long-term exposure to pCO₂ and temperature levels projected in 2100. *Biogeosciences Discuss.* 6, 7103-7131.
- Sabine, C.L., Wanninkhof, R., Key, R.M., Goyet, C., Millero, F.J. (2000). Seasonal CO₂ fluxes in the tropical and subtropical Indian ocean. *Mar. Chem.* 72, 33-53.
- Schneider, K. and Erez, J. (2006). The effect of carbonate chemistry on calcification and photosynthesis in the hermatypic coral *Acropora eurytoma*. *Limnol. Oceanogr.* 51, 1284-1293.
- Shein, K., (2006). State of the climate in 2005. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 87, s1-s102.
- Smith, S. V. and Buddemeier, R. W. (1992). Global change and coral-reef ecosystems. *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 23, 89-118.
- Veron, J. E. N. (2008). Mass extinctions and ocean acidification: biological constraints on geological dilemmas. *Coral Reefs* 27, 459-472.
- Veron, J. E. N., Hoegh-Guldberg, O., Lenton, T. M., Lough, J. M., Obura, D. O., Pearce-Kelly, P., Sheppard, C. R. C., Spalding, M., Stafford-Smith, M. G. and Rogers, A. D. (2009). The Coral reef crisis: The critical importance of <350 ppm CO₂. *Mar. Poll. Bull.* 58, 1428-1436.
- Ware, J. R., Smith, S. V. and Reaka-Kudla, M. J. (1991). Coral reefs: sources or sinks of atmospheric CO₂. *Coral Reefs* 11, 127-130.
- Weis, V. and Allemand, D (2009). What determines coral health? *Science*, 324, 1153-1155.
- Zoccola, D., Tambutté, É., Kulhanek, E., Puverel, S., Scimeca, J.-C., Allemand, D. and Tambutté, S. (2004). Molecular cloning and localization of a PMCA P-type calcium ATPase from the coral *Stylophora pistillata*. *Biochim. Biophys. Acta* 1663, 117-126.

RECENT SYMPOSIA

The Ocean in a High CO₂ World
 May 2004: UNESCO Paris
 October 2008: Monaco (Ocean Acidification Summary for Policy-makers 2009, see <http://www.ocean-acidification.net/>)
 Workshop on "Impact of ocean acidification on coral reefs and other marine calcifiers"
 NSF/ NOAA/USGS, April 2005, see Kleypas et al. 2006
 Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide
 Report of the Royal Society, June 2005, www.royalsoc.ac.uk

RECENT DECLARATIONS

11th International Coral Reef Symposium
 Florida, July 2008
 Honolulu declaration, August 2008
 Monaco declaration, October 2008
 (<http://www.fpa2.mc/>)

RESEARCH PROGRAMMES

EPOCA (European Project on Ocean Acidification)
 Office: Jean Pierre GATTUSO, Project Manager
 E-mail: hansson@obs-vlfr.fr
<http://epoca-project.eu>



REFERENCES/BIBLIOGRAPHIE/BIBLIOGRAFÍA

- Gattuso, J. P., Frankignoulle, M. and Smith, S. V. (1999). Measurement of community metabolism and significance in the coral reef CO₂ source-sink debate. *Proc. Natl. Acad. Sc. USA* 96, 13017-13022.
- Haugan, P.M., Turley, C. and Poertner, H.O. (2006). Effects on the marine environment of ocean acidification resulting from elevated levels of CO₂ in the atmosphere. Directorate for Nature Management, Trondheim, Norway, 2006-1, 1-33
- Hoegh-Guldberg, O., Mumby, P.-J., Hooten, A. J., Steneck, R. S., Greenfield, P., Gomez, E., Harvell, C. D., Sale, P. F., Edwards, A. J., Caldeira, K. et al. (2007). Coral reefs under rapid climate change and ocean acidification. *Science* 318, 1737-1742. <http://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstb.2006.2603>
- Hughes et al. (2003). Climate change, human impacts, and the resilience of coral reefs. *Science*, 301, 929-931.
- IPCC (2007). Climate changes conclusions: synthesis report. Groups I, II and III contributions to the fourth evaluation report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (principal authors: Pachauri, R.K. and Reisinger, A. (published under the supervision of)). IPCC, Geneva, Switzerland, 103 pages. Downloadable on: <http://www.ipcc.ch>
- Johnson J.E. and Marshall P.A. (2007). Climate change and the Great Barrier Reef Marine Park Authority and Australian Greenhouse Office, Australia, 1-818.
- Jokiel, P.L., Rofgers, K.S., Kuffner, I.B., Andersson, A.J., Cox, E.F., and Mackenzie, F.T. (2008). Ocean acidification and calcifying reef organisms: a mesocosm investigation. *Coral Reefs*, 27, 473-483.
- Karube, I., Takeuchi, T. and Barnes, D. J. (1992). Biotechnological reduction of CO₂ emissions. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 46, 63-79.
- Kleypas, J. A., Buddemeier, R. W., Archer, D., Gattuso, J. P., Langdon, C. and Opdyke, B. N. (1999). Geochemical consequences of increased atmospheric carbon dioxide on coral reefs. *Science* 284, 118-120.
- Kleypas, J. A., Feely, R. A., Fabry, V. J., Langdon, C., Sabine, C. L. and Robbins, L. L. (2006). Impacts of ocean acidification on coral reefs and other marine calcifiers: a guide for future research. In: A report from a workshop held 18-20 April 2005, St. Petersburg, FL, sponsored by the National Science Foundation, the National Oceanic and Atmospheric Administration and the U.S. Geological Survey, pp. 88 pp.: NSF - NOAA - USGS.
- Kleypas, J.A. and Eakin, C.M. (2007). Scientists' perception of threats to Coral reefs: results of a survey of coral reef researchers. *Bull. Mar. Sci.* 80, 419-436.
- Langdon, C., Takahashi, T., Sweeney, C., Chipan, D., Goddard, J., Marubini, F., Aceves, H., Barnett, H. and Atkinson, M. (2000). Effect of calcium carbonate state on the calcification rate of an experimental coral reef. *Global Biogeochemical Cycles* 14, 639-654.
- Lough, J.M. and Barnes, D.J. (2000). Environmental controls on growth of the massive coral *Porites*. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 245, 225-243.
- Martin, S., Gazeau, F., Orr, J. et Gattuso, J.P. (2008). L'acidification des océans et ses conséquences. *Lettre pigb-pmrc France*, 21, 5-16.
- Marubini, F., Ferrier-Pages, C. and Cuif, J.-P. (2003). Suppression of growth scleractinian corals by decreasing ambient carbonate ion concentration: a cross-family comparison. *Proc. Royal Soc. B* 270, 1-23.
- Marubini, F., Ferrier-Pagès, C., Furla, P. and Allemand, D. (2008). Coral calcification responds to seawater acidification: a working hypothesis towards a physiological mechanism. *Coral Reefs* 27, 491-499.
- Mégie, G., Barré, P. et Jouzel, J. (2002). Le réchauffement climatique : historique scientifique et politique- scénarii futurs. *Lettre pigb-pmrc France* n° 14, 67-77.
- Morse, J.W. and Mackenzie, F.T. (1990). *Geochemistry of sedimentary carbonates*. Elsevier, Amsterdam, 1-707.
- Moya, A., Tambutté, S., Bertucci, A., Tambutté, E., Lotto, S., Vullo, D., Supuran, C. T., Allemand, D. and Zoccola, D. (2008). Carbonic anhydrase in the scleractinian coral *Stylophora pistillata*: characterization, localization, and role in biomineralization. *J. Biol. Chem.*, 1-16.
- Muscantine, L., Tambutté, E. and Allemand, D. (1997). Morphology of coral desmocytes, cells that anchor the calicoblastic epithelium to the skeleton. *Coral Reefs* 16, 205-213.
- Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F. et al. (2005). Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature* 437, 681-686.

FOREWORDS



By Dominique Rojat,
Environmental economist
Agence Française de Développement

The problem of ocean acidification – a planetary issue with multiple scientific, economic and political ramifications – can only be resolved, if indeed a solution can be found one day, by collective action involving mutually supporting approaches. This review, courtesy of Bernard Salvat and Denis Allemand, addresses such a prospect. The consequences of ocean acidification for the sustainability of coral structures, on which millions of people inhabiting the coastal zones of tropical oceans depend for their economic livelihood, food resources and indeed physical security, which are also major biodiversity reserves, was naturally a strong focus for the CRISP (Coral Reef Initiatives for the Pacific), programme, mainly funded by the French Development Agency (AFD) and the French Global Environment Facility (GGEF) since 2005. The programme's main scientific partner, Joint Research Unit 5244, based on a joint venture between the 'École Pratique des Hautes Études' (EPHE) and the National Centre for Scientific Research (CNRS), was mobilised by AFD to determine the status of available knowledge on this issue.

Whereas, according to the latest "Status of coral reefs of the world: 2008" report* in 2008 by Prof. Clive Wilkinson (Australia), 20% of them would appear to be irretrievably lost, coral reefs still seem to be a precious and fragile sentinel for the major climate change events that will affect our planet. They are also a good example of man's contribution to the deterioration of an ecosystem, which is added to the impact of natural events. The CRISP programme's responsibility was therefore to produce this review, for the attention of scientists but especially for decision-makers, on the eve of a crucial meeting for our planet's future, the Copenhagen Summit in December 2009.

This initial study will be followed by similar documents on other climate change issues affecting coral reefs, such as temperature increase, sea level rise and the frequency of cyclones. Responsibility for coordinating this work has been assigned to Prof. Bernard Salvat, the CRISP scientific adviser and founder of the Moorea research centre, now the Pacific Coral Reef Institute, whom we wish to especially congratulate and thank. Our warm gratitude goes also to Prof. Denis Allemand, an international specialist on the relationship between corals and Zooxanthellae and on calcification issues.

We hope you will enjoy reading this document which has been designed to be brief and readable by a wide range of audiences. It is our hope that it will contribute to the making of the vital decisions we can no longer put off...

*Wilkinson, C. (2008). *Status of coral reefs of the world: 2008*. Global Coral Reef Monitoring Network and Reef and Rainforest Research Centre, Townsville, Australia, 296 pp.



