

Océa

VARIATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DE L'EAU  
EN FONCTION DE SA COMPOSITION ISOTOPIQUE<sup>‡</sup>

par

Maurice MENACHE

Inspecteur Général de Recherche

de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer

1 - PREAMBULE

Les travaux de COX et de ses collaborateurs en vue d'établir une équation d'état de l'eau de mer ont mis en relief l'importance du problème du choix d'un liquide de référence pour les déterminations précises de la masse volumique.

La masse volumique d'un corps étant la masse de l'unité de volume de ce corps, une détermination de masse volumique implique deux opérations distinctes : une mesure de masse et une mesure de volume.

Alors que la mesure très précise de masse ne présente pas aujourd'hui de difficultés sérieuses, il n'en est pas de même de la deuxième opération, la mesure de volume. Une mesure directe, par voie géométrique, du volume d'un objet, et à condition que cet objet ait une forme qui facilite cette mesure directe, est toujours très laborieuse et se prête difficilement à la haute précision.

Dans la pratique, on tourne cette difficulté en mesurant un volume égal d'un liquide de référence dont, par ailleurs, on connaît la masse volumique avec une précision suffisante.

<sup>‡</sup> Manuscrit reçu le 5 février 1966. Texte remanié d'une Communication présentée à la Réunion tenue à Rome du 8 au 11 octobre 1965 par la Commission Internationale pour les Tables et les Etalons Océanographiques.

O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

Extrait des CAHIERS OCEANOGRAPHIQUES, XVIII, 6 (juin 1966)

8 SEPT 1966

10721

Pour les liquides en général, pour l'eau de mer en particulier, le liquide de référence a été, jusqu'à ces dernières années, l'"eau pure", privée d'air, à 4°C (température de la masse volumique maximale de ce corps) et sous la pression d'une atmosphère normale.

La masse volumique de ce corps de référence est égale à 0,999 972 g/cm<sup>3</sup>, avec une incertitude généralement considérée comme inférieure à  $1.10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup>.

Des tables et des formules permettent de calculer la masse volumique de l'eau pure dans des conditions différentes de température, de pression et de concentration en air dissous avec, toutefois, une précision légèrement moindre.

On trouvera des détails sur cette question dans un récent article des "Cahiers Océanographiques" (MENACHE, 1965).

Les données que nous possédons sur la masse volumique de l'eau datent du début de ce siècle, et ont été établies à une époque où l'on considérait l'eau comme un corps parfaitement défini.

Depuis cette époque, la découverte des isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène, qui entrent dans la composition de l'eau en proportions légèrement variables, remet en question la validité de toutes ces données, considérées pendant longtemps comme fondamentales.

A moins qu'on se contente d'une précision moyenne, l'eau ne peut plus être considérée comme un corps parfaitement défini. Sa composition isotopique, donc ses propriétés physiques varient légèrement d'un échantillon à un autre. Enfin, et c'est la chose la plus regrettable, nous ignorons aujourd'hui à quelle variété isotopique d'eau correspondrait la valeur fondamentale: 0,999 972 g/cm<sup>3</sup>, qui en représenterait la masse volumique maximale.

En d'autres termes, nous ne disposons plus, aujourd'hui d'un corps de référence pour la détermination de haute précision de la masse volumique.

En attendant que de nouvelles déterminations soient entreprises en vue d'obtenir de nouvelles valeurs précises de la masse volumique correspondant à une eau de composition isotopique définie, il est de la plus haute importance que nous ayons aujourd'hui une idée de l'ordre de grandeur que peut présenter, dans les cas les plus défavorables, la différence entre les masses volumiques de deux échantillons d'eau naturelle de composition isotopique aussi différente que possible. Nous serions alors en mesure, lorsque nous constatons des différences entre les résultats de déterminations portant sur diverses variétés d'eau, de discerner dans ces différences la part qu'il faudrait attribuer à la différence de composition isotopique des échantillons et celle que nous devrions considérer comme erreur d'observation.

C'est dans le but de répondre à cette nécessité que nous nous sommes décidé à entreprendre cet exposé sommaire sur la composition isotopique de l'eau et sur ses rapports avec la masse volumique de ce liquide.

Nous y avons été gentiment et efficacement aidé par M. G. NIEF, Chef de la Section de Spectrométrie de Masse au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay que nous sommes heureux de remercier ici.

## 2 - COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'EAU

Deux variétés isotopiques de l'hydrogène entrent dans la constitution des différentes molécules de l'eau : l'hydrogène proprement dit, H ou H<sup>1\*</sup> et le deutérium, D ou H<sup>2</sup>. Ils le sont, approximativement, en atome-gramme, dans le rapport :

$$r_D = D/H = \frac{160}{999\ 840}$$

Les symboles D, H, comme, par la suite, O<sup>16</sup>, O<sup>17</sup>, O<sup>18</sup>, figurant dans un rapport, représenteront, pour simplifier l'écriture, le nombre d'atomes-grammes de ces divers éléments contenus dans un même volume d'un échantillon donné d'eau. Il en sera de même pour les formules moléculaires H<sub>2</sub>O<sup>16</sup>, HDO<sup>16</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>, etc..., qui, lorsqu'elles se trouveront dans un rapport, représenteront le nombre de moles des différentes variétés d'eau contenues dans un même volume de mélange isotopique.

Un troisième isotope de l'hydrogène, le tritium, T, ou H<sup>3</sup>, n'existe dans l'eau qu'à l'état de traces, et son incidence sur la masse volumique du liquide est totalement négligeable. La valeur du rapport T/H dans l'eau était de l'ordre de 1.10<sup>-18</sup> avant la dernière guerre et s'est accrue jusqu'à 1.10<sup>-15</sup> à la suite des multiples explosions nucléaires des 20 dernières années.

