

TRAVAUX
DU
CENTRE DE RECHERCHES ET D'ÉTUDES OCÉANOGRAPHIQUES

1, QUAI BRANLY, PARIS-VII^{me}

Tél. : Suffren 55-70

Océanographie Physique

MÉTHODE PRATIQUE
POUR L'ÉTUDE DU SYSTÈME GAZ CARBONIQUE DANS L'EAU DE MER

PAR

H. ROTSCHIOcéanographe physicien
à l'Institut Français d'Océanie.**INTRODUCTION**

Une grande partie du calcium contenu dans l'eau de mer est liée aux carbonates et aux bicarbonates ; le rapport Ca/Cl, loin de toute influence continentale, est relativement constant. On a observé cependant des variations dans la valeur de Ca/Cl ; en dehors des cas de dilution par de l'eau de rivière dont la teneur en calcium est élevée, et où le rapport peut servir à déterminer la nature du diluant, les variations de la teneur en calcium sont dues à des activités biologiques, extraction du calcium de l'eau de mer par les foraminifères, et à des processus chimiques tels que précipitation de carbonate de calcium à partir d'une eau saturée ou dissolution de débris calcaires.

Ces derniers jouent certainement un rôle important dans la formation des sédiments profonds : on a montré par exemple que les eaux profondes de l'Atlantique sont saturées en carbonate de calcium, que les eaux couvrant des fonds d'argile rouge ne sont pas saturées, alors que les eaux couvrant des fonds calcaires sont plutôt sursaturées. On a montré de même que dans les mers tropicales, des micro-organismes jouent un rôle important dans la création de conditions favorables à la précipitation ou à la dissolution de carbonate de calcium dans les

zones côtières, sur les récifs et dans les lagons. Les phénomènes d'érosion chimique des récifs et de formation de sédiment calcaire « chimique », c'est-à-dire non formé de débris d'organismes, dépendront donc étroitement de la répartition dans l'eau des composés du gaz carbonique et de l'équilibre qui s'établit entre eux.

Cet équilibre, affecté par des processus chimiques comme nous venons de le voir, l'est aussi par des processus biologiques. La respiration des organismes marins et la photosynthèse peuvent modifier largement la répartition des dérivés du gaz carbonique ; comme cependant l'eau de mer est un milieu tampon, et grâce à l'équilibre dont il a été parlé plus haut, de grandes quantités de gaz carbonique et de carbonate de calcium sont disponibles pour le développement du phytoplancton et des organismes à carapace calcaire sans pour autant modifier dans des proportions importantes le pH du milieu.

L'importance tant biologique que chimique et géochimique du cycles du gaz carbonique et de l'équilibre des carbonates dans l'eau de mer a été reconnue très tôt et de nombreuses études en ont été faites. Les résultats de ces recherches sont présentés pour l'essentiel dans SVERDRUP et dans HARVEY. Il m'a semblé cependant que pour un géologue ou un biologiste, non familiarisés avec les notions d'équi-

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

Collection de Référence

n° 11964

libre de dissociation, de concentrations molaires et d'activité, néanmoins intéressés par ces problèmes, la tâche pouvait être ardue d'interpréter en termes simples de concentration en carbonate, bicarbonate et gaz carbonique; les données d'une analyse chimique élémentaire. J'ai donc tenté de faire ici une synthèse de tout ce qui est connu, et de la présenter de manière telle qu'elle puisse être un outil facile à manier par des non spécialistes.

THEORIE SIMPLIFIEE

— **Notion d'équilibre de dissociation.**

Lorsqu'un électrolyse en solution diluée a atteint l'équilibre de dissociation :



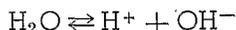
celui-ci est régi par la loi de Guldberg et Waage :

$$\frac{f_A(A^-) f_B(B^+)}{f_{AB}(AB)} = K$$

K étant une constante fonction de la température et de la pression, f le coefficient d'activité tendant vers 1 en solution idéale infiniment diluée.

et () exprimant la concentration molaire de l'ion considéré ou de l'élément, c'est-à-dire dans les calculs qui vont suivre, le nombre de moles ou d'ions-grammes par litre.