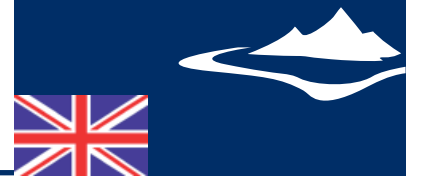
REFERENCES/BIBLIOGRAPHIE/BIBLIOGRAFÍA

- Albright, R., Mason, B. and Langdon, C. (2008). Effect of aragonite saturation state on settlement and post-settlement growth of *Porites astreoides* larvae. *Coral Reefs* 27, 485-490.
- Allemand, D., Ferrier-Pagès, C., Furla, P., Houlbrèque, F., Puvel, S., Reynaud, S., Tambutté, É., Tambutté, S. and Zoccola, D. (2004). Biomineralisation in reef-building corals: from molecular mechanisms to environmental control. *C.R. Palévol.* 3, 453-467.
- Allemand, D., Tambutté, É., Zoccola, D. and Tambuyyé, S. (In press). Coral calcification, cells to reefs. In *Coral and Coral Reefs*, (ed. Z. Dubinsky): Springer.
- Anthony, K., Kline, D. I., Diaz-Pulido, G., Dove, S. and Hoegh-Guldberg, O. (2008). Ocean acidification causes bleaching and productivity loss in coral reef builders. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 105, 17442-17446.
- Atkinson, M. J. and Cuet, P. (2008). Possible effects of ocean acidification on coral reef biogeochemistry: topics for research. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 373, 249-256.
- Berner, R. A., Lasaga, A. C. and Garrels, R. M. (1983). The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 millions years. *Amer. J. Science* 283, 641-683.
- Bessat, F., and Buigues D. (2001). Two centuries of variation in coral growth in a massive *Porites* colony from Moorea (French Polynesia): A response of ocean-atmosphere variability from south central Pacific. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 175, 381 – 392.
- Brander, L. M., Rehdanz, K., Tol, R. S. J. and Van Beukering, P. J. H. (2009). The economic impact of ocean acidification on coral reefs. *ESRI working paper n°282*, 1-33.
- Cairns, S.D. (1999). Species richness of recent scleractinia. *Atoll Research Bulletin* 459, 1-46.
- Caldeira, K. and Wickett, M.E. (2003). Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, 425, 365.
- Canadell, J. G., Le Quéré, C., Raupach, M. R., Field, C. B., Buitenhuis, E. T., Ciais, P., Conway, T. J., Gillett, N. P., Houghton, R. A. and Marland, G. (2007). Contribution to accelerating atmospheric CO₂ growth from economic activity, carbon intensity and efficiency of natural sinks. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 104, 18866-18870.
- Cohen, A. L., McCorkle, D. C., De Puton, S., Gaetani, G. A. and Rose, K. A. (2009). Morphological and compositional changes in the skeletons of new coral recruits reared in acidified seawater: insights into the biomineralization response to ocean acidification. *Geochem. Geophys. Geosystems.*, 10, 1-12.
- Cooper, T. F., Death, G., Fabricius, K. E. and Lough, J. M. (2008). Declining coral calcification in massive *Porites* in two nearshore regions of the northern Great Barrier Reef. *Global Change Biology* 14, 529-538.
- DeAth, G., Lough, J. M. and Fabricius, K. E. (2009). Declining coral calcification on the Great Barrier Reef. *Science* 323, 116-119.
- Doney, S. C., Fabry, V. J., Feely, R. A. and Kleypas, J. A. (2009). Ocean acidification: the other CO₂ problem. *Ann. Rev. Marine Sci.* 1, 169-192.
- Eakin, C.M., Kleypas, J., Hoegh-Guldberg, O. (2008). Global climate change and coral reefs : rising temperatures, acidification and the need for resilient reefs. In: Wilkinson, C. 2008, *Status of coral reefs of the world: 2008*. Global Coral Reef Monitoring Network and Reef and Rainforest Research Centre, Townsville, Australia, (296 pages), 29-34.
- Erez, J. (1978). Vital effect on stable-isotope composition seen in foraminifera and coral skeletons. *Nature* 273, 199-202.
- Erez, J., Silverman, J., Schneider, K., Reynaud, S. and Allemand, D. (In press). Coral calcification under ocean acidification and global change. In: *Coral and Coral Reefs* (ed. Z. Dubinsky): Springer.
- Fabricius, K. E. (2008). Theme section on "ocean acidification and coral reefs". *Coral Reefs* 27, 455-457.
- Feely, R.A., Sabine, C.L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J., Fabry, V.J. and Millero, F.J. (2004). Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. *Science* 305, 362-366.
- Fine, M. and Tchernov, D. (2007). Scleractinian coral species survive and recover from decalcification. *Science* 315, 1811.
- Furla, P., Galgani, I., Durand, I. and Allemand, D. (2000). Sources and mechanisms of inorganic carbon transport for coral calcification and photosynthesis. *J. Exp. Biol.* 203, 3445-3457.
- Gattuso, J. P., Frankignoulle, M., Bourge, I., Romaine, S. and Buddeimeier, R. W. (1998). Effect of calcium carbonate saturation of seawater on coral calcification. *Global and Planetary Change* 18, 37-46.





PREAMBLE



As early as the 19th Century, Svante ARRHENIUS, from Sweden, highlighted the fact that human beings were modifying the content of the atmosphere in terms of Carbon gas through the use of coal. Using an easy calculation, he estimated that our planet would see a rise of five degrees Celsius by the end of the 20th Century... However, it is only since the 1970s that this issue of the potential human impact on the climate has attracted full scientific attention (Mégie et al., 2002).

The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), was created in 1988 by the United Nations Environment Programme (UNEP) and by the World Meteorological Organization. The IPCC has been reporting on this topic subsequently in 1990, 1995, 2001 and 2007.

The acknowledgement of human activities as a cause for climate change has evolved throughout those reports, although it is still controversial.

► In 1990: The conclusion of the report was that “we do not really know”;

► In 1995: “A set of clues is suggesting an influence of human beings on global climate change”, meaning a “maybe”, which led to the Kyoto Conference (1997);

► In 2001: “There are new and strong indications that most of the climate change observed throughout the past fifty years is related to human activities”, meaning “probably” (Mégie et al., 2002). “During the 20th Century, a wide and constant increase in temperature of the sea and land surface was observed and most of the increase in temperatures observed throughout the last fifty years is probably due (i.e. 66 to 90% probability) to the increase of greenhouse gases” (Gitay et al., 2002); and

► In 2007: “The temperature increase is unequivocal..., most of the temperature increase observed worldwide from the middle of the 20th Century is very likely due to the increase in anthropogenic greenhouse gases” (IPCC 2007).

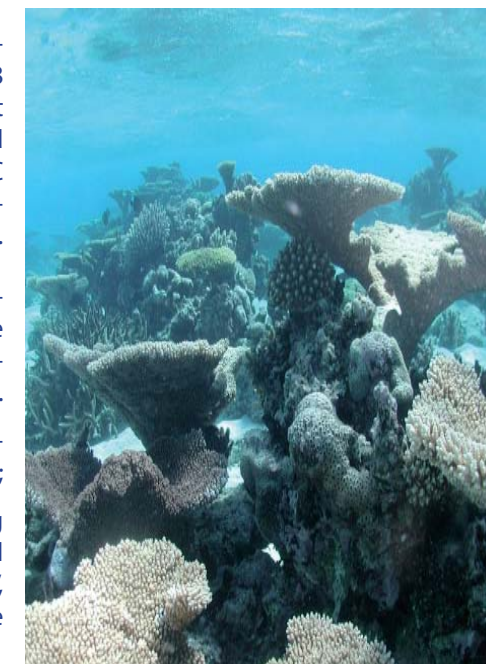
In March 2009, 2500 scientists meeting in Copenhagen for the Climate Change Congress on Global Risks, Challenges & Decisions released the following warning: “Recent observa-

tions confirm that, given high rates of observed emissions, the worst-case IPCC scenario trajectories (or even worse) are being realised. For many key parameters, the climate system is already moving beyond the patterns of natural variability within which our society and economy have developed and thrived. These parameters include global mean surface temperature, sea-level rise, ocean and ice sheet dynamics, ocean acidification, and extreme climatic events. There is a significant risk that many of the trends will accelerate, leading to an increasing risk of abrupt or irreversible climatic shifts”.

Numerous publications have covered climate change and its consequences on coral reefs, see for examples Hughes et al. (2003), Johnson and Marshall (2007), Eakin et al. (2008).

Our review will include several parts covering climate change factors impacting on coral reefs:

- Temperatures rise
- Sea level rise
- Modifications in cyclone and storm trends
- Seawater acidification



Each part will include an explanation of the phenomenon, some observations of the effects observed to date, and predictions on the expected impacts.

Considering that oceanic water acidification will seriously threaten the survival of corals and reefs and has recently been the subject of a multitude of scientific publications, we have decided to publish without delay the chapter on acidification and coral reefs, before a global synthesis which will cover all climate change factors that impact on coral reefs.

Warning:

Between the writing of this review (September) and its publication (November), several articles on this issue have been published, and notably those two: Cooley S.R. and Doney S.C. (2009) : Anticipating ocean acidification's economic consequences for commercial fisheries. /Environ. Res. Lett/, 4 (2009) 024007 (8 pages)

Veron, J. E. N., Hoegh-Guldberg, O., Lenton, T. M., Lough, J. M., Obura, D. O., Pearce-Kelly, P., Sheppard, C. R. C., Spalding, M., Stafford-Smith, M. G. and Rogers, A. D. (2009). The Coral reef crisis: The critical importance of <350 ppm CO₂. Mar. Poll. Bull. 58, 1428-1436.





INTRODUCTION

If dissolution and erosion of carbonates due to ocean acidification exceed the natural levels of carbonate precipitation and deposition, then coral reefs are threatened and may disappear.

Smith and Buddemeier (1992) were probably the first scientists to pinpoint the effects of climate change on corals, indicating that a doubling the CO₂ concentrations would lead to decreased pH, which in turn would reduce carbonate concentrations by 2/3 in tropical waters. This would then result in a drop in calcification amongst calcareous skeleton organisms.

In 2004, researchers were ranking acidification as the 37th threat within the 40 identified threats pending on coral reefs future (Kleypas and Eakin, 2007). Today, that ranking has changed within the scientific community, because in 2008, acidification had emerged near the top of threats to the long-term survival of coral reefs. More than 3000 leading coral reef scientists and managers at the 11th International Coral Reef Symposium in Florida (July 2008), concluded that climate change was proceeding much faster than in previous ice-age transitions, and predicted that coral reefs will be seriously damaged by rising temperatures and increasing ocean acidification.

1. ACIDIFICATION PHENOMENOM AND CALCIFICATION

1.1. Carbon cycle and anthropogenic CO₂ emissions

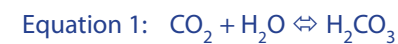
The carbon cycle in nature includes flows between atmosphere, ocean and biosphere. It involves organic carbon (sugars and carbohydrates) and inorganic carbon such as carbon dioxide, CO₂, or calcium carbonate (CaCO₃) as a solid form. As the content of carbonated minerals on the planet contains 30 000 times more inorganic carbon than the atmosphere (Berner et al., 1983), it was believed for a long time that reefs were a CO₂ absorption source to the extent that calcification was proposed as a possible way to store the excess anthropogenic CO₂ (Karube et al., 1992). If reefs are indeed a source of carbon absorption, they cannot be a source of CO₂ absorption, as the production of CaCO₃, creates one H⁺ ion, which after titration with bicarbonate produces CO₂ (Gattuso et al., 1999). Instead, coral reefs are indeed a source of CO₂ for the atmosphere. This remains however very low, around 0.02 to 0.08 Gt C per year (Ware et al., 1991), therefore 0.27 to 1.11% of CO₂ current anthropogenic emissions (IPCC 2007).

CO₂ concentration in the atmosphere went from 280 parts per million (ppm) at the beginning of the industrial revolution around 1850, to 360 ppm in 1996 (IPCC, 1997), then to 378 ppm in 2005 (Shein, 2006) and to 381 ppm in 2006 (Canadell et al., 2007). This concentration is now close to 390 ppm and

could reach 450 ppm between 2030 and 2050 depending on IPCC scenarios (IPCC 2007). Human activities are responsible for a large part of this increase, mainly through the utilization of fossil oils. Oceans play a key role in the regulation of CO₂ concentrations on Earth. Indeed, CO₂ concentrations both in the atmosphere and the oceans (dissolved CO₂ is balance between several ionic forms, carbonates and bi-carbonates) tend towards a dynamic equilibrium. It is estimated that one third of human related CO₂ emissions have been absorbed by oceans through dissolution in seawater within the surface layer (generally within the first few hundred meters and at most to 1000 m depth), because of the slow mixing processes between shallow and deep waters. Originally considered as a benefit, as this reaction lowered atmospheric CO₂ concentrations and therefore the greenhouse effect, it is now realized that ocean acidification caused by CO₂ absorption has dramatic effects on ecosystems. We can notice that during the last billion years, atmospheric CO₂ concentrations have gone from 180 to 381 ppm.

1.2. Seawater chemistry

Carbonic gas (CO₂) dissolved in seawater binds to water molecules (H₂O) to form carbonic acid (H₂CO₃), which is a weak acid (Equation 1). Most of this acid will generate bicarbonate ions HCO₃⁻ as well as Hydrogen ions H⁺ (Equation 2).



