

Central Library
D. J. Gougenheim

MÉTROLOGIE. — *Étude de la variation de la masse volumique de l'eau en fonction de sa composition isotopique.* Note (*) de MM. MAURICE MENACHÉ et GEORGES GIRARD, présentée par M. André Gougenheim.

Les travaux, dont il a été rendu compte dans une Note précédente, se sont poursuivis sur un intervalle de valeurs d'environ $0,02 \text{ kg.m}^{-3}$. Ils ont permis d'établir une nouvelle relation rendant mieux compte de la variation de la masse volumique de l'eau en fonction de sa composition isotopique.

1. Dans une Note précédente (1), nous avons rendu compte de la mise en route d'une étude expérimentale tendant à établir la loi de variation de la masse volumique de l'eau en fonction de sa composition isotopique. Les observations dont il était rendu compte portaient sur des échantillons présentant entre eux une différence de masse volumique d'environ $2.10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}$. Elles ont permis de vérifier, d'une façon satisfaisante, une première relation établie à partir de l'hypothèse que toutes les variétés isotopiques d'eau avaient sensiblement le même volume moléculaire.

Dans les observations dont nous allons rendre compte, nous avons élargi l'intervalle des masses volumiques à environ $1.10^{-2} \text{ kg.m}^{-3}$ de part et d'autre d'une valeur moyenne. Pour un intervalle aussi important, l'hypothèse précédente n'est plus suffisamment valable, et nous avons dû établir une nouvelle relation tenant compte, cette fois, des masses volumiques des différentes variétés isotopiques. Les masses volumiques de H_2^{16}O , H_2^{18}O et D_2^{16}O ont été tirées des travaux de Steckel et Szapiro (2). Pour H_2^{17}O et HD^{16}O , qui se prêtent mal à l'observation directe, nous avons dû admettre que, dans les mêmes conditions de température et de pression, les volumes moléculaires de ces deux variétés étaient, respectivement, égaux à la moyenne arithmétique des volumes moléculaires de H_2^{16}O et H_2^{18}O pour la première, H_2^{16}O et D_2^{16}O pour la seconde.

Nous avons également admis que le volume d'une masse donnée d'eau est égal à la somme des volumes partiels des diverses variétés isotopiques qui la composent.

Cette nouvelle relation, valable entre 0 et 30°C , est

$$(1) \quad \Delta\rho.10^3/(\text{kg.m}^{-3}) = 0,223 \Delta\delta_{18} + 0,021 \Delta\delta_{17} + 0,0166 \Delta\delta_D,$$

les symboles $\Delta\rho$, $\Delta\delta_{18}$, $\Delta\delta_{17}$ et $\Delta\delta_D$ ayant les mêmes significations que dans notre précédente Note.

Pour les eaux « naturelles », on a $\delta_{17} = 1/2 \delta_{18}$, ce qui donne

$$(2) \quad \Delta\rho.10^3/(\text{kg.m}^{-3}) = 0,233 \Delta\delta_{18} + 0,0166 \Delta\delta_D.$$

Dans ce qui va suivre, la masse volumique sera toujours exprimée en kg.m^{-3} .

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

Collection de Référence

- 5 OCT. 1970

n° 14411, ex 1

2. Des mesures parallèles de masse volumique et de teneurs en isotopes lourds ont été faites sur divers échantillons d'eau, et les valeurs obtenues pour les écarts $\Delta\rho$ ont été comparées à celles calculées à partir des formules (1) ou (2).

Les mesures de masse volumique ont été faites par l'un de nous, Girard, au Bureau International des Poids et Mesures, suivant la méthode décrite dans la Note précédente. Les mesures ont été faites à $(22 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, sous la pression atmosphérique, et les résultats ramenés à 22°C et à 1 atm normale. Avant chaque pesée, les échantillons étaient partiellement dégazés, leur teneur en oxygène atmosphérique dissous, au moment des pesées, étant d'environ 30 % de la saturation.