-----  
\* La stricte application de la règle en vigueur pour la notation atomique exigerait que, pour désigner un élément, le nombre de masse soit inscrit en haut et à gauche du symbole de cet élément.

On devrait donc écrire : <sup>2</sup>H, <sup>16</sup>O, <sup>1</sup>H<sub>2</sub> <sup>18</sup>O, au lieu de : H<sup>2</sup>, O<sup>16</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>.

La notation, plus commode, dont nous avons préféré faire usage dans ce texte est, toutefois, largement tolérée et fréquemment utilisée.

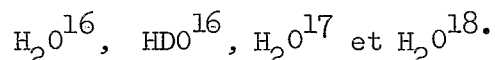
Trois variétés isotopiques de l'oxygène existent également dans les molécules d'eau, dans les proportions moyennes suivantes :

$$O^{18}/O^{17}/O^{16} = 2\ 000/400/997\ 600.$$

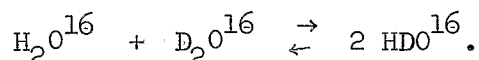
Les variations de la concentration en  $O^{17}$  d'un échantillon d'eau par rapport à un autre sont dans un rapport étroit avec les variations correspondantes de la concentration en  $O^{18}$  et peuvent se calculer à partir de ces dernières. Cette propriété permet, dans les analyses isotopiques, de négliger de procéder à la détermination de la concentration en  $O^{17}$  et de se limiter à celles de  $O^{18}$  et de D.

A priori, 9 molécules différentes d'eau pourraient être formées à partir des deux espèces d'hydrogène et des trois espèces d'oxygène.

En fait, la présence simultanée de plus d'un isotope lourd dans une molécule d'eau est rarissime, et il n'y a pratiquement que 4 variétés d'eau :



L'eau lourde,  $D_2O^{16}$  n'existe dans la nature qu'à l'état de traces, associée aux molécules  $H_2O^{16}$  et  $HDO^{16}$  dans la réaction d'équilibre :



La molécule  $HDO^{16}$  ne peut être isolée.

Les 4 molécules différentes d'eau se trouvent en mélange au sein du liquide dans les proportions approximatives suivantes :

$$H_2O^{16}/HDO^{16}/H_2O^{17}/H_2O^{18} = 997\ 280/320/400/2\ 000.$$

### 2.1. - Expression de la concentration

Dans la suite de cet exposé, nous représenterons la concentration d'un échantillon donné d'eau en un isotope lourd donné, par le rapport  $r$  du nombre d'atomes-grammes de cet isotope lourd au nombre d'atomes-grammes de l'isotope le plus léger et le plus abondant du même élément, tous deux contenus dans un même volume de l'échantillon considéré.

Les valeurs moyennes des rapports isotopiques  $r_D$ ,  $r_{17}$ ,  $r_{18}$ , relatifs respectivement au deutérium, à l'oxygène-17 et à l'oxygène-18 sont, d'après ce que nous avons écrit plus haut :

$$\begin{aligned} r_D &= \frac{D}{H} = \frac{160}{999\ 840} \quad \# \quad 160 \cdot 10^{-6} \\ r_{17} &= \frac{O^{17}}{O^{16}} = \frac{400}{997\ 600} \quad \# \quad 400 \cdot 10^{-6} \\ r_{18} &= \frac{O^{18}}{O^{16}} = \frac{2\ 000}{997\ 600} \quad \# \quad 2\ 000 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \quad (1)$$

## 2.2. - Effet dû à l'évaporation

L'eau peut donc être considérée comme une solution dans la variété la plus légère et la plus abondante  $H_2O^{16}$  des 3 variétés plus lourdes :  $HDO^{16}$ ,  $H_2O^{17}$  et  $H_2O^{18}$ .

Dans cette solution, la volatilité de la molécule du solvant  $H_2O^{16}$  est légèrement plus élevée que celle des molécules plus lourdes de soluté.

Une évaporation a donc pour effet d'enrichir le liquide en isotopes lourds, alors que la vapeur engendrée est plus pauvre en ces éléments. L'effet est évidemment qualitativement le même s'il s'agit d'ébullition, donc de distillation. Il est inverse pour la condensation, l'eau de condensation étant généralement plus riche en isotopes lourds que la vapeur dont elle provient.

De cette propriété découlent les importantes conséquences suivantes :

1°) l'eau de mer est généralement plus riche en isotopes lourds que l'eau douce du continent;

2°) l'eau distillée est plus pauvre en isotopes lourds (donc plus légère) que le liquide à partir duquel elle a été obtenue.

3°) les nuages formés par l'évaporation océanique dans les régions chaudes ou tempérées du globe, s'appauvrissent progressivement en isotopes lourds au fur et à mesure qu'ils donnent lieu à des précipitations au cours

de leur progression vers les régions de plus en plus froides. Il en résulte que les eaux de précipitation sont plus légères en climat froid qu'en climat chaud.

a) Elles sont donc de plus en plus légères à mesure que la latitude croît.

b) Dans une même région elles sont plus légères en montagne qu'en plaine.

c) En un même lieu, elles sont plus légères en saison froide qu'en saison chaude. Dans ce dernier cas, l'élévation de la température, en saison chaude, en augmentant l'évaporation, ajoute son effet à l'enrichissement de l'eau en isotopes lourds.

### 3 - EAU DE MER ET ETALON D'ISOTOPIE

Alors que la composition isotopique de l'eau continentale est assez variable, celle de l'eau de mer, à condition que celle-ci soit soustraite aux influences côtières, et en particulier à toute addition d'eau douce, est remarquablement constante (DANSGAARD, 1961, EPSTEIN & MAYEDA, 1953).

DANSGAARD estime que dans ce cas, la variation de la concentration en  $O^{18}$  ne dépasse pas  $1.10^{-6}$  de part et d'autre d'une valeur moyenne.

