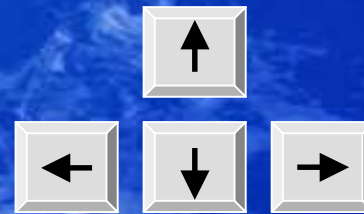


LE SEL DE LA MER

Ce document s'affiche
automatiquement en mode
Plein Écran. Tourner les
pages à partir du clavier



Pour basculer de l'affichage
Plein Écran à l'affichage
Normal, et *vice versa*,
utiliser le raccourci clavier



LE SEL DE LA MER

Il n'y a que la première gorgée qui co te2

1. L'OCÉAN MONDIAL

1.1. Dimension du réservoir Océan	3
1.2. Stratification verticale	4
1.3. Mélanges verticaux et horizontaux	4
1.4. Le Grand Tapis Roulant	5
1.5. Les réserves d'eau de la planète	6

2. CONTENU EN SELS ET SALINITÉ

2.1. Constituants majeurs	7
2.2. Loi de Dittmar et ses limites	8
2.3. Salinité 1902	9
2.4 Chlorinité	9
2.5 L'Eau de Mer Normale	10

3. CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET SALINITÉ. SALINITÉ PRATIQUE

3.1. Vitesse de déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique	11
3.2. Conductivité spécifique	11
3.3. Conductivité et "population ionique"	12
3.4. Mesures sur un salinomètre	14
3.5. �chelle pratique de Salinité 1978	15
3.6. Mesures avec les sondes	16

4. CRISTALLISATION DES SELS MARINS

4.1. Produits de solubilité	17
4.2. Précipitation à température et à pression constantes	18
4.3. Les �vaporites	19
4.4. Mines de sel, salines et marais salants	20
4.5 La gabelle	23
4.6. Esprit de sel	24

5. ITINÉRAIRES GÉOCHIMIQUES DE L'EAU ET DU SEL

5.1. Origine de l'océan et de la salinité	25
5.2. Deux autres hypothèses	28
5.3. Composition ionique des eaux continentales	29
5.4 Temps de résidence	30
5.5. La Mer Caspienne	31

BALLADE

Les négociateurs de Tyr et ceux-là qui vont à leurs affaires
aujourd'hui sur l'eau dans de grandes imaginations mécaniques,

Ceux que le mouchoir par les ailes de cette mouette encore
accompagne quand le bras qui l'agitait a disparu,

Ceux à qui leur vigne et leur champ ne suffisaient pas, mais
Monsieur avait son idée personnelle sur l'Amérique,

Ceux qui sont partis pour toujours et qui n'arriveront pas non
plus,

Tous ces dévoreurs de la distance, c'est la mer elle-même à
présent qu'on leur sert, penses-tu qu'ils en auront assez ?

Qui une fois y a mis les lèvres ne lâche point facilement la
coupe :

Ce sera long d'en venir à bout mais on peut tout de même
essayer.

Il n'y a que la première gorgée qui coûte.

Équipages des bâtiments torpillés dont on voit les noms dans
les statistiques,

Garnisons des cuirassés tout à coup qui s'en vont par le plus
court à la terre,

Patrouilleurs de chalutiers poitrinaires, pensionnaires de
sous-marins ataxiques,

Et tout ce que décharge un grand transport pêle-mêle quand
il se met la quille en l'air,

Pour eux tous voici le devoir autour d'eux à la mesure de cet
horizon circulaire.

C'est la mer qui se met en mouvement vers eux, plus besoin
d'y chercher sa route,

Il n' y a qu'à ouvrir la bouche toute grande et à se laisser
faire :

Ce n'est que la première gorgée qui coûte.

Qu'est-ce qu'ils disaient, la dernière nuit, les passagers des
grands transatlantiques,

La nuit même avant le dernier jour où le sans-fil a dit : « Nous
sombrons ! »

Pendant que les émigrants de troisième classe là-bas
faisaient timidement un peu de musique

Et que la mer inlassablement montait et redescendait à
chaque coupée du salon ?

« Les choses qu'on a une fois quittées, à quoi bon leur
garder son cœur ?

« Qui voudrait que la vie recommence quand il sait qu'elle est
finie toute ?

« Retrouver ceux qu'on aime serait bon, mais l'oubli est
encore meilleur :

Il n'y a que la première gorgée qui coûte »

ENVOI

Rien que la mer à chaque côté de nous, rien que cela qui
monte et qui descend !

Assez de cette épine continuelle dans le cœur, assez de ces
journées goutte à goutte !

Rien que la mer éternelle pour toujours, et tout à la fois d'un
seul coup ! la mer et nous sommes dedans !

Il n'y a que la première gorgée qui coûte.

PAUL CLAUDEL – en mer, janvier 1917

1. L'OCÉAN MONDIAL

1.1. Dimensions du Réservoir Océan

L'océan recouvre 70% du globe terrestre. Sa profondeur moyenne est de 3800 m. Sachant que le rayon terrestre est de 6366 km, le volume de l'océan est donc :

$$0,70 \times 4\pi \times 6366000^2 \times 3800 = 1,35 \times 10^{18} \text{ m}^3$$

La masse volumique moyenne des eaux de mer est légèrement supérieure à celle de l'eau douce : 1030 contre 1000 kg m⁻³ (cet excès est d  à la présence du sel). On trouve facilement que l'océan contient 1,35 à 10²¹ kg d'eau pure.

Le nombre de moles d'eau présentes dans l'océan (masse molaire de l'eau 18 g) est :

$$1,35 \times 10^{24} / 18 \approx 7,5 \times 10^{22} \text{ mol}$$

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles relatives à l'atmosphère. L'évaluation en est très simple car elle évite toute considération sur la variation de la densité de l'air avec l'altitude. Il suffit de se rappeler que la pression atmosphérique au sol est $p = 1013$ hectopascal. En posant $p = \text{force} / \text{surface} = m \times g / S$, où m est la masse d'une colonne d'air sus-jacente à la surface S et g la pesanteur :

$$m = \frac{p \cdot S}{g} = \frac{101300 \times 4\pi \times 6366000^2}{9,8} = 5,26 \cdot 10^{18} \text{ kg}$$

L'air est constitué d'à peu près 78% de N₂ (masse molaire 28 g), de 21% de O₂ (masse molaire 32 g) et de 1% d'Ar (masse molaire 40 g). La masse d'une mole d'air est :

$$0,78 \times 28 + 0,21 \times 32 + 0,01 \times 40 \approx 29 \text{ g}$$

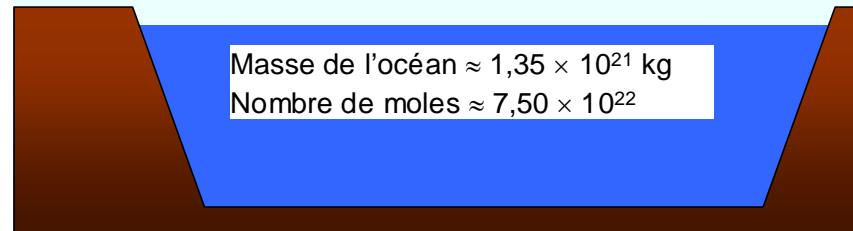
Le nombre total de moles d'air est :

$$5,26 \times 10^{21} / 29 = 1,81 \times 10^{20} \text{ mol}$$



Masse de l'atmosphère $\approx 5,26 \times 10^{18} \text{ kg}$

Nombre de moles $\approx 1,81 \times 10^{20}$



L'océan constitue un réservoir 260 fois plus important, en masse, 414 fois en nombre de moles, que l'atmosphère. L'océan a donc un pouvoir de dilution bien plus grand que l'atmosphère et est, *a priori*, plus résistant aux perturbations apportées par l'activité humaine. En effet, alors qu' on observe depuis plusieurs décennies une dégradation de l'atmosphère (trous de la couche d'ozone, augmentation de la teneur en dioxyde de carbone ou en méthane), on n'a encore jamais décelé, à l'échelle globale, de modifications significatives de la composition des eaux de mer. Nous serons asphyxiés par une atmosphère pestilentielle bien avant d'être noyés dans un océan poll . Mais ce n'est pas une raison pour nier l'existence de graves problèmes de pollution marine et la possibilité de désastres écologiques au niveau local ou régional.

1.2. Stratification verticale

Ramenée à ses justes proportions la coupe méridionale de l'Océan Atlantique présentée à la Figure 1 correspondrait à une lame d'eau de 5,5 mm d'épaisseur, pour 15 m de long. Malgré ces disproportions, la stratification verticale de l'océan est forte. Le réchauffement des eaux aux latitudes faibles et moyennes produit des eaux légères qui ne se mélangent pas aux eaux sous jacentes. Elles forment une mince pellicule qui s'étend, vers le nord et le sud, bien au delà des latitudes où le bilan thermique de la surface du globe devient négatif. Les eaux froides et lourdes produites aux hautes latitudes, sont repoussées en surface dans des zones restreintes, mais elles s'étalent partout en profondeur. La température moyenne de l'Océan est proche de 4 C.

1.3. Mélanges verticaux et horizontaux

Il existe une grande différence entre les mélanges à l'horizontale et à la verticale. Dans le premier cas, les gradients de densité sont très faibles et le coefficient de mélange horizontal peut dépasser la valeur de $10^7 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Les tourbillons peuvent être de grande dimension. Par contre, la stratification verticale est forte et le coefficient de mélange vertical ne dépasse pas $10^2 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et peut tomber à $10^{-1} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Il convient de rappeler que le même coefficient de diffusion s'applique aux échanges de chaleur et de matière. L'oxygène, par exemple, ne diffuse pas plus vite à travers les couches d'eau que la chaleur ou le contenu en sel. Si, par exemple, la faible température (5 C) des eaux situées à 1000 m sous l' quateur (Figure 1) montre à l'évidence qu'il n'y a pratiquement aucun échange de chaleur avec l'atmosphère locale, il en est de même pour les échanges de gaz.

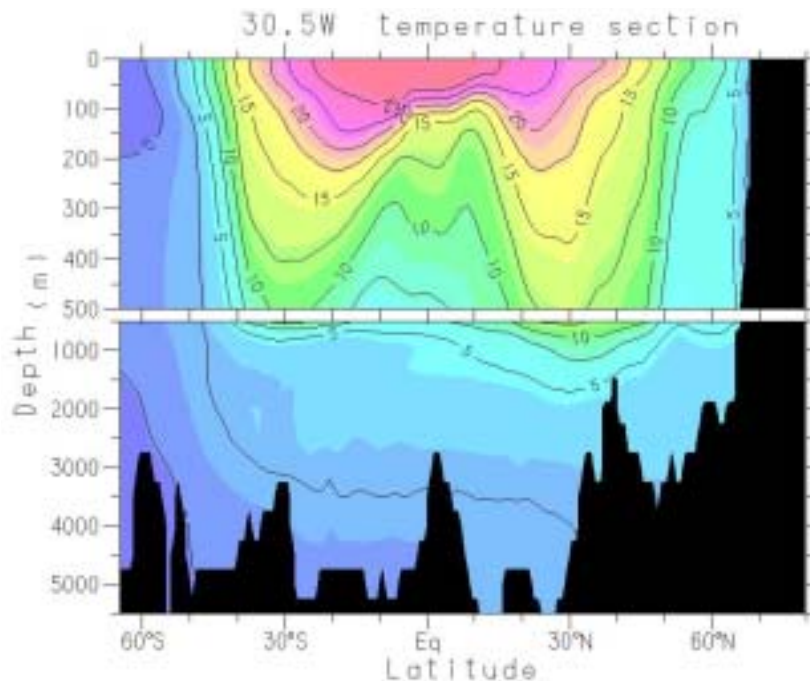


FIG. 1 – Répartition des températures selon une section méridionale de l'Océan Atlantique, le long du méridien 30.5 W. Noter le changement de l'échelle des profondeurs à 500 m.

