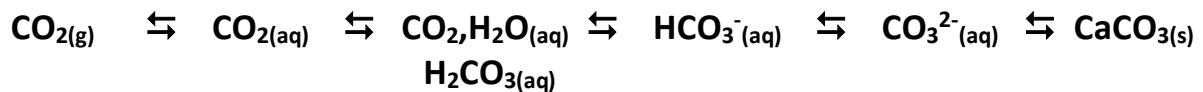


# Calcaire

## Problèmes :

Les effets d'une augmentation de la teneur de l'atmosphère en  $\text{CO}_2$  sur le développement des coraux et, inversement, le mécanisme de formation des concrétions calcaires.

## 1. Les diverses formes du dioxyde de carbone dans et hors de l'eau :



Dioxyde de carbone gaz (dans l'air)	Dioxyde de carbone dissous	Acide carbonique	Ion hydrogénocarbonate	Ion carbonate	Carbonate de calcium (calcaire)
-------------------------------------	----------------------------	------------------	------------------------	---------------	---------------------------------

## 2. Les calcaires

Les **calcaires** sont des roches sédimentaires, troisièmes par ordre d'abondance après les schistes et les grès, facilement solubles dans l'eau (voir karst), composées majoritairement de **carbonate de calcium**  $\text{CaCO}_3$  mais aussi de carbonate de magnésium  $\text{MgCO}_3$ . Lorsque la roche comporte une proportion non négligeable d'argile, on parle plutôt de marne. Ils se forment par accumulation, au fond des mers, à partir des coquillages et squelettes des microalgues et animaux marins.

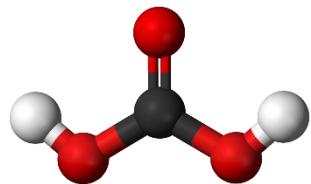
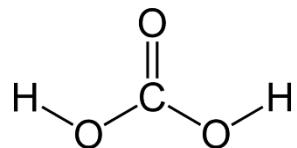
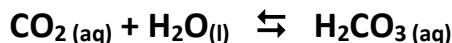
Il existe plusieurs modes de formation des roches calcaires, ou roches carbonatées :

- par précipitation (calcaire chimique) :
  - la lente sédimentation et/ou l'accumulation des éléments microscopiques obtenus par précipitation et leur consolidation par la diagenèse, aboutit à la formation de la roche calcaire. Ces calcaires sont souvent fossilifères ;
  - le brusque dégazage d'une eau souterraine arrivant à l'air libre (grotte, source) ou soumise au prélèvement par des végétaux du  $\text{CO}_2$ , peut provoquer une précipitation localisée produisant, selon les circonstances, des travertins, ou des stalactites et stalagmites. Ces calcaires formés en milieu continental sont rarement fossilifères ;
- par action des êtres vivants (calcaire biogène). Ils peuvent résulter d'une forte accumulation de coquilles ou de carapaces calcaires (intactes ou en débris), comme la craie, ou être bioconstruits (calcaire récifal). Ils sont toujours fossilifères ;
- par érosion (calcaire détritique), par exemple les brèches calcaires ou ophicalcite.

Le carbonate de calcium est sur la planète Terre, un marqueur fort de la présence passée et actuelle de la vie. Sur Mars, voilà plusieurs décennies que des engins automatiques, en orbite ou en surface, tentent d'en détecter la présence. Sans succès jusqu'à la sonde américaine Phoenix Mars Lander, qui selon un communiqué de la NASA datant du 29 septembre 2008, aurait grâce à ses instruments TEGA et MECA, découvert dans le sous-sol, la présence de carbonate de calcium.

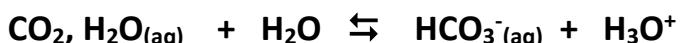
3. L'acide carbonique est un composé chimique de formule  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Il s'agit d'un acide faible dont les bases conjuguées sont les anions  $\text{HCO}_3^-$  (bicarbonate) et  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonate).

