

Olea

Offprint from „Metrologia“  
*Journal International de Métrologie scientifique — International Journal of scientific Metrology*  
*Internationale Zeitschrift für wissenschaftliche Metrologie. Vol. 3, No. 3, July 1967, Pages 58—63*

Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York

**HOMMAGE  
de l'AUTEUR**

**Du problème de la masse volumique de l'eau**

M. MENACHÉ

Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, Paris, France

Reçu le 28 février 1967

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

Collection de Référence

10 NOV. 1967

n° 1791

### Abstract

The knowledge of the density of water, accurate to within  $1.10^{-3}$  kg/m<sup>3</sup>, is an urgent necessity to-day, especially in oceanography. At the present time, this degree of accuracy is far from being attained.

A review of basic works on the subject is given. Absolute determinations on the density of air-free water at 4 °C and under pressure of one normal atmosphere have been carried out between 1895 and 1905. The value obtained, 999.972 kg/m<sup>3</sup>, is not related to a definite isotopic composition of water and, therefore, no longer has a precise meaning. The laws of variation with temperature, pressure and concentration in dissolved atmospheric gases, in usage to-day, are discussed. As yet, only the law of variation with pressure, in the region of atmospheric pressure, is sufficiently accurate to be used in calculating the density.

A brief account of the isotopic composition of natural waters is given. A relationship between density and isotopic composition is proposed, which should be submitted to experimental verification. An estimate is made of the differences in density between two samples of natural water of different isotopic compositions.

The need is emphasized for a new comprehensive experimental study regarding the problem of the density of water.

### Résumé

La connaissance de la masse volumique de l'eau à la précision de  $1.10^{-3}$  kg/m<sup>3</sup>, est aujourd'hui une nécessité urgente, notamment en océanographie. Dans l'état actuel de nos connaissances, cette précision est loin d'être atteinte.

Un rappel est fait des travaux fondamentaux sur la question. Des déterminations absolues de la masse volumique de l'eau privée d'air, à 4 °C et sous une atmosphère normale, ont été effectuées entre 1895 et 1905. La valeur obtenue, 999,972 kg/m<sup>3</sup>, n'est pas rapportée à une formule isotopique définie pour l'eau et n'a plus, de ce fait, une signification rigoureuse. Les lois de variation en fonction de la température, de la pression et de la concentration en gaz atmosphériques dissous, actuellement en usage, sont passées en revue et discutées. Seule, la loi de variation avec la pression permet d'obtenir, pour les déterminations faites à la pression atmosphérique, une précision satisfaisante dans le calcul de la masse volumique.

Un exposé succinct sur la composition isotopique des eaux naturelles est présenté. Une formule reliant masse volumique et composition isotopique est proposée, qui devrait être soumise à vérification expérimentale. Une évaluation est faite de l'ordre de grandeur des écarts de masse volumique pouvant exister entre deux échantillons d'eau naturelle de compositions isotopiques différentes.

Une nouvelle étude expérimentale d'ensemble du problème de la masse volumique de l'eau apparaît nécessaire et urgente.

### 1. Préambule

En Océanographie Physique, la masse volumique de l'eau de mer ou, à son défaut, sa densité, est l'une des grandeurs fondamentales dont la connaissance est indispensable dans l'immense majorité des problèmes. Son gradient vertical détermine le degré de stabilité de l'eau océanique en un lieu et à une profondeur donnés. Le champ des masses volumiques dans les trois dimensions d'une zone océanique permet la détermination indirecte en grandeur, en direction et à toutes profondeurs, des courants dont cette zone océanique est le siège.

Pour de telles études, nous avons besoin de connaître la masse volumique de l'eau de mer à une précision au moins égale à  $1.10^{-2}$  kg/m<sup>3</sup> et, si possible, à  $1.10^{-3}$  kg/m<sup>3</sup>.

Pour la plupart des problèmes océanographiques faisant intervenir la masse volumique de l'eau de mer, cette grandeur n'a besoin, il est vrai, d'être connue qu'à une constante près, ce qui fait qu'on lui substitue la densité, rapportée à l'eau pure, à 4 °C, sous une atmosphère normale.

Il y a, toutefois, un domaine d'études où la connaissance en vraie valeur, et avec la meilleure précision possible, de la masse volumique de l'eau de mer est nécessaire. Il s'agit de la recherche de relations entre les différentes grandeurs caractéristiques de l'eau de mer, et notamment sa chlorinité d'une part, sa conductivité électrique et sa masse volumique dans des conditions physiques données d'autre part; la chlorinité d'un échantillon d'eau de mer étant, à peu de choses près, la masse, exprimée en grammes, des ions Cl<sup>-</sup> contenus dans un kilogramme d'eau de mer [1].

Du fait que les constituants majeurs de l'eau de mer s'y trouvent toujours en proportions sensiblement constantes [2], de telles relations ont pu être établies depuis le début de ce siècle, dans lesquelles la densité, telle que nous venons de la définir, est substituée à la masse volumique [3].

