

# DETERMINATION DE L'O<sub>2</sub> EN CONDITIONS OXIQUES PERTURBEES: [O<sub>2</sub>] ultra-faible, forts gradients

*Aurélien PAULMIER, Augusto FRANCO-GARCIA, Carole SAOUT-GRIT, Emilio GARCIA-ROBLEDO,  
et Mélanie GIRAUD, J. LEDESMA, Sonia SANCHEZ, Jacques GRELET, François BAURAND, Pierre  
ROUSSELOT, Dominique LEFEVRE, Christophe MAES, Véronique GARCON*

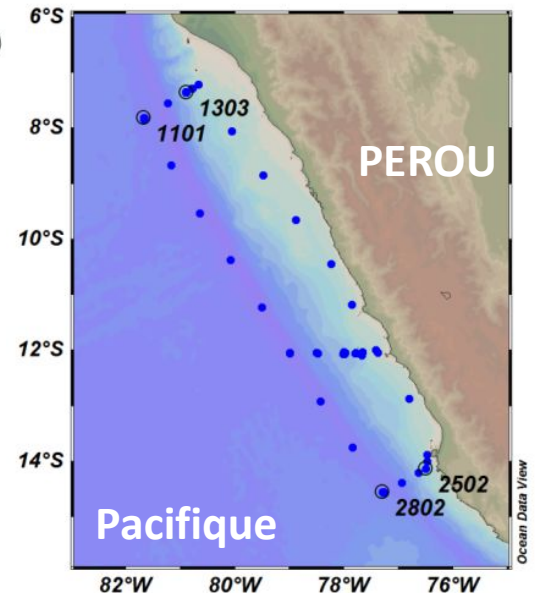
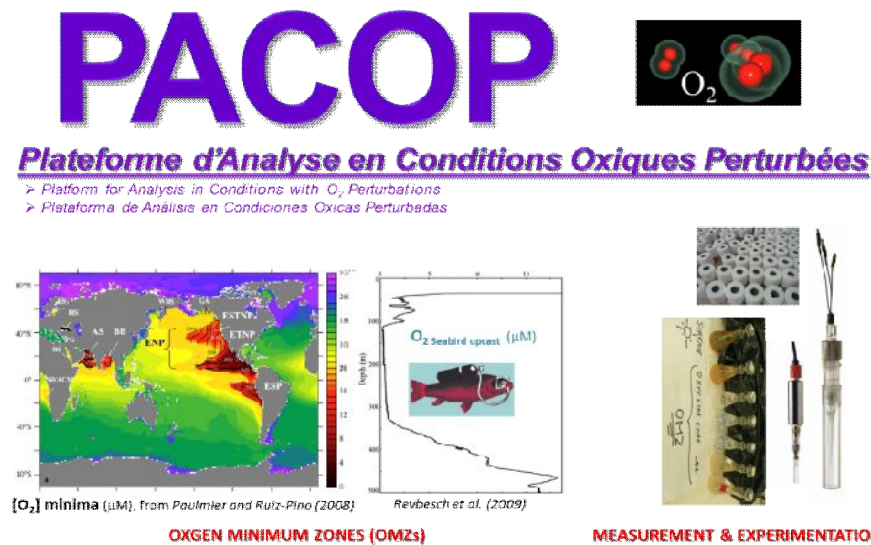


## PLAN:

**I. WINKLER: analyses de la qualité de la mesure d'O<sub>2</sub> dans une Zone de Minimum d'Oxygène (OMZ): limite de détection, reproductibilité**

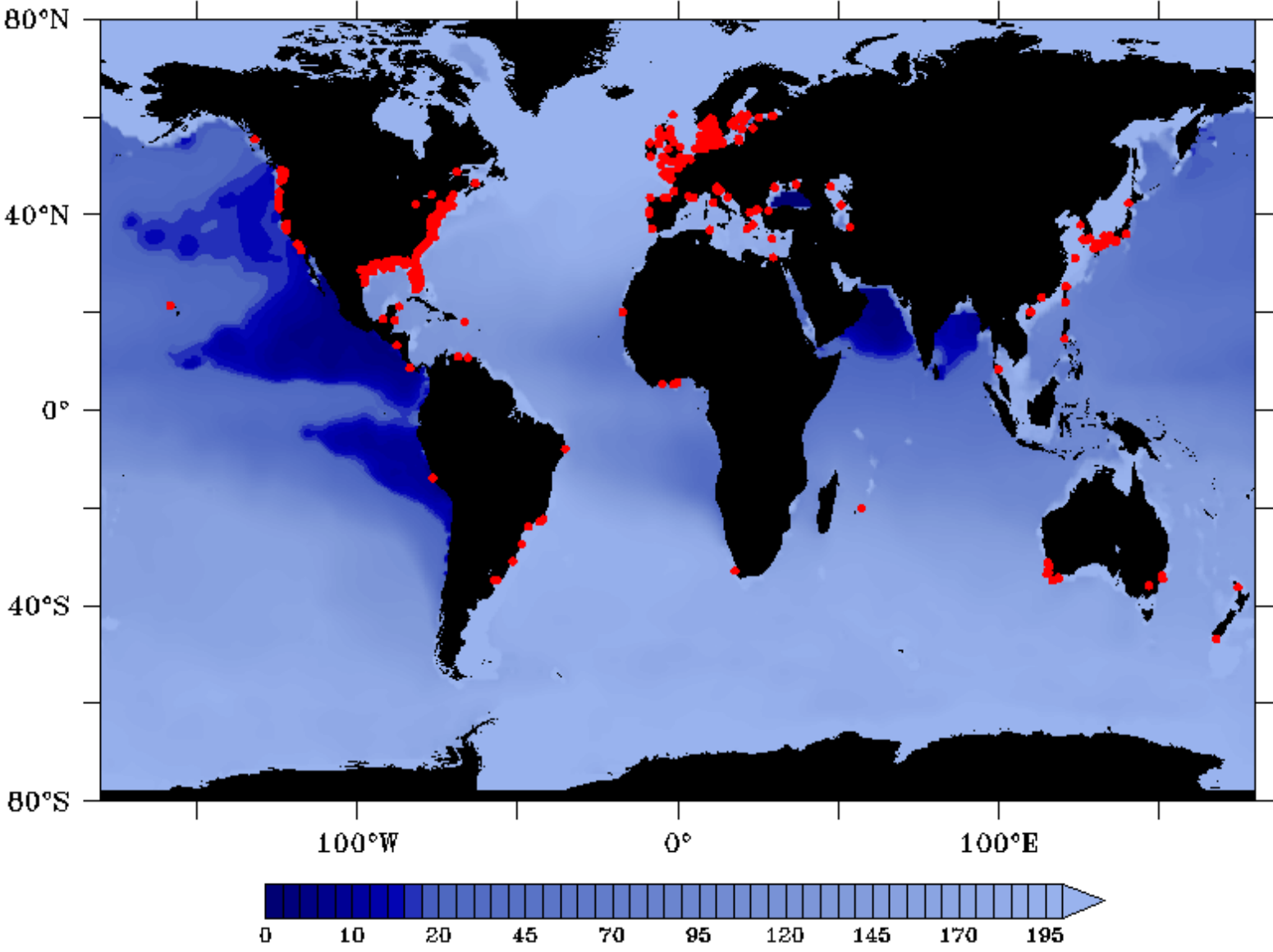
**II. AJUSTEMENT O<sub>2</sub>-CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs**

