



Vol. 7, N°2 (2023) 59 - 79

ISSN: 2630-1180

Influence du réchauffement climatique sur les cycles biogéochimiques des nutriments dans les eaux de surface : cas du dioxyde de carbone, de l'azote et du phosphore

N'da Samuel^{1,*}, Coulibaly Mariame², Yao Marcel Konan¹, Trokourey Albert¹

¹Laboratoire de Constitution et de Réaction de la Matière (LCRM), UFR SSMT, Université Félix Houphouët–Boigny Cocody Abidjan ²Ecole Normale Supérieure Abidjan

Reçu : 14 Septembre 2023 / Reçu sous sa forme révisée : 27 Novembre 2023 / Accepté : 28 Décembre 2023

Résumé:

L'intérêt de cette étude est de sensibiliser et d'expliquer, à partir de la modification des cycles biogéochimiques du dioxyde de carbone, de l'azote et du phosphore, comment le réchauffement climatique parvient à eutrophiser les eaux de surface. La dismutation de l'eau constitue en soi un mécanisme chimique non maîtrisé dans l'enceinte des cycles biogéochimiques. Pourtant, celle-ci pourrait privilégier l'incidence de certains dérivés de ces nutriments thermodynamiquement stables au détriment des autres en conditions aquatique et atmosphérique chaudes. Les cycles biogéochimiques du dioxyde de carbone, de l'azote et du phosphore ont été modifiés pour mettre en exergue l'impact du flux thermique. L'analyse du cycle de carbone prévu montre que la combinaison fer-soufre fragilise conditionnellement les pompes biologique et de carbonate. Par ailleurs, la faible solubilité du dioxyde de carbone concourt, en complicité de la forte production de protoxyde d'azote (N_2O) dans le cycle de l'azote, à échauffer la surface des étendues aquatiques. Dans le cas du phosphore, d'une part, sa croissante destruction de fraction liée aux carbonates et au calcium et, d'autre part, la probable dynamique des hydrures de phosphore (PH_3 et PH_5) motivée par le croissant pouvoir réducteur des milieux aquatiques tendent à constituer un risque chimique écosystémique.

Mots-clés: Cycles biogéochimiques; Réchauffement climatique; Risque chimique.

Abstract:

The interest of this study is to raise awareness and explain, from the modification of the biogeochemical cycles of carbon dioxide, nitrogen and phosphorus, how warming manages to eutropicate surface waters. Water dismutation is in itself an uncontrolled chemical mechanism within biogeochemical cycles. However, it could favour the incidence of some thermodynamically stable derivatives of these nutrients at the expense of others in warm aquatic

^{*}Auteur correspondant:

and atmospheric conditions. The biogeochemical cycles of carbon dioxide, nitrogen and phosphorus have been modified to highlight the impact of thermal flux. The analysis of the expected carbon cycle shows that the iron-sulfur combination conditionally weakens the biological and carbonate pumps. Moreover, the low solubility of carbon dioxide contributes, in conjunction with the high production of nitrous oxide (N_2O) in the nitrogen cycle, to heating the surface of aquatic areas. In the case of phosphorus, on the one hand, its increasing fraction destruction related to carbonates and calcium and, on the other hand, the probable dynamics of phosphorus hydrides (PH_3 and PH_5) motivated by the increasing reducing power of aquatic environments tend to constitute an ecosystem chemical risk.

Keywords: Biogeochemical cycles; Global warming; Chemical risk.

1 Introduction

Le changement climatique pourrait être défini comme étant la manifestation météorologique à la surface de la Terre liée à la variation significative du climat, consécutive aux effets des influences naturelles et/ou humaines sur le milieu de vie (GIEC [1]). Cet enjeu environnemental, associé au réchauffement de l'atmosphère terrestre, est causé essentiellement par l'abondance des gaz à effet de serre (GIEC [1]). Les organismes nationaux, internationaux et les chercheurs sont très engagés pour trouver une issue favorable. Pour caractériser cet incident climatique, certains acteurs s'orientent vers l'analyse physico-chimique de la température de l'air, l'humidité relative de l'air. l'évapo-(GIEC [1]). transpiration D'autres s'intéressent aux aléas (GIEC [2]; Wang [3]; WACA [4]; Nassa et al. [5]; Djè [6] Ozer et al. [7]; L'Hôte et al. [8]; Magrin et al. [9]).

Bien que l'on note des avancées notables dans la gestion du phénomène, du fait de la complexité des mécanismes physiques et chimiques qui ont lieu dans l'atmosphère, le sol et les étendues d'eau

(National Research Council [10]; Lebel et Ali [11]; Nicholson [12]), celui-ci continue de sévir. Au regard de ces indicateurs leurs utilisés et conséquences, vulnérabilité des étendues d'eau n'est point contestée. Toutefois, cette visibilité n'est que la répercussion macroscopique du réchauffement climatique et qu'il existe la manifestation microscopique invisible. En s'investissant dans la matrice de base qu'est le cycle biogéochimique, il est évident que cette disparité qui met en exergue la perturbation du cycle de l'eau susceptible d'impacter la dynamique de plusieurs éléments à affinité stricte avec l'eau (Nolwenn [13]; Doney et al. [14]) comme le carbone, l'azote et le phosphore. Autrement dit, toutes ces négations qui affichent objectivement la modification des cycles biogéochimiques des nutriments montrent que le réchauffement climatique a des effets à échelle microscopique. Par exemple, les travaux de Doney et al. [14]; Joyard et Sommeria [15], ont montré que le froid des profondeurs des océans dissout en grande quantité le CO₂ piégé et l'insère dans le cycle du carbone. Une forte présence de ce gaz a le risque de faire baisser le pH de l'océan et, selon des conditions de salinité, de faire baisser également le potentiel rédox. Ces auteurs ont aussi montré que le réchauffement des eaux réduit le stock de dioxygène en baissant sa solubilité et accélérant l'oxydation de la quantité grandissante de la matière organique par ce gaz. Cette perte d'oxygène perturberait fortement les cycles du fer (Konhauser et al. [16]), du manganèse (Académie des Sciences [17]) et bien d'autres éléments comme le soufre ou le magnésium qui s'insèrent dans le cycle du carbone, de l'azote et du phosphore. C'est dans ce contexte que Konhauser et al. [16] expliquent que l'oxydation du fer se fait en milieu neutre, mais que l'oxydation biotique est privilégiée en milieu acide de faible concentration d'oxygène. Aussi, lors de la photosynthèse d'une espèce de bactérie, le soufre (S) ou le sulfure d'hydrogène (H₂S) réduit transforme-t-il le carbone minéral (CO_2) en matière organique par réduction. Il peut même accumuler le dioxyde de soufre (SO₂) par fermentation sulfhydrique anaérobie (Preisler et al. [18]) très impliqué dans le cycle couplé ou non du fer et du manganèse (Nolwenn [13]). En aérobie, Preisler et al. [18] expliquent que certaines conditions physico-chimiques appropriées privilégieront la formation de l'acide sulfurique. Ce mécanisme acidifierait probablement le milieu aquatique. Le phosphore et l'azote, qui s'accommodent aux milieux acide et basique, modifieront leurs cycles biogéochimiques car essentiellement sollicités par les étendues d'eau pour assurer la vie. Cependant, l'une des trajectoires empruntées est l'équilibre de la colonne d'eau par leurs cycles. Par ailleurs, la température des eaux est un paramètre physico-chimique vital pour les bactéries fonctionnement qui participent au biologique des cycles de ces nutriments (Kappler et al. [19]). Il s'en suit que des milieux aquatiques, subissant des conditions thermiques modifiées par le réchauffement climatique, seraient hostiles espèce bactérienne et. conséquent, perturberait lecycle nutriment (Cavicchioli et al. [20]) auguel elle participe. Pire, ils favoriseraient la présence d'espèces nuisibles et invasives car pouvant causer l'extinction de la première (Hilssone [21]; Andrews et al. [22]). Dans de telles conditions, les étendues d'eau, ayant activement absorbé la radiation solaire, s'échauffent et s'écroulent d'autant plus que la trajectoire d'équilibre chimique envisagée devient peu à peu obsolète sous des températures plus élevées. Par exemple, les flux de carbone, de nitrate et de phosphate liés à la pompe biologique sont profondément perturbés. Face à cette dérive, l'un des palliatifs serait de continuer d'utiliser la même quantité de nitrates ou de phosphate et de l'associer de façon équivalente au carbone pour continuer d'exporter vers le fond la même quantité de carbone. L'intérêt de cette analyse vise la problématique suivante :

