

↓ CR.

000  
2

Cette Communication ne peut être citée qu'avec l'autorisation préalable de l'auteur.

Conseil International  
pour l'Exploration de la Mer

C.M. 1965  
N° 132  
Joint Committee on Oceanographic Tables and Standards

Variation de la Masse Volumique de l'eau  
en fonction de sa Composition Isotopique

par

Maurice Menaché

Office de la Recherche Scientifique et Technique  
Outre - Mer.

-----

RESUME. -

L'objet de cette communication est d'établir une relation entre la masse volumique d'un échantillon d'eau et la composition isotopique de cet échantillon, puis de se faire une opinion sur l'importance de l'écart pouvant exister, dans des conditions données de température et de pression, entre les masses volumiques de deux échantillons d'eau pure de composition isotopique aussi différente que possible.

Soit, pour un échantillon d'eau pure :

$\delta_{18}$  = la déviation relative au SMOW de la concentration en  $O^{18}$ , et

$\Delta \rho$  = la différence, exprimée en g/cm<sup>3</sup>, entre la masse volumique de l'échantillon et celle d'une eau pure de même composition isotopique que le SMOW, dans des conditions données de température et de pression.

ORSTOM Fonds Documentaire  
N° C 10195  
Cote B

O.R.S.T.O.M.  
Collection de Référence  
B10195

En supposant constant le volume d'une molécule d'eau quelle que soit la formule isotopique de cette molécule, et en tenant compte des relations établies entre les déviations relatives au SMOW, de la concentration des trois isotopes lourds  $O^{17}$ ,  $O^{18}$  et D; on arrive à la formule :

$$\Delta\rho = 3,7 \cdot 10^{-6} \delta_{18} .$$

De l'examen de valeurs de  $\delta_{18}$  publiées par DANSGAARD (1964) pour 84 stations réparties sur tout le globe, on arrive à la conclusion que les écarts de masse volumique par rapport à une valeur moyenne sont limités, en tout lieu et en toute saison, à :

$$\begin{array}{l} 3 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3 \text{ dans l'immense majorité des cas} \\ 7 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3 \text{ dans les cas exceptionnels.} \end{array}$$

Des valeurs plus élevées ne pourraient être obtenues qu'aux latitudes polaires.

## 1. PREAMBULE

-----

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

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

Alors que la mesure très précise de masse ne présente pas aujourd'hui de difficultés sérieuses, il n'en est pas de même de la deuxième opération, la mesure de volume. Une mesure directe, par voie géométrique, du volume d'un objet, et

à condition que cet objet ait une forme qui facilite cette mesure directe, est toujours très laborieuse et se prête difficilement à la haute précision.

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

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

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

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

On trouvera des détails sur cette question dans un récent article des CAHIERS OCEANOGRAPHIQUES (MENACHÉ, 1965).

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

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

.../...

pendant longtemps comme fondamentales.

A moins qu'on se contente d'une précision moyenne, l'eau ne peut plus être considérée comme un corps parfaitement défini. Sa composition isotopique, donc ses propriétés physiques, varient légèrement d'un échantillon à un autre. Enfin, et c'est la chose la plus regrettable, nous ignorons aujourd'hui à quelle variété isotopique d'eau correspondrait la valeur fondamentale :  $0,999972 \text{ g/cm}^3$ , qui en représenterait la masse volumique maximale.

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

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

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

Nous y avons été gentiment et efficacement aidé par M. G. NIEF, Chef de la Section de Spectrométrie de Masse au

.../...

Centre d'Essais Nucléaire de SACLAY, France, que nous sommes heureux de remercier ici.

## 2. COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'EAU

---

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

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

Les symboles D, H, comme par la suite, O<sup>16</sup>, O<sup>17</sup>, O<sup>18</sup>, figurant dans un rapport, représenteront, pour simplifier l'écriture, la concentration de l'eau, en atomes-grammes, en ces divers éléments. Il en sera de même pour les formules moléculaires H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>16</sup>, HDO<sup>16</sup>, etc..., qui représenteront également les concentrations, en moles, lorsqu'elles figureront dans un rapport.

La concentration absolue en deutérium de l'eau est :

$$a_D = \frac{D}{D + H} \approx 160 \cdot 10^{-6} = 160 \text{ ppm,}$$

1 ppm, ou partie par million de D représentant 1 atome-gramme de D pour un million d'atomes-grammes du mélange (D + H).