<http://ocean.otr.usm.edu/~ahiller/marchem>

1.4. Le grand Tapis Roulant

Les grands courants océaniques superficiels ont été décrits depuis longtemps (la première référence au Gulf Stream a été faite en 1513 par la conquistador espagnol Ponce de León). Ils figurent sur tous les Atlas scolaires. Par contre, il existe un vaste mouvement de circulation générale dont l'ampleur n'a d'égale que la discrétion. C'est la circulation thermohaline profonde (Fig. 2). Son moteur est le froid. Pendant l'hiver boréal, en Atlantique Nord, plus précisément en Mer de Norvège et en Mer du Labrador, des eaux froides et salées se forment. Ces eaux denses coulent, se répandent dans les profondeurs de l'Atlantique et progressent vers le Sud. En franchissant les 35-38 °S, elles sont entraînées par la dérive générale d'ouest en est de l'océan Austral et sont renforcées par des eaux denses formées à la périphérie du continent Antarctique (Mer de Weddell, Mer de Ross). Elles continuent leur progression sur le fond des océans Indien et Pacifique et remontent jusque dans le Pacifique Nord. On estime qu'environ 50 % des eaux profondes ont leur source dans l'Atlantique Nord et 50 % en Antarctique. Mais il n'existe aucune source dans le Pacifique Nord, car la topographie de la Mer et du détroit de Béring ne le permettent pas. C'est donc dans le Pacifique Nord que les eaux profondes sont les plus éloignées du lieu de formation et sont les plus vieilles. Les eaux profondes, tout au long de leur parcours se mélangent plus ou moins avec les eaux sus-jacentes et, remontent lentement vers la surface, notamment dans les zones de résurgences (ou *upwellings*). Dans une logique de continuité, ces eaux doivent retourner à leur point de départ, même si le chemin qu'elles empruntent au retour est encore controversé. La période de ce grand périple est de l'ordre du millénaire.

Quelles que soient les incertitudes concernant le chemin suivi par les eaux superficielles pour retourner vers les points sources, le Grand tapis Roulant a la faveur des climatologues et des géochimistes. Il permet de rendre compte de la répartition à l'échelle de l'Océan Global, des espèces chimiques biologiquement actives, notamment de l'oxygène et des sels nutritifs (phosphate, nitrate, et silicate).



FIG. 2 – Le Grand Tapis Roulant Océanique (*Great Ocean Conveyor Belt*) est un schéma simplifié de circulation globale proposé dès 1974 par Wallace Broecker. Il est très populaire dans la communauté des océanographes, mais suscite quelques débats. Alors que la branche descendante du circuit est largement admise, le chemin de retour est controversé. Deux voies, au moins, permettraient le retour des eaux en Atlantique : une "voie froide" allant du Pacifique à l'Atlantique Sud, et une "voie tiède" allant de l'Océan Indien à l'Atlantique Sud.

Les eaux froides formées en Mer de Norvège et du Labrador sont initialement riches en oxygène et pauvres en nutriments. Au cours de leur progression dans le fond des bassins océaniques ces eaux récoltent la pluie de détritus organiques produite par l'activité planctonique dans la zone superficielle bien éclairée (zone euphotique). Les débris se décomposent au sein de ces eaux en mouvement. Au fur et à mesure qu'elles s'éloignent de leur zone de formation, les eaux deviennent ainsi de plus en plus pauvres en oxygène et de plus en plus riches en nutriments (Figure 3). Tout au long de ce circuit, les remontées des eaux dans les zones de résurgence (*upwelling*) ainsi que les mélanges verticaux, ramènent les nutriments dans la zone euphotique. Les eaux superficielles cheminant en sens inverse s'appauvrissent de plus en plus en nutriments. C'est la raison pour laquelle les eaux du Pacifique Nord sont plus fertiles que celles de l'Océan Indien, elles mêmes plus fertiles que celles de l'Atlantique.

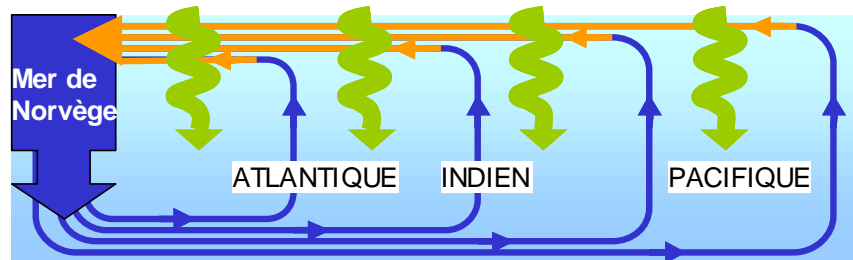


FIG. 3 – Le fonctionnement du Grand Tapis Roulant rend compte des différences de concentrations en oxygène et en nutriments (N, P et Si) observées dans les différents bassins océaniques. La circulation des eaux est figur e en bleu ; la sédimentation et la décomposition des matières organiques est symbolisée par des flèches vertes en zigzag).

1.5. Les réserves d'eau de la planète

Elles avoisinent les $1390 \times 10^6 \text{ km}^3$ et se répartissent de la manière suivante (les volumes sont exprimés en km^3).

OCÉAN MONDIAL	1 350 000 000
(97,1 % des réserves), dont :	
Méditerranée	3 700 000
Mer Noire	605 000
Baltique	38 000
GLACIERS	24 000 000
(1,7 % des réserves), principalement glacier antarctique	
EAUX SOUTERRAINES	16 000 000
(1,2 %), évaluation sujette à caution	
EAUX CONTINENTALES	176 000
(0,01% des réserves), dont :	
Mer Caspienne	78 000
Lac Baïkal	23 000
Lac Tanganyika	19 000
Lac Supérieur	11 600
Lac Nyassa	7 700
Lac Michigan	4 680
Lac Huron	3 600
Lac Ontario	1 700
...etc...	
Lac Léman	90
VAPEUR D'EAU ATMOSPHÉRIQUE	13 000
(0,001 %)	

2. CONTENU EN SELS ET SALINITÉ

2.1. Constituants majeurs

La masse totale des sels dissous dans un kg d'eau de mer peut varier d'une eau de mer à une autre (plus de 40 g par kg d'eau de mer, en mer Rouge, moins de 10 g par kg en certaines régions de la mer Baltique). Par contre les proportions relatives des principaux sels restent constantes. Cette propriété est évoquée sous l'appellation de loi de Dittmar ou de principe de Marcet. En pratique, on retient comme constituants majeurs ceux qui sont présents en concentration supérieure à 1 mg kg⁻¹. Ils sont énumérés dans le tableau 1.

Ce tableau appelle les remarques suivantes :

- L'ensemble des espèces citées représente plus de 99,9% de la masse totale de substances dissoutes dans l'eau de mer.
- Le bore est sous forme d'acide borique, acide faible dont le degré de dissociation est tributaire des variations naturelles du pH. Mais la somme acide borique + borate est constante.
- Les ions hydrogénocarbonate et carbonate sont tributaires de l'équilibre acide-base $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$. Mais, contrairement au bore, la somme hydrogénocarbonate + carbonate (appelée carbone inorganique dissous) varie légèrement du fait de l'implication du carbone dans les processus biologiques. La fourchette indiquée correspond aux valeurs extrêmes, les plus faibles étant observées dans les eaux superficielles de l'Atlantique équatorial, et les plus fortes dans les eaux profondes du Pacifique Nord.

— La masse totale des espèces prises en compte atteint 35,15 g kg⁻¹ environ (selon la teneur en carbone), alors que la salinité nominale est 35,000. De même, la teneur en chlore est de 19,354 g kg⁻¹ alors que la chlorinité d'une eau de salinité 35 est de 19,374. Ces différences sont dues aux définitions opérationnelles de la salinité et de la chlorinité.

Tableau 1 – Concentration des principales espèces présentes dans une eau de mer de salinité 35,000, d'après Wilson (1975)

Espèces	Concentrations*	
	g kg-soln ⁻¹	mol kg-soln ⁻¹
ion sodium Na ⁺	10,77	0,4685
ion magnésium Mg ²⁺	1,290	0,05308
ion calcium Ca ²⁺	0,4121	0,01028
ion potassium K ⁺	0,399	0,01021
ion strontium Sr ²⁺	0, 0079	0,000090
bore total B(OH) ₃ + B(OH) ₄ ⁻	0,0045	0,00042
ion chlorure Cl ⁻	19,354	0,54591
ion sulfate SO ₄ ²⁻	2,712	0,02823
hydrogénocarbonate HCO ₃ ⁻ + carbonate CO ₃ ²⁻	0,118 – 0,146	0,00194 – 0,00240
ion bromure Br ⁻	0,0673	0, 000842
ion fluorure F ⁻	0,0013	0, 00007

* Ces concentrations se rapportent au kg de solution (kg-soln), c'est à dire au kg d'eau de mer (eau + sels dissous).

En 1819, Marcet, dans un compte rendu à la Royal Society, relatait les résultats d'analyses d'eaux de mer provenant de différentes régions marines. Il faisait remarquer que si les spécimens différaient les uns des autres par leur teneur globale en sels, ils contenaient tous les mêmes ingrédients, et dans des proportions identiques. Quarante ans plus tard, Maury, en 1855, dans son livre *The Physical Geography of the Sea*, affirmait que les constituants de l'eau de mer étaient aussi constants que ceux de l'atmosphère. Ces observations furent définitivement confirmées par Dittmar, en 1884. Celui-ci publia les résultats d'une analyse précise de 77 échantillons d'eaux de mer prélevés à différentes profondeurs et dans tous les océans, au cours de l'expédition du Challenger.



Le H.M.S Challenger, était une corvette de 2300 tonnes munie d'un moteur à vapeur de 1200 cv. De son armement de 17 canons elle n'en avait conservé que 2 et avait été équipée de locaux et de matériel scientifiques. Elle prit la mer à Portsmouth le 21 décembre 1872 pour un périple de 3 ans sur les océans qui posa les bases de l'océanographie moderne.

2.2. Loi de Dittmar et ses limites

Le domaine marin est subdivisé en océans et en mers qui portent des noms évoquant leur climatologie, la morphologie de leur bassin, ou tout simplement les pays dont ils baignent les côtes. Mais les eaux circulent librement entre ces différentes parties et se mélangent. L'océan mondial constitue un unique réservoir, énorme ($1,35 \times 10^{18} \text{ m}^3$) et bien brassé (la période de

brassage des eaux est de l'ordre de 1000 années). Les apports des fleuves sont insignifiants à l'échelle globale et ne se font ressentir qu'en zone estuarienne. Les seuls processus pouvant avoir une action à l'échelle de l'océan sont d'ordre climatologique et biologique.

Dans les régions arides où l'évaporation l'emporte sur les précipitations et les apports d'eau douce (zone intertropicale des océans, Méditerranée, mer Rouge), la salinité des eaux est forte. Dans les régions où les apports d'eau sont abondants (zone équatoriale, moyennes et hautes latitudes, Mer Noire, Baltique), la salinité est faible. Mais les "sels" contenus dans l'eau de mer sont toujours très loin de leur niveau de saturation (  l'exception du carbonate de calcium). La dilution ou la concentration de l'eau ne s'accompagne donc d'aucune modification de la composition relative du contenu salin.

Le plancton marin extrait des eaux superficielles certains éléments chimiques dont il a besoin. Puis les déchets organiques sédimentent et sont dégradés dans les eaux profondes qu'ils enrichissent. Ceci induit une ségrégation verticale et horizontale de ces éléments chimiques. La ségrégation est d'autant plus prononcée que la disponibilité des éléments est faible et que les besoins du plancton sont importants. C'est notamment le cas pour les ions phosphate et nitrate et pour l'acide silicique. Mais la concentration de ces espèces est inférieure au mg kg^{-1} .

En revanche les espèces citées dans le tableau pr c dent sont abondantes et, à l'exception des ions hydrogénocarbonate et carbonate, peu utilisées par le plancton. C'est pourquoi la loi de Dittmar s'applique avec une précision suffisante aux espèces majeures de l'eau de mer, c'est à dire à celles qui apportent une contribution significative au milieu physique « eau de mer » caractérisé par des propriétés telles que la salinité, la masse volumique, l'indice de réfraction, la pression osmotique, etc.

2.3. Salinité 1902 (*salinity*)

En principe, la salinité devrait désigner la masse totale de substances solides dissoutes par kg d'eau de mer. En pratique, cette masse est difficile à déterminer. L'analyse chimique complète d'un échantillon serait une opération trop longue et trop c teuse pour que l'on puisse l'envisager. Reste l'évaporation de l'eau de mer, suivie de la pesée du résidu sec. Mais c'est une opération laborieuse et qui aboutit à la formation d'un résidu hygroscopique et contenant des sels structurellement hydratés (notamment le gypse). L'élimination de toute trace d'eau nécessite un chauffage prolongé à température élevée, ce qui entraîne la décomposition partielle de certains sels avec perte de composés volatils comme CO₂, HCl, HBr, d'où un manque de reproductibilité des mesures pondérales. Ces difficultés ont été surmontées grâce à l'adoption d'un protocole opératoire mis au point par un groupe d'experts (Forch, Knudsen et Sörensen, 1902), comprenant notamment une dessiccation à 480  C en milieu chloré.