 \ll Comment la rétro diffusion thermique parvient-elle à vaincre l'équilibre physique des étendues d'eau ? »

L'objectif général est de montrer que la perturbation des cycles biogéochimiques est le stade ultime de l'effet du réchauffement climatique dans les étendues d'eau et que les conséquences macroscopiques ne sont que consécutives à leur altération. Pour un traitement de circonstance, les objectifs spécifiques suivants seront exploités :

- Analyser les influences des facteurs physico-chimiques, chimiques et biologiques sur les conversions réactionnelles des composés du dioxyde de carbone, de l'azote et du phosphore ;

- Déterminer les corrélations entre les composés réactionnels des différents nutriments ;
- Interpréter les différentes conversions réactionnelles des composés de dioxyde de carbone, de l'azote et du phosphore dans les cycles biogéochimiques soumis à la perturbation des rétroactions de solubilité, chimique et biologique.

Afin de faire de comprendre l'enjeu du réchauffement climatique dans les cycles biogéochimiques des nutriments, il convient d'en savoir plus sur la pollution thermique.

2 Revue de littérature sur la pollution thermique

Le terme « pollution thermique » arbitrairement utilisé pour attirer l'attention de tous sur l'effet néfaste du transfert thermique, à l'heure actuelle, sur les cycles biogéochimiques des nutriments dans les étendues d'eau. Elle désigne la problématique environnementale induite par la hausse de la température dans les milieux aquatiques par rapport à la normale suite au réchauffement climatique et qui affecte l'équilibre physique aquatique. Bien que cette forme de pollution soit non visible, du fait de sa manifestation diffuse, au point de ne pas être perçue comme telle, les effets thermiques s'imposent comme un facteur physico-chimique subtil qui modifie continuellement l'équilibre des cycles biogéochimiques des nutriments.

L'augmentation de la température a un retentissement sur les propriétés chimiques (quantité d'oxygène dissous), physiques (diffusion de chaleur), physico-chimiques

(salinité, pH, etc.) et biologiques (demande biochimique en oxygène) tant de la nappe d'eau que du sédiment. Par exemple, l'une des incidences biologiques est que lors d'une hausse de température, certaines réactions métaboliques seront accélérées pour une température au-delà de la zone de tolérance organismes actifs des biogéochimiques des nutriments alors que d'autres subiront un ralentissement. Lors du processus chimique, en raison du préjudice thermique, l'eau émettra plus de dioxyde de carbone (CO₂) donc réduira la dynamique de l'ion carbonate dans le cycle. Dans les parties pauvres en éléments nutritifs des colonnes d'eau, certaines cyanobactéries azote-dépendantes profiteront du taux accru de CO₂ pour activer la prolifération bactérienne au détriment des espèces animales à coquille ou squelette calcaire. Il est donc probable que le réchauffement climatique qui influence les cycles biogéochimiques, par le truchement du CO₂, ait pour complice la dynamique des molécules d'eau traduite par l'équation suivante:

$$2 H_2 O \rightleftharpoons O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$$
 {1}

Il résulte de cette équation que l'effet subtil de cette disparition des molécules d'eau concourt à l'acidification de l'eau et la diminution de la capacité à neutraliser l'acidité en raison du caractère donneur d'électron.

Dans le cycle du dioxyde de carbone, le carbone est un nutriment très marquant des fonctionnements chimique, biologique et géologique terrestres. Il élabore sa dynamique entre un cycle rapide, initié dans le réservoir atmosphère-eau-biosphère et un autre plus lent dans la boucle croûte terrestre-sol-eau. Le dioxyde de carbone, dans l'une de ses combinaisons chimiques,

participe à ces véritables mécanismes mais reste, un gaz à effet de serre si bien que le cycle du carbone constitue un système intégrant de la machine climatique.

Dans le cycle de l'azote, l'une des entraves au maintien de la dynamique des cycles biogéochimiques naturels par les étendues est le rôle de réservoir aquatiques d'électrons de l'eau elle-même sous les méfaits du réchauffement climatique. Cette impulsion thermique s'adjugera la variation en permanence du couple pH-potentiel rédox sous des conditions mutuelles et, la métamorphose des composés azotés subiront la cadence. Ainsi, les organismes vivants vont faire d'énormes concessions par contrainte parce que le nitrate présent sera principalement entraîné pour répondre aux caprices thermiques: cela est su. La pompe biologique de carbone fonctionne avec le nitrate comme lubrifiant. Par conséquent, la teneur en nitrate dans les milieux aquatiques devrait varier peu, et même très lentement. Au milieu de cet arbitrage thermique invasif, un rééquilibre énormément de coûte l'énergie l'obéissance au principe de Le Chatelier par la matrice biogéochimique apparaît comme une subordination d'intérêt scientifique.

3 Matériel et méthodes

Les cycles de dioxyde de carbone et de l'azote sont très manifestes dans l'atmosphère. Leurs conversions réactionnelles ont été déduites d'une synthèse bibliographique. Le phosphore, qui est quasi-sédimentaire, a été fractionné selon la méthode de Van Eck [23] modifiée (Samuel et al. [24]) à partir d'échantillons de sédiments séchés de moins de 2 mm de diamètre par tamisage et des extractants

chimiques sélectifs (Tableau 1). Deux essais ont confirmé la durée d'agitation. 72 échantillons, durant la période d'étude, ont été prélevés mensuellement à 5 cm en dessous dela $\operatorname{surface}$ sédimentaire. L'échantillonnage a été effectué dans le canal de Vridi (Côte d'Ivoire) d'Avril 2014 Mars 2015 ($T_{\text{movenne}} = 24.5 \,^{\circ}\text{C}$) d'Octobre à 2018 Septembre 2019 $(T_{movenne} = 28 \, ^{\circ}C)$ aux mêmes coordonnées 2). La classification (Tableau hiérarchique ascendante a été utilisée pour étudier la corrélation des conversions réactionnelles entre les différentes formes de phosphore fractionnées lorsque température du milieu s'élève. L'approfondissement du canal de Vridi, un estuaire marin, lors de la deuxième période d'échantillonnage (Octobre Septembre 2019) (Tableau 2), l'importante amplitude thermique de la première période d'échantillonnage à la seconde ($\Delta T = 3.5$ °C) et la sensibilité des fractions de phosphore à l'effet thermique de l'extractant chimique (Tableau 1) justifient mutuellement le nombre d'échantillons, la période d'étude, la fréquence des prélèvements et le choix de la zone de prélèvement. Le fractionnement de phosphore a permis d'obtenir les formes indiquées dans le tableau 1. Leurs abondances dans le phosphore total minéral ou organique extrait de la méthode de Van Eck modifiée sont déterminées en tenant compte de l'influence de la température sur les conversions du phosphore lors des périodes d'étude. Cette ingérence thermique a été modélisée par cinq périodes saisonnières: saison chaude océanique (SC), saison des pluies (SP), grande saison froide océanique (GSF), saison des crues fluviales (SCr),petite saison océanique (PSF). Puis, le traitement des

résultats est présenté à l'aide de deux techniques statistiques :

- Proportion de la forme fractionnée minérale par rapport au phosphore total minéral (PM(VE)) ou organique (P - Org(VE)) extraits de la méthode de Van Eck modifiée.