Grâce à ces relations, à partir de la chlorinité aisément déterminée par voie chimique, la densité d'un échantillon d'eau de mer à une température et sous une pression données, peut être calculée à la précision d'une unité de la 5ème décimale, ce qui équivaut pour la masse volumique à  $1.10^{-2}$  kg/m<sup>3</sup>.

Dans la pratique, la densité de l'eau de mer n'est donc jamais déterminée directement, mais calculée à partir d'une détermination de chlorinité. La limite de précision de  $1.10^{-5}$  que nous avons indiquée pour la densité correspond à la précision moyenne de la méthode classique de détermination de la chlorinité. En outre, et malgré des vérifications expérimentales en nombre limité, nous ne sommes pas certains que la constance des proportions des constituants majeurs de l'eau de mer permette d'obtenir la densité à partir de la chlorinité avec une précision supérieure à l'unité de la 5ème décimale.

Or, depuis quelques années, avec la mise au point de conductimètres électroniques (appelés *salinomètres*), il devient possible de déterminer très rapidement la conductivité électrique de l'eau de mer à une précision qui devrait permettre d'obtenir la densité à  $\pm 2.10^{-6}$  près. A cette précision, la validité des relations établies entre les diverses grandeurs physiques caractérisant l'eau de mer a besoin d'être vérifiée.

Une nouvelle étude des relations pouvant être établies entre la chlorinité de l'eau de mer d'une part, sa conductivité électrique et sa masse volumique dans des conditions physiques données d'autre part, ainsi que de leurs limites de précision, devient, en particulier, nécessaire. Elle a été entreprise par Cox [4], au National Institute of Oceanography, à Wormley, Grande Bretagne, et se poursuit aujourd'hui sur le plan international. Un "Comité International d'Experts pour

les Tables et Etalons Océanographiques" (Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards) [5a], présidé par COX (malheureusement décédé le 19 mars 1967), a été créé en 1964 sous l'égide de l'Unesco, en vue de coordonner les travaux entrepris dans le cadre de cette étude.

L'étude en question exigeait qu'il soit procédé sur un grand nombre d'échantillons d'eau de mer de diverses provenances, à des déterminations de chlorinité, de conductivité et de masse volumique, ces deux dernières devant être absolues, celles de la masse volumique devant se faire à la précision de  $1.10^{-3}$  kg/m<sup>3</sup>. Elle se trouve aujourd'hui bloquée, sur le plan de la masse volumique, par l'insuffisance de nos connaissances de la masse volumique de l'eau pure, et par l'impossibilité de disposer d'un autre liquide de référence dont la masse volumique soit connue à la précision requise.

On aurait pu, à la rigueur, se contenter pour l'eau de mer de connaître la masse volumique à un facteur près, qui soit rigoureusement constant. Il ne serait pas possible, aujourd'hui, de parvenir même à ce résultat en l'absence d'une loi reliant, pour l'eau pure, composition isotopique et masse volumique, et devant la difficulté de disposer, pour toutes les déterminations, d'une eau de référence de formule isotopique absolument constante.

C'est cette impasse où nous nous trouvons qui a amené les océanographes physiciens à s'intéresser à la question de la masse volumique de l'eau pure et l'auteur, lui-même océanographe-physicien, à essayer de faire le point de nos connaissances sur ce problème fondamental, dont l'intérêt sur le plan de la métrologie est, par ailleurs, évident.

## 2. Etat de nos connaissances sur la masse volumique de l'eau

Nous connaissons actuellement quatre facteurs dont dépend la masse volumique de l'eau pure dans la limite de précision de  $1.10^{-3}$  kg/m<sup>3</sup>. Ce sont: la température, la pression, la concentration en gaz dissous et la composition isotopique. On convient, en effet, à cause du grand pouvoir dissolvant de l'eau, de considérer comme pure une eau contenant des gaz atmosphériques dissous.

Pour connaître, à la précision voulue, la masse volumique  $\rho$  de l'eau pure pour toutes valeurs des paramètres dont elle est fonction, il est indispensable de connaître avec une précision suffisante:

1. au moins une valeur de cette grandeur,  $\rho_0$ , que nous appelons «valeur fondamentale», pour une valeur définie de chacun des paramètres;

2. les lois de ses variations en fonction de la variation de chacun de ces paramètres.

Nous allons voir qu'à la précision de  $1.10^{-3}$  kg/m<sup>3</sup>, aucune de ces deux conditions ne se trouve vérifiée.

### 2.1. Valeur fondamentale de la masse volumique

La première condition implique la connaissance de la masse volumique de l'eau pure à  $1.10^{-3}$  kg/m<sup>3</sup> près, dans des conditions définies que nous pourrions appeler «conditions normales», de température, de pression, de concentration en les divers gaz atmosphériques dissous, et de composition isotopique.

Ce que nous connaissons, c'est une valeur et une seule, se rapportant à l'eau absolument pure, c'est à dire exempte de gaz dissous, à la température de 4 °C et sous la pression de 101 325 N/m<sup>2</sup> (1 atmosphère normale), sans mention de formule isotopique.

