

Cette communication ne peut être citée qu'avec l'autorisation préalable des auteurs.

Assemblée Générale de l'U.G.G.I.  
1967  
A.I.O.P.  
Symposium sur les propriétés  
physiques de l'eau de mer

Joint Panel on Oceanographic  
Tables and Standards  
(3<sup>e</sup> Session)

ESSAIS D'ETUDE EXPERIMENTALE  
DE LA LOI DE VARIATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DE L'EAU  
EN FONCTION DE SA COMPOSITION ISOTOPIQUE

Par G. GIRARD  
Bureau International des Poids et Mesures,  
Sèvres, France

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



O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire  
N° : 11795, ex 1  
e : B

La mise au point des salinomètres permettant la détermination indirecte de la chlorinité à  $2 \times 10^{-3}$  ‰ près, a rendu nécessaire une nouvelle étude des relations existant entre les diverses caractéristiques fondamentales de l'eau de mer et notamment entre sa conductivité, sa chlorinité et sa densité relative. Cette étude a été entreprise par le très regretté Cox. Les mesures extrêmement soignées qu'il a effectuées dans le cadre de cette étude en vue de parvenir à la connaissance de la masse volumique de l'eau de mer à la précision de  $1 \times 10^{-3}$  kg/m<sup>3</sup> (une unité de la sixième décimale pour la densité relative) n'ont pu aboutir à des conclusions satisfaisantes, par suite de l'insuffisance actuelle de notre connaissance, à la précision requise, de la masse volumique de l'eau pure qui sert de liquide de référence et, en particulier, par l'ignorance absolue où nous nous trouvons de l'influence de la composition isotopique du liquide.

L'étude dont nous rendons compte et qui n'est qu'à ses débuts devrait permettre d'aider à la solution de cette dernière difficulté, en obtenant une relation vérifiée expérimentalement entre la composition isotopique et la masse volumique de l'eau.

L'un de nous [1] a établi, à partir de considérations théoriques, la relation suivante :

$$(1) \quad \Delta\rho \times 10^4 \text{ (kg/m}^3\text{)} = 2,3 \Delta\delta_{18} + 0,18 \Delta\delta_D$$

dans laquelle

$\Delta\rho = \rho' - \rho$ , représente l'écart de masse volumique pour deux échantillons d'eau de compositions isotopiques différentes,

$\Delta\delta_{18} (= \delta'_{18} - \delta_{18})$  et  $\Delta\delta_D (= \delta'_D - \delta_D)$  étant les différences pour <sup>18</sup>O et D entre les déviations relatives par rapport au SMOW pour les deux échantillons.

Au sujet de ces déviations relatives nous croyons utile de donner les explications suivantes :

si (<sup>16</sup>O), (<sup>18</sup>O), (H), (D) représentent le nombre d'atomes de ces différents éléments contenus dans un volume donné d'eau, on définit les rapports isotopiques r par :

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

Le SMOW (Standard Mean Ocean Water) est un étalon fictif d'isotopie pour lequel on a :

$$r_{18} = 2\,000 \times 10^{-6} ; \quad r_D = 160 \times 10^{-6}$$

Il est lui-même raccordé à un étalon fondamental, le "NBS-1", distribué en ampoules scellées par le National Bureau of Standards, à Washington.

Pour un échantillon d'eau donné, la déviatiou relative, par rapport au SMOW, correspondant à un isotope lourd donné, est représenté par :

$$\delta (\%) = \left[ \frac{r_{\text{échantillon}}}{r_{\text{SMOW}}} - 1 \right] 10^{+3}$$

La relation (1) a besoin d'être vérifiée expérimentalement et c'est ce que nous essayons de faire au Bureau International des Poids et Mesures.

La méthode consiste à peser un corps dans différents échantillons d'eau dont la composition isotopique est déterminée ultérieurement. La poussée exercée par l'eau sur le corps varie suivant la masse volumique de cette eau. Les différences entre les résultats obtenus avec les divers échantillons, si l'on tient compte de tous les autres facteurs, représentent l'influence de la composition isotopique sur la masse volumique de ces différentes eaux.

