

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/m³, 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/m³, 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/m³, 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/m³, 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/m³ et, si possible, à 1.10^{-3} kg/m³.

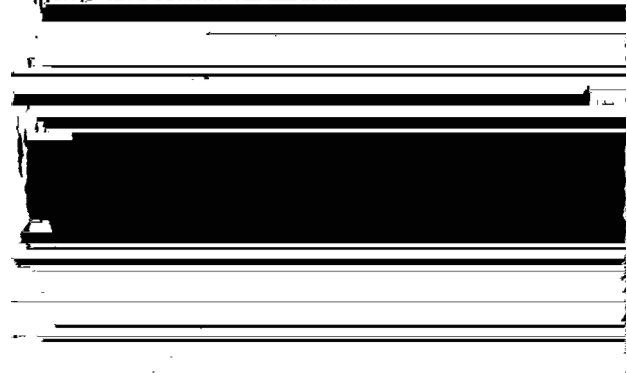
Pour la plupart des problèmes océanographiques faisant intervenir la masse volumique de l'eau de mer, cette grandeur n'a besoin, il est vrai, d'être connue qu'à une constante près, ce qui fait qu'on lui substitue la densité, rapportée à l'eau pure, à 4 °C, sous une atmosphère normale.

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⁻ 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

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 maximale de la mé-



thode 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

les Tables et Etalons Océanographiques" (Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards) [5a], présidé par Cox (malheureusement décédé le 19 mars

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

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°C .

A partir de 16°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).

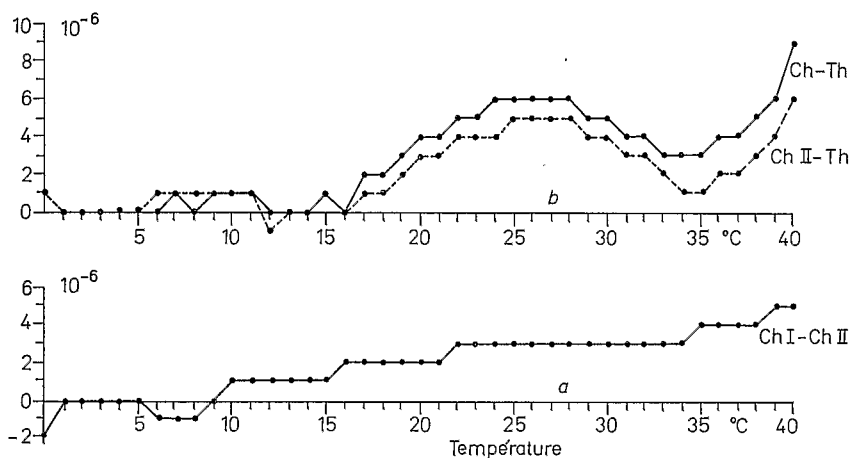


Fig. 1. Ecart, exprimés en unités de la 6ème décimale, entre les résultats des différentes observations de la densité de l'eau privée d'air, sous une atmosphère normale, en fonction de la température. La densité est rapportée à l'eau privée d'air, sous une atmosphère normale, à 4°C .

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°C . Au delà de 16°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°C à $0,061 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ à 20°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°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°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°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

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 $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ des autres variétés plus lourdes, telles que $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$, etc.

Dans cette solution, la tension de vapeur du solvant $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ est légèrement supérieure à celle des

Par rapport au SMOW, les *déviations relatives* δ_{18} et δ_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 δ_{18} et δ_D pour le premier, δ'_{18} et δ'_D pour le second, et ayant, dans des conditions physiques données, les masses volumiques respectives ρ et ρ' .

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}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 δ_{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, ρ_{moy} la masse volumique de cette eau moyenne, ρ 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 δ_{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°C et sous une atmosphère normale), la valeur $999,972 \text{ kg/m}^3$. Il commettrait alors une erreur $(\rho_0 - 999,972) \text{ kg/m}^3$, ρ_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} kg/m^3 dans l'immense majorité des cas, mais pourrait néanmoins atteindre 7.10^{-3} kg/m^3 si la détermination est faite en un point du globe pour lequel δ_{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°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} 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, ^1H et d'un seul isotope d'oxygène, ^{16}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).