Cette remarquable propriété a évidemment été mise à profit pour la définition d'un étalon de composition isotopique de l'eau.

CRAIG (1961 b) a ainsi défini une eau de mer moyenne, le S.M.O.W. (Standard Mean Ocean Water), dont il a fait l'eau de référence pour les concentrations en oxygène-18 et en deutérium.

Cet étalon est défini par les rapports isotopiques suivants :

$$r_{18} = O^{18}/O^{16} = 1\,993,5 \cdot 10^{-6}$$

$$r_D = D/H = 158 \cdot 10^{-6}$$

NIEF et ses collaborateurs, par une détermination plus précise (résultats non publiés) trouvent pour  $r_D$  la valeur :

$$r_D = D/H = 161,7 \cdot 10^{-6}$$

Le SMOW est lui-même défini par rapport à un étalon primaire, constitué par un échantillon d'eau conservé au National Bureau of Standards de Washington, portant le n°1 et généralement désigné par le symbole NBS-1.

Ce dernier échantillon, dont les concentrations en oxygène-18 et en deutérium sont connues avec précision, est distribué en ampoules de pyrex scellées de 0,1 gramme.

CRAIG (1961 b) donne la relation suivante entre les concentrations du SMOW et de NBS-1 :

$$O^{18}/O^{16} \text{ (SMOW)} = 1,008 O^{18}/O^{16} \text{ (NBS-1)}$$

$$D/H \text{ (SMOW)} = 1,050 D/H \text{ (NBS-1)}.$$

#### 4 - DEVIATION RELATIVE AU SMOW ( $\delta$ )

La déviation par rapport au SMOW de la concentration en un isotope lourd d'un échantillon d'eau ou, plus simplement, la "déviation relative" de cet isotope lourd (dans l'échantillon par rapport au SMOW), est donnée par la formule :

$$\delta (\text{‰}) = \frac{r \text{ (échantillon)} - r \text{ (SMOW)}}{r \text{ (SMOW)}} \cdot 1\,000, \quad (2)$$

dans laquelle, nous l'avons vu,  $r$  représente le rapport isotopique relatif à l'isotope lourd en question.

En désignant, respectivement, par  $\delta_{18}$  et  $\delta_D$  les déviations relatives de  $O^{18}$  et de  $D$  par rapport au SMOW, nous pouvons écrire :

$$\delta_{18} = \frac{r_{18} \text{ (éch.)} - r_{18} \text{ (SMOW)}}{r_{18} \text{ (SMOW)}} \cdot 1\,000$$

$$\delta_D = \frac{r_D \text{ (éch.)} - r_D \text{ (SMOW)}}{r_D \text{ (SMOW)}} \cdot 1\,000$$

avec respectivement,

$$r_{18} \text{ (SMOW)} = 1\,993,5 \cdot 10^{-6}, \text{ que nous arrondirons à } 2\,000 \cdot 10^{-6}$$

$$r_D \text{ (SMOW)} = 161,7 \cdot 10^{-6}, \text{ que nous arrondirons à } 160 \cdot 10^{-6}.$$

Bien que le SMOW ne soit pas considéré comme un étalon pour les concentrations en  $O^{17}$ , nous pouvons lui attribuer, pour le rapport  $r_{17} = O^{17}/O^{16}$ , la valeur moyenne  $400 \cdot 10^{-6}$ , et définir une déviation relative  $\delta_{17}$ , par rapport au SMOW, en écrivant :

$$\delta_{17} = \frac{r_{17} \text{ (éch.)} - r_{17} \text{ (SMOW)}}{r_{17} \text{ (SMOW)}} \cdot 1\,000$$

$$\text{avec } R_{17} \text{ (SMOW)} = 400 \cdot 10^{-6}.$$

En remplaçant dans les expressions ci-dessus les dénominateurs par leurs valeurs numériques, nous obtenons :

$$\left. \begin{aligned} \delta_{18} &= \frac{1}{2} [r_{18} \text{ (éch.)} - r_{18} \text{ (SMOW)}] \cdot 10^6 \\ \delta_{17} &= \frac{1}{0,4} [r_{17} \text{ (éch.)} - r_{17} \text{ (SMOW)}] \cdot 10^6 \\ \delta_D &= \frac{1}{0,16} [r_D \text{ (éch.)} - r_D \text{ (SMOW)}] \cdot 10^6 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

#### 5 - RELATION ENTRE $\delta_D$ , $\delta_{17}$ et $\delta_{18}$

Ces trois paramètres sont liés par les deux relations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \delta_{17} &= 1/2 \delta_{18} \\ \delta_D &= c \delta_{18} + d. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Dans la deuxième relation, établie à la suite d'un nombre important de mesures, seul le coefficient  $c$  nous intéresse. Le terme constant, en effet, dont la valeur moyenne est  $d = 10 \%$ , sera éliminé dans les calculs que nous entreprendrons plus loin de la variation de la masse volumique en fonction des déviations relatives.