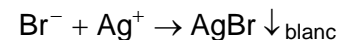
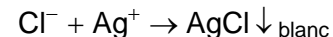
De ce protocole découle la définition de la salinité 1902 :

« la salinité est la masse en grammes de substances solides contenues dans un kilogramme d'eau de mer, les carbonates ayant été transformés en oxydes, les bromures et iodures remplacés par leur équivalent en chlorures, les matières organiques oxydées »

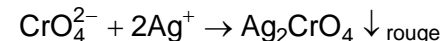
La salinité 1902, symbole *S*, était exprimée en g/kg ou ‰. La détermination directe de la salinité, est une opération trop délicate et trop lente pour pouvoir être utilisée pour des mesures de routine. Dans la pratique océanographique la salinité a été déduite, jusqu'en 1961, de la chlorinité puis, progressivement à partir de cette date, elle a été déduite des mesures de conductivité électrique. Comme on le verra par la suite, la salinité 1902 est maintenant abandonnée et une nouvelle définition opérationnelle appelée salinité pratique s'est imposée en 1981.

2.4. Chlorinité (*chlorinity*)

Selon la loi de Dittmar, la salinité peut être déduite de la mesure d'un ou de plusieurs constituant majeurs de l'eau de mer. Les halogènes (ici essentiellement le chlore et le brome) peuvent être facilement déterminés par la méthode de Mohr. L'eau de mer est titr e par une solution de nitrate d'argent en présence de bichromate de potassium comme indicateur de fin de dosage. Les ions argent précipitent les halogènes :



Le produit de solubilité du chromate d'argent est beaucoup plus élevé que celui des halogénures d'argent et aucun précipité de chromate ne se produit en cours de dosage. Mais la première goutte de nitrate d'argent ajoutée en excès lorsque tous les halogènes ont été précipités provoque l'apparition d'un précipité rouge de chromate d'argent :



Gr ce à un protocole opératoire optimisé par Knudsen en 1901, et à l'emploi de pipettes et de burettes spéciales, l'erreur relative de ce dosage est de 5×10^{-4} . La méthode ne faisant pas de distinction entre les halogènes, le groupe d'experts qui avait donné en 1902 la définition précise de la salinité avait en même temps défini la chlorinité comme étant : « la masse en grammes des halogènes contenus dans 1 kg d'eau de mer, les ions bromure et iode étant remplacés par leur équivalent en chlorure ».

Selon cette définition, si *m* est la masse d'argent nécessaire pour précipiter tous les halogènes contenus dans 1 kg d'eau de mer, *M*_{Cl} et *M*_{Ag} les masses molaires du chlore et de l'argent, la chlorinité est obtenue par la relation

$$Cl = m \times M_{Cl} / M_{Ag} \quad (1)$$

Par la suite, la définition de la chlorinité a été modifiée à deux reprises. D'abord en 1940, pour fixer définitivement la valeur du rapport M_{Cl}/M_{Ag} à 0,328 523 4. Puis en 1985 pour rappeler que la chlorinité est un nombre sans dimension. Nous dispenserons le lecteur de ces énoncés alambiqués et de pure forme.

La chlorinité, symbole Cl , est exprimée en $g\ kg^{-1}$ d'eau de mer ou en ‰. On passe de la chlorinité à la salinité "1902" par la relation :

$$S\ ‰ = 1,806\ 55 \times Cl\ ‰ \quad (2)$$

En même temps que la salinité et la chlorinité étaient définies en 1902, la relation $S\ ‰ = 0,030 + 1,8050 \times Cl\ ‰$, avait été adoptée. Cette droite d'ajustement, ne passant pas par l'origine, avait été établie à partir de mesures sur seulement neuf échantillons d'eaux de surface : deux de faible salinité provenant de la mer Baltique, quatre de salinité intermédiaire correspondant à des eaux mélangées de la Baltique et de la mer du Nord, une provenant de la mer Rouge et seulement deux échantillons représentatifs des eaux océaniques. Il est tout à fait remarquable que cette relation ait donné satisfaction pendant plus de 60 ans. Pour une salinité de 35 ‰ elle est équivalente à la relation (2) et la différence reste très faible pour des salinités comprises entre 32 et 38 ‰.

2.5. L'eau de mer normale (*standard seawater*)

Afin d'éliminer les erreurs systématiques entre les mesures réalisées par les différents laboratoires océanographiques, il avait été décidé en 1900 de constituer un stock d'eau de mer normale dosée avec soin, à partir duquel les laboratoires devaient s'approvisionner pour vérifier leurs propres solutions de nitrate d'argent. Ce stock, épuisé en 1937, est régulièrement

renouvelé depuis cette époque. Il est reconstitué à partir d'eau de surface prélevée dans l'Atlantique Nord : cette eau, qui a une salinité un peu supérieure à 35, est ajustée par dilution à la salinité 35,000 ‰ ($Cl = 19,374\ ‰$) et conditionnée dans des ampoules de verre de 250 mL. La chlorinité exacte, contrôlée *a posteriori* sur quelques témoins, figurait sur des étiquettes (d'un lot d'ampoules à l'autre, elle pouvait varier légèrement).

Malgré l'abandon des mesures de chlorinité au profit de mesures de conductivité électrique l'eau normale est toujours en usage car elle sert désormais d'étalon de conductivité.

Elle est fournie en ampoules ou en flacons capsulés. La valeur d'un rapport de conductivité, appelé K_{15} , figure maintenant sur les étiquettes.



La fourniture de l'eau normale est assurée par la Société Ocean Scientific, Petersfield, Hampshire U.K.,

<http://www.oceanscientific.com>

3. CONDUCTIVITÉ ELECTRIQUE ET SALINITÉ. SALINITÉ PRATIQUE

3.1. Vitesses de déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique

Dans une solution ionique, les ions participent, comme les molécules d'eau, à l'agitation thermique, mais ces mouvements désordonnés se compensent statistiquement et la solution reste électriquement neutre. Par contre, si on applique un champ électrique E , un mouvement ordonné des ions vient se superposer à l'agitation thermique. En effet, chaque ion est soumis à une force $\pm z_i \times e \times E$ qui tend à le déplacer dans le sens du champ électrique, ou en sens contraire, selon le signe ($\pm z_i$ est la valence de l'ion et e la charge électrique élémentaire). En raison des forces de freinage qui augmentent avec la vitesse, celle-ci atteint rapidement (en 10^{-13} s !) une valeur limite V_i .

En première analyse, on assimile les ions à des sphères de rayon r se déplaçant avec une vitesse V dans un milieu de viscosité η et on admet que la force de frottement qui s'exerce sur ces sphères est, selon la loi de Stokes, égale à $6\pi r\eta V$. La vitesse limite V_i est atteinte lorsque cette force, qui croît avec la vitesse, devient égale à la valeur de la force d'entraînement, soit

$$V_i = \frac{\pm z_i \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot r_i \cdot \eta} E \quad (3)$$

3.2. Conductivité spécifique

Si on applique une différence de potentiel constante entre deux électrodes plongées dans une solution électrolytique, un courant électrique s'établit, puis il décroît rapidement en raison de l'impossibilité pour les ions de pénétrer dans les électrodes et de circuler dans les conducteurs métalliques. Les ions positifs, ou cations, s'accumulent au voisinage de la cathode (-) et les ions négatifs, ou anions, au voisinage de l'anode (+), provoquant ce qu'on appelle la polarisation des électrodes. Pour observer, et mesurer, un courant électrique permanent et stable, il faut donc appliquer une différence de potentiel alternative. Mais il faut aussi que la fréquence ne soit pas trop élevée pour que, à chaque inversion du potentiel, la phase d'accélération des ions puisse être considérée comme négligeable par rapport à leur temps de circulation à vitesse stabilisée (des fréquences de l'ordre de 1000 Htz conviennent). Il faut enfin que les potentiels appliqués soient faibles (quelques volts) pour éviter les réactions électrochimiques aux électrodes (par ex. la formation de chlore à partir des chlorures, selon la réaction : $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^-$). Si ces conditions sont respectées, les ions effectuent des va-et-vient sur de très courtes distances, mais de proche en proche, assurent le transport d'un courant alternatif stable entre les électrodes.

Comme le montre la Fig. 4, on peut faire une analogie géométrique entre le transport du courant électrique par les ions à travers la solution, et le transport du courant par les électrons dans un conducteur métallique. La loi d'Ohm : $U = R \times I$ est vérifiée. Cette analogie permet d'appliquer les lois de base de l'électricité.

Si les électrodes sont constituées de deux surfaces parall es, d'aire A et distantes de ℓ , et que R désigne la résistance ohmique de ce dispositif, on pourra, comme on le ferait pour un conducteur solide, définir la **conductivité spécifique** C d'un électrolyte par la relation :

$$C = \frac{1}{R} \frac{\ell}{A} \quad (4)$$

C est l'inverse d'une résistivité. Elle s'exprime en $S \text{ m}^{-1}$, (siemens par mètre).

Sachant que le champ électrique est liée au potentiel U par la relation $E = U / \ell$, on a :

$$C = \frac{I}{E \cdot A} \quad (5)$$

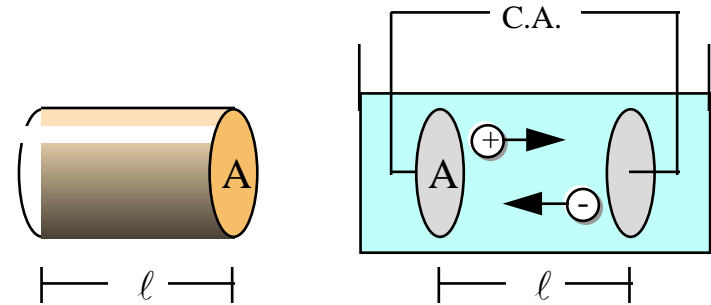
3.3. Conductivité et « population ionique »

Le flux des charges électriques transportées par une espèce ionique i , à travers une section A d'un électrolyte, est égal au produit $z_i \times c_i \times V_i \times A$, c_i étant la concentration de l'ion exprimée par unité de volume. L'intensité du courant électrique correspond à la somme des flux des charges transportées simultanément par toutes les espèces ioniques (ces flux sont dirigés en sens opposés pour anions et cations mais ils s'additionnent). Si F désigne la mole de charge (96 487 coulomb), le courant aura pour expression :

$$I = F \cdot A \cdot \sum z_i \cdot c_i \cdot V_i \quad (6)$$

Donc, d'après (1) et (3) :

$$C = F \frac{e}{6 \cdot \pi \cdot \eta} \sum \frac{z_i^2 \cdot c_i}{r_i} \quad (7)$$



Conducteur métallique

Cellule de conductivité

FIG. 4 – Analogie géométrique entre un conducteur métallique et une cellule de mesure de la conductivité

Dans le cas de l'eau de mer, solution dont la composition relative est constante, le terme $\sum z_i^2 \cdot c_i / r_i$ est proportionnel à la **concentration volumique** en sel, c'est à dire à $\rho \times S$, ρ étant la masse volumique de l'eau de mer (contrairement à c , la salinité S est rapportée à l'unité de masse et non   l'unité de volume). Donc :

$$C \propto \frac{\rho \cdot S}{\eta} \quad (8)$$

(noter que \propto veut dire « proportionnel à »)

En réalité, la relation précédente ne s'applique pas bien à une solution ionique aussi complexe que l'eau de mer, car la relation (3) exprimant la vitesse V_i des ions ne tient pas compte de forces de freinage supplémentaires, appelées par les spécialistes "effet de relaxation" et "effet d'électrophorèse"). On peut néanmoins la considérer comme une approximation commode permettant de justifier les variations de conductivité consignées dans le tableau 2.

Tableau 2 – Conductivité électrique, en $S\ m^{-1}$, d'eaux de mer de différentes pressions, températures et salinités

Pression (dbar)	Température (� C, ITPS 78)				Salinité
	10�	15�	20�	25�	
0	3,3154	3,7373	4,1743	4,6248	30
1000	3,3547	3,7759	4,2122	4,6618	
2000	3,3914	3,8119	4,2475	4,6964	
5000	3,4867	3,9056	4,3394	4,7865	
10000	3,6002	4,0174	4,4493	4,7865	
0	3,8087	4,2914	4,7913	5,3065	35
1000	3,8527	4,3346	4,8337	5,3480	
2000	3,8938	4,3750	4,8733	5,3869	
5000	4,0003	4,4798	4,9764	5,4880	
10000	4,1270	4,6048	5,0994	5,6088	
0	4,2917	4,8335	5,3945	5,9727	40
1000	4,3400	4,8810	5,4412	6,0185	
2000	4,3851	4,9254	5,4848	6,0613	
5000	4,5021	5,0407	5,5982	6,1727	
10000	4,6411	5,1779	5,7335	6,3058	

Effet de la salinité à température et pression constantes

La viscosité de l'eau de mer dépend des molécules de solvant, l'eau, et très peu de son contenu salin. η est donc quasi constant lorsque t et p sont fixes. Quant à ρ , il varie très peu, et dans le même sens que la salinité (par exemple à 15 C, et à la pression atmosphérique, quand la salinité passe de 30 à 40, c'est à dire augmente de 33 %, ρ n'augmente que de 7 ‰). La relation (8), explique donc pourquoi la conductivité électrique est proportionnelle à la salinité (mais ce n'est qu'une approximation).