Le corps qui nous sert d'intermédiaire dans ces pesées est un cylindre en acier inoxydable "Nical D" (Cr 20 %, Ni 20 %) des Aciéries d'Imphy (France), de hauteur (54 mm) approximativement égale au diamètre et dont les arêtes sont largement arrondies. Ce cylindre dont le poli est quasi-spéculaire ne porte aucune marque distinctive. Sa masse, voisine de 995 g, est déterminée avec précision à l'aide de la balance Rueprecht N° 1 du Bureau International par comparaison à des étalons en platine iridié. Son volume, bien qu'il ne soit pas nécessaire de le connaître avec grande exactitude, a été indirectement déterminé un grand nombre de fois dans divers grands laboratoires métrologiques nationaux au cours de mesures comparatives internationales qui se sont déroulées entre 1952 et 1964 sous l'égide du Bureau International des Poids et Mesures [2]. Son coefficient de dilatation thermique a été mesuré au Bureau International par des mesures interférentielles entre 15 et 23 °C environ.

La balance utilisée pour ces pesées est une balance hydrostatique fabriquée par Stanton Instruments à Londres et installée en 1963 au Bureau International en vue de la détermination des volumes des Kilogrammes prototypes en platine iridié ou des Kilogrammes en acier inoxydable. Sa portée maximale est de 1 kg. Puisque la méthode de double pesée de Borda, dite de substitution est utilisée il y a un mécanisme d'échange de masses du côté où est suspendu le cylindre en acier inoxydable et dont l'utilité sera démontrée plus loin. La balance n'est pas amortie et oscille librement. Les lectures des élongations successives se font en observant l'image d'un réticule réfléchi par un miroir fixé au fléau et se déplaçant devant une échelle divisée

situé à 1 m environ de la balance. C'est là d'ailleurs que sont disposées les commandes des différents mouvements (manoeuvre du fléau, du support des plateaux, mécanisme d'échange de masses). C'est de là aussi que l'on peut déposer des masses connues sur les étriers de la balance afin d'étalonner, en surchargeant un plateau ou l'autre, les graduations de l'échelle divisée. Ces commandes à distance ont pour but d'éviter que l'observateur ne perturbe la température de la balance pendant les pesées. De plus, la cage de la balance est recouverte de feuilles d'aluminium afin d'uniformiser la température à l'intérieur.

Sous le plateau de gauche est suspendu un étrier dans lequel est disposé horizontalement le cylindre en acier inoxydable. Le fil de suspension en acier inoxydable, de 0,25 mm de diamètre, est recouvert d'un dépôt de noir de platine par électrolyse, dans la région où il traverse la surface de l'eau. Cet étrier est immergé dans l'eau à étudier, contenue dans un vase en platine d'une capacité de 2,5 litres environ. Celui-ci est lui-même placé dans un second récipient rempli d'eau, laquelle peut être agitée à l'aide d'une pompe pour égaliser sa température.

Avant de procéder à une pesée on dépose la veille le cylindre et son étrier sur un berceau dans le vase de platine que l'on remplit ensuite de l'échantillon d'eau à examiner. Le tout est mis sous un vide d'environ  $3 \times 10^2$  N.m<sup>-2</sup> (2 cm Hg) pendant la nuit. Le lendemain matin on fait entrer l'air et on s'assure qu'aucune bulle d'air n'adhère à la surface du cylindre et de l'étrier. Le cas échéant ces bulles sont soigneusement éliminées. Après une dernière vérification de l'équilibrage de la balance on attend que tout se stabilise avant de faire la pesée elle-même.

La valeur de la poussée hydrostatique de l'eau sur le cylindre résulte de la différence des deux équilibrages suivants :

- a) l'étrier seul est suspendu dans l'eau et un Kilogramme prototype en platine iridié est placé sur le plateau gauche de la balance (le cylindre reposant alors sur le berceau placé au fond du vase de platine). Une tare est placée sur le plateau de droite de manière à obtenir l'équilibre;
- b) l'étrier et le cylindre sont suspendus dans l'eau tandis que le Kilogramme prototype est enlevé du plateau gauche. La tare étant la même sur le plateau de droite, on place des masses sur le plateau gauche pour rétablir l'équilibre.

Ces masses sont également en platine iridié et soigneusement étalonnées ; leur poids représente à peu près la poussée de l'eau sur le cylindre.

On voit que l'on dispose sur le plateau gauche tantôt un Kilogramme, tantôt des masses divisionnaires. En réalité

ce plateau est double et le mécanisme d'échange de masses dont il a été question plus haut fait intervenir dans la pesée l'une ou l'autre des masses ou ensemble de masses disposées sur des plateaux auxiliaires. Par ce procédé il n'est plus besoin d'ouvrir la cage de la balance en cours de mesure.