Un troisième isotope de l'hydrogène, le tritium, T, ou H<sup>3</sup>, n'existe dans l'eau qu'à l'état de traces, et son incidence sur la masse volumique du liquide est totalement négligeable. Sa concentration dans l'eau était de l'ordre de 10<sup>-18</sup> avant la dernière guerre et s'est accrue jusqu'à 10<sup>-15</sup> à la suite des multiples explosions nucléaires des 20 dernières années.

.../...

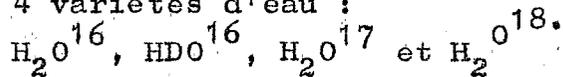
Trois variétés isotopiques de l'oxygène existent également dans les molécules d'eau, dans les proportions moyennes suivantes :

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

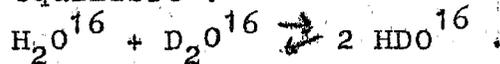
Les variations de la concentration en  $O^{17}$  d'un échantillon d'eau par rapport à un autre sont dans un rapport étroit avec les variations correspondantes de la concentration en  $O^{18}$  et peuvent se calculer à partir de ces dernières. Cette propriété permet, dans les analyses isotopiques, de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

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

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



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



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

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

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

2.1. - Effet dû à l'évaporation. - L'eau peut donc être considérée comme une solution dans la variété la plus

.../...

légère et la plus abondante  $H_2O^{16}$  des 3 variétés plus lourdes :  $HDO^{16}$ ,  $H_2O^{17}$  et  $H_2O^{18}$ .

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

Une évaporation a donc pour effet d'enrichir le liquide en isotopes lourds, alors que la vapeur engendrée est plus pauvre en ces éléments. L'effet est évidemment qualitativement le même s'il s'agit d'ébullition, donc de distillation.

De cette propriété découlent les importantes conséquences suivantes :

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

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

3°) les nuages formés par l'évaporation océanique dans les régions chaudes ou tempérées du globe, s'appauvrissent progressivement en isotopes lourds au fur et à mesure qu'ils donnent lieu à des précipitations au cours de leur progression vers les régions de plus en plus froides. Il en résulte que les eaux de précipitation sont plus légères en climat froid qu'en climat chaud.

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

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

.../...

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

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

-----

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

DANSGAARD estime que dans ce cas, la variation de la concentration en  $O^{18}$  ne dépasse pas 1 ppm de part et d'autre d'une valeur moyenne.

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

CRAIG (1961<sup>2</sup>) a ainsi défini une eau de mer moyenne, le S.M.O.W. (Standard Mean Ocean Water), dont il a fait l'eau de référence pour les concentrations en oxygène -18 et en deuterium.

Cet étalon est défini par les rapports isotopiques suivants :

$$r_{18} = O^{18}/O^{16} = 1\,993,5 \text{ ppm}$$

$$r_D = D/H = 158 \text{ ppm}$$

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

$$r_D = D/H = 161,7 \text{ ppm,}$$

.../...

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{O}^{18}/\text{O}^{16} \text{ (SMOW)} &= 1,008 \text{ O}^{18}/\text{O}^{16} \text{ (NBS-1)} \\ \text{D/H (SMOW)} &= 1,050 \text{ D/H (NBS-1)}. \end{aligned}$$

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

---

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

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

dans laquelle, nous l'avons vu,  $r$  représente, pour l'isotope en question, le rapport du nombre d'atomes de cet isotope au nombre d'atomes de l'isotope le plus léger et le plus abondant du même élément, tous deux contenus dans un volume donné de l'échantillon.

En désignant, respectivement, par  $r_{18}$  et  $r_D$  les rapports  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  et  $\text{D/H}$ , par  $\delta_{18}$  et  $\delta_D$  les déviations relatives de  $\text{O}^{18}$  et de  $\text{D}$  par rapport au SMOW, nous pouvons écrire :

.../...

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

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

avec respectivement,

$r_{18} (\text{SMOW}) = 1\,993,5$  ppm, que nous arrondirons à  
2 000 ppm

$r_D (\text{SMOW}) = 161,7$  ppm, que nous arrondirons à  
160 ppm.

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

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

avec  $r_{17} (\text{SMOW}) = 400$  ppm.

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

---

Ces trois paramètres sont liés par les deux relations suivantes :

$$\begin{aligned} \delta_{17} &= 1/2 \delta_{18} \\ \delta_D &= c \delta_{18} + d. \end{aligned}$$

.../...