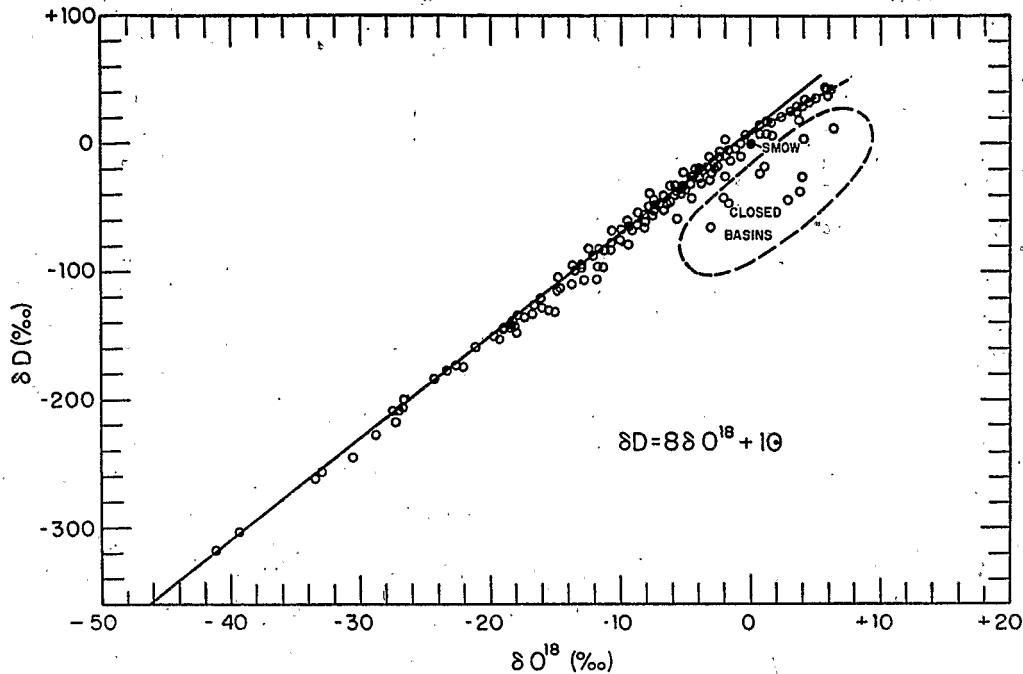


Fig. 1. Deuterium and oxygen-18 variations in rivers, lakes, rain, and snow, expressed as per millage enrichments relative to "standard mean ocean water" (SMOW). Points which fit the dashed line at upper end of the curve are rivers and lakes from East Africa.\*

DANSGAARD (1964) a étudié d'une façon détaillée la valeur du coefficient  $c$  pour les eaux provenant de diverses régions du globe. Ce coefficient est égal à 8 dans l'immense majorité des cas. C'est le cas en particulier pour les eaux continentales de tout l'hémisphère Nord, à l'exception de l'Afrique et du Proche Orient.  $c$  est inférieur à 8 en certains points du globe (certaines îles tropicales, certaines rivières et lacs de l'Afrique Orientale et du Proche Orient) où l'évaporation est particulièrement intense, et pour lesquels  $\delta_{18}$  a une valeur relativement élevée, pouvant même être légèrement supérieure à 0. Pour ces cas exceptionnels, la valeur  $c = 5$  est une moyenne acceptable.

Ces résultats sont mis en évidence sur la figure 1 extraite d'une note de CRAIG (1961a, fig. 1, p. 1702), représentant la relation  $\delta_D = f(\delta_{18})$  pour un nombre important de stations. Tous les points s'y trouvent alignés

\* Figure 1 - Reproduction, avec l'autorisation de l'Auteur et de la Revue, de la fig. 1, p. 1702, de CRAIG H., "Science", vol. 133, pp. 1702-1703, 26 mai 1961. Droits de reproduction réservés, en 1961, à l'"American Association for the Advancement of Science".

Relation entre  $\delta_D$  et  $\delta_{18}$

sur la droite :

$$\delta_D = 8 \delta_{18} + 10 ,$$

à l'exception d'un petit nombre de points pour lesquels  $\delta_{18}$  a une valeur élevée, et qui représentent les eaux de lacs et de rivières de l'Afrique Orientale. Pour ces points, on a  $c = 5$ .

## 6 - INCIDENCE SUR LA MASSE VOLUMIQUE

### 6.1. Modification de la masse volumique correspondant à une variation de $1.10^{-6}$ de la concentration en deutérium

Le calcul est fondé sur l'hypothèse que, sous une pression et à une température données, le volume d'une molécule d'eau est sensiblement constant quelle que soit la formule isotopique de cette molécule.

Prenons un million d'atomes-grammes d'hydrogène ordinaire, H, à l'aide desquels nous formerons  $10^6/2$  molécules-grammes d'eau  $H_2O^{16}$ . La masse totale est :  $m = 18/2 \cdot 10^6 = 9 \cdot 10^6$  g.

Introduisons dans l'ensemble un atome-gramme de D par substitution d'une molécule-gramme de  $HDO^{16}$  à une molécule-gramme de  $H_2O^{16}$ .

Le volume total V ne variera pas sensiblement, alors que la masse totale sera augmentée de  $\Delta m = 1$  gramme, représentant le surcroît de masse D par rapport à H.

La masse volumique  $\rho$  sera ainsi augmentée de :

$$\Delta \rho = \frac{\Delta m}{V} = \rho \frac{\Delta m}{m} \quad \# \quad \frac{\Delta m}{m} = \frac{1}{9} \cdot 10^{-6} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3,$$

puisque  $\rho \# 1$ .

### 6.2. Modification de la masse volumique correspondant à une variation de $1.10^{-6}$ de la concentration en oxygène lourd

La substitution d'un atome-gramme d' $O^{17}$  à un atome-gramme d' $O^{16}$  accroît la masse moléculaire de 1 gramme, celle d' $O^{18}$  de 2 grammes.