PM(VE) et P - Org(VE) sont donnés par les équations (1) et (2).

$$PM(VE) = P - eau + PE + PO + PR + P - CO_3$$
 (1)

$$P - Org(VE) = P - Ca + POR$$
 (2)

- Classification hiérarchique ascendante (CHA).

Tableau 1 Formes de phosphore déduites de la méthode de Van Eck modifiée.

	Extractant chimique	Durée d'agitation
Phosphore labile (P-eau)	eau distillée	2 heures
Phosphore échangeable (PE)	$NH_4Cl (1 \text{ mol } L^{-1})$	2 heures
Phosphore réductible ou lié au Fe (PR)	$Na_2S_2O_4 (0,11 \text{ mol } L^{-1})$	1 heure
	+ NaHCO ₃ (1 mol L ⁻¹)	
Phosphore lié aux oxy(hydro)xydes	NaOH (1 mol L ⁻¹)	16 heures
de Fe, Mn, Al (PO)		
Phosphore apatite authigénique (P-CO ₃)	CH ₃ COOH/CH ₃ COONa	6 heures
	$(0.1 \text{ mol } L^{-1}; \text{ pH} = 4)$	
Phosphore apatite détritique (P-Ca)	HCl (1 mol L ⁻¹)	16 heures
Phosphore organique résiduel (POR)	HCl (1 mol L-1) après	16 heures
	calcination à 550 °C	

Tableau 2 Caractéristiques des sites de prélèvement utilisés dans la présente étude.

			Profondeur (m) à partir de la	
Sites	Coordonnées	Position dans le	surface du plan d'eau	
d'échantillonnage	GPS	canal de Vrdi	Avril 2014 à	Octobre 2018 à
			Mars 2015	Septembre 2019
S1	5.250120N	jeté Ouest	-12,0	-22,5
	$4.004542\mathrm{W}$	frontière océanique		
S2	5.256616N	centre du canal	-15,0	-26,0
	4.012781W			
S3	5.265163N	jeté Est	-20,0	-28,5
	$4.021021\mathrm{W}$	frontière lagunaire		

4 Résultats et discussion

4.1 Résultats

Les tableaux 3 et 4 présentent respectivement les proportions des fractions par rapport au phosphore total minéral (PM(VE)) et organique (P - Org(VE)).

Les formes P-eau (forme disponible à l'assimilation), PE (forme directement convertible en P-eau en condition normale (figure 1)), POR (formes des composés organiques) et PO (forme liée aux métaux lourds) subissent une diminution quand la température s'élève (Tableaux 1 et 2). Cependant, la baisse est légère pour PO (Tableau 1). À l'opposé, PR (forme réductible ou lié au fer), P-CO3 (forme liée aux carbonates) (Tableau 1) et P-Ca (Tableau 2) évoluent avec la température. figures 1 et 2 présentent classifications hiérarchiques ascendantes (CHA). Lorsque la température augmente (Figure 2), environ 52% de P-CO₃ se transforme directement en P-eau. Par contre, quand la température est très proche de la normale (figure 1), moins de sa moitié (44%) se transforme d'abord en POR et PE. Ensuite, ces formes vont participer respectivement à 25% et 37,5% à la production de P-Ca + PO et PR + Peau. Par ailleurs, ce milieu chaud convertit par succession les formes P-CO₃ et P-Ca en PR alors que le contrôle de cette dernière forme dans les conditions normales est assuré par les formes POR et PE qui doivent rester compensatoires entre elles. Il en est de même pour PR et P-eau. Cette complicité est désagrégée par l'élévation de la température (Figure 2) qui impose que POR produisent PO et PR. Parallèlement, aucune compensation mutuelle n'est tolérée entre les différentes formes sauf avec PO et PE. Cette dernière forme se contentera de coexister avec P-eau contrairement à ce que présente la figure 1 qui autorise une conversion.

Tableau 3Proportions des fractions minérales par rapport au phosphore total (PM(VE)).

		P-eau/PM(VE)	PE/PM(VE)	PR/PM(VE)	PO/PM(VE)	P-CO ₃ /PM(VE)
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	SC	14,30	$25,\!45$	18,34	15,22	26,70
Sur la	SP	9,65	35,87	15,72	8,63	30,13
période	GSF	13,78	26,99	8,82	9,76	$40,\!65$
$\mathrm{d}^{\prime}\mathrm{Avril}$	SCr	14,30	$23,\!50$	10,86	12,08	39,26
2014à	PSF	16,36	23,31	$14,\!29$	8,47	37,58
Mars 2015	Moyenne					
	annuelle	13,90	$26,\!45$	13,21	10,70	35,74
	SC	8,76	11,92	25,32	14,07	39,93
Sur la	SP	$25,\!12$	14,43	$14,\!19$	10,69	35,57
période	GSF	26,26	$13,\!52$	9,49	11,41	39,32
d'Octobre	SCr	$6{,}14$	21,70	$12,\!52$	26,61	33,03
2018à	PSF	2,77	19,57	13,16	21,05	43,45
Septembre	Moyenne					
2019	annuelle	14,52	16,30	14,23	16,56	38,40

 $\begin{table}{lll} \textbf{Tableau 4} \\ \textbf{Proportions des fractions organiques par rapport au phosphore total (P-Org(VE))}. \\ \end{table}$

-	Sur la période d'Avril 2014 à Mars 2015		Sur la période	
			d'Octobre 2018 à Septembre 2019	
	P-Ca/P- POR/P-		P-Ca/P-Org(VE)	POR/P-Org(VE)
	Org(VE)	Org(VE)	(%)	(%)
	(%)	(%)		
SC	39,07	60,93	63,33	36,67
SP	10,30	89,70	58,71	41,29
GSF	33,02	66,98	65,30	34,70
SCr	52,44	$47,\!56$	67,84	32,16
PSF	49,56	50,44	$61,\!25$	38,75
Moyenne				
annuelle	33,67	66,33	63,87	36,13

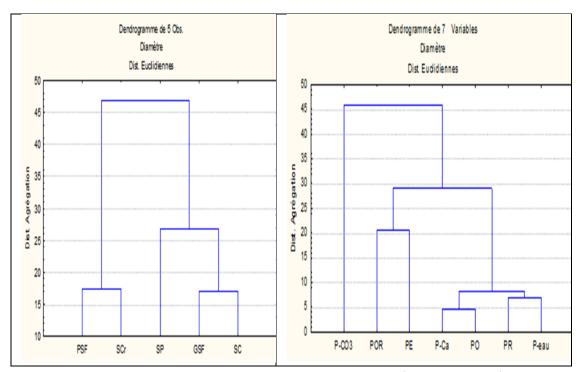


Fig. 1. Distribution du phosphore d'Avril 2014 à Mars 2015 ($T_{moy} = 24.5$ °C).