Cette valeur, 999,972 kg/m<sup>3</sup>, est le fruit du travail de trois groupes de savants qui ont procédé sur des objets ayant une forme géométrique aussi parfaite que possible (cube ou cylindre), à des déterminations de volume par mesure directe des dimensions de l'objet, et à des mesures de la poussée hydrostatique du même objet immergé dans l'eau.

GUILLAUME [5b], de 1902 à 1905, a procédé à trois groupes de mesures donnant pour la masse volumique une valeur moyenne de 999,971 kg/m<sup>3</sup>.

CHAPPUIS [6], de 1896 à 1902, a procédé à 5 groupes de mesures donnant un résultat moyen de 999,974 kg/m<sup>3</sup>.

MACÉ DE LÉPINAY, BUISSON et BENOIT [7], de 1902 à 1905, ont procédé à deux groupes de mesures donnant un résultat moyen de 999,973 kg/m<sup>3</sup>.

Le travail de GUILLAUME a porté sur trois cylindres de bronze dur (volumes respectifs: 1995, 1299 et 782 cm<sup>3</sup>), dont les dimensions ont été mesurées par la méthode des contacts mécaniques.

Les deux autres travaux ont porté sur des cubes transparents dont les arêtes ont été mesurées par des procédés interférentiels différents. CHAPPUIS a utilisé des cubes de crown d'arêtes respectives 4, 5 et 6 cm; MACÉ DE LÉPINAY, BUISSON et BENOIT, deux cubes de quartz de 4 et 5 cm d'arêtes.

La moyenne pondérée de l'ensemble de ces résultats a été d'abord, en 1910, fixée par BENOIT [8] à 999,973 puis portée à 999,972 kg/m<sup>3</sup> par GUILLAUME [9] en 1927.

Ces travaux de grande valeur et de haute précision ont, malheureusement, été effectués à une époque où l'on connaissait peu de choses sur la composition isotopique de l'eau et sur l'influence de cette composition sur la masse volumique.

Nous ignorons à quelle composition isotopique correspondrait la valeur ainsi trouvée de la masse volumique de l'eau dans les conditions qui ont été précisées.

### 2.2. Variation avec la température

Plusieurs travaux sur la dilatation thermique de l'eau pure ont été réalisés à la fin du siècle dernier. Nous ne citerons que les deux derniers en date, qui ont abouti à l'élaboration des deux meilleures tables, toujours en usage, permettant de calculer, en fonction de la température, la densité de l'eau pure, privée d'air, sous une atmosphère normale, par rapport à l'eau pure, privée d'air, à 4 °C et sous une atmosphère normale.

Il s'agit des travaux de CHAPPUIS [10] et de THIESSEN [11]. Les premiers comprennent deux séries de mesures ayant eu lieu en 1891 et 1897 au Bureau International des Poids et Mesures; les seconds, des mesures effectuées en 1896 à l'Institut Impérial Physico-Chimique de Charlottenburg, avec l'aide de SCHEEL et de DIESELHORST.

Les deux tables, de précision équivalente, donnent les valeurs de la densité à 7 décimales pour toutes les valeurs de la température, exprimées en dixième de degré Celsius, comprises entre 0 et 40 °C. Il est entendu que seules les six premières décimales ont une signification, la septième étant seulement indiquée pour les besoins de l'interpolation.

A partir de la densité donnée par ces tables, la masse volumique de l'eau est obtenue en multipliant cette densité par la valeur de la masse volumique du liquide de référence que, en attendant mieux, nous sommes obligés de prendre égale à  $999,972 \text{ kg/m}^3$ .

Au sujet de ces travaux, nous pouvons faire les remarques suivantes:

1. Les valeurs de la densité obtenues par CHAPPUIS dans ses deux séries d'observations concordent à  $1,10^{-6}$  près entre 1 et  $15^\circ\text{C}$ .

A partir de  $16^\circ\text{C}$ , les deux séries de valeurs présentent entre elles des écarts qui augmentent en valeur absolue avec la température (Fig. 1a), les valeurs de la deuxième série, 1897, étant systématiquement plus faibles que celles de 1891 (cf. CHAPPUIS, 1907, pp. D 35 et D 36).

