

Comportement isotopique des vases littorales à l'évaporation

Eaux interstitielles
Evaporation
Isotopes stables
Salinité
Interstitial waters
Evaporation
Stable isotopes
Salinity

C. Jusserand^a, D. Gouleau^b, J.-Ch. Fontes^c

^a Laboratoire de Géologie Dynamique, Université Paris-VI, 75230 Paris Cedex 05, France.

^b Laboratoire de Géologie Marine et Appliquée, Université de Nantes, B.P. n° 1044, 44037 Nantes Cedex, France.

^c Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie Isotopique, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France.

Reçu le 26/10/78, révisé le 30/3/79, accepté le 3/4/79.

RÉSUMÉ

L'évolution comparée des teneurs en eau, en sels et en isotopes lourds de solutions interstitielles de vases marines littorales pendant la durée d'une émergence montre : l'existence d'un enrichissement important tant en sels qu'en isotopes lourds sous l'effet de l'évaporation qui réduit la teneur en eau; le fonctionnement des premières couches de vase en système clos pendant au moins les deux-tiers de l'émergence, puis probablement en système ouvert vers la fin de l'émergence lorsque les solutions profondes sont mises en mouvement sous l'effet de l'évaporation; l'obéissance assez stricte du phénomène d'enrichissement isotopique à un modèle simple d'échange avec la vapeur atmosphérique qui suggérerait que l'humidité relative a varié d'environ 5 à 6 % en cours d'émergence.

Oceanol. Acta, 1979, 2, 3, 349-354.

ABSTRACT

Isotopic behaviour of interstitial waters
from coastal muds during evaporation

The study of the evolution of the water, salt and stable isotope content of the interstitial waters of coastal mud during emergence reveals:

- that the process of evaporation leading to a reduction in water content results in a significant enrichment of the salt and stable isotope content;
- that the upper layers of the mud function as a closed system for at least two-thirds of the period of emergence, and then probably as an open system when the underlying solutions are set in motion as the result of evaporation;
- that the enrichment of the stable isotope content closely depends on a simple process of exchange with atmospheric vapour; this would suggest that relative humidity varies by some 5-6% during emergence.

Oceanol. Acta, 1979, 2, 3, 349-354.

INTRODUCTION

Lors des passages partiels en phase vapeur il se produit une modification de la teneur en isotopes lourds de l'eau. Dans la majorité des cas on assiste à l'enrichissement de la phase liquide restante en isotopes lourds. Dans le détail, l'évolution des compositions isotopiques dépend de plusieurs facteurs tels que la fraction évaporée, la température, l'humidité relative, l'activité du liquide, la teneur en isotopes lourds de la vapeur de l'atmosphère (Craig, Gordon, Horibe, 1963; Craig, Gordon, 1965; Gonfiantini, 1965; Fontes, Gonfiantini, 1967). Il est

possible de relier analytiquement ces différents paramètres à l'évolution de la composition isotopique du liquide au cours de l'évaporation. Le détail des équations de bilan de masse et de teneur en isotopes au cours de l'évaporation est donné par Fontes, 1976. Avec l'examen des teneurs en isotopes lourds, on dispose donc d'un moyen d'investigation des mécanismes intimes d'évaporation.

Cette étude représente une reconnaissance des conditions d'évaporation à partir d'un sédiment gorgé d'eau. Il s'agit d'une vase marine littorale considérée au cours

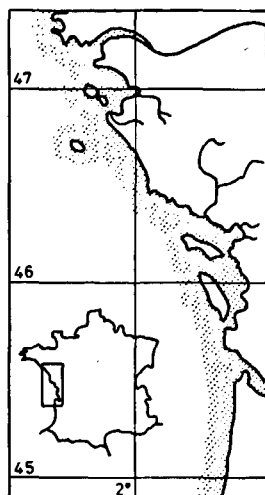


Figure 1
Localisation du secteur d'étude :
Baie de Bourgneuf (Vendée).
Location map: Bay of Bourgneuf
(Vendée, France).

d'une période d'exondation après avoir été noyée par la marée. Dans un tel sédiment, deux phénomènes complémentaires assurent le mouvement de l'eau. L'un est l'évaporation qui s'exerce à la surface du sédiment, l'autre est l'ascension par capillarité de l'eau interstitielle qui tend à remplacer la masse de liquide évaporée (Gouleau, 1975).