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

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

Ces résultats sont mis en évidence sur la figure 1, page 1702, d'une note de CRAIG (1961<sup>1</sup>) représentant la relation  $\delta_D = f(\delta_{18})$  pour un nombre important de Stations. Tous les points s'y trouvent alignés sur la droite

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

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

## 6. INCIDENCE SUR LA MASSE VOLUMIQUE

---

### 6.1. Modification de la masse volumique correspondant à une variation de 1 ppm de la concentration en deuterium.

Le calcul est fondé sur l'hypothèse que, à une température et sous une pression données, le volume d'une molécule d'eau

.../...

est sensiblement constant quelle que soit la formule isotopique de cette molécule.

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

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

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

La masse volumique sera ainsi augmentée de :  
 $1/9 \cdot 10^{-6} = 1,1 \cdot 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup>.

#### 6.2. Modification de la masse volumique correspondant à une variation de 1 ppm de la concentration en oxygène lourd.-

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

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

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

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

- à un accroissement de 1 ppm de la concentration en  $O^{18}$  correspond un accroissement de la masse volumique de :

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

.../...

7. ECART DE LA MASSE VOLUMIQUE D'UN

ECHANTILLON D'EAU PAR RAPPORT A CELLE DU SMOW.

Nous attribuons au SMOW, eau de mer par définition, une masse volumique égale à celle d'une eau douce de même composition isotopique.

Soit  $\rho_0$  cette masse volumique, et soit  $\rho$  la masse volumique d'un échantillon d'eau douce de composition isotopique différente,  $\rho$  et  $\rho_0$  se rapportant aux mêmes conditions de température et de pression.

Nous nous proposons de calculer la différence  $\Delta\rho$  en fonction des écarts  $\delta$ . Sauf cas exceptionnels,  $\Delta\rho$  sera négatif.

Grâce aux équations reliant  $\delta_D$  et  $\delta_{17}$  à  $\delta_{18}$ , la différence  $\Delta\rho$  devient fonction du seul paramètre  $\delta_{18}$ .

Dans la relation :

$$\delta_D = c \delta_{18} + d$$

le terme constant  $d$  a une valeur moyenne 10‰ équivalent à une concentration en deuterium de 1,6 ppm, à laquelle correspondrait un écart constant de masse volumique  $\Delta\rho < 2 \cdot 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup>, parfaitement négligeable.

Nous appliquerons donc la formule :

$$\delta_D = c \delta_{18}$$

avec les valeurs :

$c = 8$  applicable dans l'immense majorité des cas,

puis

$c = 5$  applicable dans les cas exceptionnels.

.../...

7.1. Ecart de la masse volumique correspondant à  $\delta_{18} = 1\text{‰}$ .

7.1.1.- Cas général :  $\delta_{18} = 1\text{‰}$ . A cette valeur de  $\delta_{18}$  correspondent les valeurs suivantes :

$$\delta_{17} = 0,5 \text{‰}$$

$$\delta_D = 8 \text{‰}$$

a) Effet dû à  $\delta_{18}$ .

$$\delta_{18} = \frac{r_{18} (\text{échant.}) - r_{18} (\text{SMOW})}{r_{18} (\text{SMOW})} \cdot 1000 = 1$$

avec  $r_{18} (\text{SMOW}) = 2000 \text{ ppm}$ .

L'écart du rapport  $r_{18}$  pour l'échantillon par rapport au SMOW, représenté par le numérateur du premier membre, est donc égal à 2 ppm, auquel correspondra un écart de la masse volumique de :

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

b) Effet dû à  $\delta_{17}$ .

$$\delta_{17} = \frac{r_{17} (\text{échant.}) - r_{17} (\text{SMOW})}{r_{17} (\text{SMOW})} \cdot 1000 = 1/2;$$

avec  $r_{17} (\text{SMOW}) = 400 \text{ ppm}$ .

$$r_{17} (\text{échant.}) - r_{17} (\text{SMOW}) = 0,2 \text{ ppm}.$$

L'écart correspondant de la masse volumique est de :  $0,2 \times 0,56 \cdot 10^{-7} = 0,1 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ .

L'effet dû à  $\delta_{17}$  est donc le 1/20 de celui dû à  $\delta_{18}$ .