Pour l'eau pure en particulier, on aura :



avec

$$\frac{f_H(H^+) f_{OH}(OH^-)}{f_{H_2O}(H_2O)} = K$$

ou

$$f_H(H^+) f_{OH}(OH^-) = K(H_2O) f_{H_2O}$$

Pour l'eau pure, $f_{H_2O} = 1$, (H_2O) est pratiquement

constant et égal à $\frac{1000}{18}$ et nous pouvons écrire :

$$f_H(H^+) f_{OH}(OH^-) = Kw$$

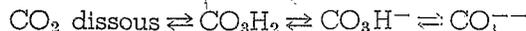
Kw est appelé le produit ionique de l'eau, sensiblement égal à pression et température ordinaire à 10^{-14} .

— **Remarque.**

Dans la loi sur la dissociation, nous avons remplacé la concentration (X) par un produit $f_X(X)$ qui est appelé l'activité a_X de l'élément X. Celle-ci est inférieure à la concentration (X) car f_X est inférieur à 1. Ceci est dû au fait que dans le cas de solutions non idéales d'électrolyses en concentration notable, les ions semblent réagir les uns sur les autres de telle manière qu'ils perdent une partie de leur « activité » chimique. En solutions idéales, infiniment diluées $f \rightarrow 1$.

— **Equilibre gaz carbonique - carbonates - bicarbonates.**

Le gaz carbonique existe dans l'eau de mer sous forme de gaz carbonique libre CO_2 , combiné à l'eau sous forme d'acide carbonique non dissocié CO_3H_2 , et sous forme de carbonate et de bicarbonate dissociés; on aura donc dans l'eau de mer elle-même dissociée l'équilibre suivant :



Notons en passant que l'acide carbonique non dissocié est en très faibles concentrations et représente à peine 1 % du gaz carbonique total.

On peut agir sur cet équilibre dans un sens ou dans l'autre et modifier ainsi les proportions des différents constituants; par exemple, si par barbotage de gaz débarrassé du gaz carbonique qu'il pourrait contenir, on chasse celui qui est en solution dans l'eau, l'équilibre se déplacera vers la formation de carbonate et l'on pourra même arriver à une sur-saturation de l'eau en carbonate pouvant conduire, si des noyaux de cristallisation sont présents, à la précipitation d'aragonite; inversement, si par un procédé quelconque on augmente la pression partielle du gaz carbonique dans l'eau, la concentration en carbonate diminuera.

En aucun cas, l'eau ne sera riche à la fois en gaz carbonique libre et en carbonate.

L'eau de mer contient d'autre part en proportion notable de l'acide borique, qui, en solution, est aussi dissocié, et d'autres acides faibles tels que l'acide arsenique que nous négligerons. L'excès des ions basiques sur les anions d'acides forts est lié aux ions des acides faibles. C'est cet excès que l'on appelle réserve alcaline ou alcalinité totale de l'eau de mer, et que l'on mesure en déterminant la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour amener l'eau de mer à un pH voisin de 4,5.

Par définition, **l'alcalinité est la quantité d'ions hydrogène nécessaire pour libérer les ions des acides faibles contenus dans un litre d'eau de mer à 20°C.**

On exprime cette quantité en équivalent-gramme par litre (1 équivalent-gramme = 1 ion-gramme d'H+).

Si on appelle (A) l'alcalinité totale on aura, puisque l'acide carbonique est un bioxyde, que l'eau est elle-même dissociée, et en admettant que l'acide borique étant un acide très faible, seule la première dissociation a lieu :

$$(A) = (CO_3H^-) + 2(CO_3^{--}) + (BO_3H^-) + (OH^-) - (H^+) \quad (1)$$

(A) se mesure par simple titrage avec une liqueur titrée d'acide chlorhydrique.

Dans de l'eau de pH entre 5,5 et 8,5, on peut négliger les deux derniers termes; si nous pouvons exprimer (BO_3H^-) , la formule (1) nous permet de calculer aisément l'alcalinité due au carbonate et au bicarbonate.

Nous ne considérons que la première dissociation de l'acide borique puisque c'est la seule à se faire dans les conditions ordinaires :



avec

$$\frac{(\text{BO}_3\text{H}_2^-)(\alpha_{\text{H}^+})}{(\text{BO}_3\text{H}_3)} = K'_B$$

où K'_B qui a été étudié expérimentalement n'est plus la constante thermodynamique de dissociation de Guldberg et Waage, mais la constante apparente de dissociation dans laquelle on a fait entrer les coefficients d'activité des ions borates et de l'acide borique, et qui par conséquent est fonction non seulement de la température et de la pression, mais aussi de la salinité.