Le site est celui de la baie de Bourgneuf, en Vendée (fig. 1). Les vases de cette baie ont fait l'objet d'une étude détaillée (Gouleau, 1975). Le moment du prélèvement a été arrêté au 17 mai 1976 parce que le retrait de la mer correspondait alors à la période d'ensoleillement maximal. On attendait donc une forte évaporation et un fort traçage isotopique naturel.

PRÉLÈVEMENTS ET ANALYSES

La vase est prélevée à la surface sur une épaisseur de quelques millimètres. Le prélèvement est aussitôt placé en récipient hermétique et conservé à basse température. Au laboratoire on isole deux prises d'essai dont l'une sert à mesurer la teneur en eau par passage en étuve à 105°, tandis que l'autre centrifugée 10 minutes à 2 500 tr. mn⁻¹ et filtrée sur membrane à pores de 0,22 µm, fournit la prise d'essai pour détermination des teneurs en ions majeurs et de la salinité totale. Les teneurs en isotopes lourds sont également dosées sur cette partie aliquote. Des contrôles ont montré que la composition isotopique n'était pas affectée par la filtration qui se déroule rapidement et ne permet pas l'évaporation.

Tableau 1

Temps d'émergence, température, teneur en eau, salinité, chlorosité, composition isotopique, fraction restante et activité de l'eau interstitielle au cours de l'émergence du 15 mai 1976.

Time of emergence, temperature, water content (by weight), salinity (TDS), chloride content, stable isotope contents, remaining fraction of pure water, activity of the water, in the interstitial solutions of coastal muds during the emergence of 15 May 1976.

N°	Temps	t (°C)	W' (‰)	S (‰)	Cl (‰)	δ ¹⁸ O (‰) SMOW	δ ² H (‰) SMOW	Fraction restante	a H ₂ O
1	15 mn	21,4	486	37,05	20,5	+0,64	+ 0,44	1,000	0,979
2	1 h 15 mn	24,3	320	42,16	23,3	+2,50	+ 9,54	0,879	0,977
3	2 h 15 mn	26,5	286	48,94	27,1	+4,13	+10,16	0,757	0,973
4	3 h 15 mn	25,5	171	61,87	34,3	+5,80	+22,54	0,599	0,966
5	4 h 15 mn	26,0	162	71,59	39,6	+7,28	+23,96	0,517	0,960
6	5 h 15 mn	26,0	117	95,26	52,7	+8,58	+30,35	0,389	0,946
7	6 h 15 mn	25,0	124	103,41	57,2	+9,12	+33,88	0,358	0,942

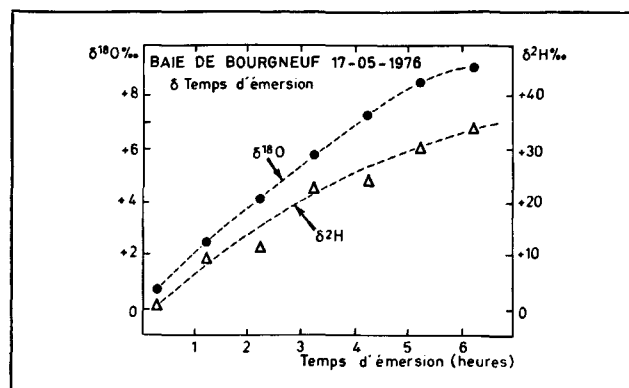


Figure 2
Évolution des teneurs en isotopes lourds au cours de l'émergence.
Evolution of the stable isotope content of interstitial waters of the coastal mud during emergence.