Un calcul analogue à celui qui vient d'être fait pour D nous permet d'établir

- qu'à un accroissement de  $1 \cdot 10^{-6}$  de la concentration en  $O^{17}$  correspond un accroissement de la masse volumique de :

$$\Delta\rho = 1/18 \cdot 10^{-6} = 0,56 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3 ;$$

- à un accroissement de  $1 \cdot 10^{-6}$  de la concentration en  $O^{18}$  correspond un accroissement de la masse volumique de :

$$\Delta\rho = 1/9 \cdot 10^{-6} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3 .$$

#### 7 - DIFFERENCE DE MASSE VOLUMIQUE DE DEUX ECHANTILLONS D'EAU DE COMPOSITION ISOTOPIQUE DIFFERENTE

Soit :

- un premier échantillon d'eau caractérisé par les rapports isotopiques  $r_{18.1}$ ,  $r_{17.1}$ ,  $r_{D.1}$ , les déviations relatives  $\delta_{18.1}$ ,  $\delta_{17.1}$ ,  $\delta_{D.1}$  par rapport au SMOW, et dont la masse volumique est  $\rho_1$ ,

- un deuxième échantillon d'eau, de composition isotopique différente, caractérisé par les rapports isotopiques  $r_{18.2}$ ,  $r_{17.2}$ ,  $r_{D.2}$ , les déviations relatives  $\delta_{18.2}$ ,  $\delta_{17.2}$ ,  $\delta_{D.2}$  par rapport au SMOW, et dont la masse volumique est  $\rho_2$ .

Nous nous proposons de calculer la différence  $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$  en fonction des écarts  $\delta$ .

Nous posons :

$$\left. \begin{aligned} \Delta r_{18} &= r_{18.2} - r_{18.1} \\ \Delta r_{17} &= r_{17.2} - r_{17.1} \\ \Delta r_D &= r_{D.2} - r_{D.1} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta\delta_{18} &= \delta_{18.2} - \delta_{18.1} \\
 \Delta\delta_{17} &= \delta_{17.2} - \delta_{17.1} \\
 \Delta\delta_D &= \delta_{D.2} - \delta_{D.1}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \Delta\delta_{18} \\ \Delta\delta_{17} \\ \Delta\delta_D \end{aligned}} \right\} \quad (6)$$

Grâce aux équations (4) reliant  $\delta_{17}$  et  $\delta_D$  à  $\delta_{18}$ , la différence  $\Delta\rho$  devient fonction du seul paramètre  $\delta_{18}$  ou, plutôt, de la différence

$$\Delta\delta_{18} = \delta_{18.2} - \delta_{18.1}$$

Ces équations (4) peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned}
 \Delta\delta_{17} &= 1/2 \quad \Delta\delta_{18} \\
 \Delta\delta_D &= c \quad \Delta\delta_{18}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \Delta\delta_{17} \\ \Delta\delta_D \end{aligned}} \right\} \quad (7)$$

Les différences de concentration  $\Delta r_{18}$ ,  $\Delta r_{17}$  et  $\Delta r_D$  vont ainsi pouvoir être calculées en fonction de  $\Delta\delta_{18}$ .

Les équations (3) permettent, en effet, d'écrire :

$$\Delta\delta_{18} = \delta_{18.2} - \delta_{18.1} = \frac{1}{2} (r_{18.2} - r_{18.1}) \cdot 10^6 = \frac{1}{2} \Delta r_{18} \cdot 10^6$$

d'où :

$$\Delta r_{18} = 2 \cdot 10^{-6} \Delta\delta_{18}$$

De la même manière, et tenant compte, cette fois, des équations (7), nous obtenons :

$$\Delta r_{17} = 0,4 \cdot 10^{-6} \Delta\delta_{17} = 0,2 \cdot 10^{-6} \Delta\delta_{18}$$

$$\Delta r_D = 0,16 c \cdot 10^{-6} \Delta\delta_D = 0,16 c \cdot 10^{-6} \Delta\delta_{18}$$

Pour un écart  $\Delta\delta_{18} = 1 \text{ ‰}$ , les écarts de concentration en  $O^{18}$ ,  $O^{17}$  et D sont :

$$\Delta r_{18} = 2 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta r_{17} = 0,2 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta r_D = 0,16 \cdot c \cdot 10^{-6}$$

A ces écarts de concentration, correspondront (voir chap.6) des écarts partiels de masse volumique de :

$$2 \times 1,1 \cdot 10^{-7} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3 \text{ pour } O^{18}$$

$$0,2 \times 0,56 \cdot 10^{-7} = 0,11 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3 \text{ pour } O^{17}$$

$$0,16 \cdot c \times 1,1 \cdot 10^{-7} = 0,18 \cdot c \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3 \text{ pour D.}$$

Le dernier écart partiel, dû au deutérium, sera égal à :

$$0,18 \times 8 \cdot 10^{-7} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3 \text{ pour } c = 8 \text{ (cas le plus courant),}$$

$$0,18 \times 5 \cdot 10^{-7} = 0,9 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3 \text{ pour } c = 5 \text{ (cas exceptionnels).}$$

L'écart total de masse volumique correspondant à une différence d'une unité ‰ pour  $\delta_{18}$  ( $\Delta\delta_{18} = 1 \text{ ‰}$ ) sera donc, suivant les valeurs de c :

<u>cas général</u>	<u>cas exceptionnels</u>
<u>c = 8</u>	<u>c = 5</u>
$2,2 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ , écart partiel dû à $O^{18}$
$0,1 \cdot 10^{-7}$	$0,1 \cdot 10^{-7}$ " " " " $O^{17}$
$1,4 \cdot 10^{-7}$	$0,9 \cdot 10^{-7}$ " " " " D
<hr/>	<hr/>
$3,7 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ , écart total.

A une valeur quelconque de l'écart  $\Delta\delta_{18}$ , correspondra un écart de masse volumique :

$$\Delta\rho = 3,7 \cdot 10^{-7} \Delta\delta_{18} \text{ g/cm}^3 \quad (8)$$

dans l'immense majorité des cas ( $c = 8$ )

et

$$\Delta\rho = 3,2 \cdot 10^{-7} \Delta\delta_{18} \text{ g/cm}^3 \quad (9)$$

dans les cas exceptionnels où  $c = 5$ .

### 7.2. Remarque importante concernant l'eau de mer

Nous avons signalé au chapitre 3 que, pour l'eau de mer n'ayant subi aucun mélange avec de l'eau douce, les limites de variation de la concentration en  $O^{18}$  sont de  $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ .

Nous avons donc, en valeur absolue :

$$\Delta r_{18} \leq 1 \cdot 10^{-6} ,$$

d'où, également en valeur absolue :

$$\Delta\delta_{18} \leq 1/2 \cdot 10^6 \Delta r_{18} = 1/2 ,$$

ce qui entraîne, pour la masse volumique  $\Delta\rho$  une latitude de variation de

$$\pm 1/2 \times 3,7 \cdot 10^{-7} = \pm 2 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3 .$$

Une eau pure, qui serait extraite de l'eau de mer sans altération de la composition isotopique, aurait donc, dans des conditions physiques données, une masse volumique constante à beaucoup mieux qu'une unité de la 6ème décimale en g/cm<sup>3</sup>.

### 8 - RENSEIGNEMENTS AUJOURD'HUI DISPONIBLES SUR $\delta_{18}$ , DONC SUR LES MASSES VOLUMIQUES

Nous nous réfèrerons uniquement aux renseignements publiés dans :

a) la fig. 1, page 1702, d'une note de CRAIG (1961a) et reproduite en fig.1,

b) le tableau n° 10, pages 459-461, d'une note de DANSGAARD (1964).

Le premier document rend compte des résultats d'environ 400 analyses isotopiques effectuées par l'auteur sur divers échantillons d'eau provenant de rivières, lacs, neige, glace, précipitations, de régions variées.

La figure représente la variation de  $\delta_D$  en fonction de  $\delta_{18}$  pour les valeurs de  $\delta_{18}$  comprises entre - 46 et + 6 ‰.

Les points représentatifs y sont alignés d'une façon spectaculaire sur la droite :

$$\delta_D = 8 \delta_{18} + 10,$$

à l'exception d'un petit nombre pour lesquels  $\delta_{18} > - 4$  ‰, correspondant pour la plupart à des échantillons en provenance de rivières et de lacs d'Afrique orientale. Pour ces derniers points, on aurait plutôt :  $c = 5$ .

Tous les points pour lesquels  $\delta_{18} \leq - 22$  ‰ représentent de la neige ou de la glace des deux pôles.

Si nous exceptons ces derniers points, les valeurs extrêmes de  $\delta_{18}$  figurant dans ce document (- 20 et + 6 ‰) présentent entre elles une différence égale en valeur absolue à 26 ‰, à laquelle correspond, pour les masses volumiques, un écart maximal de  $9 \cdot 10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup> et un écart moyen de 4 à  $5 \cdot 10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup>.

Le deuxième document reproduit les résultats d'analyses isotopiques faites sur des échantillons provenant d'un réseau mondial de stations établi depuis 1961 conjointement par l'"Agence Internationale de l'Energie Atomique" et par l'"Organisation Météorologique Mondiale", pour l'étude des isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène dans les eaux de précipitation.

Les résultats publiés par DANSGAARD concernent des échantillons recueillis mensuellement en 1961 et 1962 en plus de 80 stations.

Sur ce tableau, figurent pour chaque station, entre autres données, les valeurs maximales et minimales de  $\delta_{18}$  et de  $d$ , ainsi que la valeur moyenne de  $c$ .

L'examen de ce tableau nous permet de faire les remarques suivantes:

1°) Les valeurs de  $\delta_{18}$  indiquées pour chaque station, permettent de comparer les caractéristiques de cette station à celles du SMOW.

Si nous voulons nous placer dans les cas les plus défavorables, nous devrions choisir pour ces comparaisons, parmi les deux valeurs  $\delta_{18}$  min. et  $\delta_{18}$  max. correspondant à chaque station, la plus grande en valeur absolue, que nous désignerons par  $\delta_{18.M}^*$

Toutefois, le SMOW, liquide exceptionnellement dense, nous paraît mal convenir comme liquide de comparaison pour une étude portant sur les masses volumiques, et nous pensons plus avantageux de lui substituer une eau de composition isotopique moyenne.

La valeur moyenne de  $\delta_{18.M}$  étant très voisine de  $-8$  ‰, prenons pour eau de comparaison une "eau moyenne" ayant  $\delta_{18} = -8$  ‰. Désignons cette dernière valeur par  $\delta_{18}$  moy. ( $\delta_{18}$  moy. =  $-8$  ‰). Soit  $\rho_{-8}$  la masse volumique de ce liquide en g/cm<sup>3</sup>, pour des conditions données de température et de pression.

La figure 2 rend compte de la répartition des écarts  $\Delta\delta_{18} = \delta_{18M} - \delta_{18moy.}$  ou, ce qui revient au même,  $\Delta\rho = \rho - \rho_{-8}$ , pour les 84 stations du tableau. Le nombre des stations pour lesquelles l'écart  $\Delta\delta_{18}$  ou  $\Delta\rho$  a une valeur donnée est portée en ordonnée. En abscisse sont portées d'une part (échelle de dessous) les valeurs de  $\Delta\delta_{18}$  et, d'autre part (échelle de dessus), les valeurs correspondantes de  $\Delta\rho$ .

Cette dernière échelle a été calculée avec :

$c = 8$  pour les valeurs négatives de  $\delta_{18.M}$ , soit  $\Delta\delta_{18} < +8$  ‰

$c = 5$  pour les valeurs positives de  $\delta_{18.M}$ , soit  $\Delta\delta_{18} > +8$  ‰.

Ce changement de valeur pour  $c$  entraîne comme conséquence que l'échelle des masses volumiques est formée de deux portions qui ne se raccordent pas très exactement.