A third equation has to be considered; the transformation of HCO₃⁻ bicarbonate ions into CO₃²⁻ carbonates ions, creating one Hydrogen ion. (Equation 3)



Increased dissolution of CO₂ into seawater will result in more carbonic acid (H₂CO₃), which splits immediately into bicarbonate ions (Equation 2, left to right). H⁺ ions resulting from this dissociation then react with carbonate ions, which are more alkaline than bicarbonate ions. The result of this is a decrease in carbonate ions quantity in favour of the formation of bicarbonate ions (Equation 3, right to left), and a decrease in pH (by the simultaneous production of H⁺ ions), therefore acidification. As a conclusion, carbonate ion concentration decreases when the concentrations of dissolved and atmospheric CO₂

ANNEXES



References/Bibliographie/Bibliografía..... ▶ 27-29

Figures..... ▶ 30-31

Summary/Résumé/Resumen..... ▶ 32



PARTE 3 - LAS PREDICCIONES SOBRE LA ACIDIFICACIÓN DE LAS AGUAS Y SUS CONSECUENCIAS EN LOS CORALES Y ARRECIFES

3. LAS PREDICCIONES SOBRE LA ACIDIFICACIÓN DE LAS AGUAS Y SUS CONSECUENCIAS EN LOS CORALES Y ARRECIFES

3.1. Predicciones sobre la química del agua de mar

Si continúan las emisiones de CO₂ en la atmósfera y su disolución en los océanos, se estima que el pH de las aguas superficiales bajará entre 0,4 y 0,5 unidad según los pronósticos del IPCC para 2100 (Raven et al. 2005). De tal manera que el pH pasaría de 8,2 a 7,8. Esta disminución del pH corresponde a una triplicación de la concentración actual de iones de hidrógeno. Esto significa que la velocidad de cambio del pH sería 100 veces superior a lo que se ha podido producir en las aguas oceánicas a lo largo del último millón de años. Un pH de 7,8 tal como se pronostica para 2100, no ha existido en los océanos desde mediados del Eoceno – hace aproximadamente 45 millones de años (Veron 2008). Las masas oceánicas de las altas latitudes (aguas frías) se verán particularmente afectadas. La acidificación es irreversible y perdurará durante miles de años. Caldeira y Wickett (2003) pronostican a finales del siglo XXIII una disminución de pH de 1,4 unidad, la cual jamás se habría producido en los últimos 300 millones de años, con excepción de acontecimientos catastróficos aislados.

Se debe tomar en consideración que la evolución del pH según los diferentes pronósticos del IPCC es muy bien calculada por los especialistas, mientras que, tal como veremos más adelante, las consecuencias en los organismos calcificados y los ecosistemas son mucho menos demostradas.

3.2. Predicciones sobre el futuro de los corales y los arrecifes

Desde 1998, Gattuso et al. (1998) indican que la calcificación de los corales no cambió durante el último período glaciario – interglaciario, teniendo en cuenta las pequeñas variaciones del contenido de iones de carbonato, pero que un futuro descenso de ese contenido durante el cambio climático podría conllevar a una disminución significativa de la calcificación.

Numerosos trabajos concluyen o revelan el hecho de que el aumento del CO₂ acuoso en los océanos ocasionará una disminución de la calcificación y que la disolución prevalecerá (Kleypas et al. 1999, 2006; Raven et al. 1994), junto con las fuerzas de erosión mecánica y bioerosión para deteriorar los arrecifes coralinos. Una disminución de 0,2 unidad de pH podría reducir la tasa de calcificación entre un 20 y un 50% y conllevará a procesos de disolución (Kleypas et al. 2006). En caso de producirse concentraciones de 800 ppm de CO₂ en la atmósfera, la disminución del pH sería de 0,4 unidad (Riebesell et al. 2008; Caldeira y Wickett 2003) y la concentración de iones de carbonato disminuiría en un 60%, y entonces los arrecifes tendrían que enfrentar la erosión. Después de realizar su estudio paleoecológico, Veron (2008) –véase más adelante– considera que la tierra sufrirá una sexta extinción masiva.

No obstante, otros trabajos matizan estas predicciones catastróficas para los corales y los arrecifes, y varios autores piden que se realicen otras investigaciones para determinar de manera fundada su futuro ante el cambio climático. El estudio experimental sobre la influencia de los factores temperatura y presión parcial de CO₂ en la fotosíntesis y la calcificación conllevan a Reynaud et al. (2003) a establecer las conclusiones siguientes, que contradicen la mayoría de los trabajos publicados hasta entonces: la calcificación disminuye en un 50% cuando la temperatura y la presión parcial de CO₂ son altas, pero la calcificación permanece normal en caso de temperatura normal si la pCO₂ es elevada. Consideran que las predicciones de disminución de la calcificación para 2100 se deben estudiar nuevamente. Atkinson y Cuét (2008) también opinan lo mismo. Kleypas et al. (2006) confirman que la producción neta de carbonatos disminuirá en los próximos años, pero que muchos otros factores pueden hacer que aumente o disminuya. Proponen numerosas áreas de investigación en este campo.

Doney et al. (2009) hacen una síntesis de los conocimientos sobre las consecuencias de la acidificación y subrayan que, desde el punto de vista experimental, la calcificación disminuye bajo alta concentración de CO₂ en ciertos organismos, mientras que aumenta en otros organismos fotosintéticos. Al experimentar con concentraciones entre dos y cuatro veces superiores a las concentraciones actuales de CO₂, Anthony et al. (2008) concluyen que las algas calcáreas encostradas se verían amenazadas, mientras que la reacción de los corales sería variable.

Para concluir, Weis y Allemand (2009) ponen de relieve el hecho de que si la concentración de iones de carbonato es un parámetro que puede estar fácilmente en correlación con la tasa de calcificación, el mismo sólo integra numerosas variables como el pH, el CO₂ disuelto y los iones de bicarbonato que también pueden interferir en la fisiología de la asociación simbiótica coral – zooxantelas. El efecto de la acidificación de los océanos en la calcificación de los corales podría ser generado por los demás factores que se modifican al mismo tiempo que la saturación de aragonita, tal como el pH que podría afectar directamente procesos celulares. Otro parámetro imprescindible del cual se carece es el conocimiento exacto de las capacidades de adaptación de los corales a estas perturbaciones: las investigaciones en este campo deberán indicar si los corales serán capaces de adaptarse y los arrecifes de sobrevivir en caso de que se cumplan las predicciones más pesimistas sobre el cambio climático.

Las consecuencias de la desaparición eventual de los corales y los arrecifes en la pesca, el turismo, la protección de las costas y las poblaciones, y el impacto económico de semejante desaparición han sido evocados por algunos autores (Hoegh Guldberg et al. 2007; Brander et al. 2009) tomando en consideración los distintos pronósticos del IPCC.

The consequences of corals and reefs disappearing for fisheries, tourism, coastal protection and populations, as well as the economic impact of such a loss has been covered by few authors (Hoegh Guldberg et al., 2007; Brander et al., 2009) considering diverse scenarios envisaged by IPCC.



PART 1 - ACIDIFICATION PHENOMENON AND CALCIFICATION

increase, whereas bicarbonate ion concentration increases. Oceanic water pH within the surface layers is usually alkaline at around 8.1-8.2. It is to be noted that pH is a logarithmic function of hydrogen ion concentration and that a difference of 0.1 pH unit represents either a 30% increase or decrease in hydrogen ions. Furthermore, it is important to note that the expression 'ocean acidification' may lead to misunderstanding in the short term, as oceans will not strictly become acidic (pH lower than 7). They are simply becoming less alkaline, getting more and more acid as the pH diminishes.

1.3. Calcification in calcareous skeleton (or test) organisms

Organisms with a calcareous skeleton (CaCO₃) ensure their own calcification through the global equation involving calcium dissolved in seawater (Ca²⁺) and carbonate ions (CO₃²⁻) to create calcium carbonate CaCO₃ (Equation 4).



We will not go further than this simple equation on calcification and will not cover intracellular coral physiology which involves pH as well as the relationship between carbonate ions and bicarbonate ions. Although this process is not precisely known, it appears that a large part of the carbon used comes from the CO₂ produced by the zooxanthella/coral symbiosis (Erez 1978; Furla et al., 2000). The carbon ionic form absorbed by corals could be bicarbonate; the latter being transformed into carbonate within the extra cellular space between tissues and skeleton (Moya et al. 2008 ; reviews Allemand et al., 2004, and in press). The mechanisms for this transformation are not fully understood, but supposedly involve a local change in pH due to the transport of calcium through this medium via Ca²⁺-ATPase protein, acting as a Ca²⁺/H⁺ exchanger (Allemand et al., In press; Zoccola et al., 2004).

Therefore, it appears that the carbonate ion concentration is an important parameter controlling calcification (Langdon et al., 2000, Raven 2006, Schneider et Erez 2006). At 100% saturation of calcium carbonate (calcite or aragonite), there is an equilibrium between mineral and liquid phases. Below 100% saturation, the solution is no longer saturated and dissolution occurs. Above 100% saturation, the solution is over-saturated and solidification will occur (Morse et Mackenzie 1990). Concentrations of carbonate ions are doubling between high latitude (cold waters) and low latitudes (warm waters), but all waters are currently over-saturated in calcium carbonate (Orr et al., 2005). However, the skeleton



of living coral is covered by the animal tissues and maintained by a strong binding system (Muscatine et al., 1997). Coral tissue thus isolates the coral skeleton from the external medium, while the animal controls precisely the pericrystalline fluid composition and maintains the saturation rate in aragonite well above the normal seawater rate. Therefore, corals cultured for 8 days in seawater under-saturated in aragonite continue to calcify (Cohen et al., 2009). This observation suggests that some corals, at least, could maintain a significant calcification rate even when water becomes under-saturated in CaCO₃. However, we cannot conclude today that all corals will have this property. Moreover, it is important to note that reef construction results from an equilibrium between 'biomineralization and dissolution'. If the latter becomes more intense than the construction activity, the net balance will be reef loss.



PART 2 - OBSERVED EFFECTS OF ACIDIFICATION ON CORALS

2. OBSERVED EFFECTS OF ACIDIFICATION ON CORALS

After the observation of changes occurring in seawater, we will now focus on studies conducted on corals, distinguishing experimental studies conducted in laboratory and mesocosms, and those conducted in situ.

2.1. Observations on seawater

We notice that pH has decreased by 0.1 since the beginning of the industrial era; it is therefore more acid (while still being alkaline). This decrease in pH could be explained by the dissolution in seawater of one third of human CO₂ emissions (Raven et al., 2005). It has only occurred in surface waters within the first 200 meters (Haugan et al., 2006).

After developing models, Orr et al. (2005) came to the conclusion that a 10% decrease in carbonate ions has occurred in warm waters since pre-industrial times. This decrease is even more significant in cold waters and high latitudes due to a higher solubility of CO₂ than in warm waters. During the same period, pH dropped by around 0.1 unit (Orr et al., 2005, Kleyapas et al., 2006) and is expected to drop by 0.2 to 0.3 pH units by 2100 (Sabine et al., 2000; Feely et al., 2004).

2.2. Observations of experimental studies in laboratories and mesocosms

Gattuso et al. (1998) were the first scientists to realize how critical calcium carbonates (aragonite) saturation is for coral calcification and that of other calcareous organisms, especially in the context of seawater chemistry changes due to an increase in atmospheric carbon dioxide. Indeed, their study on *Stylophora pistillata* showed that calcification is di-

rectly linked and proportional to aragonite concentration up to a saturation of 390%; a threshold beyond which the calcification phenomenon remained stagnant. They therefore concluded that a rise in atmospheric and dissolved CO₂, leading to a decrease in calcium carbonate saturation, might eventually lead to a drop in the calcification rate.

We have to remember that an increase in atmospheric CO₂ induces an increase in dissolved CO₂ in the oceans, which in turn causes a decrease in pH, carbonate ions and saturation rate in calcium carbonate (aragonite and calcite). From a physico-chemical point of view, a saturation above 1 generates a precipitation of CaCO₃, whereas a saturation below 1 generates a dissolution, meaning that the more this parameter will decrease into seawater, the more calcification will become difficult and the easier dissolution will occur.

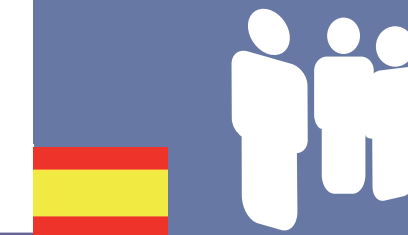
Many experiments on corals subjected to various dissolved CO₂ concentrations have indicated that calcification decreases when carbonate ion concentration and/or pH drop or when CO₂ concentration increases (see Marubini et al., 2003, Langdon et al., 2000, Raven et al., 2005, Erez et al., In press for review). For a twofold increase in CO₂ concentration, calcification might be reduced up to 80% (Albright et al., 2008). Jokiel et al., (2008) exper-

imenting in mesocosms with a dissolved CO₂ concentration equivalent to a twofold increase in atmospheric CO₂ according to IPCC predictions (around 500 ppm), observed a 86% decrease in calcification for encrusting calcareous algae and 14% decrease for corals.