Effet de la température à salinité et pression constantes

Une augmentation de la température produit deux effets qui agissent de manière opposée : une diminution de la masse volumique et une diminution de la viscosité. Ce dernier effet est

prépondérant : ainsi, entre 0  et 25 C, la masse volumique d'une eau de mer de salinité 35 ne diminue que de 4,6 ‰ tandis que sa viscosité diminue de moitié, ce qui rend compte du fait que la conductivité augmente d'un facteur 2 environ.

Effet de la pression à salinité et température constantes

L'effet de la pression est plus difficile à interpréter. La conductivité d'une eau de salinité 35 et à 0 C augmente de 11,2 % en passant de 0 à 10000 dbar. 4,2 % peuvent être attribués à l'accroissement de la masse volumique avec la pression. Un supplément de 3,5 % peut être imputé à une diminution de la viscosité (cf. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'EAU DE MER). Les 3,5 % nécessaires pour arriver aux 11,2 % observés sont attribués à la dissociation, sous l'effet de la pression, de certaines paires d'ions neutres, notamment $MgSO_4^0$, ce qui augmente le nombre des ions libres.

L'eau de mer est une solution électrolytique encore plus compliquée que ne le laisse apparaître l'énumération du Tableau 1. Certains ions, notamment bivalents, s'associent pour former des complexes faibles ou des paires d'ions, chargés ou neutres (exemple $NaSO_4^-$, $MgHCO_3^+$, $MgSO_4^0$). Des calculs théoriques (basés sur la « théorie des associations ioniques » ou sur celle des « interactions ioniques spécifiques »), montrent, par exemple, que 45,0 % des ions sulfate seraient à l'état d'ions libres SO_4^{2-} , 19,3 % sous forme de $NaSO_4^-$, 0,5 % sous forme KSO_4^- , 31,3 % sous forme de $MgSO_4^0$ et 4 % sous forme de $CaSO_4^0$. Les concentrations indiquées dans le Tableau 1 correspondent aux *concentrations totales*, c.   d.   la somme des ions libres et des ions associés. Par exemple pour le sulfate, on a :

$$SO_4^{2-} \text{ TOTAL} = [SO_4^{2-}] + [NaSO_4^-] + [KSO_4^-] + [MgSO_4^0] + [CaSO_4^0]$$

Seules les concentrations totales sont analytiquement mesurables.

3.4. Mesures sur un salinomètre

Au cours de la période 1960 - 1975, les mesures de conductivité électrique des eaux de mer en vue d'en déduire leur salinité se sont développées et finalement imposées. Les mesures de laboratoire sont effectuées sur des conductimètres spéciaux appelés salinom tres. L'influence de la pression sur la conductivité est éliminée car les échantillons sont, *de facto*, à la pression atmosphérique. Par contre l'effet de la température doit être pris en compte, car une variation de 0,001 C affecte la conductivité autant qu'une variation de salinité de 0,001 (voir le Tab. 2). C'est pourquoi les salinom tres sont généralement équipés d'un thermostat (Fig. 5).

Sur un salinomètre on ne mesure pas des conductivités absolues, mais des **rapports de conductivité**.

Un salinomètre mesure la résistance électrique d'une cellule remplie d'eau de mer. Or, il est difficile de tirer une valeur de conductivité absolue d'une mesure de résistance, car la relation (4) ne s'applique que si la cellule a une géométrie conforme au schéma de la Fig. 4, que si ses cotes sont connues avec précision et que si les lignes de courant restent perpendiculaires aux électrodes au voisinage des bords (pour cela les électrodes devraient avoir des surface quasi-infinies). Par contre, quel que soit le montage, il y a toujours proportionnalité entre C et $1/R$, et l'on pose $C = A/R$, A étant la « constante de vase » de la cellule utilisée. Dans ces conditions, une mesure en valeur relative est facile à réaliser, car il suffit de comparer la résistance d'un échantillon et celle d'un étalon et de poser :

$$C_{\text{échantillon}} / C_{\text{étalon}} = R_{\text{étalon}} / R_{\text{échantillon}}$$

L'étalon de conductivité utilisé en océanographie est une solution de chlorure de potassium à $32,4356 \times 10^{-3}$ kg par kg de solution. Son titre a été choisi pour que, à 15 C et à la pression

normale, elle ait une conductivité identique à celle de l'Eau de Mer Normale de salinité $S = 35,000$. Sa conductivité absolue est $4,2914 \text{ S m}^{-1}$ ($\equiv 42,914 \text{ mS cm}^{-1}$).

Le **rapport K_{15}** est le rapport de la conductivité d'un échantillon d'eau de mer à celle de l'étalon KCl, l'un et l'autre maintenus à 15 C, et à la pression normale.



FIG. 5 – Ce salinomètre contient un réservoir de 18 l d'eau, régulé au centième de degré. Il peut être vidé pour faciliter le transport (la bouteille de Bordeaux donne l'échelle, mais ne figure pas au catalogue du constructeur).

<http://www.guildline.com>

3.5.  chelle pratique de salinité 1978

L'échelle pratique de Salinité (*practical salinity scale*) 1978, publiée par l'UNESCO (1981) impose une définition de la salinité basée sur le protocole opératoire adopté sur les salinom tres.

La **salinité pratique**, symbole S , est définie comme étant le résultat numérique obtenu en utilisant un polynôme en puissances de K_{15} , à savoir :

$$S = a_0 + a_1 \cdot K_{15}^{1/2} + a_2 \cdot K_{15} + a_3 \cdot K_{15}^{3/2} + a_4 \cdot K_{15}^2 + a_5 \cdot K_{15}^{5/2} \quad (9)$$

Noter que la somme Σa_i est égale à 35,000 (cf. Tableau 3). A un $K_{15} = 1,0000$ correspond donc une valeur de $S = 35,000$. La salinité pratique s'exprime par un nombre sans dimension, 1000 fois plus grand que la salinité 1902. Par exemple, une salinité, autrefois notée 35,127 ‰ doit s'écrire 35,127.

Dans la pratique courante, on calibre les salinom tres avec de l'Eau de Mer Normale plutôt qu'avec des solutions de KCl. Les rapports de conductivité ainsi obtenus sont appelés **rapports R_{15}** . Cette distinction est de pure forme, car il n'y a pas de différence entre R_{15} et K_{15} . De plus, pour obtenir une bonne stabilité, le thermostat d'un salinomètre est réglé à une température t proche de celle du local dans lequel est installé l'appareil, et non   15  C . On mesure alors un **rapport R_t** .

Comme R_t est peu diff rent de R_{15} (lui même identique à K_{15}) on conserve le polynôme de base (9) en substituant R_t à K_{15} et on lui ajoute un terme correctif ΔS :

$$S = a_0 + a_1 \cdot R_t^{1/2} + a_2 \cdot R_t + a_3 \cdot R_t^{3/2} + a_4 \cdot R_t^2 + a_5 \cdot R_t^{5/2} + \Delta S$$

avec :

$$(10)$$

$$\Delta S = \frac{t - 15}{1 + k(t - 15)} \left(b_0 + b_1 R_t^{1/2} + b_2 R_t + b_3 R_t^{3/2} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{5/2} \right)$$

Tableau 3 – Exemple d'organisation de l'EPS 78* en lignes de calcul informatique (BASIC)

```
A1 = 0.0080      : A2 = -0.1692      : A3 = 25.3851
A4 = 14.0941     : A5 = -7.0261      : A6 = 2.7081
B1 = 0.0005     : B2 = -0.0056     : B3 = -0.0066
B4 = -0.0375    : B5 = 0.0636      : B6 = -0.0144
C1 = 0.6766097  : C2 = 2.00564E-2   : C3 = 1.104259E-4
C4 = -6.9698E-7 : C5 = 1.0031E-9    : D1 = 3.426E-2
D2 = 4.464E-4   : D3 = 4.215E-1    : D4 = -3.107E-3
E1 = 2.070E-5   : E2 = -6.370E-10  : E3 = 3.989E-15
```

La pression P doit être entrée en d cibar, la température T en  C.

Pour le traitement des données CTD le calcul débute à « Sonde: », les conductivités absolues C étant entrées en siemens m⁻¹.

Avec un salinomètre, le calcul débute à « Salino: » et les valeurs sont entrées sous forme de rapport de conductivité RT.

La salinité S est obtenue en unités pratiques (unité sans dimension).

Sonde:

```
R = C/4.2914
```

```
R1 = C1+(C2+(C3+(C4+C5*T)*T)*T)*T
```

```
RP = 1+((E1+(E2+E3*P)*P)*P)/(1+(D1+D2*T)*T+(D3+D4*T)*R)
```

```
RT = R/R1/RP
```

```
Salino: SRT =SQR(RT)
```

```
B = B1+(B2+(B4+B6*RT)*RT)*SRT+(B3+B5*RT)*RT
```

```
DS = B*(T-15)/(0.757+0.0162*T)
```

```
S = A1+(A2+(A4+A6*RT)*RT)*SRT+(A3+A5*RT)*RT+DS
```

```
END
```

Valeurs tests :

P	T	C	RT	S
1	15	4.2914	1.0000000	35.000000
2000	20	5.14968	1.0568875	37.245628
1500	05	2.78941	0.81705885	27.995347

* Noter que les coefficients numériques sont indicés à partir de 1 (et non à partir de zéro, comme c'est le cas dans l'algorithmique originale et que le coefficient k n'est pas mentionné, car sa valeur numérique (0,0162) est directement incorporée à l'avant-dernière ligne de calcul.

3.6. Mesures avec les sondes

Les sondes océanographiques ou sondes CTD (pour *conductivity, temperature, depth*) mesurent, pratiquement en continu, à l'aide de 3 capteurs, la pression, la température et la conductivité *in situ* des eaux $C(S,t,p)$. (Fig. 6). Pour convertir les données de conductivité en valeurs de salinité, il faut corriger les effets de température et de pression d'après les valeurs fournies simultanément par les 2 autres capteurs. A cet effet, EPS 78 comporte des algorithmes complémentaires corrigeant l'effet de la pression et de la température (ils sont inclus dans le Tab. 3).

Dans la procédure prévue par l'EPS 78, le rapport R_t est décomposé en 3 termes :

$$\frac{C(S,t,0)}{C(35,t,0)} = \frac{C(S,t,p)}{C(35,15,0)} \times \frac{C(35,15,0)}{C(35,t,0)} \times \frac{C(S,t,0)}{C(S,t,p)} \quad (11)$$

appelés : $R_t = R \times \frac{1}{r_t} \times \frac{1}{R_p}$

Les facteurs r_t et R_p destinés à corriger l'effet de la température et de la pression peuvent être obtenus à l'aide d'algorithmes complémentaires fournis par l'EPS 78. Soit $C(S,t,p)$ la conductivité *in situ* mesurée par la sonde (en $S \text{ cm}^{-1}$), on calcule :

$$R_t = \frac{C(S,t,p)}{C(35,15,0)} \times \frac{1}{r_t} \times \frac{1}{R_p} = \frac{C(S,t,p)}{4,2914} \times \frac{1}{r_t} \times \frac{1}{R_p} \quad (12)$$

Puis on retourne aux équations de base (10) pour obtenir la salinité.

Tous ces algorithmes sont utilisables dans le domaine de températures allant de -2°C   35°C , de salinité de 2 à 42 et de pression de 0 à 10000 dbar.