.../...

c) Effet dû à  $\delta_D$  :

$$\delta_D = \frac{r_D (\text{Echant.}) - r_D (\text{SMOW})}{r_D (\text{SMOW})} \cdot 1\,000 = 8$$

avec  $r_D (\text{SMOW}) = 160 \text{ ppm}$ .

$r_D (\text{Echant.}) - r_D (\text{SMOW}) = 1,28 \text{ ppm}$ .

soit, pour la masse volumique, un écart de :

$$1,28 \times 1,1 \cdot 10^{-7} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3.$$

d) Ecart total : A une unité (‰) de  $\delta_{18}$

correspond donc une variation de masse volumique égale à :

$$\begin{array}{r} 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3 \text{ due à } \delta_{18} \\ 0,1 \cdot 10^{-7} \text{ " " } \delta_{17} \\ 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ " " } \delta_D \\ \hline 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3 = \end{array}$$

Nous pouvons écrire :

$$\Delta \rho = 3,7 \cdot 10^{-7} \cdot \delta_{18}$$

Cette formule reste valable si  $\Delta \rho$  représentait la masse volumique d'une eau pure quelconque, plutôt que celle attribuée au SMOW.

7.1.2. Cas exceptionnels  $\delta_D = 5 \delta_{18}$  .-

$\delta_D$  doit être diminué de 3 ‰ par rapport au cas général. La diminution correspondante de  $\Delta \rho$  sera :

$$\frac{3 \times 158}{1\,000} \cdot 1,1 \cdot 10^{-7} = 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3,$$

.../...

ce qui donne :

$$\Delta \rho = 3,2 \cdot 10^{-7} \delta_{18}$$

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

Nous avons signalé au chapitre 3 que, pour l'eau de mer n'ayant subi aucun mélange avec de l'eau douce, la limite de variation de la concentration en  $O^{18}$  est de  $\pm 1$  ppm.

A cette valeur, correspond pour  $\delta_{18}$  la valeur :

$$\delta_{18} = \frac{1}{2000} \cdot 1000 = 1/2 \text{ ‰},$$

et pour la masse volumique une limite de variation :

$$\Delta \rho = \frac{1}{2} \cdot 3,7 \cdot 10^{-7} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^3$$

Une eau pure, qui serait extraite de l'eau de mer sans altération de la composition isotopique, aurait donc une masse volumique constante à mieux qu'une unité de la 6ème décimale en  $\text{g/cm}^3$ .

### 8. RENSEIGNEMENTS AUJOURD'HUI DISPONIBLES SUR

~~$O_{18}$~~ , DONC SUR LES MASSES VOLUMIQUES

Nous nous référons uniquement aux renseignements publiés dans :

- a) la fig. 1, page 1702, d'une note de CRAIG (1961<sup>1</sup>)
- b) le tableau n° 10, pages 459-461, d'une note de DANSGAARD (1964).

.../...

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

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

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

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

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

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

Le deuxième document reproduit les résultats d'analyses isotopiques faites sur des échantillons provenant d'un réseau mondial de Stations établi depuis 1961 conjointement par l'AGENCE INTERNATIONALE de l'ENERGIE ATOMIQUE et par l'ORGANISATION METEOROLOGIQUE MONDIALE, pour l'étude des isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène dans les eaux de précipitation.

.../...

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

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

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

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

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

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

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

Examinons pour chaque station l'écart  $\delta_{18.M} - \delta_{18}^{\text{moy}}$ .

Pour 72 stations sur les 84 du tableau de DANSGAARD, cet écart reste, en valeur absolue, inférieur ou égal à 8‰, à quoi correspond, pour les masses volumiques,

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

Pour 11 stations, l'écart, en valeur absolue, est compris entre 9 et 20‰, à quoi correspond, en  $\text{g/cm}^3$ ,

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

Parmi ces dernières, quatre stations Canadiennes se font remarquer par les valeurs les plus élevées de l'écart, soit 18‰ (EDMONTON et FORT SMITH) et 20‰ (GOOSE BAY et WHITEHORSE).

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

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

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

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

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

.../...

Pour le reste des Stations, à l'exception d'une seule (Nord, Groenland) la différence est comprise entre 10 et 18 ‰, à quoi correspond, en  $\text{g/cm}^3$ ,

$$4.10^{-6} \leq \rho_{\text{max.}} - \rho_{\text{min.}} \leq 7.10^{-6}$$

Dans ce nombre, nous retrouvons les quatre Stations Canadiennes citées plus haut.