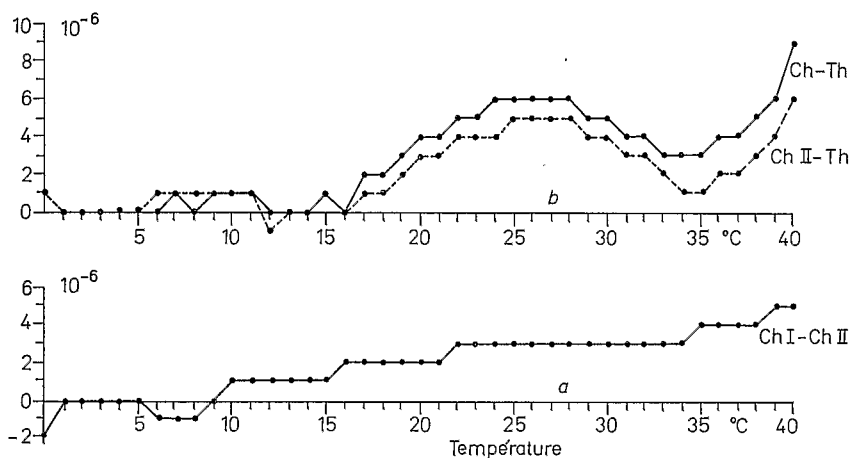


Fig. 1. Ecart, exprimé en unités de la 6ème décimale, entre les résultats des différentes observations de la densité de l'eau privée d'air, sous une atmosphère normale, en fonction de la température. La densité est rapportée à l'eau privée d'air, sous une atmosphère normale, à  $4^\circ\text{C}$ .

Ch I = résultats de la première série d'observations (1891) de CHAPPUIS; Ch II = résultats de la deuxième série d'observations (1897) de CHAPPUIS. Ch = moyenne des résultats des deux séries d'observations de CHAPPUIS; valeurs figurant dans la table de cet auteur; Th = résultats des observations de THIESEN figurant dans la table de cet auteur

2. Les valeurs figurant dans les tables de CHAPPUIS (moyennes des valeurs de 1891 et 1897) et de THIESEN concordent également à  $1,10^{-6}$  près entre 0 et  $16^\circ\text{C}$ . Au delà de  $16^\circ\text{C}$ , ces valeurs présentent entre elles des écarts augmentant en valeur absolue avec la température (Fig. 1b), les valeurs de THIESEN étant toujours plus faibles que la deuxième série des valeurs de CHAPPUIS et, à plus forte raison, que les valeurs moyennes figurant dans les tables de CHAPPUIS (cf. CHAPPUIS, 1907, p. D 37).

CHAPPUIS (1907, p. D 36) attribue la divergence des résultats de ses deux séries de mesures aux erreurs affectant les coefficients de dilatation des réservoirs différents utilisés: verre dur dans la première série, platine iridié dans la seconde.

MENDELEEV [12] a repris les résultats de THIESEN et en a tiré une nouvelle formule. TILTON et TAYLOR [13] en ont fait de même pour ceux de CHAPPUIS. Aucune des deux tentatives n'a abouti à réduire les écarts entre les valeurs obtenues à partir des résultats fondamentaux de THIESEN et de CHAPPUIS.

### 2.3. Variation avec la pression

On se rapporte aux travaux d'AMAGAT [14] et de PAGLIANI et VICENTINI [15] et on admet qu'à une augmentation de pression de  $133,3 \text{ N/m}^2$  (1 mm de mercure normal) correspond une augmentation de la

masse volumique de  $0,0666 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ , [5 b, 6]. Les tables d'EKMAN [16] donnent des résultats du même ordre de grandeur: de  $0,067 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  à  $0^\circ\text{C}$  à  $0,061 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  à  $20^\circ\text{C}$ .

L'incertitude sur le facteur 0,066 est donc de l'ordre de quelques unités de la troisième décimale. Cette précision est suffisante pour les déterminations faites à l'air libre, pour lesquelles la pression atmosphérique varie dans de faibles limites. Pour les déterminations faites à des pressions artificiellement réduites ou élevées, une meilleure connaissance de la valeur du troisième chiffre décimal deviendrait indispensable.

### 2.4. Variation avec la concentration en gaz dissous

MAREK [17], en 1891, a essayé, le premier, de mesurer la différence, pour une même température

$t^\circ\text{C}$ , entre la densité  $d_t$  d'un échantillon d'eau privée d'air et celle,  $d'_t$ , de la même eau saturée d'air. De 0 à  $14^\circ\text{C}$ , cette différence est de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-6}$ . Elle diminue aux températures plus élevées.

Le tableau de MAREK (p. 172), qui donne les valeurs de  $d_t - d'_t$  pour les valeurs entières de la température de 0 à  $20^\circ\text{C}$ , est reproduit par GUILLAUME [5b], CHAPPUIS [6] et par diverses tables de constantes.

MAREK reconnaît lui-même le caractère relatif qu'il faut attribuer dans ses observations aux termes «privée» et «saturée» d'air. Dans ces observations, l'eau était d'abord soumise, entre 20 et  $30^\circ\text{C}$ , durant un temps qui n'est pas précisé, au vide d'une machine pneumatique. Elle est alors supposée privée d'air. Elle est ensuite supposée saturée d'air au bout d'une exposition, sans agitation, à l'air atmosphérique durant un à trois jours.

CHAPPUIS a procédé à quelques mesures de contrôle sur les valeurs de MAREK. Il a d'abord entrepris une étude de la vitesse de dissolution de l'air dans l'eau [10], dont il a pu conclure qu'au bout de quatre jours d'exposition à l'air, sans agitation, à  $13,5^\circ\text{C}$ , l'eau initialement privée d'air n'avait atteint que 74% de sa saturation.