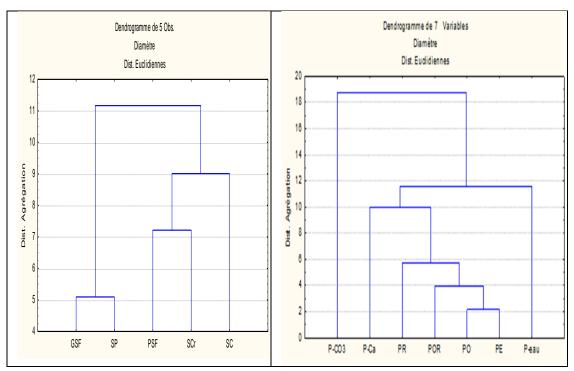


Fig. 2. Distribution du phosphore d'Octobre 2018 à Septembre 2019 ($T_{mov} = 28 \, ^{\circ}\text{C}$).

4.2 Discussion

4.2.1 Cycle du dioxyde de carbone

Le cycle du dioxyde de carbone perturbé par le réchauffement climatique, comme nous le prévoyons en modifiant le cycle de Guillaume Paris [25] est représenté à la figure 3 avec des flèches jaunes. Cette étroite interaction avec le système climatique active des rétroactions qui régulent ou ébranlent la mobilité du carbone.

Dans cette seconde manifestation, la diffusion moléculaire du CO₂ atmosphérique dans le système complexe aquatique est rétrograde en raison de la frénésie de la pompe de solubilité régie par l'équilibre thermodynamique du CO₂ à l'interface atmosphère-eau, qui la manipule. Cette nonchalance de la machine biologique sera en faveur de la formation du sulfure de

carbonyle (COS) et gaz apparentés, un autre acteur de l'engrenage d'acidité. Puis, la pompe biologique sortira l'autre partie de CO₂ dissous de la surface aquatique en carbone organique particulaire ou photosynthétisée à transporter en profondeur au côté de la pompe de carbonates. Cette dernière qui contrôle le piégeage du carbone assure fébrilement son enregistrement sédimentaire en réponse à l'acidification des sédiments et de certains métaux tels que le fer en dépit de sa corrélation positive avec la température. En effet, le métal fer (degré d'oxydation égal à zéro) a une grande affinité avec CO₂ telle que montrée dans l'équation ci-dessous :

$$\label{eq:Fe} \begin{split} \text{Fe} + \text{CO}_2 + \text{phOH} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{FeCO} + \text{OH}^- + \\ \text{phO}^- \end{split}$$

Quand la température s'élève, le carbonate calcique peut exister sous forme solide le long de la verticale aquatique (de la surface au sédiment) jusqu'à sa saturation. Cependant, la forte pression partielle de CO₂ évacué dans la pompe de carbonates, dont la conséquence est la recrudescence du pH, est en faveur du piégeage métallique et la neutralisation des ions hydroxydes par les ions hydronium libres comme traduit par la réaction spontanée suivante :

$$CaCO_3(s) + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2 HCO_3^-(aq)$$
 {3}

Autrement dit, la teneur de CO₂ et la température croissantes de l'eau des océans, par exemple, ne devraient pas faire penser préférentiellement à la formation du carbonate de calcium comme le montre le cycle de carbone simplifié de Guillaume Paris (figure avec flèches noires). En effet, l'excès de CO₂ déstabilise préférentiellement ce composé pour libérer des ions bicarbonates conformément au principe de Le Chatelier [26] auquel adhère la boucle de rétroaction positive du gaz.

Cette opportunité siérait bien aux ions sulfates et anions à corrélation positive, la capacité et le choix de la minéralogie carbonatée à former dans les étendues d'eau dépendent du site d'insertion du carbonate, du milieu de la bio-précipitation et de l'organisme utilisateur. Il s'ensuit que malgré tout, la formation de carbonate de calcium ne se résume pas uniquement à la précipitation purement chimique, elle emprunte aussi des mécanismes biochimiques complexes $\operatorname{surtout}$ pour la protection desorganismes vivants calcaires-protecteurs.

Aujourd'hui, la compréhension de la corrélation positive, d'une part, des émissions de CO₂ au réchauffement climatique et, d'autre part, de la régulation de la concentration en dioxygène dans l'atmosphère et les étendues d'eau passent par la modélisation de ces mécanismes complexes.

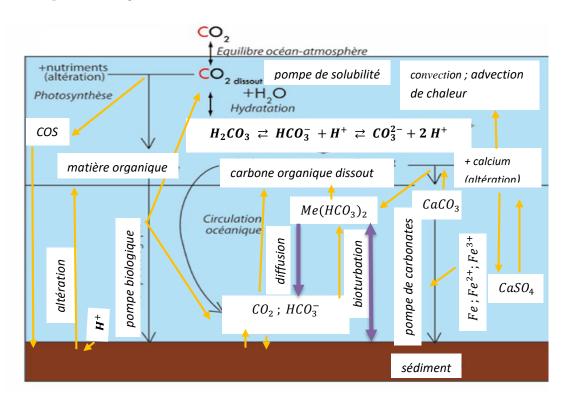


Fig. 3. Cycle du carbone simplifié sous influence du réchauffement climatique.

4.2.2 Cycle de l'azote

Pour rendre approximativement compte de ce qui nuit au système fonctionnel de l'azote, le cycle simplifié de Sparacino-Watkins et al. [27] a été modifié (Figure 4).

Plusieurs réactions chimiques vont s'entremêler changeant ou pas le degré d'oxydation de l'azote : l'ammonification, l'immobilisation et la volatilisation de l'ammoniac pour le premier, la nitrification, la dénitrification, la réduction dissimilatrice et l'anammox pour le second.

Les flèches jaunes indiquent des transformations induites par la dynamique électrochimique sous réchauffement climatique. Le nitrate est réduit en cascade en ammonium, nitrite, ammoniac, etc. (Figure 4) car le milieu est réducteur (donneur d'électrons et d'ions hydrogène). Parfois, dans ce stress, il est simultanément absorbé avec l'ammonium pour compenser le déficit. Dans le cas de l'ammonium, les formes échangeables et non échangeables sont disponibles. Pour la seconde forme, la charge positive la retiendra aux particules organiques et inorganiques du sédiment pour être enseveli. Elle ne sera pas accessible dans l'immédiat. La première forme, quant à elle, soit sera vaporisée en ammoniac (NH₃) ou diazote (N₂) voire protoxyde d'azote (N₂O) (un autre gaz à effet de serre) ou dioxyde d'azote (NO₂) en quantité moindre, soit retournera à la forme nitrate (NO₃-) en raison du fer dans les feuillets d'argile et le retard d'insolation ou diffusera lentement dans les solutions interstitielles en attente de sa conversion en hydroxylamine (NH₂OH). Cette alternative toxique induira la présence bactérienne pernicieuse pour la dynamique phosphore photosynthétique.

Lors de ces transformations, le degré d'oxydation de l'azote varie considérablement, ce qui en fait un élément très impacté par le potentiel d'oxydoréduction du sédiment décrit par Reddy et De Laune [28] à la figure 5.

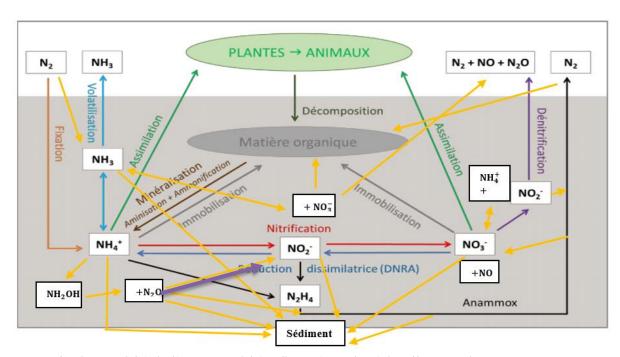
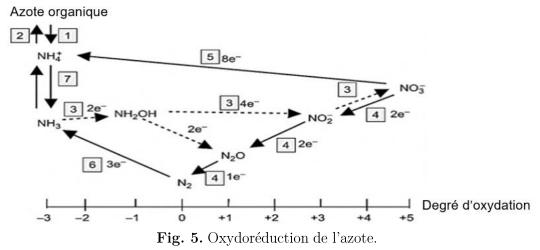


Fig. 4. Cycle simplifié de l'azote modifié influencé par le réchauffement climatique.