Pour mener à bien ces pesées, de grandes précautions doivent être prises aussi bien du côté des facteurs influençant la masse volumique de l'eau que du côté "mécanique". A ce dernier point de vue il faut faire très attention à l'uniformité du revêtement de noir de platine sur le fil de suspension ainsi qu'à la présence de fines poussières à la surface de l'eau qui pourraient venir se coller au fil, perturber ainsi les oscillations de la balance et fausser le résultat. On doit s'efforcer d'éliminer toutes les vibrations possibles. La balance et le récipient contenant l'eau sont placés sur un pilier très stable de la salle des balances du Bureau International. On doit éviter également toute agitation de l'eau elle-même provenant par exemple d'une thermorégulation.

On sait que la masse volumique de l'eau dépend de plusieurs facteurs, à savoir : la pression, la concentration en gaz atmosphériques dissous, la température et la composition isotopique. Si l'on cherche l'influence de ce dernier facteur il faudrait procéder de manière que les autres restent constants surtout du fait que les différences à mettre en évidence sont très petites, de l'ordre de 1 à 2 x 10<sup>-3</sup> kg/m<sup>3</sup>, pour l'eau distillée ordinaire. Il est indispensable d'obtenir des résultats reproductibles à 1 x 10<sup>-3</sup> kg/m<sup>3</sup> et nous pensons y parvenir avec cette balance.

Toutes les pesées hydrostatiques sont effectuées sous la pression atmosphérique du moment. Les écarts par rapport à la pression d'une atmosphère normale sont faibles et l'imprécision qui pourrait exister sur le coefficient de compressibilité de l'eau [3] n'entraînerait pas d'erreurs gênantes.

L'influence des gaz dissous est, d'après Marek [4], tout à fait négligeable à la température de nos expériences. Néanmoins et dans l'hypothèse de possibles corrections ultérieures des prélèvements d'eau sont effectués aussitôt après avoir fait entrer l'air au-dessus de la surface de l'eau et aussitôt après la pesée, sur lesquels la concentration en oxygène dissous est déterminée par la méthode de Winkler. On donne ci-après (tableau I) à titre d'exemple, le pourcentage de la saturation en oxygène des deux prélèvements d'eau à l'occasion de pesées récentes.

L'autre source de variation de la masse volumique de l'eau est la température. Il faut connaître la valeur réelle de la température durant la pesée et s'assurer d'une bonne homogénéité du bain.

Tableau I

Date	Pourcentage de saturation		
	1 <sup>er</sup> prélèvement	2 <sup>e</sup> prélèvement	au moment de la pesée (moy. des heures début et fin)
8 juin 1967	26 %	32 %	31 %
9 " "	27	36	35
13 " "	26	35	34
14 " "	25	34	32
16 " "	19	28	27
23 " "	17	28	26
27 " "	20	27	26

Les derniers travaux sur la dilatation thermique de l'eau pure, entre 0 et 40 °C, sont ceux de Chappuis [ 5 ] en 1891 et 1897 au Bureau International des Poids et Mesures et de Thiesen, Scheel et Diesselhorst [ 6 ] en 1896 à la Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Berlin. Leurs résultats, qui expriment la densité relative, sont en accord à  $1 \times 10^{-6}$  près de 0 à 15 °C mais divergent notablement ensuite ( $5 \times 10^{-6}$  d'écart à 22 °C).. Tilton et Taylor [ 7 ] ont mis les résultats de Chappuis sous une autre forme mais les différences subsistent pratiquement avec ceux de Thiesen et al. Tout récemment Bigg [ 8 ] a calculé une nouvelle table de la masse volumique de l'eau en reprenant et associant les résultats de Chappuis et de Thiesen et en leur attribuant des poids différents.

Il ressort de cela que la variation de la masse volumique de l'eau avec la température est mal connue au-dessus de 15 °C. Nous devons donc, en ce qui nous concerne, nous attacher à travailler toujours à la même température si nous ne voulons pas introduire d'erreurs nouvelles. La Salle dans laquelle nous travaillons ne possède pas de climatisation. La température y varie suivant les saisons mais d'une façon très lente à cause du soin apporté il y a près de 90 ans à la construction du bâtiment groupant les laboratoires du B.I.P.M.

Nous avons choisi 22 °C comme température pour nos mesures car elle est très légèrement supérieure à la température maximale enregistrée habituellement dans ces laboratoires. Un chauffage d'appoint, commandé par un thermostat, a été installé et maintient la température choisie à l'intérieur de 0,1 degré. Ce chauffage ainsi que l'agitation de l'eau du vase extérieur sont arrêtés durant les pesées.