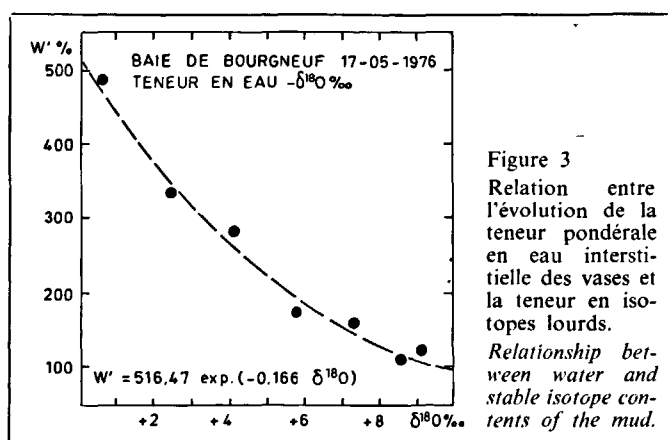
Les teneurs en ¹⁸O et ²H sont exprimées en termes de parts pour mille de différence relative (δ) avec l'étalon de référence internationale (« Vienna-SMOW ») : $\delta \text{ vs SMOW} = ((R \text{ éch.} / R_{\text{SMOW}}) - 1) \cdot 10^3$ avec $R = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ ou ${}^2\text{H}/{}^1\text{H}$) proposé par l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (Craig, 1961; Gonfiantini, 1978). La correction mise au point par Sofer et Gat (1972) pour les teneurs en ¹⁸O des solutions salines n'a pas été appliquée. Toutefois, pour la détermination des teneurs en ¹⁸O, la méthode classique par équilibration préalable avec du gaz carbonique, a été modifiée. Les temps de réaction ont été portés à 1 semaine afin de tenir compte de l'abaissement de la vitesse de réaction d'équilibration sous l'effet de la teneur en sel.

RÉSULTATS

Les températures à la surface, temps d'émergence, teneurs en eau, en sels et en isotopes lourds sont consignées dans le tableau 1.

DISCUSSION

L'examen des résultats montre que les solutions s'enrichissent régulièrement en isotopes lourds. Cet enrichissement s'accompagne d'une augmentation de la teneur en sels. L'évaporation en est donc la cause. L'augmentation de teneur en isotopes lourds $\delta - \delta_0$ est considérable



pour une action de l'évaporation qui s'exerce pendant une durée limitée aux 6 heures de morte-eau (fig. 2) :

oxygène 18 : $\delta - \delta_0 \approx 9 \text{ ‰}$;

deutérium : $\delta - \delta_0 \approx 34 \text{ ‰}$.

A titre de comparaison on peut rappeler que les eaux libres des marais-salants d'Aigues-Mortes n'atteignent un tel enrichissement qu'après plusieurs semaines d'évaporation (Fontes, 1966, 1976) pour des teneurs en sels, et donc des réductions de volume beaucoup plus fortes. De même, l'étude de phénomènes d'évaporation en eau libre sous des climats extrêmes comme celui du Sahara (Fontes, Gonfiantini, 1967) ou de la dépression de l'afar (Gonfiantini *et al.*, 1973) ont montré que pour des augmentations de salinité comparables, les accroissements de teneurs en isotopes lourds n'étaient pas plus forts que dans les vases examinées ici.

On est conduit à cette conclusion : les solutions interstitielles des vases très humides s'enrichissent de façon plus intense en isotopes lourds que les eaux libres soumises aux mêmes conditions ambiantes. En d'autres termes, la réduction de la fraction initiale de liquide ne semble pas le facteur prépondérant de l'enrichissement en isotopes lourds.

Au cours de l'évaporation, les teneurs en eau (¹), des vases sont liées aux teneurs en sels par une relation inverse

$$10^3 W'^{-1} = 0,09437 S - 0,8757 \quad (r=0,9717) \quad (1)$$

Dans le même temps les teneurs en isotopes lourds sont corrélées aux teneurs en eau (et en sels) par l'intermédiaire de relations de type exponentiel (fig. 3).

$$W' \% = 516,47 \exp(-0,1657 \delta^{18}\text{O}) \quad (2)$$

$$S \text{ ‰} = 31,551 \exp(0,1228 \delta^{18}\text{O}) \quad (3)$$

(¹) Les teneurs en eau W' correspondent à la fraction pondérale d'eau pure dans le sédiment sec :

$$W' = 100 \frac{\text{masse de solution} - \text{masse de soluté}}{\text{masse de sédiment sec}}$$

L'ensemble de ces relations suggère que le système fonctionne comme un réservoir clos où les sels sont conservés, où la réduction de volume liquide est uniquement due à l'évaporation et où chaque prélèvement correspond à une partie aliquote bien homogénéisée de la fraction de solution restante.