1 : ammonification, 2 : immobilisation, 3 : nitrification, 4 : dénitrification, 5 : réduction dissimilatrice du nitrate en ammonium, 6 : fixation de l'azote, 7 : volatilisation de l'ammoniac

La modification du potentiel rédox du sédiment est fonction de sa teneur en O₂ et régie par l'état d'équilibre de certains systèmes rédox dont le plus important est le système Fe^{3+}/Fe^{2+} (Schmidt et al. [29]). Dans les sédiments submergés d'eau (forte humidité relative) et de CO₂ du canal de Vridi (Samuel et al. [30]) par exemple, renfermant des quantités suffisantes de substrats métabolisables, la microflore non photosynthétique contribue à épuiser rapidement les réserves d'oxygène et à favoriser la réduction du manganèse tétravalent et du fer III en forme bivalente, mais surtout le diazote en acide nitrique traduite par l'équation-bilan suivante :

$$N_2 + 2 CO_2 + 2 H_2O + e^- \rightarrow NO + NO_3^- + 2 (CH_2O)$$
 {4}

Or, des quantités moindres de nitrate (NO₃) et de dioxyde de manganèse (MnO₂) constitue un couple qui diminue le potentiel rédox autant que la matière organique azotée métabolisable mise à la disposition des micro-organismes et de la croissance des bactéries sulfato-réductrices (productrice de sulfure d'hydrogène (H₂S), d'acide sulfurique (H₂SO₄)).

Par ailleurs, le réchauffement climatique est un appui thermodynamique de l'effet toxique des bactéries sulfato-réductrices contre les organismes (algues par exemple) qui se déploient pour relever le potentiel rédox et inhiber cette activité bactérienne du sédiment. L'acidification du milieu aquatique contraint, peu à peu, au cycle de l'azote, la décomposition chimique des nitrites comme le montre le diagramme e-pH. L'équation traduisant cette élimination est : $3 \text{ HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + 2 \text{ HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ {5}

Les conclusions des travaux de Reddy et De Laune [28] attribuent à la présence métallique (Mn²⁺, Fe²⁺, Al³⁺) ou des sulfures (S²-) la vulnérabilité des nitrites. Cette dénature réactionnelle du milieu aquatique tendra à transformer processus biologiques originels neutrophiles ou basiphiles à acidiphiles. Observons la réaction de Van Slyke (Hussey et Maurer [31]) qui a lieu à basse température (20 °C) (réaction utilisée pour le dosage des acides aminés) qu'on pourrait simuler dans le fond aquatique c'est-à-dire proche sédiments. L'acide nitreux réagit rapidement avec les acides α-aminés en libérant de l'azote moléculaire suivant la réaction ci-dessous:

Avec le réchauffement climatique, six sites réactionnels sont évidents (-COOH, -NH₂, - $N \equiv N$, (- $N \equiv N$, OH⁻), -OH et N₂) pour produire l'ammoniac, l'urée, des alkylamines, les purines, les pyrimidines bien que ces réactions adjacentes soient plus lentes (à l'échelle de laboratoire) et différant fondamentalement de la réaction de Van Slyke proprement dite.

Les nitrites accumulés peuvent donner le nitrite d'ammonium dans le sédiment en présence d'ammoniac ou de chlorure d'ammonium quand la température s'élève:

$$\begin{aligned} \text{NH}_3 + \text{HNO}_2 &\rightarrow \text{NH}_4 \text{NO}_2 \\ \text{NaNO}_3 + \text{NH}_4 \text{Cl} &\rightarrow \text{NH}_4 \text{NO}_2 + \text{NaCl} \end{aligned} \tag{8}$$

Le nitrite d'ammonium, relativement stable en milieu basique, se décompose lorsque le pH chute suivant la réaction :

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2 H_2O$$
 {9}
 $3 NH_4NO_2 \rightarrow NH_4NO_3 + 2 NH_3 + 2 NO + H_2O$ {10}

La nitrification est l'oxydation de l'ammonium en nitrites (nitritation), puis en nitrates (nitratation). Ce procédé, majoritairement biologique qui convertit l'azote de l'état réduit à oxydé, est supporté par les bactéries nitrifiantes chimio-autotrophes obligatoires. Cette médiation bactérienne entretient le mécanisme vital d'oxygène comme accepteur d'électrons et d'ammonium (NH_4^+) comme source

d'énergie ou donneur d'électrons (Reddy et De Laune [28]) :

$$\begin{array}{l} 2 \text{ NH}_{4}^{+} + 3 \text{ O}_{2} \rightarrow 2 \text{ NO}_{2}^{-} + 4 \text{ H}^{+} + 2 \text{ H}_{2} \text{O} \{11\} \\ 2 \text{ NO}_{2}^{-} + \text{O}_{2} \rightarrow 2 \text{ NO}_{3}^{-} \end{array} \qquad \{12\}$$

L'équation-bilan décrite s'écrit :

$$2 \text{ NH}_{4}^{+} + 4 \text{ O}_{2} \rightarrow 2 \text{ NO}_{3}^{-} + 4 \text{ H}^{+} + 2 \text{ H}_{2} \text{O} \{13\}$$

Une analyse des équations est que la nitrification consomme une quantité considérable d'oxygène duquel elle est limitée. De plus, cette réaction avide de chaleur contribue aussi bien à obstruer la dynamique des nitrites dans le cycle de l'azote qu'à acidifier le milieu aquatique (passage d'acide faible à acide fort). En d'autres termes, avec le réchauffement climatique qui tend à désoxygéner le milieu, la dynamique de l'ammonium et celle du nitrate sont entravées. Il s'en suit que la nitrification sera fortement éprouvée par l'anoxie et la baisse du pH du milieu sédimentaire favorables aux nitrites et au diazote. Cette emphase climatique est bactéries anaérobies propice aux facultatives qui s'opposent à la cinétique de nitrates voire de l'ammonium. En effet, ces bactéries hétérotrophes dénitrifiantes ont la capacité d'utiliser les nitrates comme une alternative au déficit d'oxygène pour la respiration en présence de sources de carbone des matières organiques. nitrate, ainsi bombardé d'électrons, se désagrège en multiples intermédiaires tels

que le nitroxyle (HNO) et l'acide hyponitreux $(H_2N_2O_2)$ avant de libérer le diazote :

$$\begin{array}{c} \mathrm{NO_3^-} \rightarrow \mathrm{NO_2^-} \rightarrow \mathrm{HNO} \rightarrow \mathrm{H_2N_2O_2} \rightarrow \mathrm{N_2O} \rightarrow \\ \mathrm{N_2} \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{c} \mathrm{14} \end{array} \right.$$

La réaction rédox équilibrée s'écrit :

$$2 \text{ NO}_{3}^{-} + 12 \text{ H}^{+} + 10 \text{ e}^{-} \rightarrow \text{N}_{2} + 6 \text{ H}_{2} \text{O} \{15\}$$

Cette perte d'azote dans le sédiment anoxique dépend de la température et de la quantité de carbone disponible dans la matière organique.