It is important to note that percentages of inhibition are very variable although the majority of studies show a 20% inhibition (see review by Erez et al., In press). In a few cases, a doubled CO₂ concentration did not lead to any inhibition (Reynaud et al., 2003). Therefore experiments on the influence of temperature and CO₂ partial pressure on photosynthesis and calcification led Reynaud et al. (2003) to conclude that there



PARTE 2 - EFECTOS DE LA ACIDIFICACIÓN CONSTATADOS EN LOS CORALES



presión parcial de CO₂ son altas, pero la calcificación permanece normal en caso de una duplicación de pCO₂ si la temperatura se mantiene estable. Ellos consideran que se deben revisar las predicciones de disminución de la calcificación para 2100. Atkinson y Cuet (2008) también comparten esa opinión. Recientemente, Rodolfo-Metalpa et al. (2009) obtuvieron un resultado similar en relación con los corales del Mediterráneo. Estas diferencias son difíciles de explicar. Se pueden formular dos hipótesis: i) variabilidad específica de las reacciones de los corales al aumento de CO₂. Es menester señalar, en apoyo a esta hipótesis, que los efectos de la acidificación de las aguas han sido estudiados experimentalmente en sólo 15 especies de escleractinarios cuando existen 1.300 especies de corales hermatípicos y ahermatípicos (Cairns 1999, Erez et al., en prensa); ii) artefacto experimental. De hecho,

la mayoría de los experimentos se han realizado mediante adición de ácido (HCl) en vez de adición de CO₂, a pesar de que éste reproduce con más fiabilidad las condiciones futuras. Asimismo, con el mismo coral (*Stylophora pistillata*), si bien el primer método produce una disminución de la calcificación (Marubini et al. 2008), el segundo método no produce ningún efecto (Reynaud et al. 2003). No obstante, esta observación no se aplica en numerosos casos (Cohen et al. 2009).

Si bien la acidificación de los océanos puede alterar el proceso de calcificación, una disminución excesiva del pH también puede provocar la disolución del esqueleto. En ese sentido Fine y Tchernov (2007) demostraron que el esqueleto de dos escleractinarios del Mediterráneo (*Oculina patagonica* y *Madracis pharencis*) sometidos a un pH de 7,4 durante 6 meses se disolvía totalmente, mientras que el animal sobrevivía bajo forma de anémona. Y lo que es mejor aún: sus tejidos se enriquecían de proteínas. Cuando se les puso nuevamente el pH normal del agua de mar (pH 8,2), a estos corales se les volvió a formar su esqueleto. Aunque este experimento demuestra la gran capacidad de los corales de sobrevivir la acidificación de los océanos a nivel experimental, sería inevitable una modificación ecológica total de los ecosistemas si tal fenómeno se produjera en medio natural.

2.3. Constataciones de los estudios de colonias coralinas en medio natural

Cooper et al. (2008) estudiaron testigos extraídos de colonias de Poritas separadas por un kilómetro de distancia en la Gran Barrera de Coral de Australia. Observaron una disminución de un 21% de la calcificación en un período de 16 años y plantearon la hipótesis de que esta disminución podría ser ocasionada por una modificación de la química del agua de mar, incluyendo la saturación de aragonita, lo cual no pueden demostrar por falta de datos sobre la Gran Barrera en este aspecto. Ellos hicieron referencia a la complejidad de los efectos sinérgicos de los diferentes factores que intervienen en la calcificación, en particular, la temperatura y la química del agua de mar. De'ath et al. (2009) ampliaron estas observaciones en 189 colonias de Poritas de la Gran Barrera recogidas en 13 localidades y confirmaron un gran descenso de la calcificación entre 1990 y 2005, subrayando, al mismo tiempo, que esta disminución es sin precedente desde hace 400 años. Formularon la hipótesis de que esta reducción de la calcificación se debería a la acidificación.

Desde el punto de vista de la paleoecología, Veron (2008) expuso las causas de las 5 mayores extinciones que ha sufrido nuestro planeta y que ocasionaron desapariciones del fenómeno arrecifal durante por lo menos cuatro millones de años y a menudo aún más. Concluyó que, en la mayoría de los casos, existía una correlación entre estas extinciones y una modificación del ciclo del carbono, así como también la química del agua de mar, sobre todo en lo que se refiere muy particularmente a las concentraciones de CO₂ atmosférico. A raíz de los resultados del experimento de Fine y Tchernov (2007) aquí descritos se puede formular la hipótesis de que los corales han podido sobrevivir durante estos episodios tomando la forma de anémonas para, de esta manera, evitar la fosilización.

A diferencia de las observaciones de corales que revelan una disminución de la tasa de calcificación, notamos que estudios de testigos en colonias de Poritas a veces han demostrado un leve aumento de la tasa de calcificación de los corales en las décadas anteriores a 1980 en Moorea (Polinesa Francesa) (Besat y Buigues 2001) y en la Gran Barrera de Australia (Lough y Barnes 2000). Estos últimos consideraron que ese aumento se debía probablemente a un ascenso constatado de 0,25°C de la temperatura de las aguas superficiales de la Gran Barrera.





PARTE 2 - EFECTOS DE LA ACIDIFICACIÓN CONSTATADOS EN LOS CORALES

2. EFECTOS DE LA ACIDIFICACIÓN CONSTATADOS EN LOS CORALES

Después de constatar los cambios ocurridos en el agua de mar, examinaremos los estudios realizados sobre corales, tanto los de índole experimental, llevados a cabo en laboratorio y mesocosmos, como los realizados con colonias coralinas en medio natural.

2.1. Constataciones acerca del agua de mar

Se constata que el pH ha bajado 0,1 desde el comienzo de la era industrial. Por lo tanto, el mismo se ha "acidificado" a pesar de seguir siendo alcalino. Esta disminución del pH se debería a que aproximadamente un tercio de la emisión de CO₂ por parte de los seres humanos se disuelve en el agua de mar (Raven et al. 2005). Esta disminución del pH sólo ha empezado en las aguas superficiales, es decir, en los primeros doscientos metros de profundidad (Haugan et al. 2006).



Después de haber realizado modelizaciones, Orr et al. (2005) concluyeron que en las aguas cálidas se registraba una disminución de un 10% de la concentración de iones de carbonato en comparación con la era preindustrial. Esta disminución es más acentuada en las aguas frías de las latitudes altas debido a una solubilidad de CO₂ superior a la de las aguas cálidas. El pH disminuyó aproximadamente 0,1 unidad durante el mismo período (Orr et al. 2005, Kleypas et al. 2006) y en 2010 debería disminuir aún más, alrededor de 0,2-0,3 unidad (Sabine et al. 2000, Feely et al. 2004).

2.2. Constataciones de los estudios experimentales llevados a cabo en laboratorio y mesocosmos

Gattuso et al. (1998) fueron los primeros en tomar en consideración la importancia de la saturación de carbonatos de calcio (aragonita) en la calcificación de los corales y otros organismos de caparazón calcáreo en el marco de una modificación de la química del agua de mar debido al aumento del CO₂ atmosférico. De hecho, su estudio experimental de *Stylophora pistillata* demostró que la calcificación era proporcional a la concentración de aragonita hasta una saturación del 390%, pero que por encima de este porcentaje ya no se producía un incremento

de la calcificación. De ello dedujeron que un aumento del CO₂ atmosférico y acuoso, que ocasionaría una disminución de la saturación de carbonatos de calcio, podría provocar una disminución de la tasa de calcificación.

Debemos recordar que el aumento del CO₂ atmosférico induce un aumento del CO₂ acuoso en el océano, lo cual acarrea una disminución del pH, los iones de carbonato y la tasa de saturación de carbonato de calcio (aragonita y calcita). Si se toma en cuenta que, desde un punto de vista físico-químico, una saturación superior a 1 genera la precipitación de CaCO₃, mientras que en el caso de valores inferiores a 1 ocurre la disolución, esto significa que mientras más disminuya este parámetro en el agua de mar, mayor será la dificultad para que se produzca la calcificación y mayor la facilidad para que tenga lugar la disolución.

Numerosos estudios experimentales de corales sometidos a diversas concentraciones de CO₂ acuoso indican una reducción de su calcificación a medida que disminuye la concentración de iones de carbonato y/o el pH, o que aumenta la concentración de CO₂ (véase Marubini et al. 2003, Langdon et al. 2000, Raven et al. 2005, Erez et al. en prensa, para revisión). Una duplicación de la concentración de CO₂ puede acarrear una reducción de la calcificación hasta casi un 80% (Albright et al. 2008). Jokiel et al. (2008) observaron una disminución de calcificación del 86% en algas calcáreas encorstrantes y el 14% en corales al realizar experimentos en mesocosmos con una concentración de CO₂ disuelto, equivalente al doble de la concentración de CO₂ atmosférico, según las predicciones del IPCC 2007 (es decir, aproximadamente 500 ppm).

No obstante, cabe observar que estos porcentajes de inhibición son muy variables y que la mayoría de los estudios muestra más bien una inhibición de aproximadamente un 20% (véase para una revisión Erez et al. En prensa). La duplicación de la concentración de CO₂ no ocasiona ninguna inhibición en algunos casos excepcionales. Asimismo, el estudio experimental sobre la influencia de los factores respectivos de la temperatura y la presión parcial de CO₂ en la fotosíntesis y la calcificación condujo a Reynaud et al. (2003) a sacar conclusiones que están en contradicción con la mayoría de los trabajos publicados hasta entonces: la calcificación disminuye en un 50% cuando la temperatura y la



PART 2 - OBSERVED EFFECTS OF ACIDIFICATION ON CORALS

are contradictions in the research published to date: calcification decreases by 50% when temperature and CO₂ partial pressures are high, but calcification does not change when pCO₂ is double and temperature remains stable. They consider that predictions of a calcification decline by 2100 should be revised. The same conclusion was expressed by Atkinson and Cuet (2008). Recently, Rodolfo-Metalpa et al. (2009) obtained similar results on corals from the Mediterranean Sea. Those variations are difficult to explain. Two hypotheses may explain this: i) there is a specific variation of coral responses to CO₂ increase. To support this hypothesis, we note that the effects of water acidification have only been studied on 15 scleractinian coral species, whereas there are 1300 hermatypic and ahermatypic corals (Cairns 1999, Erez et al., In press); thus there may be experimental artefacts. Indeed, most experiments have been conducted with an addition of acid (HCl) instead of CO₂ which however would recreate future conditions more accurately. Therefore, for the same *Stylophora pistillata* coral, the first method leads to a decrease in calcification (Marubini et al., 2008) while the second one does not have any effect (Reynaud et al., 2003). However, in many cases, this observation is not relevant (Cohen et al., 2009).

If ocean acidification can affect the calcification process, a significant decrease in pH can further lead to skeleton dissolution. Fine and Tchernov (2007) showed that when two scleractinian species from the Mediterranean Sea (*Oculina patagonica* and *Madracis pharencis*) were subjected to a pH of 7.4 for 6 months, their skeletons dissolved entirely such that the animals continued to survive as anemones. Furthermore, their tissues increased in protein content. When exposed back to normal seawater pH (pH 8.2), those same corals rebuilt their skeleton. If this experiment demonstrates the strong ability for corals to survive experimentally to ocean acidification, it does not change the fact that there would be a complete ecological disruption of ecosystems if such a phenomenon were to occur in the natural environment.

2.3. Studies and observations of in situ coral colonies

On the Australian Great Barrier Reef, Cooper et al. (2008) studied core samples collected from *Porites* colonies within one km intervals and observed a decrease of 21% in calcification over a period of 16 years. The hypothesis put forth is that this decrease may be due to a change in seawater chemistry, in particular the aragonite saturation state, but this cannot be demonstrated due to a lack of data on this state on the Great Barrier Reef. The team also mentioned the complexity of synergistic effects generated by the various factors affecting calcification, such as temperature and seawater chemistry. De'ath et al. (2009) broadened these observations to 189 *Porites* colonies on the Great Barrier Reef collected from 13 locations and confirmed a major calcification decline between 1995 and 2005; an unprecedented event in the past 400 years. They formulated the hypothesis that this calcification decrease might be due to acidification.