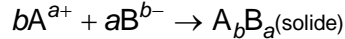


FIG. 6 – Les sondes CTD sont équipées de capteurs de conductivité, de température et de pression. Elles comportent souvent des capteurs additionnels : oxymètre, fluorimètre etc... Elles sont, soit autonomes et immergées à l'aide d'un câble en acier ordinaire, soit reliées au navire par un câble électro-porteur qui alimente la sonde et retransmet au fur et à mesure à l'unité de pont les données mesurées. La fréquence d'interrogation des différents capteurs peut être de 8 par seconde. Avec une vitesse de descente de la sonde de $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, l'échantillonnage vertical est réalisé tous les 12 cm environ. <http://www.seabird.com>

4. CRISTALLISATION DES SELS MARINS

4.1. Produits de solubilité

Les concentrations des ions susceptibles de former un précipité selon la réaction-type :

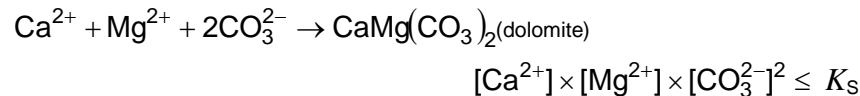
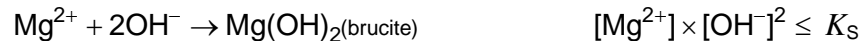
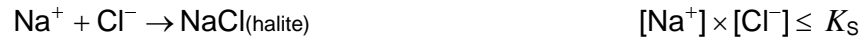


ob issent à la loi du produit de solubilit  :

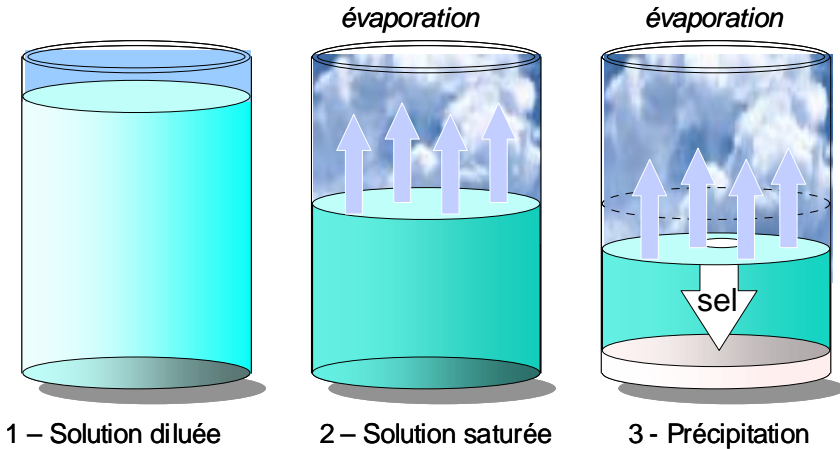
$$[A^{a+}]^b \times [B^{b-}]^a \leq K_s$$

Théoriquement les symboles entre crochets représentent les **activités** des ions (au sens de la thermodynamique). Mais pour simplifier, nous supposons qu'ils représentent les concentrations effectives. Selon cette loi, le **produit ionique** $[A^{a+}]^b \times [B^{b-}]^a$, ne peut dépasser une valeur précise K_s appelée **produit de solubilité**. Si, dans une solution soumise à l'évaporation, les concentrations deviennent telles que le produit ionique tend à dépasser la valeur du produit de solubilité, le sel correspondant précipite en quantité juste nécessaire au maintien de l'égalité entre produit ionique et produit de solubilité. La solution est et reste saturée.

Généralement les cations et les anions portent 1 ou 2 charges électriques et s'associent de manière simple. Les coefficients a et b ont presque toujours les valeurs 1 ou 2. En voici quelques exemples :



Les produits de solubilité ont des valeurs constantes à température et à pression fixes. Ces constantes diff rent selon le composé auquel elles se rapportent. Pour un même composé chimique, elles diff rent aussi selon la structure minéralogique du précipité. Par exemple le carbonate de calcium $CaCO_3$ sous forme de calcite, n'a pas le même K_s que sous forme d'aragonite.



Soit une solution simple ne contenant, par exemple, que les ions A^+ et B^- . Si le produit ionique $[A^+] \times [B^-]$ est inférieur à K_s , la solution est sous-saturée. Le sel ne peut précipiter. Si on évapore l'eau petit à petit, les concentrations en A^+ et en B^- augmentent tant que leur produit reste inférieur au produit de solubilité du sel AB ( tape 1 à 2 du schéma ci-dessus). Lorsque ce niveau est atteint ( tape 2), l'eau est saturée. A partir de ce moment, tout volume d'eau éliminé dépose intégralement son contenu en sel, ce qui laisse inchangée la composition de la saumure restante.

Mais parfois les vitesses de cristallisation sont si faibles que l'on peut atteindre des niveaux de sursaturation sans que le sel précipite. En revanche, on n'observe jamais de précipitation anticipée dans une solution sous-saturée.

4.2. Précipitation à température et à pression constantes

Selon le tableau 1, page 7, l'eau de mer contient :

les cations Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} ,

les anions Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Br^- et F^- ,

plus du bore sous forme $\text{B}(\text{OH})_3$ et $\text{B}(\text{OH})_4^-$,

soit 13 espèces différentes.

A priori, les combinaisons que l'on peut envisager de former en associant 2 ou plusieurs ions positifs et négatifs pour obtenir un composé neutre sont très nombreuses (elles le seraient encore plus si des contraintes de géométrie des atomes n'existaient pas). Cette diversité est encore accrue par la réactivité de l'eau qui peut s'associer aux ions en précipitation pour former différents hydrates $n \text{H}_2\text{O}$ ou fournir des ions OH^- pour constituer des hydroxydes.

Nous allons cependant montrer que l'évaporation lente de l'eau de mer à température et à pression constantes forme ni plus ni moins de 11 espèces solides différentes.

Considérons les 13 espèces précédemment citées, ainsi que les molécules H_2O et les ions H^+ et OH^- issus de la dissociation de l'eau. Nous dénombrons 16 constituants. Mais en réalité nous n'avons que $16 - 5 = 11$ constituants indépendants car il existe 5 relations (ou contraintes) entre les concentrations.

1.- Le bilan des masses. Les concentrations étant, par exemple, exprimées, en moles kg^{-1} , on a nécessairement :

$$18,0[\text{H}_2\text{O}] + 35,5[\text{Cl}^-] + 23,0[\text{Na}^+] + \dots + 1,0 \cdot [\text{H}^+] = 1000 \text{g kg}^{-1}$$

(autrement dit si nous fixons la concentration de $n - 1$ constituants, celle du $n^{\text{ me}}$ l'est aussi).

2.- La conservation de l'électroneutralité de la solution :

$$[\text{Na}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + \dots + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + \dots + [\text{OH}^-]$$

3.- Le produit ionique de l'eau : $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_E$

4.- L'équilibre : $\text{HCO}_3^- \Leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$, régi par la relation :

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2$$

5.- L'équilibre acide borique \Leftrightarrow borate, régi par la relation :

$$\frac{[\text{B}(\text{OH})_4^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{B}(\text{OH})_3]} = K_B$$

Si on évapore progressivement l'eau de mer les concentrations des espèces dissoutes augmentent. Quand le seuil correspondant au plus petit produit de solubilité est atteint, la phase solide correspondante précipite et une première équation du type **produit de solubilité** relie désormais les concentrations de deux ou plusieurs espèces. L'évaporation se poursuivant, une deuxième phase solide apparaît, reliant les concentrations des espèces ioniques par une deuxième équation du type produit de solubilité, et ainsi de suite. Lorsque la onzième phase apparaît, la composition de la saumure se trouve compl tement fixée par 11 produits de solubilité. A partir de ce moment, chaque volume d'eau éliminé dépose intégralement son contenu en sel sous forme de 11 espèces, ce qui laisse inchangée la saumure restante. Aucune nouvelle espèce solide ne peut apparaître.

Puisque les K_s dépendent de la température et de la pression, si nous avons opéré à t et/ou à p différentes nous aurions observé des différences dans l'ordre et la nature des précipités, mais toujours un total de 11 espèces.

La Fig. 7 montre que lorsque le volume d'une eau de mer est réduite à environ 50% de sa valeur initiale la calcite CaCO_3 se met à précipiter, puis lorsque le volume est réduite à 20% le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ précipite à son tour. Comme c'est le cas pour toutes les espèces qui vont apparaître par la suite, la précipitation de la calcite et du gypse se poursuit jusqu'à disparition de la dernière goutte d'eau. Mais l'essentiel des précipités se forme avant que le volume ne soit réduite à 10% et ce ne sont que des traces de calcite et de gypse qui précipitent par la suite. Dans ces conditions, en dessous de 10% et jusqu'au niveau de 4% de la halite NaCl , pratiquement pure précipite. En dessous les sels de magnésium, chlorure et sulfate, précipitent, mélangés avec le chlorure de sodium. L'un des derniers sels à précipiter, est la sylvite ou sylvine KCl .

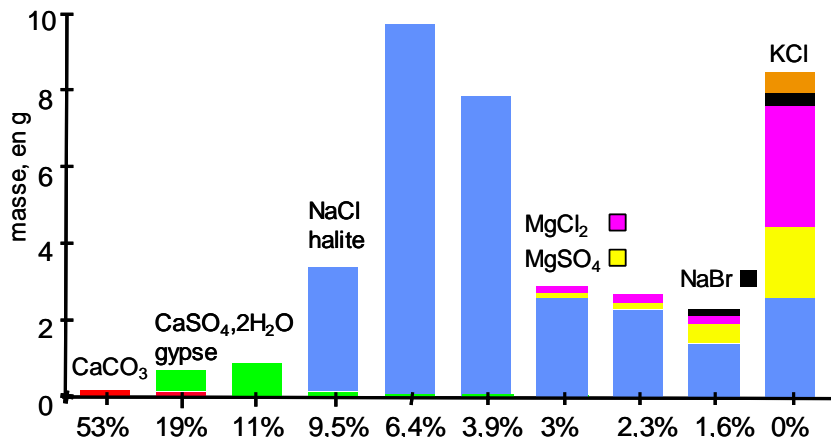


FIG. 7 – Nature et quantités (en g) de sels déposés à partir de 1 L d'eau de mer, dans différents intervalles de concentrations. Les taux de réduction du volume sont en %.

4.3. Les  vaporites

Les évaporites marines sont des roches salines ayant pris naissance par évaporation de l'eau de mer.

Contrairement à la théorie, on dénombre plus de 50 minéraux différents dans les évaporites. Beaucoup d'entre eux ont été découverts pour la première fois dans des gisements et des mines de sel d'Allemagne et d'Autriche.

On y trouve des associations anion-cation simples ou hydratées :

NaCl (*halite* ou *sel gemme*), KCl (*sylvine*), $\text{Mg}(\text{OH})_3$ (*brucite*) ;
 Na_2SO_4 (*th nardite*) et $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (*mirabilite*),
 CaSO_4 (*anhydrite*) et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*gypse*)
 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*kieserite*) ; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (*epsomite*) ;
 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*hexahydrate*) ; $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*pentahydrate*) ;
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*bishofite*) ; etc.

et des composés poly-ioniques tels que :

$\text{KCl}, \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*carnallite*)
 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (*tachyhydrate*)
 $4\text{KCl}, 4\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (*kainite*)
 $\text{Na}_{21}\text{Mg}[\text{Cl}_3(\text{SO}_4)_{10}]$ (*d'ansite*)
 $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*astrakhanite* ou *bl dite*) ;
 $6\text{Na}_2\text{SO}_4, 7\text{MgSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (*l weite*)
 $3\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4$ (*vanthoffite*)
 $\text{K}_2\text{SO}_4, 2\text{MgSO}_4$ (*langbeinite*)
 $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*leonite*)
 $\text{CaSO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4$ (*glauberite*)
 $\text{CaSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*syngenite*)
 $2\text{CaSO}_4, \text{MgSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*polyhalite*),
 $\text{Mg}_6\text{Cl}_2\text{B}_{14}\text{O}_{26}$ (*boracite* et *stassfurtite*) ; etc.

Cette grande variété minéralogique est due à la diversité et à l'instabilité des conditions géographiques et climatiques ayant contribué à la formation des évaporites (cristallisations fractionnées dans des bassins maritimes isolés ou partiellement alimentés, gradients de concentration et de température).

4.4. Mines de sel, salines et marais salants

Jadis, le sel (chlorure de sodium) n'était guère utilisé que pour l'alimentation humaine (assaisonnement des mets, conservation du poisson et des viandes), pour celle du bétail, et pour le traitement des cuirs. C'était une denrée précieuse, pouvant servir de monnaie d'échange. Les soldats romains recevaient des rations de sel, le *salarium*,  tymon du mot salaire. La production du sel était contrôlée par les grands  tats, de la Chine à l'Europe, et son commerce assujetti à une fiscalité pesante. En France, sous l'Ancien Régime, la *gabelle* constitua longtemps la plus importante ressource fiscale de l' tat.

De nos jours le sel est devenu un produit bon marché, disponible en quantités énormes. La production mondiale est d'environ 180 millions de tonnes. Dans l'Union Européenne elle est de 37 millions de tonnes et en France de 7,7.

Bien que l'océan constitue une source inépuisable, dans la plupart des pays producteurs, l'exploitation se fait essentiellement à partir de gisements de sel gemme et de nappes salées souterraines.

Lorsque le sel gemme repose à des profondeurs inférieures à 600 m, il est exploité suivant la technique minière dite par **chambres et piliers abandonnés** qui maintient les terrains et permet la circulation des engins d'extraction.