Cependant, l'application simultanée de ces relations en se fixant $S=35,16 \text{ ‰}$ comme condition initiale (salinité marine moyenne en admettant que les apports en sels en provenance du continent sont négligeables) ne permet pas de calculer des résultats cohérents :

$$W' \approx 410 \text{ ‰}; \quad \text{d'après (1)}$$

$$\delta^{18}\text{O} \approx +0,88 \text{ ‰}; \quad \text{d'après (3)}$$

$$W'_0 \approx 446 \text{ ‰}. \quad \text{d'après (2)}$$

En particulier, les teneurs en eau initiale W'_0 ainsi calculées sont inférieures à la teneur mesurée après 15 minutes d'évaporation.

Il apparaît donc que ces corrélations, qui prennent en considération les points expérimentaux, ne rendent pas compte d'un seul et même phénomène. Le système ne peut certainement pas être considéré comme fermé à la fois pour l'eau et les sels avec de simples pertes par évaporation.

On doit noter alors que la corrélation définie par l'équation (1) s'améliore en ne prenant en compte que les six premiers prélèvements :

$$10^3 W'^{-1} = 0,1097 S - 1,65 \quad (r=0,9867) \quad (4)$$

tandis que les corrélations (2) et (3) ne changent guère :

$$W' \% = 529,76 \exp(-0,1740 \delta^{18}\text{O}) \quad (5)$$

$$S \text{ ‰} = 32,187 \exp(0,1164 \delta^{18}\text{O}) \quad (6)$$

On calcule ainsi des conditions initiales plus cohérentes (toujours pour $S=35,160 \text{ ‰}$).

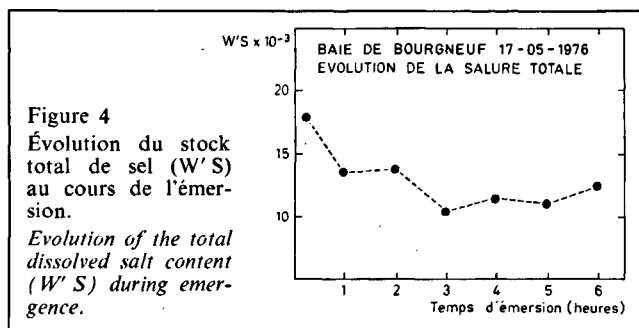
$$W'_0 \approx 450 \text{ ‰}, \quad \text{d'après (4)}$$

$$\delta^{18}\text{O} \approx +0,33 \text{ ‰}, \quad \text{d'après (6)}$$

$$W'_0 \approx 500 \text{ ‰}, \quad \text{d'après (5)}$$

Toutefois l'écart est grand entre les teneurs en eau initiales calculées avec les équations (4) et (5). L'équation de conservation des sels [équation (4)] conduit à une teneur initiale encore inférieure à la teneur mesurée après 15 minutes d'évaporation. Il ne faudrait considérer que les cinq premiers points, soit les deux-tiers du temps d'évaporation pour parvenir à un ajustement à peu près satisfaisant $W'_0(S)=493 \text{ ‰}$; $\delta^{18}\text{O}(S)=+0,47 \text{ ‰}$; $W'_0(\delta^{18}\text{O})=485 \text{ ‰}$. Il s'ensuit clairement que la conservation des sels en solution n'est pas parfaitement respectée sur la totalité de l'évaporation.

Eau et sel semblent donc avoir une histoire différente dans le système. Ceci est souligné par un graphique d'évolution des salures globales (produit des teneurs en eau par la concentration en sel) en fonction du temps (fig. 4).



La réserve de sels du système diminue d'abord, passe par un minimum et augmente à nouveau légèrement en fin d'émerision. On peut en tirer les conclusions suivantes :

Pendant les premières heures de l'émerision, il se produit des pertes en chlorures par rapport à la réserve initiale, ceci peut être dû à une diffusion des chlorures vers les basses couches du système ou, plus probablement, au ressuyage du système et au drainage des solutions vers les parties basses.

La fin de l'émerision montre une légère augmentation de la teneur en eau et en sels totaux.

La fraction évaporée calculée sur la perte en eau entre les prélèvements 5 et 6 est d'environ 28 %. En admettant que ce taux moyen d'évaporation reste constant entre les prélèvements 6 et 7, la teneur en eau de la vase devrait s'abaisser à W'_7 (théor.) = $117(1 - 0,28) = 84,2\%$ lors du dernier prélèvement (n° 7).