Within the field of paleoecology, Veron (2008) listed causes for the five major extinctions on our planet which led to the disappearance of the reef construction phenomenon during at least four million years and often more ('reef gaps'). He concluded that, in most cases, those extinctions were related to a modification of the carbon cycle and water chemistry, especially in relation to atmospheric CO₂ concentrations. Results from the Fine and Tchernov's experiment (2007) related above allow us to advance the hypothesis that corals survived during those periods as anemones and therefore were not fossilized.

On the contrary, instead of observations of corals showing a decrease in calcification rate, those studies on core samples removed from *Porites* colonies sometime showed a slight rise in coral calcification rate during decades prior to 1980 on Moorea in French Polynesia (Bessat and Buigues, 2001) and on the Great Barrier Reef in Australia (Lough et Barnes 2000). The scientists considered that this increase was probably caused by the sea surface temperature rise of 0.25°C observed on the Great Barrier Reef.



PART 3 - PREDICTIONS ON OCEAN ACIDIFICATION AND CONSEQUENCES FOR CORAL REEFS

3. PREDICTIONS ON OCEAN ACIDIFICATION AND CONSEQUENCES FOR CORAL REEFS

3.1. Predictions on seawater chemistry

With steadily increasing emissions of CO₂ in the atmosphere, pH in surface waters will have dropped by 0.4 to 0.5 units in 2100 according to IPCC (Raven et al., 2005), in other words pH value will drop from 8.2 to 7.8. The phenomenon would be accompanied by an increase of the current hydrogen ion concentration by a factor 3. The speed of pH change would thus be a hundred times higher than it has been during the last million years. This 7.8 pH, predicted for 2100, has not occurred in the oceans since the Middle Eocene time, 45 million years ago (Veron, 2008). Ocean waters from high latitudes (cold waters) would mainly be affected. This level of acidification would be irreversible and would last for thousands of years. Caldeira and Wickett (2003) have predicted a drop of 1.4 pH units by the end of the 23rd century. Such a drop has never occurred in the last 300 million years except during isolated disasters.

We must underline that pH evolution according to the several scenarios from IPCC is well estimated by specialists, whereas consequences for calcified organisms and ecosystems are much less demonstrated, as we will see later on.

3.2. Predictions on coral reef futures

Since 1998, Gattuso et al. (1998) have stated that coral calcification did not evolve during the last Ice Age (Interglacial Period), while there were minimal variations in carbonate ion concentrations, however such a future decrease might lead to a significant drop in calcification.

Much research work has focussed on the fact that a rise in dissolved CO₂ in the oceans will lead to a decline in calcification that will eventually end up in total dissolution (Kleypas et al., 1999, 2006; Raven et al., 1994), along with mechanical and biological erosion forces that threaten coral reefs. A decrease of 0.2 pH units could reduce the calcification rate by 20 to 50% and will lead to a dissolution phenomenon (Kleypas et al., 2006). With atmospheric CO₂ concentrations of 800 ppm, the pH decrease would be around 0.4 units (Riebesell et al., 2008; Caldeira and Wickett, 2003) and carbonate ion concentrations would decrease by 60%, causing reef erosion. After his paleoecological study, Veron (2008) –see above–, considers that Earth will face a sixth massive extinction in the future.

However, several studies are moderating these disastrous predictions for coral reefs, and several authors note that further research is required to earnestly assess the future of reefs in the face of climate change. Experiments on temperature and CO₂ partial pressure factors for photosynthesis and calcification have led Reynaud et al. (2003) to the following conclusions, in contradiction with most research work published up to now: calcification will decrease by 50% when temperatures and CO₂ partial pressure are high, but remain normal when temperatures are normal and pCO₂ is high. They therefore consider that predictions of a calcification decrease by 2100 should be reconsidered. The same conclusion is shared by Atkinson and Cuet (2008). Kleypas et al. (2006) also insists that net production of carbonates will decrease in the future but that other factors could increase or decrease it. They are propose numerous research themes around this topic.

Doney et al. (2009) have produced a literature review on consequences of acidification and emphasized that under high CO₂ concentration, calcification decreases in some organisms whereas it increases in other photosynthetic organisms. Experimenting with concentrations two to four times above current CO₂ concentrations, Anthony et al (2008) came to the conclusion that calcareous encrusting algae would be threatened, whereas coral responses would be variable.

Finally, Weis et Allemand (2009) have underlined the fact that if carbonate ion concentration is a parameter easily linked to calcification rate, it integrates several variables such as pH, dissolved CO₂, carbonate ions, all able to impact on the physiology of the coral-zooxanthella association. The effect of ocean acidification on coral calcification could be caused by other factors modified at the same time as aragonite saturation, such as pH directly impacting on cellular process. Another parameter totally missing is the knowledge of coral adaptability to those disturbances; research in this field should help to understand whether or not corals will be able to adapt and reefs will be able to survive in the case that the worst climate change predictions do occur.

The consequences of corals and reefs disappearing for fisheries, tourism, coastal protection and populations, as well as the economic impact of such a loss has been covered by few authors (Hoegh-Guldberg et al., 2007 ; Brander et al., 2009) considering diverse scenarios envisaged by IPCC.



PARTE 1 - EL FENÓMENO DE ACIDIFICACIÓN Y LA CALCIFICACIÓN

que los iones de bicarbonato. Esto da como resultado una disminución de la cantidad de iones de carbonato, favoreciendo la formación de iones de bicarbonato (ecuación 3, sentido derecha - izquierda) y una disminución del pH del medio (mediante producción simultánea de iones H⁺), es decir, una acidificación. Se concluye que la concentración de iones de carbonato disminuye con el aumento de la concentración de CO₂ acuoso y atmosférico, mientras que aumenta la concentración de iones de bicarbonato.

Actualmente, el pH de las aguas superficiales de los océanos es alcalino y se ubica entre 8,1 y 8,2. Debemos recordar que el pH es una función logarítmica de la concentración de iones de hidrógeno y que una variación de 0,1 unidad pH representa un aumento o una disminución del 30% de iones de hidrógeno. Es menester recalcar que la expresión "acidificación de los océanos" puede crear confusión porque, a corto plazo, los océanos no llegarán a ser realmente ácidos (es decir con un pH inferior a 7). Éstos simplemente se tornan menos alcalinos debido a que se acidifican paulatinamente, a medida que disminuye el pH.

1.3. La calcificación de los organismos con caparazón o esqueleto calcáreo

Los organismos con caparazón o esqueleto calcáreo (CaCO₃) se calcifican según la ecuación global en la que intervienen el calcio disuelto en agua de mar (Ca²⁺) y los iones de carbonato (CO₃²⁻) para dar carbonato de calcio CaCO₃ (ecuación 4).



Nos quedaremos con esta ecuación simple sobre la calcificación sin entrar en los detalles de la fisiología intracelular del coral que hace intervenir el pH y la relación entre los iones de carbonato y los iones de bicarbonato. De hecho, aunque este aspecto aún no se haya establecido con exactitud, parece que gran parte de la fuente de carbono utilizada proviene del CO₂ producto del metabolismo de la asociación coral/zooxantelas (Erez 1978; Furla et al. 2000). La forma iónica absorbida

por el coral podría ser el bicarbonato que se transformaría en carbonato a nivel del espacio extracelular comprendido entre los tejidos y el esqueleto (Moya et al. 2008; véase para una revisión Allemand et al. 2004, en prensa). A pesar de que gran parte de los mecanismos de esta transformación aún se desconoce, aparentemente, los mismos implican una modificación local del pH generada por el funcionamiento de la proteína de transporte del calcio hacia ese espacio, la Ca²⁺ ATPasa, que funciona como un intercambiador Ca²⁺/H⁺ (Allemand et al. 2004, en prensa; Zoccola et al. 2004).

Parece ser, en primera aproximación, que la concentración de iones de carbonato constituye un parámetro importante que controla la calcificación (Langdon et al. 2000, Raven 2006, Schneider y Erez 2006). Cuando hay un 100% de saturación de carbonato de calcio (calcita o aragonita), hay un equilibrio entre su fase mineral y su fase acuosa. Por debajo de un 100% la solución es subsaturada y puede haber disolución, mientras que por encima de un 100% la solución es sobresaturada y puede ocurrir la precipitación (Morse y Mackenzie 1990). Las concentraciones de iones de carbonato varían del simple al doble entre las altas latitudes

(aguas frías) y las bajas latitudes (aguas cálidas), pero actualmente todas son sobresaturadas en carbonatos de calcio (Orr et al. 2005). Sin embargo, el esqueleto del coral vivo está cubierto por los tejidos del animal, los cuales están fijados al esqueleto mediante sistemas de anclaje muy compactos (Muscatine et al. 1997). De esta manera, los tejidos aíslan el esqueleto del medio externo. El animal parece controlar rigurosamente la composición del fluido pericristalino y mantiene el grado de saturación de la aragonita muy por encima del valor del agua de mar. Por lo tanto, corales incubados durante 8 días en un agua de mar altamente subsaturada en aragonita, continúan calcificando (Cohen et al. 2009). Esta observación hace pensar que por lo menos ciertos corales podrían mantener una tasa de calcificación significativa, aun cuando el agua de mar se torne subsaturada en CaCO₃. No obstante, hasta la fecha, no se puede afirmar que todos los corales posean la misma propiedad. Además no se debe olvidar que la construcción del arrecife es el resultado de un equilibrio entre biomineralización y disolución. Si ésta es mayor que la actividad de construcción, el equilibrio neto se orientará hacia la desaparición del arrecife.





INTRODUCCIÓN

Si la disolución y la erosión de los carbonatos prevalecen sobre la precipitación debido a la acidificación de los océanos, los arrecifes coralinos se encuentran amenazados y corren el riesgo de desaparecer.

Smith y Buddemeier (1992) contaron entre los primeros en llamar la atención sobre los efectos del cambio climático en los corales al indicar que una duplicación de la concentración de CO₂ que generara una disminución del pH, podía reducir en dos tercios la concentración de carbonatos en las aguas tropicales y conllevar así a una disminución de la calcificación de los organismos con caparazón o esqueleto calcáreo.

En el año 2004 los investigadores clasificaron la acidificación en el 37.º lugar de las 40 amenazas identificadas que ponen en peligro el futuro de los arrecifes (Kleypas y Eakin, 2007). La comunidad científica considera que, en la actualidad, la acidificación constituye la amenaza principal.

1. EL FENÓMENO DE ACIDIFICACIÓN Y LA CALCIFICACIÓN

1.1. El ciclo del carbono y las emisiones antrópicas de CO₂

El ciclo del carbono en la naturaleza consta de flujos que ocurren entre la atmósfera, el océano y la biosfera. Estos flujos liberan carbono orgánico (azúcar y carbohidratos) y carbono inorgánico, como el gas carbónico o dióxido de carbono (CO₂) o el carbonato de calcio (CaCO₃), en forma sólida. Debido al hecho de que las rocas carbonatadas que se encuentran en la superficie del globo almacenan 30.000 veces más carbono inorgánico que la atmósfera (Berner et al. 1983), se creyó durante mucho tiempo que los arrecifes eran un sumidero de CO₂ a tal punto que se propuso la calcificación como un posible almacenamiento del exceso de CO₂ antropogénico (Karube et al. 1992). Si bien los arrecifes representan un sumidero de carbono, éstos no pueden ser un sumidero de CO₂, ya que la formación CaCO₃ libera un ión H⁺ que después de titración con bicarbonato produce CO₂ (Gattuso et al. 1999). Los arrecifes coralinos constituyen una fuente de CO₂ para la atmósfera. Sin embargo, ésta sigue siendo muy baja, entre 0,02 y 0,08 Gt C por año (Ware et al. 1991), es decir, entre un 0,27 y un 1, 11% de las emisiones antrópicas de CO₂ actuales (IPCC 2007).