Il a ensuite [18] effectué des mesures très précises de la perte de densité que subit l'eau en passant, aux

températures comprises entre 5 et 8 °C, de l'état d'absence d'air à celui de saturation. Cette perte est de  $3,0 \cdot 10^{-6}$ , en assez bon accord avec la valeur extraite du tableau de MAREK:  $3,4 \cdot 10^{-6}$ .

Le tableau de MAREK, le seul dont nous disposons aujourd'hui pour évaluer l'influence des gaz atmosphériques dissous dans les déterminations de masse volumique, nous permet donc, malgré les critiques qu'il mérite, une bonne première approximation sur les résultats, avec une incertitude ne dépassant probablement pas  $1 \cdot 10^{-3}$  kg/m<sup>3</sup>. Nous pouvons toutefois reprocher aux valeurs de MAREK:

1. qu'elles se réfèrent à des conditions d'absence d'air et de saturation certainement éloignées de la réalité;

2. qu'elles ne fournissent que la différence de densité entre les deux conditions extrêmes, ce qui oblige à supposer que la perte de densité est proportionnelle au degré de saturation de l'eau en gaz atmosphériques. Cette hypothèse reste à vérifier;

3. qu'elles font intervenir la notion d'«air dissous» que nous estimons insuffisamment précise. En effet, les gaz atmosphériques et, en particulier, les deux principaux, l'azote et l'oxygène, ont, à une température donnée, des coefficients de solubilité dans l'eau différents, ce qui entraîne comme conséquence qu'ils se trouvent en proportions différentes dans l'air et dans l'eau.

#### 2.5. Variation avec la composition isotopique de l'eau

L'eau contient en proportions légèrement variables deux isotopes d'hydrogène: le protium ou hydrogène ordinaire <sup>1</sup>H ou H, le plus abondant, et le deuterium <sup>2</sup>H ou D; et trois isotopes d'oxygène: <sup>16</sup>O, le plus abondant, <sup>17</sup>O et <sup>18</sup>O.

Si nous représentons par [<sup>1</sup>H], [D], [<sup>18</sup>O], etc., les quantités d'atomes-grammes des divers éléments contenus dans un volume donné d'un échantillon d'eau, les proportions moyennes de ces éléments dans l'eau naturelle sont:

$$\frac{[{}^2\text{H}]}{[{}^1\text{H}]} = \frac{[D]}{[H]} = \frac{160}{999\,840}$$

$$[{}^{18}\text{O}]/[{}^{17}\text{O}]/[{}^{16}\text{O}] = 2\,000/400/997\,600. \quad (1)$$

La concentration en <sup>17</sup>O varie peu d'un échantillon à un autre, et cette variation reste en rapport avec la variation correspondante en <sup>18</sup>O. La différence de concentration en <sup>17</sup>O pouvant exister entre deux échantillons quelconques d'eau entraîne pour ces échantillons une différence de masse volumique pratiquement négligeable, qui peut d'ailleurs se calculer à partir de la différence de concentration des mêmes échantillons en <sup>18</sup>O. Il est donc rarement question de cet élément dans les études isotopiques de l'eau.

Le tritium <sup>3</sup>H ou T n'existe dans l'eau qu'à l'état de traces et son incidence sur la masse volumique du liquide est également négligeable.

Les études sur l'isotopie de l'eau portent donc généralement sur les deux seuls isotopes lourds <sup>2</sup>H et <sup>18</sup>O, pour lesquels on définit les *rappports isotopiques*  $r_D$  et  $r_{18}$  par les relations:

$$r_D = \frac{[D]}{[H]} = \frac{[{}^2\text{H}]}{[{}^1\text{H}]} ; r_{18} = \frac{[{}^{18}\text{O}]}{[{}^{16}\text{O}]} \quad (2)$$

Ces rapports isotopiques sont déterminés par spectrométrie de masse.

L'eau peut ainsi être considérée comme une solution dans la variété isotopique la plus légère et la plus abondante <sup>1</sup>H<sub>2</sub><sup>16</sup>O des autres variétés plus lourdes, telles que <sup>1</sup>H<sup>2</sup>H<sup>16</sup>O, <sup>1</sup>H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, etc.

Dans cette solution, la tension de vapeur du solvant <sup>1</sup>H<sub>2</sub><sup>16</sup>O est légèrement supérieure à celle des différents solutés.

Lorsque la phase liquide et la phase vapeur coexistent, la vapeur est donc toujours plus pauvre que le liquide en isotopes lourds.

De cette propriété découlent les 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 généralement 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 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 activant l'évaporation, ajoute son effet à l'enrichissement de l'eau en isotopes lourds.

Enfin, dans l'équilibre glace-eau, la glace est très légèrement plus riche que l'eau en isotopes lourds.

##### 2.5.1. Eau de mer et étalon d'isotopie

Alors que la composition isotopique de l'eau continentale est variable, celle de l'eau de mer, à condition que celle-ci n'ait pas subi d'addition d'eau douce, est remarquablement constante.