D'autre part, il existe dans les conditions normales, une relation constante entre la chlorinité et la teneur en acide borique de l'eau de mer :

$$(\Sigma \text{BO}_3\text{H}_3) = 2,2 \cdot 10^{-5} \times \text{Cl } \text{‰}$$

où

$$(\Sigma \text{BO}_3\text{H}_3) = (\text{BO}_3\text{H}_3) + (\text{BO}_3\text{H}_2^-)$$

exprime la concentration en acide borique dissocié et non dissocié.

Nous pouvons donc écrire :

$$\begin{aligned} (\text{BO}_3\text{H}_2^-)(\alpha_{\text{H}^+}) &= K'_B(\text{BO}_3\text{H}_3) \\ &= K'_B [(\Sigma \text{BO}_3\text{H}_3) - (\text{BO}_3\text{H}_2^-)] \end{aligned}$$

ou

$$(\text{BO}_3\text{H}_2^-) = \frac{K'_B(\Sigma \text{BO}_3\text{H}_3)}{(\alpha_{\text{H}^+}) + K'_B}$$

Si nous appelons A_{CO_2} ou alcalinité des carbonates, la partie de l'alcalinité équivalente aux ions carbonâte et bicarbonâte :

$$A_{\text{CO}_2} = (\text{CO}_3\text{H}^-) + 2(\text{CO}_3^{--})$$

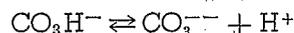
nous pouvons écrire la relation (1) sous la forme :

$$(A_{\text{CO}_2}) = (A) \frac{K'_B(\Sigma \text{BO}_3\text{H}_3)}{K'_B + (\alpha_{\text{H}^+})} \quad (2)$$

en négligeant les termes $(\text{OH}^-) - (\text{H}^+)$ qui sont très petits nous l'avons dit.

Connaissant la chlorinité, la température, l'alcalinité totale, K'_B nous est donné dans des tables, $(\Sigma \text{BO}_3\text{H}_3)$ est facile à déterminer, et α_{H^+} n'est autre que l'inverse de l'antilogarithme de pH, car dans la dissociation de l'eau pure : $\text{pH} = \log \frac{1}{\alpha_{\text{H}^+}}$; nous pouvons calculer A_{CO_2} aisément.

Les équilibres de dissociation de l'acide borique peuvent s'écrire :



Ces équilibres ont été soigneusement étudiés ainsi

que les constantes apparentes de dissociation, qui, comme par le cas de l'acide borique ne sont pas les constantes thermodynamiques ; elles seront donc aussi fonction de la chlorinité ; on peut les écrire :

$$K'_1 = \frac{(\alpha_{\text{H}^+})(\text{CO}_3\text{H}^-)}{(\alpha_{\text{CO}_3\text{H}_2})} \quad (3)$$

et

$$K'_2 = \frac{(\alpha_{\text{H}^+})(\text{CO}_3^{--})}{(\text{CO}_3\text{H}^-)} \quad (4)$$

K'_1 est la première constante apparente de dissociation de l'acide carbonique.

K'_2 est la seconde constante apparente, et toutes deux ont été déterminées expérimentalement et sont données dans des tables établies à ce sujet.

(3) et (4) peuvent s'écrire :

$$(\alpha_{\text{H}^+})(\text{CO}_3\text{H}^-) = K'_1(\alpha_{\text{CO}_3\text{H}_2})$$

$$(\alpha_{\text{H}^+})(\text{CO}_3^{--}) = K'_2(\text{CO}_3\text{H}^-)$$

avec :

$$(A_{\text{CO}_2}) = (\text{CO}_3\text{H}^-) + 2(\text{CO}_3^{--})$$

donc :

$$(\alpha_{\text{H}^+})(\text{CO}_3^{--}) = K'_2 [A_{\text{CO}_2} - 2(\text{CO}_3^{--})]$$

ou :

$$(\text{CO}_3^{--}) = \frac{A_{\text{CO}_2} K'_2}{\alpha_{\text{H}^+} + 2K'_2}$$