L'anammox est une succession rédox anaérobie obligatoire de l'ammonium en diazote contrôlée par des bactéries chimioorgano-hétérotrophes (Sparacino-Watkins et al. [27]):

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + 2 H_2 O$$
 {16}

Ce processus si important dans le sédiment est tout de même limité par le manque de carbone organique qui le substitue par la réduction dissimilatrice du nitrate en ammonium (Lam et Kuypers [32]) :

$$NO_3^- + 10 \text{ H}^+ + 8 \text{ e}^- \rightarrow NH_4^+ + 3 H_2 0 \{17\}$$

En raison des multiples sources d'acidification des étendues d'eau, la pompe biologique de carbone peine à exploiter en totalité le potentiel offert par les nitrates ralentis en dépit de la pollution en fer contrairement à la théorie de John Martin pour activer la photosynthèse en Antarctique (Martin et Fitzwater [33]).

4.2.3 Cycle du phosphore

Dans les milieux aquatiques, le phosphore est incorporé par diverses formes complexes, cristallisées et adsorbées solubles ou insolubles, organiques ou inorganiques comme indiquées par la figure 6 (cycle du phosphore modifié de Ménesguen et Dion [34]).

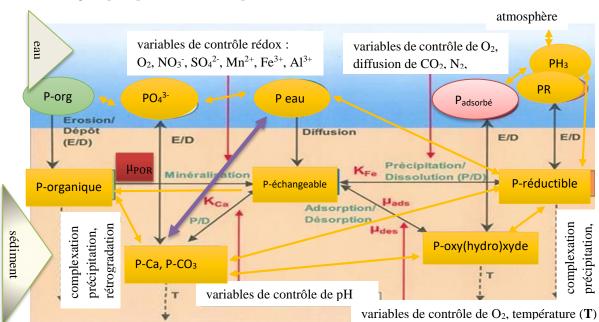


Fig. 6. Cycle du phosphore modifié influencé par le réchauffement climatique.

 K_{Ca} : Constante d'équilibre de la réaction précipitation/dissolution de Ca en présence de PO^{3-}_4

 K_{Fe} : Constante d'équilibre de la réaction précipitation/dissolution du Fer en présence de PO_4^{3-}

 μ_{POR} : Taux de minéralisation du phosphore organique lié au potentiel chimique

 μ_{ads} : Taux d'adsorption de PO_4^{3-} dans le sédiment lié au potentiel chimique

 $\mu_{d\acute{e}s}$: Taux de désorption de PO_4^{3-} dans le sédiment lié au potentiel chimique

phosphore doit être équilibré avec l'azote dans l'organisme vivant, en dépit de la compétition. Bien que l'azote soit plus mobile, le cycle du phosphore est très suivi par la vie aquatique, surtout la désorption de la forme P-eau. En effet, la survie dans milieux aquatiques (production adéquate de P-eau) est majoritairement assurée par la forme P-CO₃ et requiert le fonctionnement convenable des pompes de carbonate et biologique. Conjointement, non seulement, le phosphore apparaît comme un facteur de maîtrise dans la plupart des milieux aquatiques, mais une présence excessive d'azote pourrait entraîner un déficit de phosphore dans la colonne d'eau, même si les sédiments en contiennent suffisamment en raison des conditions énergétique (μ_{ads} et $\mu_{dés}$) et réductrice comme illustrées à la figure 6. En effet, le phosphore est essentiellement marqué par le piégeage sédimentaire (E/D) et son engloutissement auxquels participent divers mécanismes et facteurs chimiques 6). Contrairement à l'azote, l'atmosphère est quasi-hostile au phosphore et la dynamique de la composante gazeuse (phosphine (PH_3) est presque manifestement très restreinte dans le système aquatique. Elle y est transportée en suspension sans l'affecter tangiblement. Mais, un retournement préoccupant peut s'avérer avec le réchauffement climatique car l'hydrure de phosphore est un réducteur puissant et très soluble dans l'eau (26 mL/100 mL à 17 °C) tout comme le PH_{5} phosphorane très instable. conditions thermiques, ils peuvent initier des réactions chimiques avec des oxydants, des composés organiques ou inorganiques acides, particulièrement les halogénures et les nitrates. En milieu acide, ils sont formés

Pour participer à la nutrition, le

par hydrolyse des phosphures métalliques (Al, Zn, Mg ou Ca) cristallisés ou complexés, ou même par avidité hydrique du phosphore blanc traduite par l'équation:

$$P_4 + 8 H_2 O \rightarrow 2 H_3 PO_4 + PH_3 + PH_5 + H_2 \{18\}$$

La formation de ces hydrures s'accompagne de produits (H₃PO₄ et H₂) majeurs de l'obstruction des site de formation des nitrates (Sparacino-Watkins et al. [27]) dans le cycle de l'azote (figure 5). En raison de la forte conductivité et de la disponibilité des composés donneurs d'électrons du système aquatique, ces gaz toxiques et auto-inflammables (à 38 °C) pourraient abondamment être éjectés l'atmosphère. Cependant, leur émission peut être freinée dès que le milieu se sature en dioxyde de carbone, ce qui fait d'eux des acteurs de la perturbation du cycle dudit gaz. Le degré d'oxydation du phosphore des ions orthophosphates et espèces dérivées H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} est +V. Ils s'abstiennent donc par des réactions à transfert d'électrons. Ce renoncement renseigne que le potentiel d'oxydoréduction n'aura, par conséquent, pas d'effet direct sur la spéciation du phosphore inorganique au privilège des réactions acido-basiques. Malgré ce principe, avec le réchauffement climatique, l'affinité avec l'aluminium et le fer à la baisse du pH ou du calcium et du magnésium par entremise hydrogénocarbonate pourrait exprimer un effet indirect rédox sur la solubilité du phosphore. L'une des conséquences de cette récidive dans les océans est que l'eau serait inoffensive à la carence nutritionnelle sévère du récif corallien.

L'étude menée pour suivre l'impact du réchauffement climatique sur la dynamique du phosphore dans le canal de Vridi, confirme la modification du cycle biogéochimique (Figures 1 et 2). Le milieu étant réducteur, PR est la forme qui activement au mécanisme participera développé (N'Da et al. [35]). À la figure 2 (en condition chaude), le dendogramme $P-CO_3$ et P-Ca montre que massivement produits pour répondre à cette conversion de PR. Cette corrélation positive entre ces trois formes de phosphore fractionnées est exprimée dans les tableaux 3 et 4 par l'augmentation de leurs teneurs respectives dans le phosphore total déduit de la méthode de Van Eck. Or, en température normale (Figure 1), dendogramme réserve la production de PR à POR et PE. De plus, la figure 2 indique qu'en période chaude, P-CO3 assure (à 52%) directement l'émission P-eau (souvent à l'origine de l'eutrophisation) au lieu d'une conversion de POR et PE comme le présente la figure 1. Cette manifestation influencée par le fort flux thermique justifie la létalité de la pompe de carbonate. À température normale, le dendogramme montre que 44% de POR + PE doit générer d'un côté P-Ca qui doit coexister avec PO en compensation mutuelle et de l'autre PR et P-eau. Mais, cette balance est fortement démembrée par l'intrusion thermique qui, de plus, interdit l'équilibre entre PE et Peau, pourtant impératif dans le dendogramme à température normale (figure 1). Dans cette exigence thermique, trois classes de phosphore fractionné se dégagent en fonction de ladistance d'agrégation et de la distance euclidienne du dendogramme (figure 2): le phosphore isolé (P-eau) qui ne subit pas de conversion et donc disponible pour la vie aquatique, le phosphore renouvelable (PE, PO, POR) issu de la régénération des formes P-CO₃, P-Ca, PR, phosphore convertisseur qui

contrôle la disponibilité du phosphore dans le cycle et participent indirectement à la vie aquatique. Cette division justifie la baisse des deux premières classes (Tableaux 3 et 4). Par ailleurs, les formes P-Ca et PR sont produits par une partie de la forme P-CO₃. L'augmentation de leur teneur (Tableaux 1 et 2) sous-entend qu'ils fixent une partie de P-eau libéré en abondance en raison de leurs constantes d'équilibre de la réaction précipitation/dissolution (K_{Ca} et K_{Fe}) élevées et surtout du principe modération (principe de Le Chatelier). Ainsi, toute élévation de la température inversera la réaction d'adsorption qui initie le piégeage du phosphore et la formation des formes à faible énergie sera désagrégée au profit de la complexation et de la précipitation. C'est à faveur de cette thermodynamique tendance que, exemple, le phosphore organique (POR), capturé par physisorption par le sédiment, progressivement prêtera minéralisation bactérienne ou électrochimique jusqu'à la transformation en orthophosphates solubles ou insolubles pour conduire à la stabilité des formes oxy(hydro)xydes (PO) et échangeable (PE) (Figure 2). En définitive, le bouleversement des cycles biogéochimique est consécutif à la fébrilité des pompes de carbonates, de solubilité et biologique induite par la hausse de température des milieux aquatiques.