La concentración de CO₂ en la atmósfera pasó de 280 ppm, a comienzos de la era industrial (alrededor de 1850), a 360 ppm en 1996 (IPCC, 1997), a 378 en 2005 (Shein, 2006) y a 381 en 2006 (Canadell et al., 2007). Actualmente dicha concentración es de casi 390 ppm y, según los distintos pronósticos (IPCC 2007), podría alcanzar 450 ppm entre 2030 y 2050. Las acti-

vidades humanas son en gran parte responsables de este aumento, principalmente por el uso de las reservas fósiles de hidrocarburos. El océano desempeña un papel importante en la regulación de la concentración de CO₂ en el planeta. De hecho, las concentraciones de CO₂ en la atmósfera y las disueltas en el océano (CO₂ acuoso equilibrado con diferentes formas iónicas, carbonatos y bicarbonatos) tienden a un equilibrio dinámico. Se estima que aproximadamente un tercio de las emisiones humanas de CO₂ ha sido absorbido por los océanos mediante disolución en el agua de mar, lo cual ocurre en las aguas superficiales del océano (generalmente en las primeras centenas de metros de profundidad, menos de 1.000 m), tomando en cuenta la lentitud con la que ocurren las mezclas con las aguas profundas. Aunque inicialmente eso se consideraba beneficioso, ya que este mecanismo permitía reducir las concentraciones de CO₂ atmosférico y por consiguiente el efecto invernadero, desde hace algunos años se constata que la acidificación de los océanos, generada por esta absorción de CO₂, tiene repercusiones dramáticas en los ecosistemas. Cabe señalar que en el transcurso del último millón de años el CO₂ atmosférico ha variado entre 180 y 300 ppm.

1.2. La química del agua de mar

El gas carbónico (CO₂) disuelto en el agua de mar entra en combinación con moléculas de agua (H₂O) para formar el ácido carbónico (H₂CO₃), que es un ácido ligero (ecuación 1). La mayor parte de este ácido da origen a iones de bicarbonato HCO₃⁻ e iones de hidrógeno H⁺ (ecuación 2).



Igualmente se debe tomar en consideración una tercera ecuación, la cual está relacionada con la transformación de los iones de bicarbonato HCO₃⁻ en iones de carbonato CO₃²⁻ con emisión de un ion de hidrógeno (ecuación 3).



En el marco de un aumento de CO₂ disuelto en agua de mar, éste reacciona con el agua (ecuación 1) produciendo ácido carbónico (H₂CO₃), el cual se disocia inmediatamente formando iones de bicarbonato (ecuación 2, sentido izquierda - derecha). Los iones H⁺ que resultan de esta disociación reaccionan entonces con los iones de carbonato, que son más alcalinos

PRÉAMBULE

Dès le XIXe siècle, le Suédois Svante ARRHENIUS, attire l'attention sur le fait que l'homme est en train de modifier la composition de l'atmosphère en gaz carbonique à travers l'utilisation du charbon. A partir d'un calcul relativement simple, il estime que notre planète devrait se réchauffer de 5°C d'ici à fin du XXe siècle... Mais ce n'est qu'à partir des années 1970 que ce problème de l'action potentielle des activités humaines sur le climat devient l'objet de l'attention des scientifiques (Mégie et al., 2002).

Le Groupement Intergouvernemental sur l'Etude du Changement Climatique, GIEC – IPCC en anglais – est créé en 1988 par le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) et l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM). Le GIEC remet ses rapports successivement en 1990, 1995, 2001 et 2007.

La reconnaissance de la causalité des activités humaines dans le changement climatique, qui fait encore un peu débat, a varié au cours des différents rapports du GIEC.

► En 1990 on peut résumer le rapport à ce sujet par "on ne sait pas trop".

► En 1995 "un faisceau d'éléments suggère une influence perceptible de l'homme sur le climat global" c'est à dire "peut être" qui amène à la conférence de Kyoto (1997).

► En 2001 "il y a de nouvelles et fortes indications qu'une grande part du réchauffement observé au cours des 50 dernières années est attribuable aux activités humaines" c'est à dire "probablement" (Mégie et al., 2002). "Au cours du XXème siècle, on a observé un réchauffement à grande échelle et constant de la surface de la terre et des océans, et il est probable (= 66 à 90% de probabilité) que l'essentiel du réchauffement observé au cours des cinquante dernières années soit dû à l'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre" (Gitay et al. 2002).

► En 2007 : "le réchauffement est sans équivoque... l'essentiel de l'élévation de la température moyenne du globe observée depuis le milieu du XXème siècle est très probablement attribuable à la hausse des concentrations de gaz à effets de serre anthropiques" (GIEC 2007).

En mars 2009, 2500 scientifiques réunis à Copenhague ont tiré le signal d'alarme suivant lors d'un congrès ("Climate Change Congress on Global Risks, Challenges & Decisions") : "Des obser-

vations récentes confirment que, étant donné les niveaux élevés d'émissions, les scénarios les plus pessimistes du GIEC (voire même pire) sont en cours. Pour plusieurs paramètres clés, le système climatique évolue d'ores et déjà en dehors des limites inhérentes à la variabilité naturelle, dans lesquelles notre société et notre économie se sont développées et ont évolué. Ces paramètres incluent : température moyenne des eaux de surface, niveau d'élévation de l'eau, dynamique de répartition entre océan et glace, acidification des océans, et événements climatiques extrêmes. Il y a un risque significatif que plusieurs de ces tendances s'accroissent, conduisant à un risque accru de changements climatiques abrupts et irréversibles".

De nombreuses publications traitent du changement climatique et de ses conséquences sur les récifs coralliens. Notons par exemple: Hughes et al 2003; Jonhson et Marshall 2007; Eakin et al. 2008.

Notre revue comportera différentes parties concernant les facteurs du changement climatique influant sur les récifs coralliens:

- Elévation des températures
- Elévation du niveau de la mer
- Modification du régime des cyclones et tempêtes
- Acidification des eaux

Chaque partie comportera une explication du phénomène, les observations des éventuels effets constatés à ce jour, les prédictions et leurs conséquences attendues.

Considérant que le problème de l'acidification des eaux océaniques est des plus préoccupants pour les coraux et les récifs et compte tenu d'une intense publication scientifique à ce sujet de semaine en semaine, nous publions immédiatement cette partie du rapport sur l'acidification et les récifs coralliens avant la synthèse générale qui traitera de tous les facteurs du changement climatique.

Attention:

Entre la rédaction de cet article (septembre) et sa publication (novembre), plusieurs articles sur ce sujet ont été publiés, dont notamment les deux suivants:

Cooley S.R. and Doney S.C. (2009) : Anticipating ocean acidification's economic consequences for commercial fisheries. /Environ. Res. Lett/, 4 (2009) 024007 (8 pages)

Veron J. E. N., Hoegh-Guldberg, O., Lenton, T. M., Lough, J. M., Obura, D. O., Pearce-Kelly, P., Sheppard, C. R. C., Spalding, M., Stafford-Smith, M. G. and Rogers, A. D. (2009). The Coral reef crisis: The critical importance of <350 ppm CO₂. Mar. Poll. Bull. 58, 1428-1436.



INTRODUCTION

Si en raison de l'acidification des océans, la dissolution et l'érosion des carbonates l'emportent sur la précipitation des carbonates et leurs dépôts, les récifs coralliens sont menacés et risquent de disparaître.

Smith et Buddemeier (1992) furent parmi les premiers à attirer l'attention des effets du changement climatique sur les coraux en indiquant qu'un doublement de la concentration en CO₂ amenant une diminution du pH, pouvait réduire la concentration en carbonates de deux tiers dans les eaux tropicales et ainsi entraîner une diminution de la calcification des organismes à tests ou squelettes calcaires.

En 2004 les chercheurs classaient l'acidification au 37ème rang des 40 menaces identifiées mettant en danger l'avenir des récifs (Kleypas et Eakin 2007). La communauté scientifique en fait actuellement la menace essentielle pour la survie des récifs coralliens. Plus de 3000 scientifiques et gestionnaires, réunis au 11ème Symposium International sur les Récifs Coralliens en juillet 2008 en Floride, ont estimé que le changement climatique s'opérait plus rapidement qu'au cours des transitions glaciaires. Ils ont prédit que les récifs coralliens seraient sérieusement dégradés par l'augmentation de température et l'accroissement de l'acidification des océans.

1. LE PHÉNOMÈNE D'ACIDIFICATION ET LA CALCIFICATION

1.1. Le cycle du carbone et les rejets anthropiques de CO₂

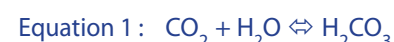
Le cycle du carbone dans la nature comporte des flux qui ont lieu entre l'atmosphère, l'océan et la biosphère. Ils mettent en jeu du carbone organique (sucre et carbohydrates) et du carbone inorganique comme le gaz carbonique ou dioxyde de carbone, CO₂ ou le carbonate de calcium (CaCO₃), une forme solide. À cause du fait que les roches carbonatées à la surface du globe stockent 30 000 fois plus de carbone inorganique que l'atmosphère (Berner et al. 1983), on a longtemps cru que les récifs étaient un puits de CO₂ à tel point que la calcification a été proposée comme un stockage possible de l'excès de CO₂ anthropogénique (Karube et al. 1992). S'ils représentent bien un puits de carbone, ils ne peuvent constituer un puits de CO₂, la formation de CaCO₃ libérant un H⁺ qui après titration avec du bicarbonate, produit du CO₂ (Gattuso et al. 1999). Les récifs coralliens constituent bien une source de CO₂ pour l'atmosphère. Celle-ci reste cependant très faible, de l'ordre de 0,02 à 0,08 Gt C par an (Ware et al. 1991), soit 0,27 à 1,11 % des émissions anthropiques actuelles de CO₂ (GIEC 2007).

La concentration en CO₂ dans l'atmosphère est passée de 280 parties par million (ppm) au début de l'ère industrielle (vers 1850),

à 360 ppm en 1996 (GIEC 1997), à 378 en 2005 (Shein 2006) et à 381 en 2006 (Canadell et al. 2007). Elle est actuellement proche de 390 ppm et pourrait atteindre la valeur de 450 ppm entre 2030 et 2050 selon les scénarios (GIEC 2007). Les activités humaines sont en grande partie responsables de cette élévation, notamment à la suite de l'utilisation des réservoirs fossiles d'hydrocarbures. L'océan joue un rôle important dans la régulation de la concentration en CO₂ entre les concentrations de CO₂ dans l'atmosphère et celles dissoutes (CO₂ aqueux équilibré avec différentes formes ioniques, carbonates et bicarbonates) dans l'océan car elles tendent vers l'équilibre. On estime qu'environ un tiers des rejets humains de CO₂ a été absorbé par les océans par dissolution dans l'eau de mer, ce dans les eaux superficielles de l'océan (généralement dans les premières centaines de mètres, moins de 1000 m) compte tenu de la lenteur des mélanges avec les eaux profondes. Considéré initialement comme un bienfait, puisque ce mécanisme permettait une réduction des concentrations de CO₂ atmosphérique et donc de l'effet de serre, on s'aperçoit depuis quelques années que l'acidification des océans engendrées par cette absorption du CO₂ a des répercussions dramatiques sur les écosystèmes. Il est à noter qu'au cours du dernier million d'années, le CO₂ atmosphérique a varié entre 180 et 381 ppm.

1.2. La chimie de l'eau de mer

Le gaz carbonique (CO₂) dissous dans l'eau de mer s'associe aux molécules d'eau (H₂O) pour former de l'acide carbonique (H₂CO₃) qui est un acide léger (équation 1). La majorité de cet acide donne naissance à des ions bicarbonates HCO₃⁻ et à des ions hydrogène H⁺ (équation 2). Ces ions hydrogène diminuent alors le pH qui mesure l'acidité ou l'alcalinité d'un milieu avec la valeur 7 pour un pH neutre.