De la même façon si, au cours de cette réduction de volume il y avait conservation de la teneur en sels celle-ci devrait atteindre

$$S_7 \text{ (théor.)} = \frac{95,26}{1 - 0,28} = 132,3 \text{ ‰}$$

En réalité la teneur en eau ne s'abaisse pas mais s'élève à 124 % ce qui représente un apport absolu $W'_a = 39,8\%$. En valeur relative, près du tiers de l'eau d'inhibition des vases des surfaces proviendrait alors d'une réserve mobile qui interviendrait *per ascensum*.

La teneur en sel S_a de cet apport au système se calcule à partir du bilan :

$$W'_7 \text{ (théor.)} \cdot S_7 \text{ (théor.)} + W'_a \cdot S_a = W'_7 \text{ (obs.)} \cdot S_7 \text{ (obs.)} \quad (7)$$

soit $S_a \approx 42 \text{ ‰}$. L'apport extérieur au liquide d'imbibition des vases serait constitué d'eau assez semblable en salinité au prélèvement n° 2 (1 h 15 mn d'émerision). Si tel était également le cas du point de vue de la teneur en ^{18}O , l'équation de mélange isotopique s'écrirait :

$$\delta_7 \text{ (théor.)} \approx \frac{\delta_7 \text{ (observé)} - 1/3 \delta_2}{2/3} \quad (8)$$

Soit une teneur théorique de +12,4 environ pour l'eau immobile du système.

Cependant à cause de la bonne corrélation entre l'inverse des teneurs en eau et la salinité obtenue pour les six premiers prélèvements (4), il semble bien que le système

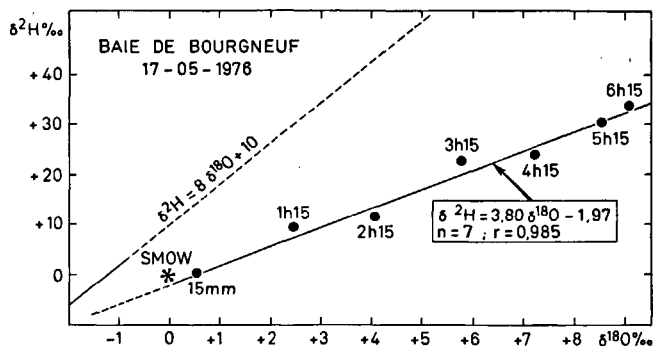


Figure 5
Relation entre les teneurs en ^2H et en ^{18}O , au cours de l'émerision (les temps d'émerision sont reportés).

Relationship between deuterium and ^{18}O contents of interstitial waters during emergence (times after the beginning of the emergence are reported).

se comporte pendant pratiquement 5 heures comme un corps d'eau immobile soumis à évaporation. Cela signifie que la couche de vase examinée peut être assimilée à un bassin à réduction de volume (Fontes, 1976) pour l'essentiel de son fonctionnement.

Dans un diagramme $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ (fig. 5), les points représentatifs de l'évolution des teneurs en isotopes lourds au cours du processus s'alignent selon une droite caractéristique d'un même corps d'eau en voie d'évaporation. Ceci renforce la conception d'un bassin à variation de volume alimenté par un seul type d'eau mais sans exclure la possibilité de mélanges entre les différents membres de cette même famille d'eau. La corrélation s'inscrit à :

$$\delta^2\text{H} = 3,80 \delta^{18}\text{O} - 1,97 \quad (r=0,985) \quad (9)$$

La composition isotopique moyenne de l'eau de l'onde de jusant dans cette région se trouverait donc sur cette droite qui passe d'ailleurs à proximité du point représentatif théorique de l'eau océanique moyenne (SMOW).

MODÉLISATION

Le comportement isotopique d'un bassin en état d'évaporation peut être prévu à l'aide d'une équation de bilan. Ce bilan relie la teneur en isotopes lourds du liquide, considérée à un moment quelconque, à la fraction de liquide restant dans le cas des bassins à réduction de volume, ou au rapport des flux d'alimentation et d'évaporation nette dans le cas des bassins à niveau constant (Fontes, 1976). Ces bilans sont très simples et s'apparentent à une simple distillation de Rayleigh lorsqu'aucun échange isotopique n'est censé se produire entre le liquide et la vapeur. Toutefois un tel échange intervient à l'interface des eaux libres et de l'atmosphère. Par suite du mélange qui se produit entre les eaux superficielles et le reste de la masse liquide, par diffusion moléculaire et turbulente, l'ensemble du liquide voit son enrichissement en isotopes lourds limité par l'échange avec la vapeur atmosphérique.