DANSGAARD [19] estime que pour l'eau de mer, le rapport isotopique  $r_{18}$  ne dépasse pas  $1 \cdot 10^{-6}$  de part et d'autre de sa valeur moyenne.

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

CRAIG [20] a ainsi défini une eau de mer moyenne, le SMOW (Standard Mean Ocean Water), dont il a fait l'eau de référence pour les concentrations en <sup>2</sup>H et en <sup>18</sup>O.

Cet étalon est défini par les valeurs suivantes:

$$r_{18} = 1993,5 \cdot 10^{-6} ; r_D = 158 \cdot 10^{-6}. \quad (3)$$

NIEF et ses collaborateurs, par une détermination plus précise (résultats non publiés), trouvent pour le deuxième rapport la valeur suivante:  $r_D = 161,7 \cdot 10^{-6}$ .

Le SMOW est lui-même défini par rapport à un étalon primaire, dont les concentrations en <sup>2</sup>H et en <sup>18</sup>O sont connues avec grande précision, 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.

Par rapport au SMOW, les *déviations relatives*  $\delta_{18}$  et  $\delta_D$  ( $^0/_{00}$ ), pour un échantillon donné d'eau, sont définies par les expressions suivantes:

$$\begin{aligned}\delta_{18} &= \frac{r_{18}(\text{échantillon}) - r_{18}(\text{SMOW})}{r_{18}(\text{SMOW})} \cdot 10^3 \\ \delta_D &= \frac{r_D(\text{échantillon}) - r_D(\text{SMOW})}{r_D(\text{SMOW})} \cdot 10^3.\end{aligned}\quad (4)$$

### 2.5.2. Variation de la masse volumique en fonction de la composition isotopique

Soient deux échantillons d'eau, de compositions isotopiques différentes, caractérisées par les déviations relatives  $\delta_{18}$  et  $\delta_D$  pour le premier,  $\delta'_{18}$  et  $\delta'_D$  pour le second, et ayant, dans des conditions physiques données, les masses volumiques respectives  $\rho$  et  $\rho'$ .

Nous posons

$$\begin{aligned}\Delta\delta_{18} &= \delta'_{18} - \delta_{18} \\ \Delta\delta_D &= \delta'_D - \delta_D \\ \Delta\rho &= \rho' - \rho.\end{aligned}\quad (5)$$

A partir de l'hypothèse que le volume d'une molécule d'eau, dans des conditions physiques données, est sensiblement constant quelle que soit la formule isotopique de cette molécule, il est facile d'établir la relation suivante:

$$\Delta\rho \cdot 10^4 = 2,3 \Delta\delta_{18} + 0,18 \Delta\delta_D \quad (6)$$

Cette relation tient compte de la très faible action de l'élément  $^{17}\text{O}$ , égale à  $0,1 \Delta\delta_{18}$ .

L'hypothèse ci-dessus entraîne comme conséquence que, dans les mêmes conditions de température et de pression, le rapport des masses volumiques de  $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$  sur  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ , de même que celui de  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  sur  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  sont égaux à  $20/18$ , ce qui semble vérifié avec une approximation suffisante.

Pour les «eaux naturelles», (n'ayant subi aucun traitement physique tel que distillation, etc.),  $\Delta\delta_{18}$  et  $\Delta\delta_D$  sont liées par la relation [21, 22]:

$$\Delta\delta_D = c \Delta\delta_{18}, \quad (7)$$

la valeur du coefficient  $c$  étant égale à 8 dans l'immense majorité des cas, mais pouvant descendre jusqu'à 5 dans des cas exceptionnels.

Avec  $c = 8$ , l'équation (6) se simplifie comme suit:

$$\Delta\rho \cdot 10^4 = 3,7 \Delta\delta_{18} \quad (8)$$

### 2.5.3. Importance des écarts de masse volumique résultant du facteur «isotopie»

Nous nous référons à une étude de DANSGAARD [22] concernant les propriétés isotopiques d'échantillons d'eau recueillis mensuellement durant deux années consécutives, en 1961 et 1962, en 84 Stations réparties sur tout le globe. Nous y trouvons une masse importante de renseignements, parmi lesquels les valeurs maximale et minimale de  $\delta_{18}$  pour les eaux de chaque Station.

De ces dernières valeurs, et à l'aide de la formule (8) nous pouvons dégager les renseignements suivants [23], sur les écarts de masse volumique de l'eau aux différentes Stations par rapport à une valeur moyenne, de même que sur la variation annuelle de la masse volumique de l'eau en chaque Station, la masse volumique étant toujours rapportée aux mêmes conditions de température et de pression.

1. Nous choisissons pour eau de comparaison une eau de composition isotopique moyenne, que nous appelons «eau moyenne», caractérisée par la valeur  $\delta_{18} = -8^0/_{00}$ . Soit, dans des conditions données de température et de pression,  $\rho_{\text{moy}}$  la masse volumique de cette eau moyenne,  $\rho$  celle de l'eau d'une Station donnée, et  $\Delta\rho = \rho - \rho_{\text{moy}}$ .