Une troisième équation est à prendre en compte. Elle concerne la transformation des ions bicarbonate HCO₃⁻ en ions carbonates CO₃²⁻ avec émission d'un ion hydrogène (équation 3)



Dans le cadre d'une augmentation de CO₂ dissous dans l'eau de mer, celui-ci réagit avec l'eau (équation 1) produisant de l'acide carbonique (H₂CO₃), qui se dissocie immédiatement en formant des ions bicarbonates (équation 2, sens gauche - droit). Les H⁺

PREAMBULO

Ya en el siglo XIX, el químico sueco Svante ARRHENIUS puso de relieve el hecho de que el hombre estaba modificando la proporción de gas carbónico presente en la atmósfera debido al uso del carbón. Estimó, en base a un cálculo relativamente sencillo, que desde entonces hasta fines del siglo XX la temperatura de nuestro planeta debía aumentar 5 grados centígrados... Sin embargo, hubo que esperar hasta los años 1970 que este problema de la acción potencial de las actividades humanas en el clima fuera objeto de la atención de los científicos (Mégie et al. 2002).

El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) fue creado en 1988 por el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD) y la Organización Meteorológica Mundial (OMM). El IPCC ha presentado sus informes, de manera sucesiva, en 1990, 1995, 2001 y 2007.

El reconocimiento de la causalidad de las actividades humanas en el cambio climático, que sigue siendo objeto de cierto debate, ha variado según los diferentes informes del IPCC.

► En 1990 el informe sobre este tema se puede resumir de la manera siguiente: "no se sabe mucho".

► En 1995: "Un conjunto de elementos sugiere una influencia perceptible del hombre sobre la evolución del clima", es decir, "quizás", lo cual conduce a la Conferencia de Kyoto (1997).

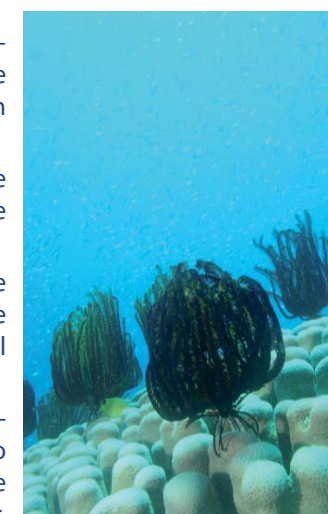
► En 2001: "Existen pruebas nuevas y más convincentes de que la mayor parte del calentamiento observado durante los últimos cincuenta años, se puede atribuir a actividades humanas", es decir, "probablemente". (Mégie et al. 2002). "A lo largo del siglo XX se ha observado un calentamiento constante y de gran escala en la superficie terrestre y de los océanos" y "gran parte (66 y 90%) del calentamiento observado durante los últimos cincuenta años se ha producido probablemente por un aumento de concentraciones de gases de efecto invernadero" (Gitay et al. 2002).

► En 2007: "El calentamiento del clima es inequívoco [...] y la mayor parte del aumento de la temperatura observada globalmente en la segunda mitad del siglo XX es muy probablemente debida al aumento observado de la concentración de gases de efecto invernadero de origen humano". (IPCC 2007).

En marzo de 2009, 2.500 científicos reunidos en Copenhague dan la siguiente señal de alerta durante un congreso ("Congreso sobre Cambio Climático: Riesgos Mundiales, Desafíos y Decisiones"): "Las observaciones recientes confirman que, dadas las altas tasas de emisiones observadas, el peor caso en las proyec-

ciones del IPCC (o incluso peor) está siendo alcanzado. Para muchos parámetros clave, el clima se está moviendo más allá de los patrones de la variabilidad natural dentro del cual nuestra sociedad y economía se han desarrollado y prosperado. Estos parámetros incluyen la temperatura superficial media global, el aumento del nivel del mar, las dinámicas de los océanos y las capas de hielo, la acidificación del océano y los eventos climáticos extremos. Hay un riesgo significativo de que muchas de las tendencias se aceleren, llevando a incrementar el riesgo de un cambio climático abrupto o irreversible".

Numerosas publicaciones tratan del cambio climático y sus consecuencias para los arrecifes coralinos. Citemos las siguientes: Hughes et al. (2003), Johnson and Marshall (2007), Eakin et al. (2008).



Nuestro análisis constará de diferentes partes relacionadas con los factores del cambio climático que influyen en los arrecifes coralinos:

- Aumento de las temperaturas
- Aumento del nivel del mar
- Modificación del régimen de ciclones y tormentas
- Acidificación de las aguas

En cada parte se darán explicaciones sobre el fenómeno, las observaciones sobre los posibles efectos comprobados hasta la fecha, así como también las predicciones y sus consecuencias esperadas.

En vista de que el problema de la acidificación de las aguas oceánicas causa gran preocupación por su repercusión en los corales y arrecifes, y tomando en cuenta que semana tras semana se publican cuantiosos estudios científicos sobre este tema, decidimos publicar inmediatamente esta parte del informe sobre la acidificación y los arrecifes coralinos, antes publicar la síntesis general que tratará de todos los factores del cambio climático.

Alerta:

Entre su edición (setiembre) y su publicación (noviembre), varios artículos acerca de este tema han sido publicados, en particular estos dos: Cooley S.R. and Doney S.C. (2009) : Anticipating ocean acidification's economic consequences for commercial fisheries. /Environ. Res. Lett/, 4 (2009) 024007 (8 pages).

Veron J. E. N., Hoegh-Guldberg, O., Lenton, T. M., Lough, J. M., Obura, D. O., Pearce-Kelly, P., Sheppard, C. R. C., Spalding, M., Stafford-Smith, M. G. and Rogers, A. D. (2009). The Coral reef crisis: The critical importance of <350 ppm CO₂. Mar. Poll. Bull. 58, 1428-1436.



PARTIE 3 - LES PRÉDICTIONS DE L'ACIDIFICATION DES EAUX ET SES CONSÉQUENCES SUR LES CORAUX ET RÉCIFS

3. LES PRÉDICTIONS DE L'ACIDIFICATION DES EAUX ET SES CONSÉQUENCES SUR LES CORAUX ET RÉCIFS

3.1. Prédiction sur la chimie de l'eau de mer

Avec la continuation des rejets de CO₂ dans l'atmosphère et sa dissolution dans l'océan, on estime que le pH des eaux superficielles descendra de 0,4 à 0,5 unité selon les scénarios du GIEC à l'horizon 2100 (Raven et al. 2005), le pH passant ainsi de 8,2 à 7,8. Cette diminution de pH correspond à une multiplication par 3 de la concentration actuelle en ions hydrogène. La vitesse de changement du pH serait alors 100 fois supérieure à ce qu'ont pu éprouver les eaux océaniques au cours du dernier million d'années. Un tel pH de 7,8 prédit pour 2100 n'a pas existé dans les océans depuis le milieu de l'éocène - environ 45 millions d'années (Veron 2008). Les masses océaniques des hautes latitudes (eaux froides) seront particulièrement affectées. L'acidification est irréversible et demeurera pendant des milliers d'années. À la fin du XXIII^{ème} siècle, Caldeira et Wickett (2003) prédisent une diminution de pH de 1,4 unité qui ne se serait jamais produite au cours des 300 derniers millions d'années, sauf événements catastrophiques ponctuels. On notera que l'évolution du pH selon les différents scénarios du GIEC est très bien estimée par les spécialistes, alors que les conséquences sur les organismes calcifiés et les écosystèmes sont moins bien démontrées comme nous allons le voir.

3.2. Prédiction sur l'avenir des coraux et des récifs

Dès 1998, Gattuso et al. (1998) indiquent que la calcification des coraux n'a pas changé au cours de la dernière période glaciaire - interglaciaire, compte tenu des faibles variations de la teneur en ions carbonates, mais qu'une diminution à venir de cette teneur lors du changement climatique pourrait correspondre à une diminution significative de la calcification.

De nombreux travaux recensent ou font état du fait que l'augmentation du CO₂ aqueux au sein des océans va entraîner une décroissance de la calcification et que la dissolution va l'emporter (Kleypas et al. 1999, 2006 ; Raven et al. 1994), ainsi que les forces d'érosion mécanique et de bioérosion pour mettre à mal les récifs coralliens. Une diminution de 0,2 unité pH pourrait réduire le taux de calcification de 20 à 50% et entraînera des processus de dissolution (Kleypas et al. 2006). À des concentrations de 800 ppm de CO₂ dans l'atmosphère, la diminution de pH serait de 0,4 unité (Riebesell et al. 2008 ; Caldeira et Wickett 2003) et la concentration en ions carbonates diminuerait de 60%, les récifs devant alors faire face à l'érosion. À la suite de son étude paléocéologique, Veron (2008) -voir ci-dessus-, considère que la terre va subir une sixième extinction massive.

Toutefois, plusieurs travaux nuancent ces prédictions catastrophiques pour les coraux et les récifs et plusieurs auteurs demandent d'autres recherches pour statuer valablement sur leur devenir face au changement climatique. L'étude expérimentale de l'influence des facteurs température et pression partielle de CO₂ sur la photosynthèse et la calcification amènent Reynaud et al. (2003) aux conclusions suivantes en contradiction avec la plupart des travaux jusqu'alors publiés : la calcification décroît de 50% lorsque la température et la pression partielle de CO₂ sont élevées mais la calcification reste normale à température normale si la pCO₂ est élevée. Ils considèrent que les prédictions de décroissance de la calcification à l'horizon 2100 doivent être reconsidérées. Un sentiment également exprimé par Atkinson et Cuet (2008). Kleypas et al. (2006) confirment que la production nette de carbonates diminuera dans les années à venir mais que plusieurs autres facteurs peuvent l'amplifier ou la diminuer. Ils proposent de nombreuses orientations de recherche à ce sujet.

Doney et al. (2009) font une synthèse des connaissances sur les conséquences de l'acidification et soulignent qu'expérimentalement sous haute concentration en CO₂, la calcification diminue chez certains organismes mais augmente chez d'autres organismes photosynthétiques. En expérimentant sur des concentrations doubles à quadruples des concentrations actuelles de CO₂, Anthony et al. (2008) concluent que les algues calcaires encroûtantes seraient menacées alors que la réponse des coraux serait variable.

Enfin, Weis et Allemand (2009) attirent l'attention sur le fait que, si la concentration en ions carbonates est un paramètre facilement corrélable au taux de calcification, il ne fait qu'intégrer de nombreuses variables parmi lesquelles le pH, le CO₂ dissous, les ions bicarbonates, qui peuvent également interférer sur la physiologie de l'association symbiotique corail - zooxanthelles. L'effet de l'acidification des océans sur la calcification des coraux pourrait être due aux autres facteurs qui sont modifiés en même temps que la saturation en aragonite, comme le pH qui pourrait directement affecter des processus cellulaires. Un autre paramètre qui manque cruellement est la méconnaissance totale des capacités d'adaptation des coraux à ces perturbations : les recherches dans ce domaine devront permettre de dire si les coraux seront capables de s'adapter et les récifs de survivre si les prédictions les plus pessimistes du changement climatique se réalisent.

Les conséquences de l'éventuelle disparition des coraux et récifs sur les pêcheries, le tourisme, la protection des côtes et sur les populations, et l'impact économique d'une telle disparition ont été évoquées par quelques auteurs (Hoegh-Guldberg et al. 2007 ; Brandt et al. 2009) en considérant divers scénari du GIEC.



PARTIE 1 - LE PHÉNOMÈNE D'ACIDIFICATION ET LA CALCIFICATION

résultants de cette dissociation réagissent alors avec les ions carbonates, plus alcalins que les ions bicarbonates. Le résultat est une diminution de la quantité d'ions carbonates au profit de la formation d'ions bicarbonates et une diminution du pH du milieu (équation 3, sens droit - gauche). En conclusion, la concentration en ions carbonates décroît avec l'augmentation de la concentration de CO₂ aqueux et atmosphérique, alors que la concentration en ions bicarbonates augmente.

Le pH des eaux océaniques de surface est actuellement alcalin et de l'ordre de 8,1 - 8,2. Rappelons que le pH est une fonction logarithmique de la concentration en ions hydrogène et qu'une variation de 0,1 unité pH représente 30% d'ions hydrogène en plus ou en moins. Il est à noter que le terme d'acidification des océans peut prêter à confusion car à court terme, les océans ne deviendront pas réellement acides (c'est-à-dire un pH inférieur à 7). Ils deviennent simplement moins alcalins en s'acidifiant petit à petit au fur et à mesure que le pH diminue.