et en remplaçant dans (4) (CO_3^{--}) par la valeur calculée :

$$(\text{CO}_3\text{H}^-) = \frac{A_{\text{CO}_2} K'_2}{\alpha_{\text{H}^+} + 2K'_2} \frac{\alpha_{\text{H}^+}}{K'_2} = \frac{A_{\text{CO}_2}}{1 + \frac{2K'_2}{\alpha_{\text{H}^+}}}$$

et nous pouvons écrire finalement :

$$(\text{CO}_3\text{H}^-) = \frac{A_{\text{CO}_2}}{1 + \frac{2K'_2}{\alpha_{\text{H}^+}}} \quad (5)$$

$$(\text{CO}_3^{--}) = (\text{CO}_3\text{H}^-) \frac{K'_2}{\alpha_{\text{H}^+}} = \frac{A_{\text{CO}_2}}{1 + \frac{2K'_2}{\alpha_{\text{H}^+}}} \frac{K'_2}{\alpha_{\text{H}^+}} \quad (6)$$

donc :

$$(\alpha_{\text{CO}_3\text{H}_2}) = (\text{CO}_3\text{H}^-) \frac{\alpha_{\text{H}^+}}{K'_1} = \frac{A_{\text{CO}_2}}{1 + \frac{2K'_2}{\alpha_{\text{H}^+}}} \frac{\alpha_{\text{H}^+}}{K'_1}$$

Le terme $\alpha_{\text{CO}_3\text{H}_2}$ représente l'activité de l'acide carbonique non dissocié, qui nous l'avons dit plus haut, est essentiellement du gaz carbonique libre.

Nous pouvons écrire :

$$\alpha_{\text{CO}_3\text{H}_2} = \alpha_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2\text{O}}$$

où $f_{\text{H}_2\text{O}}$ est le coefficient d'activité de l'eau dans

l'eau de mer. Il se mesure par le rapport des pressions de vapeur à la même température de l'eau de mer et de l'eau pure.

Par définition de l'activité d'une substance volatile dissoute, comme le gaz carbonique,

$$\alpha_{CO_2} = P_{CO_2} \times \alpha_0$$

P_{CO_2} étant la pression partielle du gaz carbonique dans la solution et α_0 la solubilité dans l'eau pure en moles par litre.

Nous pouvons donc écrire :

$$P_{CO_2} = \frac{\alpha_{CO_2}}{\alpha_0} = \frac{\alpha_{CO_3H_2}}{f_{H_2O} \alpha_0}$$

ou :

$$P_{CO_2} = (CO_3H^-) \frac{\alpha_{H^+}}{K'_1 \cdot f_{H_2O} \alpha_0}$$

$$P_{CO_2} = \frac{A_{CO_2}}{1 + \frac{2K'_2}{\alpha_{H^+}}} \frac{\alpha_{H^+}}{K'_1 \cdot f_{H_2O} \alpha_0} \quad (8)$$

Or, la loi de Henry nous donne :

$$(CO_2) = P_{CO_2} \times \alpha_s$$

α_s étant le coefficient de saturation du gaz carbonique dans l'eau de mer considérée ; donc :

$$(CO_2) = \frac{A_{CO_2}}{1 + \frac{2K'_2}{\alpha_{H^+}}} \frac{\alpha_{H^+}}{K'_1 \cdot f_{H_2O} \alpha_0} \cdot \alpha_s \quad (9)$$

$$(CO_2) = (CO_3H^-) \frac{\alpha_{H^+}}{K'_1 \cdot f_{H_2O} \alpha_0} \cdot \alpha_s$$

La concentration totale en gaz carbonique sera donc :

$$(CO_2 \text{ total}) = \frac{A_{CO_2}}{1 + \frac{2K'_2}{\alpha_{H^+}}} \left[1 + \frac{K'_2}{\alpha_{H^+}} + \frac{\alpha_s \alpha_{H^+}}{K'_1 \alpha_0 f_{H_2O}} \right] \quad (10)$$

ÉTUDE NUMÉRIQUE DE L'ÉQUILIBRE

Les formules (5), (6) et (8) vont nous permettre de déterminer la concentration en bicarbonate, carbonate et gaz carbonique de l'eau de mer, à partir de l'alcalinité des carbonates.

Celle-ci se détermine à partir de l'alcalinité totale par la formule (2).