La mine de sel de Wieliczka près de Cracovie s'enfonce jusqu'à 300 m sous terre et comprend 250 km de galeries. Dans les parties abandonnées des mineurs inspirés ont sculpté le sel. Rois, démons et saints, plus grands que nature, surgissent de l'obscurité. Des chapelles taill es dans le sel, ponctuent un chemin de croix menant à une grande cathédrale souterraine éclairée par des chandeliers de cristal. Image : <http://www.cyf-kr.edu.pl/gifs/wieliczka/wiel4.gif>

Lorsque les gisements sont plus profonds, on utilise la technique du **saumurage** qui consiste à injecter de l'eau dans les couches de sel, et à remonter à la surface une eau saturée en sel (~300 g/l). Ces exploitations s'appellent des **salines**. Une bonne partie des saumures extraites est livrée telle qu'elle aux industries chimiques. Une autre partie est traitée pour obtenir du sel cristallisé appelé sel **ignig ne**. On utilise des procédés d'évaporation à étages multiples et sous faible pression, de manière à économiser l'énergie.

Les anciennes salines exploitaient les eaux des sources salées. Le sel cristallisé était obtenu par évaporation simple dans des chaudières chauffées au bois ou au charbon appelées **po les** (la poêle).



La Saline Royale d'Arc-et-Senans a été construite entre 1775 et 1779 par Claude-Nicolas Ledoux. Ce monument en demi-cercle regroupant les lieux de production et les habitations des ouvriers est classé au patrimoine mondial de l'UNESCO. La Saline Royale utilisait le bois de la forêt voisine de Chaux pour produire le sel. La saumure, extraite de l'ancienne saline de Salins-les-Bains, arrivait à Arc-et-Senans par une canalisation de 23 km. <http://perso.wanadoo.fr/echel/>

En Europe, notamment en Alsace, on récupère le sel comme sous produit de l'exploitation du minerai de potasse ou **sylvinite**. Ce minerai contient environ 60 % de Na Cl, 25 % de KCl et 15 % de r siduals. Ce sel est utilisé comme fondant routier.

Les salines de Genêts, exploitaient le sel qui imbibait les sables de la Baie du Mont Saint Michel. Le sablon était arrosé d'eau de mer et la saumure extraite appelée la bruine, était mise à bouillir pour recueillir le sel. Le régime fiscal du "quart bouillon" dont bénéficiait la Basse Normandie sous l'Ancien Régime signifiait que la taxe ne portait que sur le quart de cette production. La suppression de cet avantage fiscal et l'amélioration des moyens de communication favorisèrent la concurrence du sel produit dans d'autres régions, plus blanc et moins coûteux. Les salines disparurent en 1865. Toutefois, ce procédé rudimentaire est encore pratiqué en certains endroits de la côte africaine, en Casamance et en Guinée, où on le rend responsable de la destruction de la mangrove dont le bois est utilisé pour chauffer les po les contenant la saumure. Les paludiers de Guérande ont prêtés leur concours pour transmettre aux populations locales leur expérience de l'évaporation solaire.

Mais la méthode ancestrale d'évaporation naturelle de l'eau de mer est toujours pratiqu e dans les régions où le climat (soleil et vent) et la topographie littorale (côte basse) sont favorables. Les établissements qui mettent en oeuvre ce procédé portent le nom de **marais salants** sur les côtes atlantiques et de **salins** sur les côtes méditerranéennes.

L'eau de mer circule lentement dans de grands bassins lagunaires, les **part nements**, où, sous l'action conjuguée du soleil et du vent, l'évaporation réduit son volume à environ 20 % (cf. Fig. 7). Les matières en suspension, le carbonate de calcium et le gypse se déposent. Lorsque le volume est réduit à environ 10 %, (masse volumique $\approx 1200 \text{ kg m}^{-3}$) la saumure est prête à cristalliser, on dit qu'elle est « en sel ».

Elle est provisoirement stockée dans des réservoirs appelées avant pièces ou pièces maîtres, puis dirigée vers des bassins soigneusement nivelées appelées tables salantes. Le chlorure de sodium s'y dépose. L'évaporation est arrêtée avant que la formation des sels de magnésium ne devienne notable. Les saumures résiduelles sont rejetées à la mer. Le sel est récolté une à deux fois l'an avec d'énormes engins et stocké en plein air en tas allongés, la camelle. On obtient par ce procédé un chlorure de sodium pur à plus de 97 %.



Le salin de Giraud, dispose de 10000 hectares de part nements et de 770 hectares de tables salantes. La coloration rose de l'eau est due à la prolifération d'une algue microscopique, *dunaliella salina*. C'est le beta-carotène de *dunaliella*, qui enflamme le plumage du flamant rose. Image :

www.avignon-et-provence.com/provence-vue-avion/img/new_salins400.jpg

En revanche, il est impossible de séparer par simple cristallisation, les fractions restant dans les saumures. Dans certains établissements, notamment aux USA, des procédés chimiques spécifiques sont mis en œuvre pour la récupération du brome et du magnésium.

L'essentiel de la production française de sel de mer provient des salins de Camargue (Aigues-Mortes, Salin-de-Giraud), de l'étang de Berre et de la côte audoise (Port-la-Nouvelle, Lapalme et Gruissan). Ces salins s'étendent sur des milliers d'hectares. Par contre, la plupart des marais salants des côtes atlantiques ont été abandonnés ou se sont reconvertis à la conchyliculture ou à l'aquaculture. Quelques uns ont repris vie sous l'impulsion d'une nouvelle génération de paludiers " colos", notamment dans la région de Guérande et de Noirmoutier. Ils fournissent un sel alimentaire apprécié.

La production française, en tonnes par an, se répartissait comme suit pour l'année 1997 (voir : www.salines.com)

Sel de dissolution (forages)	4 000 000
Sel ignig�ne (saumures recristallisées)	1 370 000
Sel de mer (salins)	1 200 000
Sel gemme (mines)	315 000
Sel coproduit (mines de potasse)	417 000

La totalité du sel de dissolution est directement livré à l'industrie chimique pour la préparation du chlore, de la soude caustique et du carbonate de sodium.

33,5 % du sel cristallisé est destiné à la grande industrie chimique, 38 % va au déneigement, 14 % à diverses industries (notamment l'adoucissement des eaux), 11 % à la consommation humaine et 3,5 % à l'agriculture.

4.5. La gabelle

Le mot de gabelle a été d'abord un terme très général s'appliquant à différents impôts indirects : gabelle des vins, gabelle des draps. Longtemps variable, la législation des gabelles fut fixée dans ses traits essentiels par Colbert en 1680. Le royaume de France se trouvait divisé en six parties (Fig. 8).

Les pays de grande gabelle. Le sel provient des marais salants de l'Atlantique. Non seulement il y est fortement taxé (20 fois son prix), mais en outre existe l'obligation de prendre une certaine quantité de sel par personne; et cela « pour pot et salière seulement » (autrement dit on ne peut le destiner à autre chose qu'à la consommation domestique). C'est le sel du devoir. Le sel destiné aux salaisons est différent. Il supporte les mêmes taxes mais on n'achète que ce que l'on veut.

Chaque famille était tenue d'acheter au moins un minot de sel (12 litres réputés peser 100 livres) pour quatorze personnes au dessus de huit ans, ce qui fait un peu moins de 10 g de sel par jour et par adulte. De nos jours, la consommation des ménages pour des besoins strictement alimentaires est de l'ordre de 12-13 g par jour et par habitant et l'ingestion effective de sel (évaluée par le dosage du sodium dans les urines) de 7-8 g. On ne peut donc pas dire que les règlements de la gabelle créaient une surconsommation ou un gâchis. Le but était d'empêcher les consommateurs de se priver ou de chercher à obtenir un sel de contrebande meilleur marché.

Les pays de petite gabelle. Le sel provient des salins de la Méditerranée. L'impôt atteint 5 à 10 fois la valeur du sel ; mais sa vente n'est pas forcée.

Les pays rédimés. En 1553, sous Henri II, contre une redevance, ils avaient racheté du quart (quart de la valeur du sel) ou du quint (cinquième partie de cette valeur).

Les pays de saline. Le sel provient des mines de sel gemme ou des salines de Franche-Comté et de Lorraine.

Les pays de quart-bouillon (voir encart page 22)

Les pays exempts. Le commerce et les prix sont libres.

Les disparités étaient énormes : la livre de sel valait un demi sol en Bretagne, pays exempt, et 12 sous dans le Maine, pays de grande gabelle. En dépit de la vigilance des gabelous, et des condamnations sévères infligées aux trafiquants la contrebande du sel ou faux saunage était active. La gabelle fut abolie en 1790 par l'Assemblée Constituante.

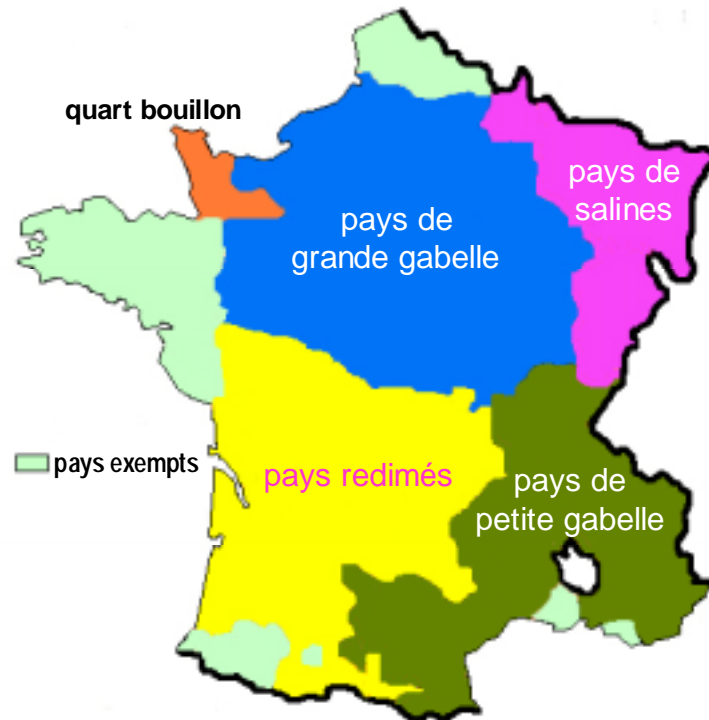


FIG. 8 – Les gabelles dans le royaume de France avant 1790. La Corse, rattachée à la France en 1769, le Comtat Venaissin en 1791, le duché de Savoie et le Comté de Nice en 1860 n'étaient pas concernés par cette législation. Adapté d'une carte www.histoire-genealogie.com

4.6. Esprit de sel

Dans de nombreuses civilisations le sel a été chargé d'une valeur symbolique. Dans la tradition judéo-chrétienne notamment, il représente l'alliance avec Dieu, la purification, la spiritualité, mais aussi la manifestation de la colère divine.



Lot, accompagné de sa femme et de sa servante et guidé par les anges, fuit la ville de Sodome. RUBENS, 1625. Musée du Louvre.

Le soleil se levait sur la terre, lorsque Lot entra dans Tsoar. Alors Yahvé fit pleuvoir du ciel sur Sodome et sur Gomorrhe du soufre et du feu, de par Yahvé. Il détruisit ces villes, toute la plaine et tous les habitants des villes, et les plantes de la terre. La femme de Lot regarda en arrière, et elle devint une statue de sel.

Genèse 19 (13-26).

Tu mettras du sel sur toutes tes offrandes; tu ne laisseras point ton offrande manquer de sel, signe de l'alliance de ton Dieu.

Lévitique 2 (13)

Abimélech attaqua la ville pendant toute la journée; il s'en empara, et tua le peuple qui s'y trouvait. Puis il rasa la ville, et y sema du sel.

Livre des Juges 9 (prise de la ville de Sichem 45)

Ne devez-vous pas savoir que Yahvé, le Dieu d'Israël, a donné pour toujours à David la royauté sur Israël, à lui et à ses fils, par le pacte du sel ?

2^{ème} Livre des Chroniques 13 (5)

Vous êtes le sel de la terre. Mais si le sel perd sa saveur, avec quoi la lui rendra-t-on ? Il ne sert plus qu'à être jeté dehors, et foulé aux pieds par les hommes.

Matthieu 5 (13)

Que votre parole soit toujours accompagnée de grâce, assaisonnée de sel afin que vous sachiez comment répondre à chacun.