Il se forme en particulier dans l'eau par solvatation du dioxyde de carbone :

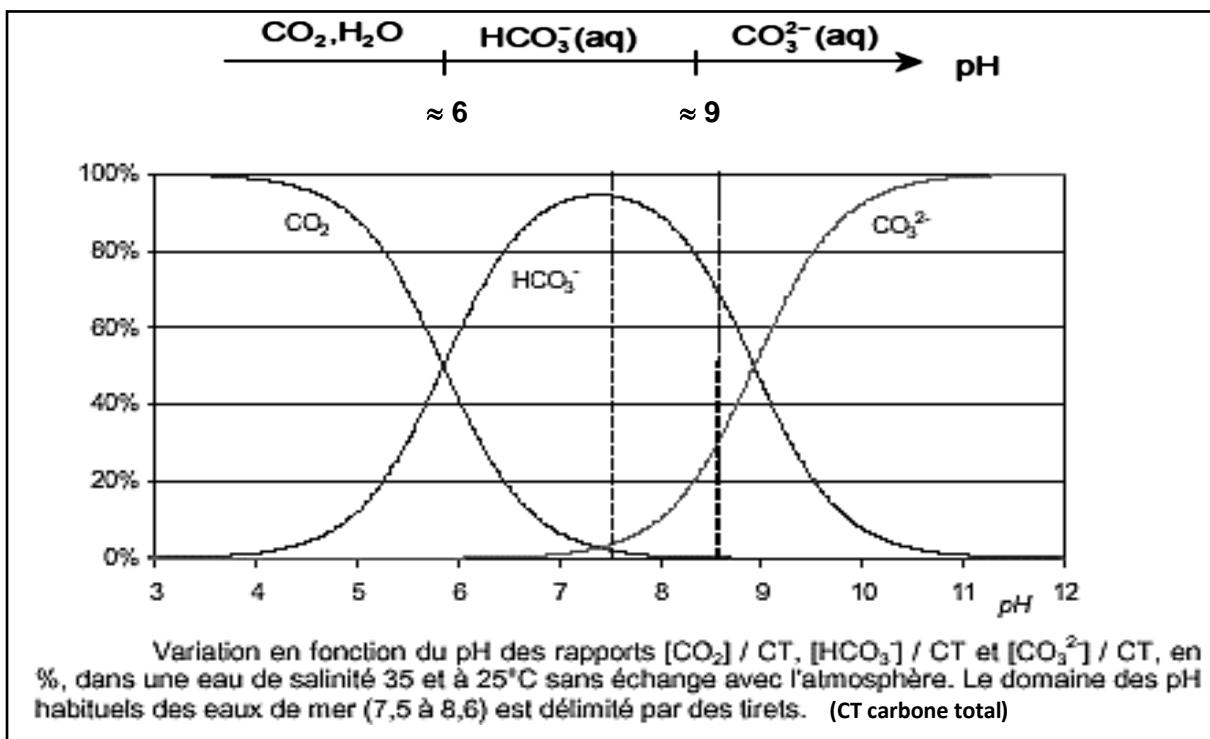


avec une constante d'équilibre d'hydratation valant  $K_h = [H_2CO_3] / [CO_2] \approx 1,70 \times 10^{-3}$  à 25 °C, ce qui signifie que l'acide carbonique est une molécule instable, très peu de molécules de dioxyde de carbone étant en fait hydratées en acide carbonique, comme par exemple dans l'eau gazéifiée et le sang.

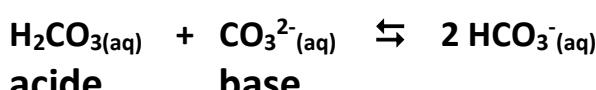
#### 4. Les couples acide-base de l'acide carbonique dans l'eau (échanges de proton H<sup>+</sup>)



## Domaines de prédominance en fonction du pH :



## 5. Déplacements d'équilibres :



Un dégazage du CO<sub>2</sub> provoque un déplacement des équilibres chimiques : la diminution du CO<sub>2</sub> provoque la formation de l'acide carbonique et du carbonate qui est alors susceptible de précipiter avec les ions Ca<sup>2+</sup>.