Pour chaque échantillon, les pesées ont été répétées deux ou trois fois. L'écart moyen sur le résultat pour un échantillon est de $\pm 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Les résultats obtenus pour un échantillon sont comparés à ceux obtenus pour une eau de référence observée juste avant ou après l'échantillon. L'eau de référence est obtenue en purifiant l'eau de distribution de la région parisienne.

Les analyses isotopiques, qui ont porté sur ^{18}O et sur D, ont été effectuées par spectrométrie de masse au Centre d'Études Nucléaires de Saclay, à la précision de $\pm 0,1 \text{ ‰}$ pour δ_{18} et de $\pm 0,6 \text{ ‰}$ pour δ_D .

Les observations ont été faites sur les échantillons suivants :

— un échantillon prélevé à notre intention dans l'Arctique par M. C. Lorius, du Centre d'Études Glaciologiques des Régions Arctiques et Antarctiques;

— un échantillon, également prélevé à notre intention à Thulé, Groenland, par M. F. Hermann, Directeur du Service de l'Eau de Mer Etalon, à Charlottenlund, Danemark,

— trois échantillons d'eau de mer, dont deux de l'Atlantique et un de la Méditerranée;

— enfin, deux échantillons d'eau artificiellement enrichis en oxygène 18 (O_{18-1} et O_{18-2}).

Tous ces échantillons, de même que ceux de référence, ont été purifiés par distillation.

3. RÉSULTATS. — Pour chaque échantillon, nous avons calculé la différence $\Delta\rho_m$ entre les valeurs observées de la masse volumique de cet échantillon et de l'eau de référence, et nous avons comparé cette valeur à celle, $\Delta\rho_c$, calculée à l'aide des formules (1) ou (2).

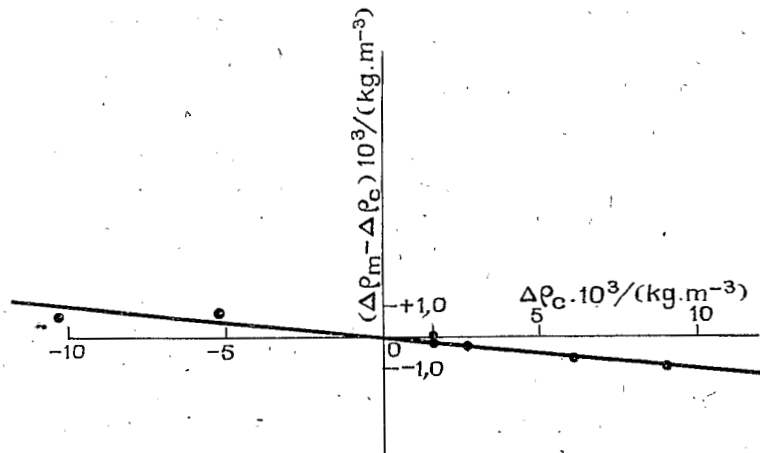
Pour les deux échantillons enrichis en oxygène 18, et qui ne sont pas des eaux « naturelles », nous avons appliqué la formule (1), dans laquelle une valeur approchée de δ_{17} avait été préalablement obtenue par calcul.

Le résultat de ces comparaisons est rassemblé dans le tableau ci-après, dans lequel $\Delta\delta_{18}$, $\Delta\delta_{17}$ et $\Delta\delta_D$ représentent les écarts entre les valeurs respectives de δ_{18} , δ_{17} et δ_D pour l'échantillon et pour l'eau de référence.