1.3. La calcification chez les organismes à tests ou squelettes calcaire

Les organismes à tests ou à squelettes calcaire (CaCO₃) assurent leur calcification selon l'équation globale faisant intervenir le calcium dissous dans l'eau de mer (Ca²⁺) et les ions carbonates (CO₃²⁻) pour donner du carbonate de calcium CaCO₃ (équation 4).



Nous resterons sur cette équation simple de la calcification sans entrer dans le détail de la physiologie intracellulaire du corail qui fait intervenir le pH et le rapport des ions carbonates aux ions bicarbonates. En effet, bien que ce point ne soit pas connu de façon précise, il semble qu'une large part de la source de carbone utilisée provienne du CO₂ issu du métabolisme de l'association corail/zooxanthelles (Erez 1978 ; Furla et al. 2000). La forme ionique absorbée par le corail pourrait être le bicarbonate qui serait transformé en carbonate au niveau de l'espace

extracellulaire compris entre les tissus et le squelette (Moya et al. 2008 ; voir pour revue Allemand et al. 2004, et In press). Les mécanismes de cette transformation sont encore mal compris, mais mettent vraisemblablement en jeu une modification locale du pH engendrée par le fonctionnement de la protéine de transport du calcium vers cet espace, la Ca²⁺-ATPase, qui fonctionne comme un échangeur Ca²⁺/H⁺ (Allemand et al. 2004, in press ; Zoccola et al. 2004).



Il apparaît donc en première approximation que la concentration en ions carbonates est un paramètre important contrôlant la calcification (Langdon et al. 2000, Raven 2006, Schneider et Erez 2006). À 100% de saturation du carbonate de calcium (calcite ou aragonite), il y a un équilibre entre leurs phases minérale et aqueuse. Au-dessous de 100% la solution est sous saturée et la dissolution peut intervenir. Au-dessus de 100% la solution est sur saturée et la précipitation peut avoir lieu (Morse et Mackenzie 1990). Les concentrations en ions carbonates varient du simple au double entre les hautes latitudes (eaux froides) et les basses latitudes (eaux chaudes) mais toutes sont actuellement sur saturées en carbonates de calcium (Orr et al.

2005). Cependant, le squelette du corail vivant est recouvert par les tissus de l'animal qui sont fixés au squelette par des systèmes d'ancrage très serrés (Muscatine et al. 1997). Les tissus isolent ainsi le squelette du milieu extérieur, l'animal contrôlant vraisemblablement de façon stricte la composition du fluide péristallin et maintenant le degré de saturation en aragonite bien au-delà de la valeur de l'eau de mer. Ainsi, des coraux incubés pendant 8 jours dans une eau de mer fortement sous-saturée en aragonite continuent à calcifier (Cohen et al. 2009). Cette observation suggère que certains coraux au moins pourraient maintenir un taux de calcification significatif même lorsque l'eau de mer deviendrait sous-saturée en CaCO₃. Cependant, on ne peut dire aujourd'hui si tous les coraux possèdent la même propriété. De plus, il ne faut pas oublier que la construction du récif résulte d'un équilibre entre "biominéralisation / dissolution". Si celle-ci devient plus importante que l'activité de construction, le bilan net ira vers une disparition du récif.



PARTIE 2 - LES EFFETS CONSTATÉS DE L'ACIDIFICATION SUR LES CORAUX

2. LES EFFETS CONSTATÉS DE L'ACIDIFICATION SUR LES CORAUX

Après constats des changements survenus dans l'eau de mer, nous envisagerons les études réalisées sur les coraux en distinguant celles qui sont expérimentales, en laboratoire et méso-cosmes, et celles qui relèvent de colonies coralliennes en milieu naturel.

2.1. Constats sur l'eau de mer

On constate que le pH a baissé de 0,1 depuis le début de l'ère industrielle ; il s'est donc "acidifié" tout en restant alcalin. Cette diminution du pH s'expliquerait par dissolution dans l'eau de mer d'environ un tiers des rejets humains de CO₂ (Raven et al. 2005). Cette diminution de pH n'a débuté que dans les eaux superficielles c'est-à-dire dans les deux cents premiers mètres (Haugan et al. 2006).

À la suite de modélisations, Orr et al. (2005) a conclu à une diminution de la concentration en ions carbonates de 10% par rapport à l'ère préindustrielle dans les eaux chaudes. Cette diminution est plus importante dans les eaux froides des hautes latitudes en raison d'une solubilité du CO₂ plus grande que dans les eaux chaudes. Pendant la même période, le pH a diminué d'environ 0,1 unité (Orr et al. 2005, Kley-pas et al. 2006) et devrait diminuer encore d'environ 0,2-0,3 unités en 2100 (Sabine et al. 2000, Feely et al. 2004).

2.2. Constats des études expérimentales en laboratoires et mésocosmes

Gattuso et al. (1998) ont été les premiers à considérer l'importance de la saturation en carbonates de calcium (aragonite) pour la calcification chez les coraux et autres organismes à test calcaire dans le contexte d'une modification de la chimie de l'eau de mer due à l'augmentation du CO₂ atmosphérique. En effet, leur étude expérimentale sur *Stylophora pistillata* a montré que la calcification était proportionnelle à la concentration en aragonite jusqu'à une saturation de 390% mais qu'au-delà

il n'y avait plus d'augmentation de la calcification. Ils en déduisaient qu'une augmentation du CO₂ atmosphérique et aqueux, qui entraînerait une diminution de saturation en carbonates de calcium, pourrait provoquer une diminution du taux de calcification.

Rappelons que l'augmentation du CO₂ atmosphérique induit une augmentation du CO₂ aqueux dans l'océan qui a pour conséquence une diminution du pH, une diminution des ions carbonates et une diminution du taux de saturation en carbonate de calcium (aragonite et calcite). Sachant que d'un point de vue physico-chimique, pour une saturation supérieure à 1 on assiste à la précipitation de CaCO₃ alors que pour des valeurs

inférieures à 1, il y a dissolution, cela signifie que plus ce paramètre dans l'eau de mer diminuera, plus la calcification sera difficile et plus la dissolution facilitée.

De nombreuses études expérimentales de coraux soumis à diverses concentrations de CO₂ aqueux, indiquent que leur calcification décroît à mesure que la concentration en ions carbonates et/ou le pH diminue ou que la concentration en CO₂ augmente (voir Marubini et al. 2003, Langdon et al. 2000, Raven et al. 2005, Erez et al. sous presse, pour revue). Pour un doublement de la concentration en CO₂, la calcification

peut être réduite jusqu'à près de 80% (Albright et al. 2008). Jokiel et al. (2008), expérimentant dans des mésocosmes à la concentration en CO₂ dissous équivalent à un doublement de la concentration en CO₂ atmosphérique selon les prédictions de GIEC 2007 (soit environ 500 ppm), notent une diminution de calcification de 86% chez des algues calcaires encroûtantes et de 14% chez des coraux.

Il faut noter cependant que ces pourcentages d'inhibition sont très variables bien que la majorité des études montre plutôt une inhibition d'environ 20% (voir revue par Erez et al. sous presse). Dans quelques rares cas, le doublement de la concentration en CO₂ n'entraîne aucune inhibition (Reynaud et al., 2003). Ainsi, l'étude expérimentale de l'influence des facteurs respectifs de la température et de la pression partielle de CO₂ sur la photosynthèse et la calcification, ont amené Reynaud et al. (2003) à



PARTIE 2 - LES EFFETS CONSTATÉS DE L'ACIDIFICATION SUR LES CORAUX

des conclusions en contradiction avec la plupart des travaux jusqu'alors publiés : la calcification décroît de 50% lorsque la température et la pression partielle de CO₂ sont élevées mais la calcification reste normale lors d'un doublement de pCO₂ si la température est maintenue stable. Ils considèrent que les prédictions de décroissance de la calcification à l'horizon 2100 doivent être reconsidérées. Un sentiment également exprimé par Atkinson et Cuet (2008). Récemment, Rodolfo-Metalpa et al. (2009) ont obtenu un résultat similaire sur des coraux méditerranéens. Ces différences sont difficiles à expliquer. Deux hypothèses peuvent être avancées : i) variabilité spécifique des réponses des coraux à l'augmentation de CO₂. À l'appui de cette

hypothèse, il faut noter que les effets de l'acidification des eaux n'ont été étudiés expérimentalement que sur 15 espèces de scléactiniaires alors qu'il existe 1300 espèces de coraux hermatypiques et ahermatypiques (Cairns 1999, Erez et al. in press) ; ii) artefact expérimental. En effet, la plupart des expériences ont été effectuées par ajout d'acide (HCl) eu lieu d'un ajout de CO₂ qui reproduit pourtant plus fidèlement les futures conditions. Ainsi, pour le même coral, *Stylophora pistillata*, alors que la première méthode produit une diminution de la calcification (Marubini et al. 2008), elle n'entraîne aucun effet lorsque la seconde méthode est utilisée (Reynaud et al. 2003). Cependant, dans de nombreux cas, cette observation ne s'applique pas (Cohen et al. 2009).

Si l'acidification des océans peut altérer le processus de calcification, une diminution trop importante du pH peut également provoquer la dissolution du squelette. Ainsi, Fine et Tchernov (2007) ont montré que, soumis pendant 6 mois à un pH de 7,4, le squelette de deux scléactiniaires de Méditerranée (*Oculina patagonica* et *Madracis pharencis*) se dissolvait totalement, alors que l'animal survivait sous une forme d'anémones. Mieux, leurs tissus s'enrichissaient en protéines. Remis au pH normal de l'eau de mer (pH 8,2), ces coraux ont reformé leur squelette. Si cette expérience démontre la forte capacité des coraux à survivre expérimentalement à l'acidification des océans, il ne s'ensuivrait pas moins une modification écologique totale des écosystèmes si un tel phénomène survenait dans le milieu naturel.

2.3. Constats des études sur des colonies coralliennes en milieu naturel

Sur la Grande Barrière de Corail d'Australie, Cooper et al. (2008) ont étudié des carottes prélevées sur des colonies de *Porites* distantes de 1 km. Ils ont observé une diminution de 21% de la calcification sur une période de 16 années et émettent l'hypothèse que cette diminution pourrait être due à une modification de la chimie de l'eau de mer, dont la saturation en aragonite, ce qu'ils ne peuvent démontrer faute de données à ce sujet sur la Grande Barrière. Ils évoquent la complexité des effets synergétiques des différents facteurs intervenant dans la calcification, notamment la température

et la chimie de l'eau de mer. De'ath et al. (2009) élargissent ces observations sur 189 colonies de *Porites* de la Grande Barrière récoltées sur 13 localités et confirment un fort déclin de la calcification entre 1990 et 2005, tout en soulignant que cette diminution est sans précédent depuis 400 ans. Ils formulent l'hypothèse que cette réduction de la calcification serait due à l'acidification.

Au plan de la paléocéologie, Veron (2008) a relevé les causes des 5 extinctions majeures subies par notre planète et qui provoquent des disparitions du phénomène récifal pendant au moins quatre millions d'années et souvent plus ("reef gaps"). Il conclut

que, dans la majorité des cas, ces extinctions ont été corrélées à une modification du cycle du carbone et de la chimie de l'eau de mer, en relation tout particulièrement avec les teneurs de CO₂ atmosphérique. Les résultats de l'expérience de Fine et Tchernov (2007) relatés ci-dessus peuvent permettre d'avancer l'hypothèse que les coraux ont pu survivre durant ces épisodes sous la forme d'anémones et échapper ainsi à la fossilisation.

À l'inverse d'observations de coraux montrant une diminution du taux de calcification, notons que des études de carottage dans des colonies de *Porites* ont pu parfois démontrer au contraire une légère augmentation des taux de calcification des coraux dans les décennies antérieures à 1980 sur Moorea en Polynésie française (Bes-sat et Buigues 2001) et sur la Grande barrière en Australie (Lough et Barnes 2000). Ces derniers ont considéré que cette augmentation était probablement due à une augmentation repérée de la température des eaux de surface de 0,25°C sur la Grande barrière.