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

$$\rho_{\text{max.}} - \rho_{\text{min.}} = 9.10^{-6} \text{ g/cm}^3.$$

#### 8.1. Cas particulier de VIENNE .

VIENNE nous intéresse particulièrement par ce que c'est dans cette ville qu'ont eu lieu, en 1896-1897, les travaux de THIESEN (1900) et de ses collaborateurs, ayant abouti à l'élaboration de l'une des deux tables de densité de l'eau pure en vigueur aujourd'hui (Cf. également MENACHE, 1965).

Ses caractéristiques s'écartent nettement de la moyenne.

Pour cette ville, nous trouvons en effet :

a) une valeur relativement élevée de  $\delta_{18.M} = -16\%$ . L'écart par rapport à l'eau moyenne est donc égal à  $-8\%$ , auquel correspond, pour la masse volumique :  $\rho - \rho_{-8} = 3.10^{-6} \text{ g/cm}^3$  ;

b) une valeur très élevée de la différence  $\delta_{18}^{\text{min}} - \delta_{18}^{\text{max}} = 15\%$ , soit :

$$\rho_{\text{max}} - \rho_{\text{min}} = 6.10^{-6} \text{ g/cm}^3$$

c) le coefficient  $c$  légèrement variable suivant la saison :

$c = 8$  en hiver

$c = 6$  en été

.../...

Nous devons regretter l'absence sur ce réseau mondial, de Stations au voisinage des villes où se trouvent des Laboratoires Métrologiques particulièrement importants, tels que : PARIS (Bureau International des Poids et Mesures), TEDDINGTON (National Physical Laboratory), WASHINGTON, MOSCOU.

## 9. CONCLUSIONS ; RECHERCHE D'UNE

### ----- LIMITE SUPERIEURE DES ECARTS DE MASSE VOLUMIQUE -----

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

Dans l'immense majorité des cas (86 % des Stations) cet écart reste inférieur ou égal à  $3 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ .

Cette limite n'est dépassée que pour un petit nombre de Stations. Pour celles-ci, l'écart reste limité à  $7 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ , sauf pour une seule Station, NORD, Groenland, pour laquelle il atteint  $9 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ .

2°) En un même lieu, l'écart annuel de masse volumique reste, lui aussi, inférieur ou égal à  $3 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  pour les trois quarts des Stations. Il est inférieur ou égal à  $7 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  pour le reste des Stations, sauf pour la seule Station NORD pour laquelle il atteint  $9 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ .

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

à  $3 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  dans l'immense majorité des cas,  
 $7 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  dans les cas exceptionnels.

.../...

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

$$\rho - \rho_{-8} = -22 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3.$$

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

Le cas absolument le plus défavorable serait obtenu en comparant l'eau provenant de la fonte des glaces polaires ( $\delta_{18} = -40$  ‰) à celle prélevée à Kano en saison chaude ( $\delta_{18}$  max. = + 10 ‰, valeur la plus élevée du tableau de DANSGAARD).

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

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

## BIBLIOGRAPHIE

-----

- CRAIG.H., 1961<sup>1</sup>. - Isotopic Variations in Meteoric Waters.-  
Science, CXXXVIII, pp. 1702-1703.
- 1961<sup>2</sup>. - Standard for reporting Concentrations of  
Deuterium and Oxygen- 18 in Natural Waters.  
Ibid., CXXXVIII, pp. 1833-1834.
- DANSGAARD W., 1961.- The isotopic Composition of Natural Waters.  
Medd. om Grönland, CLXV (2), pp. 1-120.
- 1964.- Stable isotopes in precipitation.- Tellus,  
XVI (4), pp. 436-468.
- EPSTEIN S., MAYEDA T., 1953.- Variations of the O<sup>18</sup> content of  
Water from Natural Sources.- Geochim. et  
Cosmochim., Acta 4, pp. 213-224.
- MENACHE M., 1965. - Litre et Décimètre Cube. Densité et Masse  
Volumique. Conséquences de l'abandon du  
litre comme unité de volume pour les mesures  
de précision.- Cahiers Océanographiques,  
sous presse.
- THIESEN M., 1900 - Untersuchungen über die thermische Ausdehnung  
von festen und tropfbarflüssigen Körper,  
ausgeführt durch M. THIESEN, K. SCHEEL und  
DIESELHORST. - Wissenschaftliche Abhandlungen  
der Physikalisch-Technischen Reichsan-  
samt, III, p. 68. -