4.2.4 Affaiblissement des cycles du dioxyde de carbone, de l'azote et du phosphore dans le canal de Vridi

La méthode de fractionnement du phosphore (Tableau 1) adoptée est une orientation de l'influence du flux thermique, du pH et du pouvoir réducteur dans l'effondrement des cycles étudiés. L'extraction chimique séquentielle explique qu'une forte présence de l'ion ammonium (NH_4^+) libre imposera au phosphore échangeable de déserter le cycle du phosphore (Tableau 1; Figure 6). Aussi, l'abondance de dioxyde de carbone (Figure 3) est-il favorable à l'enrichissement du milieu aquatique en ions bicarbonate (HCO_3^-) (équation $\{3\}$), en ions hydrogène (H⁺) (Figure 3) et en ions hydroxyde (OH⁻) {2}) doivent (équation qui respectivement le PR, le P-CO₃ et le PO (Tableau 1; Figure 6). La profusion d'acide fort (équations {5} et {13}) dans le cycle de l'azote (Figure 4) concourt, pour sa part, à isoler le P-Ca et à réduire efficacement le POR du cycle du phosphore (Tableau 1; Figure 6). Pourtant, cette dynamique du CO₂ et de l'azote contre le phosphore est un indice de rétroaction dans leurs cycles s'apparente respectifs qui perturbation.

Au regard de ces manigances réactionnelles, il convient de montrer comment les résultats obtenus (Tableaux 3 et 4; Figures 1 et 2) permettent de prévoir les cycles dégradés du dioxyde de carbone (Figure 3), de l'azote (Figure 4) et du phosphore (Figure 6) dans les étendues d'eau.

La proximité du canal de Vridi avec l'océan atlantique (pH = 8,2; présence des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-}) est propice au bon fonctionnement de la pompe de solubilité qui contrôle la diffusion du CO_2 . Cette complicité forme l'ion carbonate (CO_3^{2-}) (Figure 3) auquel s'ajoute la quantité provenant de l'océan et de la pompe de carbonate. Le carbonate contrôle, avec le calcium, le transfert du phosphore par rétrogradation (Figure 6). Cependant, l'acidification et l'échauffement du milieu

aquatique, en raison du bouleversement des cycles du dioxyde de carbone (Figure 3) et de l'azote (équations {13}, {15} et {17}), contraignent le carbonate et le calcium à céder le phosphore comme le montrent les tableaux 3 et 4 en saison chaude (SC) et en saison des pluies (SP). En effet, de la température 24,5 °C à 28 °C. pourcentages de P-CO₃ et de P-Ca libérés passent respectivement de 26,70 à 39,93 et de 39,07 à 63,33 en SC; de 30,13 à 35,57 et de 10,30 58,71 en SP. La CHA confirme que cette détérioration entraîne en cascade (faibles distances d'agrégation continues) celle des autres fractions de phosphore sauf P-eau qui s'accumule (Figure 2) quand la température augmente (le pourcentage annuel passe de 13,90 à 14,52 (Tableau 3)). La circulation océanique en GSF réduira légèrement la perte en carbonate (40% à la première période d'étude contre 39,32% à la seconde) car elle introduit dans le canal le dioxygène pour la décomposition de la matière organique (équations {10} et {6}), pour la conversion de NH_4^+ en NO_2^- et en NO_3^- (équations {11}, {12} et {13}), pour la formation des oxy(hydro)xydes métalliques. Les relatives déchéance et croissance des quantités des autres formes de phosphore répondent à l'influence d'un même facteur à impulsion mitigée (échange d'électrons et d'ion H⁺, par exemple) dans le cycle du dioxyde de carbone et de l'azote. Une analyse de la baisse du POR à toutes les saisons en eau (Tableau 4; Figure 2) conduit à soutenir l'hypothèse de la défaillance de la pompe biologique, de la formation de sulfure de carbonyle et gaz apparentés dans la prolifération du sulfate (figure 3). En effet, avec la hausse de la température, le N_2 produit sera freiné d'enclencher la réaction de l'équation {4} et les réactions des équations {9} et {16}

seront inversées. En SCr, le PO est beaucoup plus expulsé (de 12,08% à 26,61%) par rapport à PR (de 10,86% à 12,52%) (Tableau 3) malgré la production des ions H⁺ (condition favorable à PO) par les cycles de dioxyde de carbone et de l'azote. L'un des facteurs qui pourrait expliquer cette défaveur est la grande consommation des ions H⁺ par le cycle de conditions réductrices l'azote en l'écosystème aquatique (équations {15} et {17}). Cette avidité qui dégrade l'ion nitrate (NO_3^-) en diazote N_2 (do = 0) et en NH_4^+ ammonium (do = -3)ions privilégierait NH₄ au regard de la CHA (figure 2). Selon cette statistique, PO et PE subissent l'intrusion d'un facteur perturbateur commun. La faible évolution du PR peut être expliquée par les hypothèses selon lesquelles soit l'abondance de CO_2 piège le fer entrant (équations $\{2\}$) et réduit la part du phosphore, soit N2 formé libérera le soufre du sulfate qui devra piéger le fer (N'DA et al. [24] ; Samuel et al. [35]). Selon la CHA, SCr et PSF (saison suivante) ont le même effet dépréciateur sur PO (Figure 2), ce que confirme les valeurs du tableau 3 d'où une perturbation dans les cycles du dioxyde de carbone et de l'azote durant ces saisons.

5 Conclusion

Les cycles biogéochimiques, dans les étendues d'eau, constituent des édifices très fragilisés par le réchauffement climatique. L'ensemble des mécanismes chimiques, électrochimiques, photochimiques microbiens créent boucles qui ces fonctionnelles est thermodynamiquement et cinétiquement assujetti à thermique. L'impact du dioxyde de carbone (CO₂), l'une de ses tentacules, contribue à modifier la physico-chimie de ces étendues aquatiques. Par exemple, la solubilité du carbonate de calcium est renforcée en présence de ce gaz.

Les cycles d'azote et de phosphore étudiés indiquent que les luttes engagées contre le changement climatique devraient être repensées pour parvenir à une meilleure circonscription des aléas consécutifs.