C'est ce qui se passe pour la formation des stalagmites et des stalactites.

Le carbonate de calcium est très faiblement soluble dans l'eau pure (de l'ordre de 15 à 20 mg·l<sup>-1</sup> à 25 °C), mais soluble dans l'eau chargée de dioxyde de carbone. Or la solubilité des gaz dans l'eau augmente avec la pression et, contrairement à celle de la plupart des solides, diminue lorsque la température augmente. Ceci explique certains phénomènes naturels.

- Par exemple, le carbonate de calcium se dépose dans les chaudières et sur le fond des bouilloires. Il se dépose aussi à la sortie des robinets, où la pression diminue brusquement.
- Certaines sources, appelées *pétrifiantes*, aux eaux très riches en dioxyde de carbone, contiennent une très grande quantité de carbonate de calcium. En arrivant à l'air libre, elles perdent leur dioxyde de carbone et déposent en partie le carbonate dissout. Des objets exposés quelques jours à l'action de ces eaux se trouvent incrustés dans une couche de calcite.
- Un phénomène analogue explique les concrétions des grottes. L'eau, chargée de dioxyde de carbone, dissout le calcaire des roches qu'elle traverse et, en arrivant au contact de l'air, plus chaud, des cavités, elle dépose la calcite transportée. Celle-ci s'accumule en *stalactites* aux endroits où l'eau se détache du plafond ou en *stalagmites* aux endroits où les gouttes d'eau tombent sur le sol.

## 6. L'acidification des océans entrave la calcification des animaux marins.

[http://www.futura-sciences.com/fr/news/t/developpement-durable-1/d/lacidification-des-oceans-entrave-la-calcification-des-animaux-marins\\_18526/](http://www.futura-sciences.com/fr/news/t/developpement-durable-1/d/lacidification-des-oceans-entrave-la-calcification-des-animaux-marins_18526/)

Selon une étude australienne, les minuscules coquilles de petits organismes planctoniques, des foraminifères, sont environ un tiers plus minces que celles de leurs ancêtres. Les chercheurs démontrent que cet amincissement est lié à l'augmentation de la quantité de gaz carbonique dans l'atmosphère et à l'acidification de l'eau de mer qui en résulte. C'est la confirmation d'un phénomène suspecté mais mal quantifié.

Les lois de la chimie expliquent facilement pourquoi le CO<sub>2</sub> (gaz carbonique ou dioxyde de carbone) présent dans l'atmosphère influe sur l'acidité ou l'alcalinité (on dit le pH) de l'eau de mer. Lorsqu'il se dissout, le CO<sub>2</sub> peut réagir avec elle et donner des carbonates, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, et des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, c'est-à-dire des acides. On s'attend donc à ce que l'augmentation de la teneur atmosphérique en gaz carbonique se traduise par une baisse du pH (acidification) de l'ensemble des océans, la moyenne étant un peu supérieure à 8 (l'eau de mer est donc légèrement alcaline).

On sait aussi que les organismes qui se protègent dans des structures calcaires peinent à les fabriquer dans des eaux plus acides (ou moins alcalines). C'est le cas des coraux, des mollusques à coquilles et de nombreux organismes de petite taille.

Dans la pratique et sur le plan quantitatif, la question est nettement moins claire. On estime que le pH de l'océan mondial a diminué de près de 0,1 depuis l'ère pré-industrielle, passant de 8,16 à 8,01 et, surtout, que l'augmentation continue de la teneur atmosphérique en gaz carbonique va le faire descendre encore. Présentée lors du onzième inter-congrès des sciences du Pacifique qui vient de se tenir à Papeete (Tahiti), les résultats actuels conduisent à penser que le pH océanique moyen pourrait descendre à 7,9 voire 7,8 à la fin de ce siècle.