A cette température, la masse volumique de l'eau varie de  $22,7 \times 10^{-6}$  par 0,1 deg, valeur pour laquelle les deux tables, celle de Chappuis et celle de Thiesen sont en accord. L'influence

importante de la température sur la dilatation de l'eau, à 22°C, impose la connaissance de la température du bain hydrostatique à  $3 \times 10^{-3}$  degré près.

Il faut également que l'uniformité de la température de ce bain soit assurée à la même précision.

Cette question n'avait pas retenu notre attention jusqu'à maintenant car la précédente balance n'était pas assez précise pour espérer mieux que  $10^{-5}$  sur nos déterminations de densité relative.

Nous avons amélioré l'homogénéité de la température de l'eau en recouvrant le vase de platine par deux demi-couvercles en matière transparente percés des trous nécessaires au passage du fil de suspension et des éléments de mesure de la température. Deux thermocouples différentiels cuivre-constantan indiquent, l'un, l'écart de température entre la surface de l'eau et le fond, l'autre, l'écart, dans un même plan horizontal, entre les deux faces du cylindre. La différence de température indiquée par le premier thermocouple n'est que de quelques millièmes de degré et nulle pour le second ; ces différences se maintiennent pendant la pesée qui dure une heure environ.

Un thermomètre à résistance de platine placé près d'une soudure du second thermocouple permet de mesurer la température de l'eau à 0,001 deg près dans l'Echelle Internationale Pratique de Température. Il est branché sur l'installation générale du Bureau International reliée à un pont de Smith capable de détecter des variations de température de 0,000 1 deg. Au cours d'une mesure, la température du bain varie de quelques millièmes de degré d'une façon régulière.

De cette manière le troisième facteur, la température, est connu avec une précision suffisante ; reste le quatrième, la composition isotopique. Des prélèvements sont également effectués en même temps que ceux destinés à la détermination de la concentration en oxygène dissous et sur lesquels on procédera à la détermination de la teneur en oxygène-18 et en deutérium. Celles-ci sont confiées au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (C.E.N.S.), France, dans le service de Spectrométrie de Masse de M. Nief [9, 10].

Le C.E.N.S. nous fournit pour chaque échantillon analysé, la valeur absolue du rapport isotopique  $r_D$  se rapportant au deutérium, et la déviation relative  $\delta_{18}$  de l'oxygène-18 par rapport à un étalon de laboratoire. A partir de ces données nous calculons  $\delta_{18}$  et  $\delta_D$  par rapport au SMOW.

La précision des résultats fournis par le C.E.N.S. nous permet d'avoir  $\delta_{18}$  à 0,2 % près et  $\delta_D$  à 1 % près, ce qui entraîne pour  $\Delta\rho$ , d'après la formule (1) une incertitude négligeable de l'ordre de  $0,06 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ .

Il faut toutefois signaler que de légères différences ayant été récemment constatées dans la composition isotopique de différentes ampoules de l'étalon fondamental NBS-1, on se préoccupe actuellement de choisir un nouvel étalon isotopique donnant des garanties suffisantes de stabilité et auquel se rapporterait le nouveau SMOW. L'adoption d'un nouvel étalon fondamental risquerait d'entraîner entre les résultats obtenus antérieurement et postérieurement à ce changement de très petites différences, pratiquement constantes. En ce qui nous concerne, seules les valeurs de  $\delta_{18}$  auraient ultérieurement à subir une correction constante inférieure ou égale, en valeur absolue à 0,4 ‰. L'incidence d'une telle correction sur la valeur de la masse volumique serait inférieure, en valeur absolue, à  $0,1 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ , donc négligeable.

A partir des renseignements fournis par ces diverses déterminations on déduit les valeurs des concentrations en oxygène atmosphérique dissous, en oxygène-18 et en deutérium se rapportant à l'heure moyenne de la pesée.

Les résultats des pesées hydrostatiques sont d'abord ramenés à 22 °C et sous la pression d'une atmosphère normale, la correction relative à la concentration en gaz atmosphériques dissous étant négligeable dans les conditions de l'expérience. Si aux résultats ainsi corrigés, nous ajoutons les valeurs  $-\Delta^3$ , calculées pour les divers échantillons à partir de la formule (1), nous devrions obtenir, si cette formule est exacte, un nombre constant, K, représentant, à une constante près, la valeur de la masse volumique de l'eau à 22 °C sous une atmosphère normale, de concentration nulle en gaz dissous, et de composition isotopique identique au SMOW.