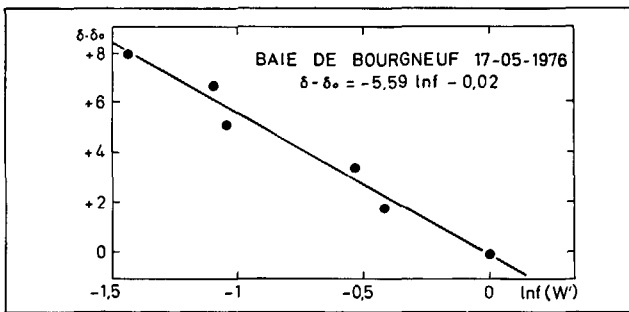


Figure 6

Relation entre l'enrichissement en ^{18}O et la réduction de la teneur en eau (exprimée comme le rapport de la teneur du prélèvement à la teneur initiale : $f = W'/W'_0$).

Relationship between the enrichment in ^{18}O and the remaining fraction f of the interstitial water ($f = W'/W'_0$, where W' is the water content in the sample and W'_0 the initial water content).

Modèle de simple distillation sans échange avec l'atmosphère

Si l'on désigne par δ la composition isotopique correspondant à la teneur en eau W' , δ_0 la composition isotopique lors du premier prélèvement à teneur en eau W'_0 , la distillation de Rayleigh s'écrit :

$$\delta - \delta_0 \approx -\varepsilon \ln f \quad (10)$$

avec ε = facteur d'enrichissement isotopique à l'évaporation et $f = W'/W'_0$.

La corrélation est excellente entre $\delta - \delta_0$ et $\ln f$ (fig. 6) pour les six premiers échantillons de la série. Dans le cas de l'oxygène 18, elle s'écrit :

$$\delta - \delta_0 = -5,59 \ln f - 0,02. \quad (11)$$

Ceci pourrait laisser croire que le simple modèle de Rayleigh s'applique à l'évaporation à partir des vases. En ce cas la pente de la corrélation devrait être représentative du facteur d'enrichissement dans les conditions naturelles. Bien que les températures mesurées *in situ* soient probablement entachées d'une large erreur due à la difficulté de la mesure dans les couches superficielles du sédiment, on peut considérer que la température moyenne pendant l'émergence est restée voisine de 25°C . Pour cette température, la valeur d'équilibre (à saturation) du facteur d'enrichissement est voisine de $9,2\text{‰}$. De plus, lorsque l'on s'écarte de la saturation de l'atmosphère en vapeur d'eau, ε_{eq} doit être augmenté d'un terme $\Delta\varepsilon$ qui rend compte des conditions cinétiques qui apparaissent dès que l'humidité relative est inférieure à 1. On a alors :

$$\varepsilon_{\text{réel}} = \varepsilon_{\text{eq}} + \Delta\varepsilon \quad (12)$$

avec $\Delta\varepsilon$ positif.

Quelle que soit l'humidité relative dans le système, $\varepsilon_{\text{réel}}$ doit être supérieur à 9,2 et donc largement supérieur à la valeur de 5,59 de la pente de la droite de corrélation de la figure 6. On ne peut donc admettre que les simples conditions de distillation de Rayleigh puissent rendre compte du phénomène observé.

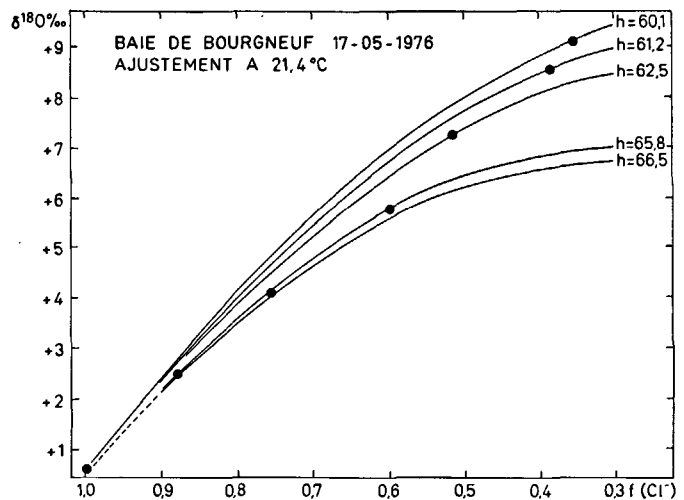


Figure 7

Essai d'ajustement des valeurs expérimentales au modèle de l'équation (14), pour différentes valeurs de l'humidité relative h .
Representation of the evolution of the ^{18}O content of interstitial waters of the mud according to equation (14) for different values of the relative humidity h .