(1) Échantillon.	(2) $\Delta\delta_{18}$ (‰).	(3) $\Delta\delta_{17}$ (‰).	(4) $\Delta\delta_D$ (‰).	(5) $\Delta\rho_m \cdot 10^3$.	(6) $\Delta\rho_c \cdot 10^3$.	(7) $(\Delta\rho_m - \Delta\rho_c)$ 10^3 .	(8) $(\Delta\rho_m - \Delta\rho_c)$ 10^3 .
						Équations (1)-(2).	Équations (3)-(4).
Arctique	-28,4		-224,5	-9,7	-10,3	+0,6	+0,3
Thulé	-14,6		-116,5	-4,6	-5,3	+0,7	+0,1
Atlantique-1	+5,0		+31,6	+1,6	+1,7	-0,1	+0,1
Atlantique-2	+5,0		+30,4	+1,5	+1,7	-0,2	0,0
Méditerranée	+7,8		+50,9	+2,4	+2,7	-0,3	0,0
O ₁₈ -1	+27,7	+0,3	-8,4	+5,3	+6,0	-0,7	-0,2
O ₁₈ -2	+40,9	+0,8	-9,3	+8,0	+9,0	-1,0	-0,1

La comparaison des résultats figurant aux colonnes 6 et 7 de ce tableau montre que les écarts $(\Delta\rho_m - \Delta\rho_c)$ varient régulièrement avec $\Delta\rho_c$.

Sur la figure ci-après, qui représente la variation de l'écart $(\Delta\rho_m - \Delta\rho_c)$ en fonction de $\Delta\rho_c$, les points représentatifs s'écartent faiblement d'une



droite de coefficient angulaire $-0,1$, ce qui suggère de réduire de $1/10$ les coefficients numériques des relations (1) et (2).

En procédant à cette réduction, nous obtenons les relations empiriques suivantes :

$$(3) \quad \Delta\rho \cdot 10^3 = 0,201 \Delta\delta_{18} + 0,019 \Delta\delta_{17} + 0,015 \Delta\delta_D.$$

et, pour une eau « naturelle » ($\delta_{17} = 1/2 \delta_{18}$) :

$$(4) \quad \Delta\rho \cdot 10^3 = 0,211 \Delta\delta_{18} + 0,015 \Delta\delta_D.$$

Les nouveaux écarts entre $\Delta\rho_m$ et $\Delta\rho_c$, calculés à partir de ces nouvelles formules, et qui figurent à la colonne 8 du tableau, se trouvent compris dans les limites de précision de nos mesures.

Ces nouvelles formules devraient donc permettre de calculer avec une précision satisfaisante, et pour un large intervalle de valeurs, l'écart $\Delta\rho$ de masse volumique entre deux échantillons d'eau dont on connaît les teneurs en isotopes lourds. L'incertitude sur les résultats obtenus ne devrait pas affecter la troisième décimale de $\Delta\rho$.

Nous nous proposons de poursuivre nos travaux dans le but d'obtenir des relations plus précises. Pour y parvenir, notre effort devra porter dans les directions suivantes :

1° améliorer la précision de nos mesures de masse volumique, pour atteindre celle de $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;

2° faire des mesures sur des échantillons sur lesquels nous ferions varier l'un puis l'autre des deux paramètres δ_{18} et δ_D ;

3° essayer d'obtenir des déterminations, même approximatives, de δ_{17} ;

4° procéder à une nouvelle étude de la variation de la masse volumique de l'eau en fonction de sa concentration en gaz atmosphériques dissous, de manière à améliorer les résultats des mesures de Marek ⁽³⁾.

Nous voudrions également, dans un avenir plus éloigné, recommencer nos observations à une température très différente de 22°C, probablement à 4°C.

(*) Séance du 20 mai 1970.

(1) G. GIRARD et M. MENACHÉ, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 709.

(2) F. STECKEL et S. SZAPIRO, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 331.

(3) W. J. MAREK, *Ann. Phys. Chem.*, 44, 1891, p. 171.

(Institut Océanographique,
195, rue Saint-Jacques,
75-Paris, 5^e, -
et Bureau International des Poids et Mesures,
Pavillon de Breteuil,
92-Sèvres, Hauts-de-Seine.)