L'écart constant entre le nombre ainsi trouvé, K, et la valeur exacte de la masse volumique de l'eau dans les conditions qui viennent d'être précisées, provient de ce que nous avons attribué au volume du cylindre en acier inoxydable une valeur obtenue en prenant la moyenne des résultats de mesures indirectes et qui doit être légèrement différente de la valeur réelle de ce volume.

Des mesures ont été effectuées en juin 1967 sur quatre échantillons d'eau dont deux (A et D) obtenus par bidistillation d'eau de mer, relativement riche en isotopes lourds, les deux autres (B et C) étaient de l'eau ordinaire, déminéralisée, puis distillée par rayonnement infra-rouge.

Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau II. On peut noter que la reproductibilité, pour une même eau, est de  $0,5 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  et que l'écart maximal entre deux pesées passe de 2,8 à  $1,4 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  après application de la correction due à la composition isotopique de l'eau.

Tableau II

Date	Echantillon d'eau	Résultats ramenés à 22°C sous 1 atm. normale (kg/m <sup>3</sup> )	$\delta_{18}$ ‰	$\delta_D$ ‰	$-\Delta\rho$ 10 <sup>-3</sup> kg/m <sup>3</sup>	K, à 22°C sous 1 atm. normale et $\delta_{18} = \delta_D = 0$ (kg/m <sup>3</sup> )	Moyennes (kg/m <sup>3</sup> )
8 juin 1967	1 <sup>re</sup> A pesée	997,774 6	- 2,4	- 12,5	+ 0,8	997,775 4	997,775 2
9 " "	2 <sup>e</sup> A pesée	4 2	- 2,9	- 10,5	+ 0,9	5 1	
13 " "	1 <sup>re</sup> B pesée	2 5	- 8,1	- 42,5	+ 2,6	5 1	5 5
14 " "	2 <sup>e</sup> B pesée	3 2	- 8,0	- 42	+ 2,6	5 8	
16 " "	C	1 9	- 7,6	- 42	+ 2,5	4 4	4 4
23 " "	1 <sup>re</sup> D pesée	4 2	- 3,2	- 14	+ 1,0	5 2	5 4
27 " "	2 <sup>e</sup> D pesée	4 7	- 3,0	- 12	+ 0,9	5 6	

Ces premiers résultats nous paraissent encourageants et nous nous proposons de reprendre nos expériences sur des échantillons d'eau pure, artificiellement enrichie en isotopes lourds par addition de quantités progressives d'eaux lourdes en deutérium puis en oxygène-18.

En outre, nous serions extrêmement reconnaissants de recevoir de tout organisme, une quantité suffisante d'eau naturellement très pauvre en isotope lourd, provenant par exemple de la fusion de glace polaire.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à Mr Nief, Chef du Service de Spectrométrie de Masse au C.E.N.S. pour ses précieux conseils et pour l'aide qu'il nous a toujours apportée dans les problèmes de sa compétence. Nous le remercions ainsi que ses collaborateurs immédiats d'avoir bien voulu se charger de nos analyses isotopiques avec un soin tout particulier.

Nos travaux ont été financés en partie par la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Comité d'Exploitation des Océans (France) à laquelle nous exprimons notre gratitude.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] MÉNACHÉ (M.), Metrologia, 3, 3, 1967, p. 58.
- [ 2 ] BONHOURE (A.), Procès-Verbaux C.I.P.M., 32, 1964, p. 103.
- [ 3 ] AMAGAT (E.H.), Ann. Chimie Physique, 6<sup>e</sup> série, 29, 1893, p. 505.
- [ 4 ] MAREK (W.J.), Wied. Ann., t. XLIV, 1891, p. 171.
- [ 5 ] CHAPPUIS (P.), Dilatation de l'eau, Travaux et Mémoires B.I.P.M., 13, 1907.
- [ 6 ] THIESEN (M.), SCHEEL (K.) et DIESSELHORST (H.), Wiss. Abh. P.T.R., 3, 1900, p. 1.
- [ 7 ] TILTON (L.W.) et TAYLOR (J.K.), J. Res. N.B.S., 18, 1937, p. 205.
- [ 8 ] BIGG (P.H.), Brit. J. Appl. Phys., 18, 1967, p. 521.
- [ 9 ] NIEF (G.) et BOTTER (R.), Mass Spectrometric Analysis of simple Hydrogen Compounds. Advances in Mass Spectrometry - 1959, p. 515 - Pergamon Press, London.
- [ 10 ] MAJZOUB (M.) et NIEF (G.), A Mass Spectrometer for the isotopic Oxygen Analysis of Water. Joint Conference on mass spectrometry, Berlin, septembre 1967.