Modèle d'échange avec l'atmosphère

L'équation de bilan tirée de Craig et Gordon (1965), Gonfiantini (1965), Fontes et Gonfiantini (1967) s'écrit (Fontes, 1976) :

$$\delta_L - \delta_L^S = \frac{\delta_L^0 (x \varepsilon_V - h \varepsilon_V - h) + x \varepsilon_V + h \delta_C \varepsilon_V + h \delta_C}{x \varepsilon_V - h \varepsilon_V - h} \times f \exp \frac{h + h \varepsilon_V - x \varepsilon_V}{x \varepsilon_V + x - h \varepsilon_V - h} \quad (13)$$

où δ_L^S représente la valeur limite d'enrichissement de la phase liquide ou encore la valeur d'état stationnaire du système qui ne dépend plus de la réduction de volume. En toute rigueur l'état stationnaire est obtenu pour des valeurs très faibles de la fraction restante de liquide f :

$$\delta_L^S = - \frac{x \varepsilon_V + h \delta_C \varepsilon_V + h \delta_C}{x \varepsilon_V - h \varepsilon_V - h}. \quad (14)$$

Dans les équations (13) et (14) :

δ_L^0 , composition isotopique du liquide à l'instant initial (le premier prélèvement);

δ_C , composition isotopique de la vapeur atmosphérique qui contrarie l'enrichissement isotopique en condensant à la surface du système;

ε_V , facteur d'enrichissement réel à l'évaporation qui inclut le terme $\Delta\varepsilon$ dû à l'évaporation cinétique : $\varepsilon_V = \varepsilon_{\text{eq}} + \Delta\varepsilon$ avec ε_{eq} , qui ne dépend que de la température selon la relation proposée par Bottinga et Craig (1969) et $\Delta\varepsilon$ qui ne dépend pratiquement que de l'humidité relative dans les conditions expérimentales ⁽²⁾ avec

$$\Delta\varepsilon = 14,3 (1-h)^0/00 \quad (\text{Münnich 1976, comm. pers.}):$$

⁽²⁾ On trouvera dans Merlivat et Coantic (1975) un développement détaillé des conditions de séparation isotopique de type cinétique à l'interface eau-atmosphère.

Tableau 2

Essai d'ajustement de l'humidité relative en fonction des valeurs mesurées de la fraction liquide restante f , de sa teneur en isotopes lourds et de son activité x pour les deux températures extrêmes relevées sur la vasière.

Calculated values of relative humidity h according to equation (14) for the measured values of the remaining fraction of water f , its activity x and isotopic ($\delta^{18}\text{O}$) content. The adjustment is calculated at maximum and minimum temperatures, observed within the first layers of mud.

Températures interface		f	1	0,879	0,757	0,599	0,517	0,389	0,358
		x	0,979	0,977	0,973	0,966	0,960	0,946	0,942
26,5°C	h (%)	63,5	0,64	2,50	—	—	—	—	—
		63,7	—	—	4,13	—	—	—	—
		64,0	—	—	—	5,80	—	—	—
		60,8	—	—	—	—	7,28	—	—
		59,7	—	—	—	—	—	8,58	—
		58,7	—	—	—	—	—	—	9,12
21,4°C	h (%)	66,5	0,64	2,50	—	—	—	—	—
		66,7	—	—	4,13	—	—	—	—
		65,8	—	—	—	5,80	—	—	—
		62,5	—	—	—	—	7,28	—	—
		61,2	—	—	—	—	—	8,58	—
		60,1	—	—	—	—	—	—	9,12

 $\delta^{18}\text{O}$

h , humidité relative normalisée à la température de surface de l'eau libre;

f , fraction restante de liquide;

x , activité de l'eau (\sim indépendant de f).

Le tableau 2 donne les valeurs des ajustements calculés pour différentes valeurs de l'humidité relative avec $\delta_c = -12\text{‰}$ (teneur moyenne en ^{18}O de la vapeur océanique d'après Craig et Gordon, 1965) et $t = 21,4$ à $26,5^\circ\text{C}$ (températures minimales et maximales relevées en cours d'expérience dans les premiers millimètres de la vase).