Examinons pour chaque station l'écart  $\Delta\delta_{18} = \delta_{18.M} - \delta_{18moy.}$ . Pour 72 stations sur les 84 du tableau de DANSGAARD, cet écart reste, en valeur absolue, inférieur ou égal à  $8$  ‰, à quoi correspond, pour les masses volumiques,



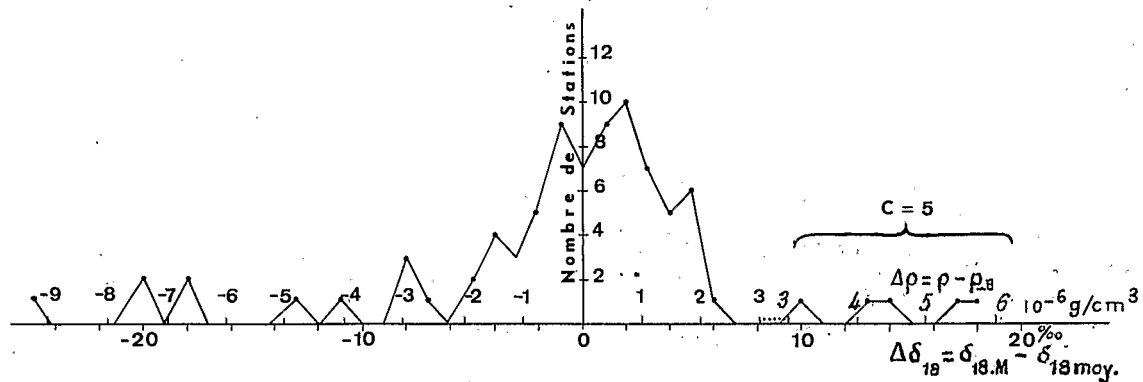


Figure 2

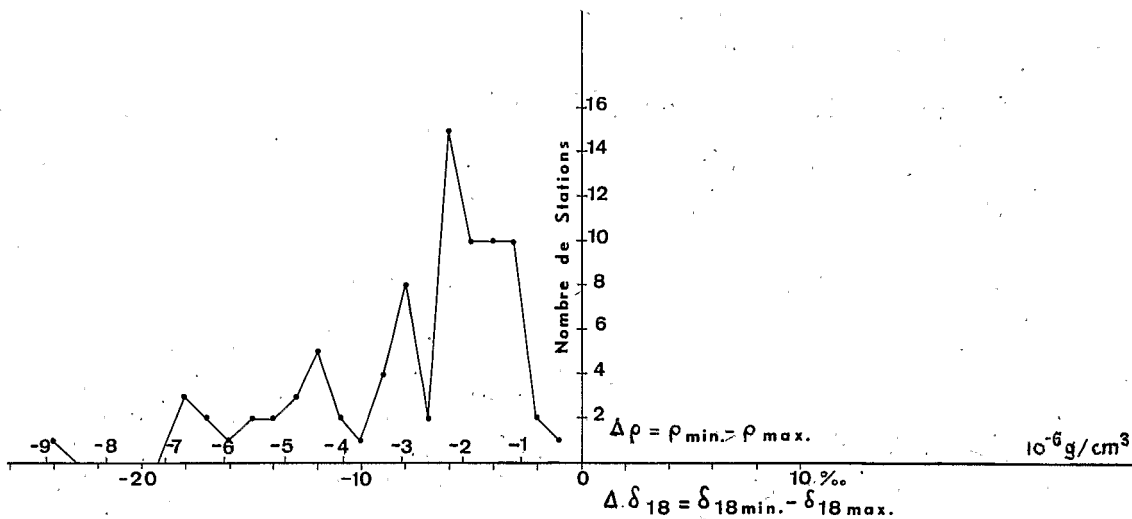


Figure 3

Légendes des figures

Figure 2 - Répartition des écarts en  $\delta_{18}$  (ou, ce qui revient au même, en  $\rho$ ) observés aux 84 stations du tableau de DANSGAARD. Les ordonnées portent le nombre de stations pour lesquelles l'écart  $\Delta\delta_{18} = \delta_{18.M} - \delta_{18.moy}$  (échelle de dessous) ou  $\Delta\rho = \rho - \rho_{18}$  (échelle de dessus) a une valeur donnée.

La correspondance entre les deux échelles des abscisses (celle en  $\delta_{18}$  et celle en  $\rho$ ) est obtenue avec  $c = 8$  pour  $\delta_{18.M} < 0$  et  $c = 5$  pour  $\delta_{18.M} > 0$ .

Figure 3 - Répartition des écarts annuels observés aux 84 stations du tableau de DANSGAARD.

En ordonnée est porté le nombre de stations pour lesquelles l'écart  $\Delta\delta_{18} = \delta_{18.min} - \delta_{18.max}$  (échelle de dessous) ou  $\Delta\rho = \rho_{min} - \rho_{max}$  (échelle de dessus) a une valeur donnée.

La correspondance entre les deux échelles des abscisses (celle en  $\delta_{18}$  et celle en  $\rho$ ) est obtenue pour  $c = 8$ .

$$|\Delta\rho| = |\rho - \rho_{-8}| \leq 3 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3.$$

Pour 11 stations, l'écart, en valeur absolue, est compris entre 9 et 20 ‰, à quoi correspond, en g/cm<sup>3</sup>,

$$3 \cdot 10^{-6} \leq |\rho - \rho_{-8}| \leq 7 \cdot 10^{-6}$$

Parmi ces dernières, quatre stations canadiennes se font remarquer par les valeurs les plus élevées de l'écart, soit 18 ‰ (Edmonton et Fort Smith) et 20 ‰ (Goose Bay et White-Horse).

Enfin, pour une station, NORD (Groenland), l'écart est en valeur absolue, égal à 25 ‰, ce qui donne, pour la masse volumique,

$$|\rho - \rho_{-8}| = 9 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3.$$

2°) La comparaison, pour les différentes stations des valeurs maximales et minimales de  $\delta_{18}$  est intéressante, en ce qu'elle nous renseigne sur la variation que peut subir la masse volumique, en une même station, au cours d'une année.