Il faut donc connaître l'alcalinité totale.

— Détermination de l'alcalinité totale.

On le fait par titration avec HCl jusqu'à pH voisin de 4,5.

Dans un volume V_1 d'eau de mer, on ajoute un volume V_2 d'acide chlorhydrique de titre T et l'on mesure le pH final après agitation pour s'assurer que tout le gaz carbonique libéré s'est dégagé ; le pH est mesuré à l'électrode de verre.

Nous avons ajouté à la solution $\frac{V_2 \times T}{1000}$ at-gramme d'ions hydrogène.

Si pH_2 est le pH mesuré :

$$pH_2 = \log \frac{1}{\alpha_{H_2}}$$

avec :

$$\alpha_{H_2} = (H_2^+) f_H$$

f_H est connu donc (H_2^+) concentration finale molaire des ions H^+ .

Il reste donc dans la solution :

$$(H_2^+) \frac{V_1 + V_2}{1000} \text{ at-gramme d'ions } H^+$$

Nous avons utilisé par conséquent :

$$\frac{V_2 T}{1000} - \frac{(H_2^+)(V_1 + V_2)}{1000} \text{ at-gramme d'ions } H^+$$

qui ont servi à libérer les cations d'acides faibles liés aux bases fortes ; l'alcalinité de l'échantillon était donc en équivalent/L.

$$A = \frac{1000}{V_1} \left[\frac{V_2 T}{1000} - \frac{(H_2^+)(V_1 + V_2)}{1000} \right]$$

où V_1 et V_2 sont exprimés en cc.

Exemple :

A 100 cc. d'eau de mer de 19‰ de chlorinité, 15°C de température « in situ », dont le pH mesuré à 20°C était 8,1, on ajoute 25 cc. d'acide chlorhydrique 0,01, le pH final est de 4,3.

La table 9 du chapitre VI de Harvey, donnant la relation entre le $P_Q = \log \frac{1}{Q}$ et (Q) nous permet d'écrire : $f_H(H_2^+) = 0,501 \cdot 10^{-4}$; pour 19‰ $f_H = 0,756$,

donc $(H_2^+) = \frac{0,501}{0,756} \cdot 10^{-4}$, donc :

$$(A) = 10 \left(\frac{0,25}{1000} - \frac{0,662 \cdot 10^{-4} \times 125}{1000} \right) = 0,00242 \text{ équivalent/L}$$

— Détermination du pH in situ.

Le pH de l'eau de mer varie en fonction de la température. La correction à appliquer est donnée par :

$$pH_2 = pH_1 + X(t_2 - t_1)$$

si pH_2 est le pH à la température t_2 , et pH_1 le pH à la température t_1 , le coefficient de correction X est donné dans la table 2 du chapitre 6 de Harvey.

Nous laissons momentanément de côté l'effet de la pression sur le pH.

Exemple :

Dans le cas précédent la mesure était faite à 20° C; à 15° C on aura donc :

$$pH = 8,1 + 0,0112(15-20) = 8,05$$

— **Détermination de l'alcalinité des carbonates.**

Connaissant la température, la salinité, le pH in situ et l'alcalinité, la formule (2) nous permet de calculer l'alcalinité des carbonates.

Comme la teneur en borate est :

$$(\Sigma B O_3 H_3) = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ Cl } \text{‰ mole/L},$$

nous aurons :

$$(A_{CO_2}) = (A) - \frac{K'_B \cdot 2,2 \cdot 10^{-5}}{(\alpha_{H^+}) + K'_B} \text{ Cl } \text{‰}$$

K'_B est donné dans la table 4, p. 64 de Harvey.

Exemple : Si nous reprenons le cas précédent, $(A) = 0,50242$ K'_B donné par la table 4 = $1,70 \cdot 10^{-9}$ (α_{H^+}) donné par la table 9 à partir de pH 8,05 = $0,891 \cdot 10^{-8}$

donc :

$$(A_{CO_2}) = 0,00242 - \frac{1,70 \cdot 10^{-9} \times 2,2 \cdot 10^{-5} \times 19}{0,891 \cdot 10^{-8} + 1,70 \cdot 10^{-9}}$$

équivalent/L

$$(A_{CO_2}) = 0,00235 \text{ équivalent/L.}$$

— **Détermination de la concentration en ions bicarbonate.**

La formule (5) permet de la déterminer à partir de l'alcalinité des carbonates, du pH et de la deuxième constante de dissociation apparente du gaz carbonique dans l'eau de mer, donnée par la table 6, p. 66 de Harvey.