Épître de Saint Paul aux Colossiens 4 (5-7)

L'impôt sur le sel, (salt tax), existait encore aux Indes en 1930. Le 12 mars 1930 le Mahatma Gandhi entreprend son action la plus célèbre : la marche du sel. Son objectif est de dénoncer le monopole anglais de la vente du sel. Après un parcours à pied de 23 jours et sur 380 km, au cours duquel le cortège qui l'accompagne ne cessera de gonfler, il arrive au village de Dandi au bord de l'Océan Indien. Il recueille un peu de boue mélangée de sel qu'il rince et fait bouillir avec de l'eau de mer. Ce geste symbolique sert de signal à la campagne de désobéissance civile qu'il propose à ses compatriotes.



5. ITINÉRAIRES GÉOCHIMIQUES DE L'EAU ET DU SEL

5.1. Origine de l'océan et de sa salinité

La nébuleuse primitive qui a contribué à la formation de notre système solaire était constituée d'un amas de gaz contenant surtout de l'hydrogène et de l'hélium et en plus faibles proportions les éléments carbone, azote, oxygène, silicium, magnésium, fer, ainsi que tous les autres éléments de la classification. A proximité du centre de la nébuleuse, les températures étaient élevées et seuls les éléments réfractaires (notamment silicium et fer) ont pu se condenser et former des poussières solides, de composition voisine de celle que l'on trouve actuellement dans les météorites appelées **chondrites**. A la périphérie du nuage, les températures étant plus faibles, des espèces volatiles (notamment l'eau et l'ammoniac) ont pu se condenser. Mais nulle part la température n'a été assez basse pour qu'hydrogène ou hélium se condensent.

Les météorites appelées chondrites contiennent de petits grains sphériques, ou chondres, dont la composition chimique et minéralogique est la même que le reste de la pierre. Les chondrites sont faites d'un mélange de fer métallique (10 à 20 % du volume) et de silicates (olivines et pyroxènes, serpentine, argiles). Elles n'ont jamais été fondues ou différenciées après leur formation qui remonte à 4,55 milliards d'années, d'où le nom de météorites indifférenciées.

Il y a 4,55 milliards d'années, les planètes se sont formées par **accrétion** de ces poussières. Dans la banlieue chaude du soleil, la Terre (et les autres planètes telluriques, Mercure, Vénus, et Mars) a été formée à partir de matériel chondritique dense. Mais la température ambiante était trop élevée pour que notre planète puisse se constituer une atmosphère primitive en captant les gaz présents à l'état gazeux dans la nébuleuse.

Au commencement Dieu créa les cieux et la terre. La terre était informe et vide : il y avait des ténèbres à la surface de l'abîme et l'Esprit de Dieu se mouvait au dessus des eaux. **GENÈSE**



Hovhannes Aivazovsky . Le chaos. La création du monde, 1841

Dans une première phase de croissance, la température du corps en formation a augmenté fortement du fait de la désintégration des éléments radioactifs à courte vie et de l'énergie lib r e par les impacts. La protoplan te est entrée en fusion et la différenciation chimique a pu se produire. Les espèces chimiques initialement rassemblées de manière homogène et celles formées ensuite par une chimie à haute pression et à haute température ont migré et se sont organisées en sphères concentriques : les plus denses et les plus réfractaires au centre de la planète, les plus légères et les plus volatiles vers la périphérie.

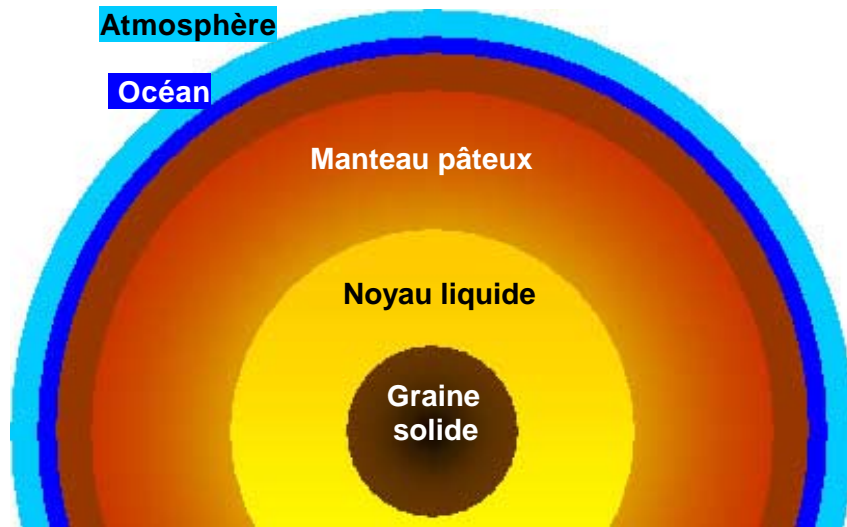


FIG. 9 – Le globe terrestre actuel contient un noyau dense constitué de fer et de nickel en fusion. Sa partie centrale, appelée **graine**, est solidifiée sous l'effet des fortes pressions. Il est entouré du **manteau**, où des éléments plus légers, silicium, aluminium et magnésium, prédominant. Viennent ensuite les deux enveloppes légères : l'**hydrosphère**, c'est à dire l'**océan mondial** et l'**atmosphère**.

Dans les contrées froides et lointaines de la nébuleuse ce sont des poussières moins denses et contenant une forte proportion de glace qui se sont agglomérées. Dès que ces corps gelés ont atteint une taille, donc une gravité, suffisante, ils se sont mis à capturer les innombrables molécules de gaz engourdis de froid se trouvant sur leur trajectoire et ils sont devenus des planètes géantes : Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune.

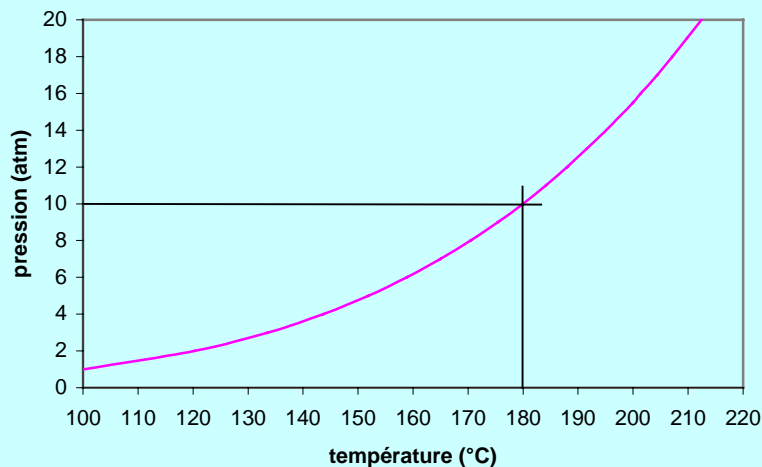
Il est probable que dans cette phase de formation la protoplan te ne devait avoir ni atmosphère ni hydrosphère car sa température superficielle était trop forte et sa gravité trop faible pour retenir à sa périphérie les espèces volatiles s'échappant de l'intérieur. Mais dès que la planète a atteint une taille suffisante pour que sa surface dissipe par rayonnement thermique l'énergie due aux impacts, sa température superficielle s'est stabilisée puis s'est mise à baisser. A partir de ce moment là, l'eau et les gaz qui migraient depuis l'intérieur du globe ont pu s'accumuler à sa périphérie et constituer l'hydrosphère et l'atmosphère primitives (la croûte et le manteau terrestre contiennent encore aujourd'hui 20 fois plus d'eau liée sous forme d'hydroxydes que n'en contient l'océan actuel).

L'eau remontant des entrailles du globe était soumise à de fortes températures et à de fortes pressions. Elle était à l'état supercritique sur une grande partie de son parcours.

A partir d'une température de 374 C et d'une pression de 218 atm la frontière entre eau liquide et eau gazeuse disparaît et l'eau se trouve sous forme d'un fluide unique dont la masse volumique est, au point critique, de 315 kg m⁻³.

Ce fluide jaillissant à la surface se serait-il vaporisé en épaisses nuées qui, par la suite, se seraient condensées pour former l'océan ? Il faut certainement renoncer à la pittoresque vision du déluge universel, car l'atmosphère terrestre n'a jamais pu contenir à un moment donné l'eau présente dans l'océan actuel.

Il est plus probable que l'eau remontant petit à petit à la surface du globe s'est vaporisée dans un premier temps et qu'ensuite lorsqu'une certaine pression atmosphérique (dont la valeur dépend de la température régnante) a  t e atteinte, l'eau s'est mise à soudre sous forme liquide.



Le diagramme ci-dessus montre les variations de la pression de vapeur de l'eau entre 100  et 220 . On peut voir, par exemple, que l'eau à 180 C a une pression de vapeur de 10 atm. Autrement dit si l'atmosphère planétaire avait eu une température de 180 C, elle se serait chargée en vapeur d'eau jusqu'à ce que la pression au niveau du sol atteigne 10 atm. Ensuite, l'eau aurait jailli sous forme liquide. Si la vapeur d'eau contenue dans une telle atmosphère s'était condensée, elle aurait recouvert la terre d'une couche d'eau de 100 m d'épaisseur. On est bien loin des 2700 m qu'occuperait l'océan actuel s'il s'étendait sur toute la surface du globe terrestre.

Ce scénario s'est déroulé sur une période s'étendant probablement sur quelques centaines de millions d'années et devait être achevé au début de la période archéenne, il y a 4,016 milliard d'années. Il contredit l'idée commune selon laquelle l'océan primordial aurait été constitué d'eau douce et que le lessivage progressif des continents par les fleuves et les eaux de ruissellement lui aurait conféré au fil des temps sa salinité actuelle. En effet les eaux remontant de l'intérieur du globe devaient être chargées en espèces dissoutes comme le sont encore de nos jours les fluides géothermaux qui jaillissent dans le fond des océans. Ces eaux, une fois en place, ont pu secondairement dissoudre des éléments solubles tels que sodium, potassium, calcium et magnésium, présents dans la lithosphère primitive et piéger les espèces volatiles dégazant de l'intérieur du globe, notamment le soufre et le chlore. En revanche cette chimie ne devrait rien ou presque rien à la présence des continents, car les premiers noyaux continentaux ont été formés postérieurement à l'hydrosphère, sur une période s'étendant entre - 4,016 et -2,5 milliards d'années.

Il paraît donc certain que l'océan a constitué dès l'aube des temps géologiques un milieu de composition saline originale. Il se peut que la salinité de cet océan ait évolué ensuite très lentement sous l'effet d'apports et de retraits réguliers de matière ou ait connu des variations brusques liées à des vicissitudes tectoniques entraînant l'isolement et l'assèchement de bassins océaniques. Mais il convient de noter que les apports actuels des fleuves correspondraient en grande partie à un recyclage permanent d'embruns transportés par les vents et saupoudrés sur toute la surface des continents et à un lessivage d'anciens dépôts marins qui retournent à leur milieu d'origine.

5.2. Deux autres hypothèses permettant d'expliquer la salinité des eaux de mer



Le philosophe raconte en mouvant la question, pourquoi c'est que l'eau de la mer est sall e? qu'au temps que Phebus bailla le gouvernement de son chariot lucifique à son fils Phaeton: Ledict Phaeton mal apris en l'art, et ne s avant ensuyvre la ligne eclipticque entre les deux tropicques de la sphere du Soleil, varia de son chemin et tant approcha de la terre, qu'il mist à sec toutes les

contrées subiacentes, bruslant une grande partie du ciel, que les philosophes appellent via lactea: & les Lifreloues nomment le chemin saint Jacques. Adonc la terre fut tant eschauff e, qu'il luy vint une sueur enorme, dont elle sua toute la mer, que par ce est sall e: car toute sueur est sall e, ce que vous direz estre vray si voulez taster de la vostre propre: ou bien de celle des verollez quand on les fait suer, ce me est tout ung.

ALCOFR BAS NASIER, 1532.

Les horribles et espouvantables faictz & prouesses du tresrenomm  Pantagruel Roy des Dipsodes, filz du grand geant Gargantua.

Cha. II. De la nativité du tresredoubt  Pantagruel.

Claude Nourry, dict le Prince pres nostre dame de Confort, Lyon



Il y a bien longtemps, vivait sur les bords de la mer Jaune un homme nommé Wang-cadet. D poss d  de sa part d'héritage par un frère a n  malhonnête il vivait misérablement du produit de sa pêche. Mais un jour, un bon génie lui fit don d'un moulin à sel perfectionné. Ce devait être une sorte robot ménager à commande vocale, fabriqué à Taiwan, mais à cette époque, on préférait dire que c'était un moulin magique. Wang l'emmenait sur sa barque, ce qui lui permettait de saler le poisson qu'il p chait et de le conserver pour le vendre sur les marchés. Wang connût alors la prospérité. Mais un jour, il oublia la formule magique qui permettait d'arrêter le moulin. La barque se remplit de sel et coula à pic. Depuis cette époque, le moulin continue inexorablement   moudre son sel au fond de l'océan.