Références bibliographiques

- [1] GIEC, Bilan 2007 des changements climatiques : Rapport de synthèse. Dans 'Changements Climatiques 2007-Rapport de synthèse', Suède (2007).
- [2] GIEC, Résumé à l'intention des décideurs. Dans '' Changement climatique 2013-Les éléments scientifiques'', Suisse (2013).
- [3] G.L. Wang, Agricultural drought in a future climate: Results from 15 global climate models participating in the IPCC 4th assessment, Clim. Dyn. 25 (2005) 739-753.
- [4] WACA (West Africa Coastal Area Management Programm), West Africa Coastal Areas Management Program (WACA) Launch (2018). https://www.worldbank.org/en/events/2018/11/07/west-africa-coastal-areas-management-program-waca-launch (Consulté le 02/05/2021).
- [5] A.M. Kouassi, R.A. Nassa, F.B. Yao, K.F. Kouamé, J. Biemi, Modélisation statistique des pluies maximales annuelles dans le district d'Abidjan (Sud de la Côte d'Ivoire), J. Water Sci. 31(2) (2018) 147–160.

- [6] K.B. Djè, Impacts des phénomènes ENSO sur la pluviométrie et leurs incidences sur la production cacaoyère en Côte d'Ivoire. Conférence Internationale pour la Réduction de la Vulnérabilité des Systèmes Naturels Economiques et Sociaux en Afrique de l'Ouest face aux changements climatiques, Ouagadougou du 24 au 27 janvier 2007.
- [7] P. Ozer, M. Erpicum, G. Demarée, M. Vandiepenbeeck, Discussion of "Analysis of a Sahelian annual rainfall index from 1896 to 2000; the drought continues" The Sahelian drought may have ended during the 1990s, Hydrol. Sci. J. 48(3) (2003) 489-492.
- [8] T. L'Hôte, G. Mahé, B. Somé, J.P. Triboulet, Analysis of a Sahelian annual rainfall index from 1896 to 2000; the drought continues, Hydrol. Sci. J. 47(4) (2002) 563–572.
- [9] G. Magrin, J. Lemoalle, R. Pourtier, Atlas du Lac Tchad, Passages, Paris (2015) 24.
- [10] National Research Council, Climate Change: Evidence, Impacts and Choices (2012).
- [11] T. Lebel, A. Ali, Recent trends in the Central and Western Sahel rainfall regime (1990-2007), Journal of Hydrol. 375(1-2) (2009) 52-64.
- [12] S. Nicholson, On the question of the "recovery" of the rains in the West African Sahel, J. Arid Environ.63(3) (2005) 615-641.
- [13] C. Nolwenn, Cycles biogéochimiques du Fer et du Soufre dans les systèmes hydrothermaux en contexte sédimentaire du Bassin de Guaymas : traçages isotopiques et interactions micro-

- organismes/minéraux, Thèse Université de Bretagne Occidentale sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne (2013).
- [14] S.C. Doney, V.J. Fabry, R.A. Feely, J.A. Kleypas, Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem, Annu. Rev. Mar. Sci. 1 (2009) 169-192.
- [15] J. Joyard, J. Sommeria, Un cycle du carbone perturbé par les activités humaines, Encyclop. envir. (2011).
- [16] K. Konhauser, S.V. Lalonde, N.J. Planavsky, E. Pecoits, T.W. Lyons, S.J. Mojzsis, O.J. Rouxel, M.E. Barley, C. Rosìere, P.W. Fralick, L.R. Kump, A. Bekker, Aerobic bacterial pyrite oxidation and acid rock drainage during the Great Oxidation, Event. Nat. 478 (2011) 369-373.
- [17] Académie des Sciences, Cycles biogéochimiques et écosystèmes continentaux, Rapport sur la science et la technologie N°27 (2007).
- [18] A. Preisler, D. De Beer, A. Lichtschlag, G. Lavik, A. Boetius, B.B. Jorgensen, Biological and chemical sulfide oxidation in a Beggiatoa inhabited marine sediment, ISME J 1 (2007) 341-353.
- [19] R. Cavicchioli, W.J. Ripple, K.N. Timmis, F. Azam, L.R. Bakken, M. Baylis, M.J. Behrenfeld, A. Boetius, P.W. Boyd, А.Т. Classen, T.W.Crowther, R. Danovaro, C.M. Foreman, J. Huisman, D.A. Hutchins, J.K. Jansson, D.M. Karl, B. Koskella, D.B.M. Welch, N.S. Webster, Scientists'warning tohumanity: microorganisms and climate change, Nat. Rev. Microbiol. 17(9) (2019) 569-586.

- [20] A. Kappler, C. Pasquero, K.O. Konhauser, D.K. Newman, Deposition of banded iron formations by anoxygenic phototrophic Fe(II)-oxidizing bacteria, Geol. 33 (2005) 865-868.
- [21] V. Hilssone, Réchauffement climatique: une bactérie mangeuse de chair prolifère dangereusement, Science et vie Environnement (2023).

 https://www.science-et-vie.com/nature-et-environnement/bacterie-mangeuse-de-chair-rechauffement-climatique-vibrio-infection-cean-changement-climat-101425.html (Consulté le 02/08/2023)
- [22] S.C. Andrews., A. Robinson, F. Rodriguez-Quiñones, Bacterial iron homeostasis, FEMS Microbiol. Rev. 27 (2003) 215–237.
- [23] G.T.M. Van Eck, Forms of phosphorus in particulate matter from the Rollands Diep (Haringvliet, The Netherlands), Hydrobiol. 92 (1982) 665-681.
- [24] N. Samuel, M.K. Yao, A. Trokourey, Impact of the climate change and the recent development of an artificial tropical estuary on the mobility and distribution of phosphorus: case of Vridi channel (Côte d'Ivoire), Int. Res. J. Pure Appl. Chem. 22(2) (2021) 26-43.
- [25] G. Paris, L'acidification des océans, l'autre danger du CO₂ (2019). https://theconversation.com/lacidification-des-oceans-lautre-danger-du-co-114716 (Consulté le 12/07/2023)
- [26] H. Le Chatelier, Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques, Comptes-rendus de l'Académie des sciences 99 (1884) 786-789.

- [27] C. Sparacino-Watkins, J.F. Stolz, P. Basu, Nitrate and periplasmic nitrate reductases, Chem Soc Rev. 43 (2014) 676–706.
- [28] K.R. Reddy, R.D. DeLaune, Biogeochemistry of wetlands: science and applications. Boca Raton London New York: CRC, Press, Taylor & Francis Group (2008).
- [29] C. Schmidt, S. Behrens, A. Kappler,

 Ecosystem functioning from a
 geomicrobiological perspective a
 conceptual framework for
 biogeochemical iron cycling,
 Environmental Chemistry 7(5) (2010)
 399.
- [30] N. Samuel, M.K. Yao, A. Trokourey, Contribution to the study of phosphorus adsorption kinetics on the superficial sediments of a recently development artificial estuary: Vridi channel (Côte d'Ivoire), Chem. Sci. Int. J. 30(2) (2021) 1-22.
- [31] A.S. Hussey; J.E. Maurer, Modified Van Slyke Method for Microquantitative Determination of Aliphatic Amino Groups, Analytical Chemistry 24(10) (1952) 1642–1644. DOI:10.1021/ac60070a043
- [32] P. Lam, M.M.M. Kuypers, Microbial nitrogen cycling processes in oxygen minimum Zones, Ann. Rev. Marine Sci. 3(1) (2021) 317-345.
- [33] J.H. Martin, S.E. Fitzwater, Irondeficiency limits phytoplankton growth in the Northeast Pacific Subarctic, Nature 331 (1988) 341-343.
- [34] A. Ménesguen, P. Dion, *Rôle du phosphore dans l'eutrophisation littorale*, Océanis 33-1/2 (2007) 17-36.

[35] S. N'Da, M.K. Yao, A. Trokourey, Seasonal dynamics of phosphorus fractions in artificial marine estuary: Vridi channel (Côte d'Ivoire), Int. J. Adv. Biol. Res. 8(4) (2018) 458-469.