Sur les 84 Stations étudiées, l'écart  $\Delta\rho$  est, en valeur absolue:

- inférieur ou égal à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  pour 72 Stations
- compris entre 4 et  $7 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  pour 11 Stations
- égal enfin à  $9 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  pour une seule Station de latitude particulièrement élevée (Nord, Groenland, latitude:  $81^{\circ}36' \text{ N}$ ).

2. La variation annuelle de la masse volumique en une Station donnée est assez bien représentée par la différence  $\rho_{\text{max}} - \rho_{\text{min}}$ , correspondant à la différence des valeurs maximale et minimale de  $\delta_{18}$  en cette Station.

Sur les 84 Stations examinées, la différence  $\rho_{\text{max}} - \rho_{\text{min}}$  est:

- inférieure ou égale à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  pour 62 Stations
- comprise entre 4 et  $7 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  pour 21 Stations
- égale à  $9 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  pour la seule Station Nord.

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

- $3 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  dans l'immense majorité des cas
- $7 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  dans les cas exceptionnels.

Remarquons toutefois qu'en un point donné du globe, l'écart annuel de la masse volumique par rapport à sa moyenne annuelle varie dans des limites deux fois plus faibles que celles qui viennent d'être indiquées. Cet écart serait limité à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  dans la grande majorité des cas et à  $4 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  dans les cas exceptionnels.

### 2.5.4. Conséquence de notre ignorance d'une valeur fondamentale de la masse volumique de l'eau

Un travailleur qui procéderait, en un point quelconque du globe, à une détermination de masse volumique en utilisant comme liquide de référence de l'eau pure de la région, serait contraint d'attribuer à la masse volumique de cette eau, dans les conditions normales (privée de gaz, à  $4^{\circ}\text{C}$  et sous une atmosphère normale), la valeur  $999,972 \text{ kg/m}^3$ . Il commettrait alors une erreur  $(\rho_0 - 999,972) \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_0$  étant la valeur réelle correspondant à la composition isotopique de l'eau en question. Quel serait l'ordre de grandeur de cette erreur?

Les déterminations fondamentales du début de ce siècle, qui ont abouti à l'adoption, pour la masse volumique de l'eau dans les conditions normales, de la valeur numérique en question ( $999,972$ ) ont eu lieu dans la région parisienne, et se sont échelonnées sur une dizaine d'années. La valeur adoptée se rapporterait donc aux conditions climatiques moyennes d'une région à climat tempéré.

Il est donc *probable* que cette valeur correspondrait à une formule isotopique voisine de celle que nous avons choisie pour l'«eau moyenne»:  $\delta_{18} = -8^0/_{00}$ .

S'il en est réellement ainsi, l'erreur commise:  $\rho_0 - 999,972$  ne dépasserait pas  $3.10^{-3} \text{ kg/m}^3$  dans l'immense majorité des cas, mais pourrait néanmoins atteindre  $7.10^{-3} \text{ kg/m}^3$  si la détermination est faite en un point du globe pour lequel  $\delta_{18}$  serait anormalement faible ou anormalement élevée.

*3. Conclusion: Nécessité d'une nouvelle étude expérimentale d'ensemble du problème de la masse volumique de l'eau; choix d'une eau étalon*

L'étude que nous venons de faire met en lumière l'insuffisance de notre connaissance de la masse volumique de l'eau en fonction des divers facteurs physiques dont elle dépend.

Nous ne connaissons aucune valeur précise de cette grandeur correspondant à un ensemble défini de données physiques, ce qui nous met dans l'impossibilité de procéder à des déterminations absolues de masse volumique par référence à l'eau.

La loi de variation de la masse volumique de l'eau en fonction de la température nous est connue à une précision insuffisante, et cette insuffisance est particulièrement gênante pour les températures supérieures à  $16^\circ \text{C}$ .

Il en est de même, mais à un degré beaucoup moindre, de la loi de variation en fonction de la concentration en gaz atmosphériques dissous.

Enfin, la loi de variation avec la composition isotopique, établie à partir d'une hypothèse plausible, a besoin d'être vérifiée par l'expérience.

Une nouvelle étude d'ensemble du problème s'impose donc, et nous pensons raisonnable de lui fixer comme objectif la connaissance de la masse volumique de l'eau à la précision de  $1.10^{-3} \text{ kg/m}^3$ .

L'une des difficultés que soulèverait une telle étude, serait le choix d'une eau pure de composition isotopique bien définie, qui jouerait le rôle d'eau étalon.

MENACHÉ [24] avait proposé de prendre comme eau étalon une eau de formule  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ , artificiellement formée d'un seul isotope d'hydrogène,  $^1\text{H}$  et d'un seul isotope d'oxygène,  $^{16}\text{O}$  (pour laquelle  $\delta_{18} = -1\ 000\text{‰}$ ).

Une telle solution nous paraît toutefois soulever des difficultés qui, pour n'être pas insurmontables, demeureraient très sérieuses.