5.3. Composition ionique des eaux continentales

La composition des eaux continentales diffère en quantité et en qualité de celle de l'eau de mer. Les fleuves sont peu minéralisés. La moyenne mondiale est d'environ 100 mg/L (Tab. 4). Leur composition varie selon la nature des sols drainés, mais les ions HCO_3^- et Ca^{2+} sont presque toujours prédominants. Les lacs et les mers intérieures ont des minéralisations très diverses en rapport avec leurs origines et leurs régimes hydrologiques. Ainsi la mer Caspienne, de loin la plus vaste étendue d'eau continentale, est la relique d'une mer tertiaire séparée de l'océan mondial par  pirogen se.

Mais la plupart des étendues d'eau ont été formées par accumulation d'eau douce dans les creux du relief continental.

Les lacs ont des morphologies et des dimensions très diverses révélatrices de leurs origines : mouvements tectoniques, cratères volcaniques ou météoritiques, barrages de vallées par glissements de terrains ou volcanisme, érosion glaciaire, fluviale, éolienne, etc. Les lacs très profonds sont généralement des lacs d'effondrement entre failles (Ba ikal, 1741 m, Tanganyika 1435 m. Les grands lacs alpins et nord-américains sont des lacs de creusement glaciaire.

Le lac Pavin est un lac de cratère creusé sur le flanc Nord du Puy de Montchal (1411 m). Situé à 1197 m d'altitude, profond de 92 m et vaste de 44 ha, c'est l'un des plus beaux lacs d'Auvergne.

Photo : www.hotel-besse.com



Les lacs qui bénéficient d'un apport d'eau douce suffisant pour compenser les effets de l'évaporation, voient leur niveau s'élever jusqu'à déborder par-dessus un seuil et s'écoulent vers la mer (exor isme). Leurs eaux sont peu minéralisées et leur composition ne diffère pas notablement de celle des cours d'eau qui les alimentent. Par contre les lacs situés dans des dépressions, où, de plus l'évaporation est forte, ne peuvent s'écouler vers la mer (endoréisme). L'apport constant des sels par les cours d'eau en fait au fil des millénaires des lacs salés. Les régions endoréiques sont particulièrement étendues en Asie centrale et aux confins de l'Europe et de l'Asie.

TAB. 4 – Composition comparée de différentes étendues d'eaux continentales

	Teneur en sel g L ⁻¹	Pourcentage en masse des différentes espèces							
		Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂
Fleuves (moyenne)	0,1	5,2	13,4	3,4	1,3	5,8	8,3	52,2	10,4
Lac Supérieur (USA, Canada)	0,06	5,6	22,6	5,4	–	1,9	3,6	47,9	12,9
Mer d'Aral	10,2	21,4	5,0	5,4	0,8	34,1	31,5	1,7	–
Mer Caspienne	12,8	24,8	2,7	5,7	0,7	41,7	23,5	0,9	–
Océan mondial	34,85	30,7	1,2	3,7	1,1	55,2	7,7	0,4	–
Grand Lac Salé (USA)	203,5	33,1	0,2	2,8	1,7	55,4	6,7	0,1	–
Mer Morte	276,0	11,6	5,1	13,0	2,3	66,2	0,13	0,07	–

Dans les eaux peu minéralisées, le cation calcium et l'anion hydrogénocarbonate prédominent. Dans les eaux moyennement minéralisées, c'est le cation sodium et les anions sulfate et chlorure. Dans les eaux très chargées, c'est le cation sodium et l'anion chlorure. Cette sélection peut, en grande partie, s'expliquer par le simple jeu des solubilités des différents sels.

5.4. Temps de résidence

La quantité d'eau de pluie qui ruisselle sur les continents et est ramené à l'océan par les fleuves est évaluée à $37,5 \times 10^{12} \text{ m}^3$ par an (elle correspond à une hauteur moyenne nette de 245 mm de pluie par an). Sur cette base on peut comparer les quantités Q d'espèces chimiques contenues dans l'océan aux quantités A apportées par unité de temps par les rivières (Tab. 5)

Le rapport $\tau = \frac{Q}{A}$ 'est appelé temps de résidence.

Dans l'hypothèse d'un état stationnaire, τ correspond au temps de séjour moyen ou, ce qui revient au même, à la période de renouvellement d'une espèce dans l'océan.



TOTO : Pourquoi que les vaches elles ont des cornes et puis que les chevaux ils en ont pas ?

LE PÈRE : C'est... C'est étudié pour !

TOTO :: Papa! .

LE PÈRE : Quoi ?

TOTO : L'autre jour, il pleuvait. Et en voyant cette pluie bienfaitrice qui créait sur le sol des petits rus qui allaient grossir des ruisseaux, qui eux-mêmes allaient amplifier des fleuves, je me suis dit :

« Depuis des milliards d'années qu'il y a des milliards de mètres cubes d'eau qui descendent des fleuves, et qui vont dans les océans, continuellement, pourquoi

que les océans, ils finissent pas par déborder ? »

LE PÈRE : Et les éponges, qu'est-ce t'en fais ?

Fernand Raynaud - C'est étudié pour

TAB. 5 - Stocks, apports et temps de résidence des espèces chimiques dans l'océan.

Espèce	Contenu de l'océan, Q , en 10^{18} mole	Apports des rivières, A , en 10^{12} mol/an	Temps de résidence = Q/A , en années
H ₂ O	75 000	2 080 000	36 000
HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	3,2	32, 0	100 000
Ca ²⁺	14,4	12, 6	1 100 000
K ⁺	14,3	1, 25	11 900 000
SO ₄ ²⁻	39,5	3, 24	12 190 000
Mg ²⁺	74,3	5, 24	14 300 000
Na ⁺	656	8, 48	77 400 000
Cl ⁻	764	6, 14	124 400 000

Nous savons, ou nous avons l'intuition, que les fleuves ne font que ramener à l'océan ce qu'il perd par évaporation et que son niveau est stable à long terme. Mais le temps de séjour de l'eau dans l'océan est faible. Si, par quelque magie, les fleuves s'arrêtaient de débiter sans que l'évaporation cesse, les océans seraient à sec en 36000 ans. Cet exemple, pour excessif qu'il soit, permet de comprendre que le niveau de l'océan peut fluctuer à l'échelle du millénaire. Si seulement 5% de l'eau évaporée se trouvait, pendant une période froide, accumulée dans les glaciers (notamment sur l'Antarctique) le niveau marin baisserait de 21 m en 4000 ans. A l'inverse, au cours d'une période de réchauffement, la fusion du glacier antarctique provoquerait une remontée sensible des eaux : elle serait de 60 m si toute la glace fondait.

Les temps de résidence des ions sont beaucoup plus longs. Ils vont de 100 000 ans pour les ions hydrogénocarbonate et carbonate à plus de 100 millions d'années pour le chlore.

Le cycle du carbonate de calcium est assez facile à suivre. Les roches calcaires terrestres ont une origine marine plus ou moins ancienne. D'autre part, les eaux de mer sont pratiquement saturées en carbonate de calcium. On peut comprendre que le supplément apporté par les fleuves est rapidement éliminé par précipitation chimique ou captation biologique.

Les cycles géochimiques des autres constituants sont beaucoup plus longs et beaucoup plus difficiles à cerner. Une grande partie des constituants minéraux apportés par les fleuves doit avoir une origine marine très ancienne. En effet un inventaire à l'échelle de la planète montre que des quantités de chlore et de soufre, respectivement égales à 0,5 fois et 3 fois le stock océanique seraient immobilisées dans les roches évaporitiques. Les espèces chimiques ainsi apportées sont très largement sous-saturées dans l'océan. Elles ne peuvent donc précipiter à nouveau qu'à la suite de l'isolement partiel ou total d'une portion de mer et dans des conditions climatiques arides. De nos jours, il n'y a aucun exemple de système évaporitique de grande ampleur en action sur le domaine océanique, seulement quelques bras de mer, quelques lagunes où sebkhas côtières.

Pour trouver des exemples, il faut s'adresser au milieu continental. La Mer Morte est le plus connu. Mais le cas de la Mer Caspienne est beaucoup plus instructif.

5.5. La Mer Caspienne

La Caspienne est une mer totalement fermée, bordée à l'ouest par l'Azerbaïdjan et la Fédération de Russie, au nord et à l'est par le Kazakhstan, à l'est par le Turkménistan, et au sud par l'Iran. Sa superficie est de 372 000 km². Sa profondeur maximale atteint les 1000 m et sa profondeur moyenne est d'environ 200 m. Elle reçoit les eaux de grands fleuves, notamment l'Oural et la Volga. Son niveau actuel se situe à 28 m en dessous du niveau des mers. Il aurait fluctué entre – 34 m et – 20 m au cours des

2500 dernières années. La baisse, amorcée au début du XX^{ème} siècle s'est accélérée au cours des années 1960-70, en raison de la création de barrages sur les fleuves et du détournement d'une partie de leurs eaux pour l'irrigation. Mais depuis 1980 le niveau remonte, et menace les terminaux pétroliers de Bakou.



En se basant sur un volume de 74400 km³, et des apports fluviaux de 340 km³ par an, on peut évaluer les rapports Q/A pour la Caspienne (Tab. 6). Si tous les fleuves étaient détournés, 220 ans suffiraient pour que cette mer soit asséchée. Il ne faut donc pas s'étonner que le niveau de cette mer puisse fluctuer à l'échelle de temps d'une génération humaine en fonction des irrégularités climatiques naturelles auxquelles son bassin versant est soumis. Les aménageurs du site de Bakou auraient été bien inspirés de faire une prévision aussi élémentaire.

De même les rapports Q/A établis pour les différentes espèces sont relativement faibles : entre 500 ans pour les carbonates et 200 000 ans pour Cl.

TAB. 6. — Rapport Q/A en Mer Caspienne

Espèce	Q/A en années
H ₂ O	220
HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	480
Ca ²⁺	5 640
K ⁺	15 500
SO ₄ ²⁻	75 000
Mg ²⁺	47 500
Na ⁺	133 000
Cl ⁻	200 000

Pendant l'ère tertiaire, au cours du Pliocène, la mer Caspienne communiquait avec la mer Noire et la mer d'Aral.

La mer d'Aral est située entre Ouzbékistan et Kazakhstan. Avant les années 1960 avec ses 66000 km² elle représentait la 4^{ me} étendue d'eau continentale par sa superficie. Son volume était de 1000 km³. Par suite de l'utilisation de l'eau des fleuves Amou-Daria et Syr-Daria pour l'irrigation de nouvelles terres agricoles, sa surface a diminué de 50 % et son volume de 75 % en l'espace de 40 ans. Son taux de minéralisation est passé de 10-12 g/L   33g/L..

Il se peut que la mer Caspienne ait joué alors le rôle d'un bassin de dilution, comme c'est encore le cas pour la mer Noire, et que sa salinité ait été sensiblement inférieure à celle de l'Océan. Mais après avoir été isolée et après avoir reçu durant quelques millions d'années une surcharge ionique, sa salinité est rest e faible. En effet, cette mer, bien qu'elle soit très sous-saturée, dépose l'exc dent de sel apporté par les fleuves dans des zones fonctionnant comme des pièges à sels. Le Kara-Bogaz (la Gueule Noire) en fournit un exemple remarquable.

Cette immense lagune, de 130 sur 120 km est située sur la côte orientale en territoire turkm ne, dans une zone très aride. Elle est reliée à la mer Caspienne par un chenal long (5,5 km), étroit (250 m) et peu profond (1,5 à 3 m). En régime normal 30 km³ d'eau par an s'engouffraient dans la lagune, où les sels s'accumulaient au rythme de 1 cm/an.

Pour préserver l'industrie salini re du Kara-Bogaz menacée par la remontée du niveau de la Caspienne, le chenal fut barré en 1980. Mais en novembre 1983 le golfe fut compl tement à sec. La photo satellite ci-contre montre cette phase finale d'assèchement. En 1992 le barrage fut démoli et le Kara-Bogaz retrouva un aspect normal.

www.npagroup.co.uk



L'accumulation de sels de l'océan à certaines périodes géologiques est bien plus importante. Ainsi les couches évaporitiques du permien d'Allemagne et de mer du Nord ont une épaisseur de 2000 m et couvrent une superficie de près de 1 million de km². La quantité de sel enfoui équivaut à 10 % du sel dissous dans les océans actuels. Durant la crise messinienne, il y a sept millions d'années, la Méditerranée était transformée en une suite de larges cuvettes dans lesquelles ont précipité environ un million de km³ de sels. Cette accumulation, qui représenterait 20 fois le contenu en sel de la Méditerranée actuelle, aurait abaissé de 2 unités la salinité globale de l'Océan.