Il apparaît (tableau 2) que le modèle s'ajuste aux valeurs expérimentales pour des valeurs de l'humidité relative comprises entre 58 et 67 %, pour les températures effectivement reportées. En normalisant la température à $21,4^\circ\text{C}$ (température de début d'expérience, le bon ajustement est obtenu pour les quatre premiers points avec $66 \pm 0,5\%$ d'humidité relative pour les deux points suivants avec $62 \pm 0,5\%$ et pour le dernier point avec 60% (fig. 7).

La qualité de l'ajustement au modèle implique les interprétations suivantes : pendant la plus grande partie de l'émersion qui sépare deux marées, l'évaporation à partir des couches superficielles des vases littorales gorgées d'eau s'effectue dans des conditions assimilables à celles d'un bassin clos; l'échange isotopique avec l'atmosphère intervient pour limiter l'enrichissement ce qui suppose une certaine diffusion des molécules d'eau dans les premiers millimètres du sédiment.

Cependant l'humidité relative voisine de 60% que l'on calcule d'après le modèle apparaît assez basse. Ceci peut être dû au fait que le modèle calcule l'humidité relative qui intervient réellement pour contrarier l'enrichissement isotopique. L'échange isotopique se produit dans l'interface atmosphère-sédiment. Une fraction des molécules de vapeur qui condense à la surface du sédi-

ment est reprise par le flux d'évaporation avant d'avoir diffusé dans l'eau du sol. En ce cas l'enrichissement isotopique peut donc être plus important que dans le cas des eaux libres soumises aux mêmes conditions climatiques.

RÉFÉRENCES

- Bottinga Y., Craig H., 1969. Oxygen isotope fractionation between CO_2 and water and the isotopic composition of marine atmosphere, *Earth Planet. Sc. Lett.*, **5**, 285-295.
- Craig H., 1961. Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters, *Science*, **133**, 1833-1844.
- Craig H., Gordon L. I., Horibe Y., 1963. Isotopic exchange effects in the evaporation of water: I. Low temperature. Experimental results, *J. Geophys. Res.*, **68**, 5079-5087.
- Craig H., Gordon L. I., 1965. Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and marine atmosphere, in: *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, CNR, Laboratorio di Geologia Nucleare, Pise, 9-130.
- Epstein S., Mayeda T., 1953. Variation of oxygen-18 content of waters from natural sources, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**, 213-224.
- Fontes J. C., 1966. Intérêt en géologie d'une étude isotopique de l'évaporation. Cas de l'eau de mer, *C. R. Ac. Sc. Paris*, **263**, 1950-1953.
- Fontes J. C., 1976. Isotopes du milieu et cycle des eaux naturelles, *thèse doct. d'état*, Univ. P.-et-M.-Curie, Paris, 208 p.
- Fontes J. C., 1976. Les isotopes du milieu dans les eaux naturelles, *Houille Blanche*, **3/4**, 205-221.
- Fontes J. C., Gonfiantini R., 1967. Comportement isotopique au cours de l'évaporation de deux bassins sahariens, *Earth Planet. Sc. Lett.*, **3**, 258-266.
- Gonfiantini R., 1965. Effetti isotopici nell'evaporazione di acque salate, *Atti. Soc. Tosc. Sc. Nat.*, **72**, 550-569.
- Gonfiantini R., 1978. Standards for stable isotope measurements in natural compounds, *Nature*, **271**, 5645, 534-536.
- Gonfiantini R., Borsi S., Ferrara G., Panichi C., 1973. Isotopic composition of waters from the Danakil depression (Ethiopia), *Earth Planet. Sc. Lett.*, **18**, 1, 13-21.
- Goulet D., 1975. Les premiers stades de la sédimentation sur les vasières littorales atlantiques. Rôle de l'émersion, *thèse doct. état*, Univ. Nantes, **I**, 241 p., **II**, 123 p.
- Merlivat L., Coantic M., 1975. Study of mass transfer at the air-water interface by an isotopic method, *J. Geophysical Res.*, **80**, 24, 3455-3464.
- Sofer Z., Gat J. R., 1972. Activities and concentrations of oxygen-18 in concentrated aqueous salt solutions: analytical and geophysical implications, *Earth Planet. Sc. Lett.*, **15**, 232-238.