Exemple : Dans l'exemple précédent :

$$A_{CO_2} = 0,00235 \text{ équivalent/L}$$

$$K'_2 \text{ à } 19 \text{ ‰ Cl et } 15^\circ \text{ C dans la table 6} = 0,87 \cdot 10^{-9}$$

$$\alpha_{H^+} = 0,89 \cdot 10^{-8}$$

donc :

$$(CO_3 H^-) = \frac{0,00235}{1 + \frac{1,77 \cdot 10^{-9}}{0,89 \cdot 10^{-8}}} = 0,00196 \text{ ion-g/L}$$

— **Détermination de la concentration en ions carbonate.**

La formule (6) nous donne :

$$(CO_3^{--}) = (CO_3 H^-) \times \frac{K'_2}{\alpha_{H^+}}$$

Exemple : Nous avons tous les éléments du calcul.

$$(CO_3^{--}) = 0,00196 \times \frac{0,87 \cdot 10^{-9}}{0,89 \cdot 10^{-8}} = 0,000196 \text{ ion-g/L.}$$

— **Détermination de la pression partielle du gaz carbonique.**

La formule (8) s'écrit :

$$P_{CO_2} = (CO_3 H^-) \frac{\alpha_{H^+}}{K'_1 \alpha_0 f_{H_2O}}$$

K'_1 est donné par la table 5, p. 66 de Harvey, f_{H_2O} par la table 7, p. 68, α_0 par la table 8, p. 69.

Exemple :

Ici nous aurons :

$$K'_1 = 0,865 \cdot 10^{-6}, \quad \alpha_0 = 0,0458, \quad f_{H_2O} = 0,982$$

donc :

$$P_{CO_2} = 0,00196 \times \frac{0,89 \cdot 10^{-8}}{0,865 \cdot 10^{-6}} \times \frac{1}{0,0458 \times 0,982} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ atmosphère.}$$

— **Détermination de la concentration en CO₂ libre.**

La formule $(CO_2) = P_{CO_2} \times \alpha_s$ nous permet le calcul direct; α_s est donné par la table 8, p. 69.

Exemple :

Ici $\alpha_s = 0,0421$

$$\text{donc } (CO_2) = 4,5 \cdot 10^{-4} \times 0,0421 = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mole/L}$$

D'où :

$$\begin{aligned} (\Sigma CO_2) &= (CO_3^{--}) + (CO_3 H^-) + (CO_2) \\ &= 20 \cdot 10^{-5} + 196 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 10^{-5} \\ &= 218 \cdot 10^{-5} \text{ mole/L} \end{aligned}$$

— **Remarque I.**

Dans la présentation précédente, j'ai donné la suite logique des calculs, dans le cas où tous les éléments de l'équilibre doivent être connus. Si un seul terme intéresse, l'une des formules (5), (6), (8) et (10) permet le calcul direct à partir seulement de l'alcalinité des carbonates.

— Remarque II.

Les calculs de l'exemple précédent ont été effectués sans tenir compte de l'effet de la pression sur l'équilibre. Or, pour des profondeurs de 1 000 mètres et plus, la pression a un effet sensible sur le pH de l'eau de mer et sur les constantes apparentes de dissociation de l'acide borique.

En page 57 de Harvey, on trouve la correction à appliquer au pH in situ pour une augmentation de la profondeur de 1 000 mètres. Sverdrup, p. 200, donne la correction $\Delta pK'_1$ et $\Delta pK'_2$ à appliquer en fonction de la profondeur Δz .

Harvey en p. 75 donne le pourcentage d'augmentation de K'_B en fonction de la profondeur.

INDEX.

Table (1)

Valeur du coefficient d'activité des ions hydrogène f_H

Cl ‰	16	17	18	19	20
f_H	0,754	0,754	0,754	0,756	0,758

Bibliographie

- HARVEY H.W. — Chimie et biologie de l'eau de mer, P.U.F., 1948.
 SVERDRUP, JOHNSON, FLEMING. — The Oceans, Prentice Hall, 1942.