La préparation d'un tel liquide en quantité suffisante poserait déjà des problèmes très ardues. Mais le plus difficile serait de conserver ce liquide à l'état de grande pureté et sans altération de sa formule isotopique. Le grand pouvoir dissolvant de l'eau opérerait plus ou moins vite à la fois sur le récipient qui la contiendrait et sur les gaz atmosphériques qui la surmonteraient. Toute tentative de purification, par exemple par distillation, entraînerait une altération de sa formule isotopique. Enfin, il serait difficile

d'empêcher les isotopes lourds contenus dans la vapeur d'eau atmosphérique de se dissoudre dans le liquide et d'en modifier progressivement la composition, ne fût-ce qu'au cours des pesées hydrostatiques.

Cox et McCARTNEY [25] viennent de proposer une solution plus simple et plus séduisante à ce problème. Nous avons souligné la remarquable constance de la composition isotopique de l'eau de mer, pour laquelle:

$$-0,5\text{‰} \leq \delta_{18} \leq +0,5\text{‰}$$

Il est donc tentant de chercher à extraire, à partir de l'eau de mer, une eau pure de composition isotopique identique, pour laquelle les limites de variation de la masse volumique seraient de l'ordre de  $\pm 2.10^{-4} \text{ kg/m}^3$ . Mais cette extraction ne pourrait se faire, par distillation ou par congélation, sans modification de la composition isotopique.

Par une série d'opérations que les auteurs décrivent minutieusement, Cox et McCARTNEY semblent avoir réussi à surmonter cette difficulté et à obtenir, à partir de l'eau de mer, une eau pure de composition isotopique pratiquement inchangée.

Le choix comme eau étalon d'un liquide ainsi obtenu, que l'on pourrait préparer en vue de chaque détermination de masse volumique, supprimerait les difficultés inhérentes à la conservation.

**Bibliographie:** 1. FORCH, C., M. KNUDSEN, and S. P. L. SÖRENSEN: *K. Danske Vidensk. Selskabs Skrifter. 6. Raekke, naturvidensk. og mathem.* **12**, (1), (1902). — 2. DETMAR, W.: Report on the scientific results of the exploring voyage of HMS Challenger (Physics and Chemistry) London: HMSO. **1**, 1 (1884). — 3. KNUDSEN, M.: Hydrographical tables. Copenhagen: G.E.C. Gadd 1901. — 4. COX, R. A.: In RILEY, J. P., and G. SKIRROW: Chemical oceanography **1**, 73. London: Academic Press 1965. — 5a. Unesco Technical Papers in Marine Sciences, No. 1 (1964) and 4 (1965). — 5b. GUILLAUME, C.-E.: Trav. et Mém. B.I.P.M. **14**, 1 (1910). — 6. CHAPPUIS, P.: Trav. et Mém. B.I.P.M. **14**, 1 (1910). — 7. MACÉ DE LEPINAY, J., H. BUISSON, et J.-R. BENOIT: Trav. et Mém. B.I.P.M. **14**, 1 (1910). — 8. BENOIT, J.-R.: Trav. et Mém. B.I.P.M. **14**, 1 (1910). — 9. GUILLAUME, C.-E.: La Création du Bureau International des Poids et Mesures et son Oeuvre. Paris: Gauthier-Villars 1927. — 10. CHAPPUIS, P.: Trav. et Mém. B.I.P.M. **13**, D1-D40 (1907). — 11. THIESEN, M.: Physik. Tech. Reichs. Wiss. Abhandl. **3**, 1; **4**, 1 (1900). — 12. MENDELEEV, D. I.: Vrem. Glav. Palat. Meri Vesov, 3ème partie, **133** (1897). — 13. TILTON, L. W., and J. K. TAYLOR: J. Research Natl. Bur. Standards **18**, 205 (1937) (RP 971). — 14. AMAGAT, E.-H.: Ann. chim. et phys., 6ème ser. **29**, 543 (1893). — 15. PAGLIANI, S., and G. VICENTINI: Accad. Lincei Mem. **19**, 273 (1884). — 16. EKMAN, V. W.: Cons. Explor. Mer. Publ. Circ. **49** (1910). — 17. MAREK, W.-J.: Ann. Phys. Chem. **44**, 171 (1891). — 18. CHAPPUIS, P.: Trav. et Mém. B.I.P.M. **14**, 1 (1910). — 19. DANSGAARD, W.: Medd. Grønland **165** (2), 1 (1961). — 20. CRAIG, H.: Science **133**, 1833 (1961). — 21. CRAIG, H.: Science **133**, 1702 (1961). — 22. DANSGAARD, W.: Tellus **16** (4), 436 (1964). — 23. MENACHÉ, M.: Cahiers océanogr. **18** (6), 477 (1966). — 24. MENACHÉ, M.: Cahiers océanogr. **17** (9), 625 (1965). — 25. COX, R. A., and M. J. McCARTNEY: Internal Report No. C5, Nation. Inst. Oceanogr. Great Brit. (Wormley) (1965).