Sur les 84 stations examinées, 62, soit les trois quarts, ont des différences  $\Delta\delta_{18} = \delta_{18\text{max.}} - \delta_{18\text{min.}}$  inférieures à 9 ‰, à quoi correspond

$$\Delta\rho = \rho_{\text{max.}} - \rho_{\text{min.}} \leq 3 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3.$$

Pour le reste des stations, à l'exception d'une seule, NORD (Groenland) la différence est comprise entre 10 et 18 ‰, à quoi correspond, en g/cm<sup>3</sup>,

$$4 \cdot 10^{-6} \leq \rho_{\text{max.}} - \rho_{\text{min.}} \leq 7 \cdot 10^{-6}.$$

Dans ce nombre, nous retrouvons les quatre stations canadiennes citées plus haut.

Enfin, la seule station NORD (Groenland) présente une différence  $\delta_{18\text{max.}} - \delta_{18\text{min.}}$  particulièrement élevée, soit 24 ‰, à laquelle correspond:

$$\rho_{\text{max.}} - \rho_{\text{min.}} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3.$$

La répartition de ces différences est représentée en figure 3 qui, comme la figure 2, porte deux échelles d'abscisses, une échelle en  $\Delta\delta_{18}$  (sous la ligne des abscisses) et une en  $\Delta\rho$  (au-dessus de cette ligne).

9 - CONCLUSIONS : RECHERCHE D'UNE  
LIMITE SUPERIEURE DES ECARTS DE MASSE VOLUMIQUE

1°) Nous avons successivement examiné, pour chaque station, l'écart maximal de masse volumique pouvant exister entre l'eau et une "eau moyenne" correspondant à  $\delta_{18} = - 8 \text{ ‰}$ .

Dans l'immense majorité des cas (86 % des stations) cet écart reste inférieur ou égal à  $3.10^{-6} \text{ g/cm}^3$ .

Cette limite n'est dépassée que pour un petit nombre de stations. Pour celles-ci, l'écart reste limité à  $7.10^{-6} \text{ g/cm}^3$ , sauf pour une seule station, NORD (Groenland), pour laquelle il atteint  $9.10^{-6} \text{ g/cm}^3$ .

2°) En un même lieu, l'écart annuel de masse volumique reste, lui aussi, inférieur ou égal à  $3.10^{-6} \text{ g/cm}^3$  pour les trois quarts des stations. Il est inférieur ou égal à  $7.10^{-6} \text{ g/cm}^3$  pour le reste des stations, sauf pour la seule station NORD pour laquelle il atteint  $9.10^{-6} \text{ g/cm}^3$ .

Il semble donc raisonnable, mises à part les latitudes particulièrement élevées, de considérer que les écarts de masse volumique résultant du facteur isotopie, par rapport à une valeur moyenne, sont limités, en tout lieu et en toute saison à

$3.10^{-6} \text{ g/cm}^3$  dans l'immense majorité des cas,

$7.10^{-6} \text{ g/cm}^3$  dans les cas exceptionnels.

3°) Au-delà de cette dernière limite, nous ne trouvons que l'eau de la station NORD (latitude :  $81^{\circ}36'N$ ), puis les glaces polaires. Pour ces dernières,  $\delta_{18}$  peut aller jusqu'à  $\pm 40 \text{ ‰}$ , ce qui donne pour la masse volumique :

$$\rho - \rho_{-8} = - 22.10^{-6} \text{ g/cm}^3.$$

4°) Des écarts particulièrement élevés pourraient être obtenus en comparant entre eux deux échantillons d'eau, dont l'un serait prélevé en saison froide et en haute latitude, et l'autre en saison chaude en une station pour laquelle  $\delta_{18\text{max}}$  serait positif.

Le cas absolument le plus défavorable serait obtenu en comparant l'eau provenant de la fonte des glaces polaires ( $\delta_{18} = - 40 \text{ ‰}$ ) à celle

prélevée à Kano en saison chaude ( $\delta_{18\text{max.}} = + 10 \text{ ‰}$ , valeur la plus élevée du tableau de DANSGAARD).

La différence de masse volumique entre ces deux échantillons serait alors ( $c = 5$  à Kano) de  $18 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ .

Il s'agit ici d'une limite supérieure absolue, qui ne saurait avoir qu'un intérêt purement théorique.

#### 10 - R E M E R C I E M E N T S

Nous sommes heureux de remercier très vivement le Dr H. CRAIG et la revue "Science" pour nous avoir aimablement autorisé à reproduire dans cet article la très intéressante figure 1, p.170 du volume 133 de cette revue.

Nous sommes, de même très heureux de remercier très vivement le Dr W. DANSGAARD et la revue "Tellus" pour nous avoir aimablement permis d'utiliser la si précieuse documentation publiée au volume 16, n°4 de cette revue, et particulièrement le tableau n°10.

#### BIBLIOGRAPHIE

- CRAIG H. (1961a) - Isotopic Variations in Meteoric Waters.- Science, CXXXIII, pp. 1702-1703.
- CRAIG H. (1961b) - Standard for reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters. Ibid., CXXXIII, pp.1833-1834.
- DANSGAARD W. (1961) - The isotopic Composition of Natural Waters. Medd. om Grönland, CLXV (2), pp. 1-120.
- DANSGAARD W. (1964) - Stable isotopes in precipitation - Tellus, XVI (4), pp.436-468.
- EPSTEIN S., MAYEDA T. (1953) - Variations of the  $O^{18}$  content of Water from Natural Sources. - Geochim. et Cosmochim., Acta 4, p.213-224.
- MENACHE M. (1965) - Litre et Décimètre Cube. Densité et Masse Volumique. Conséquences de l'abandon du litre comme unité de volume pour les mesures de précision - Cahiers Océanographiques, XVII, 9 (novembre 1965), pp. 625-646.

551.463.1  
551.464.6.02