**III. AJUSTEMENT ULTRA-FAIBLES CONCENTRATIONS: O<sub>2</sub>-CTD avec référence 0-STOX**



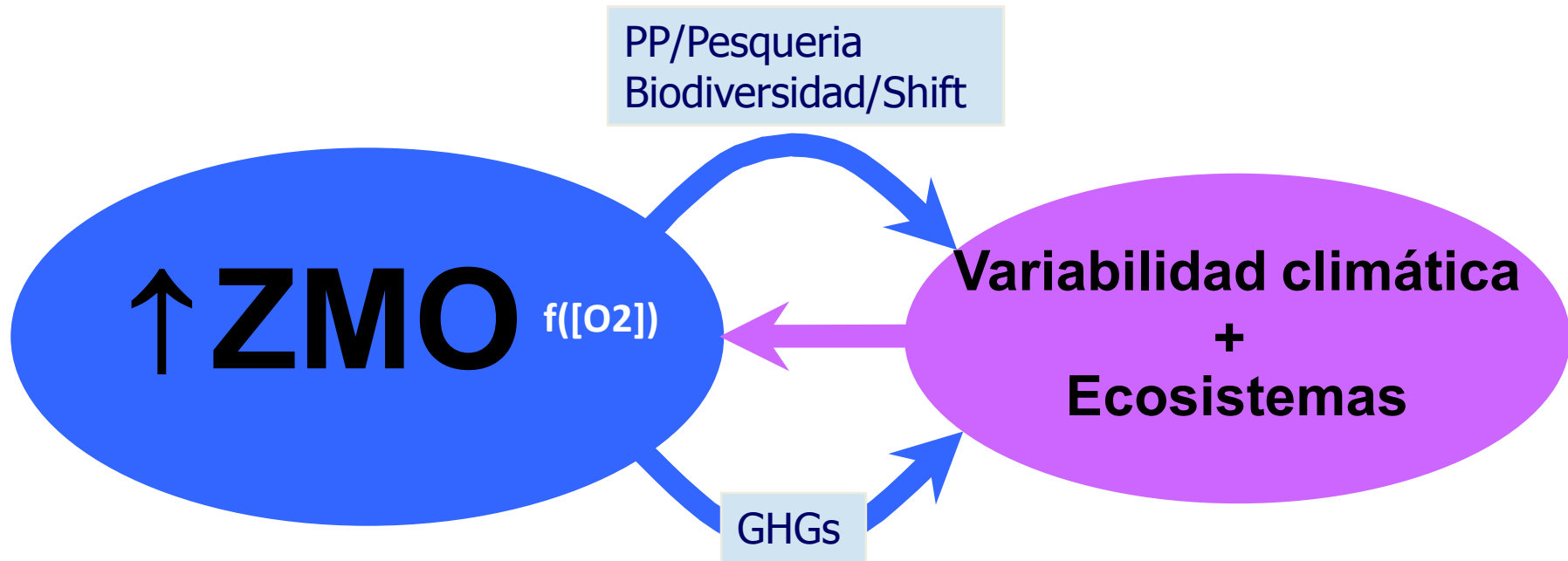
**Illustration sur projet AMOP** (Activités de recherche dédiées au Minimum d'Oxygène dans le Pacifique oriental):  
[www.legos.obs-mip.fr/recherches/projets-en-cours/amop](http://www.legos.obs-mip.fr/recherches/projets-en-cours/amop)

**Open ocean (dark blue) and coastal (red) deoxygenated marine zones**



*A. Paulmier (2017)*

## ¿Por qué estudiar las ZMOs?



Según la concentración de O<sub>2</sub> en la ZMO,

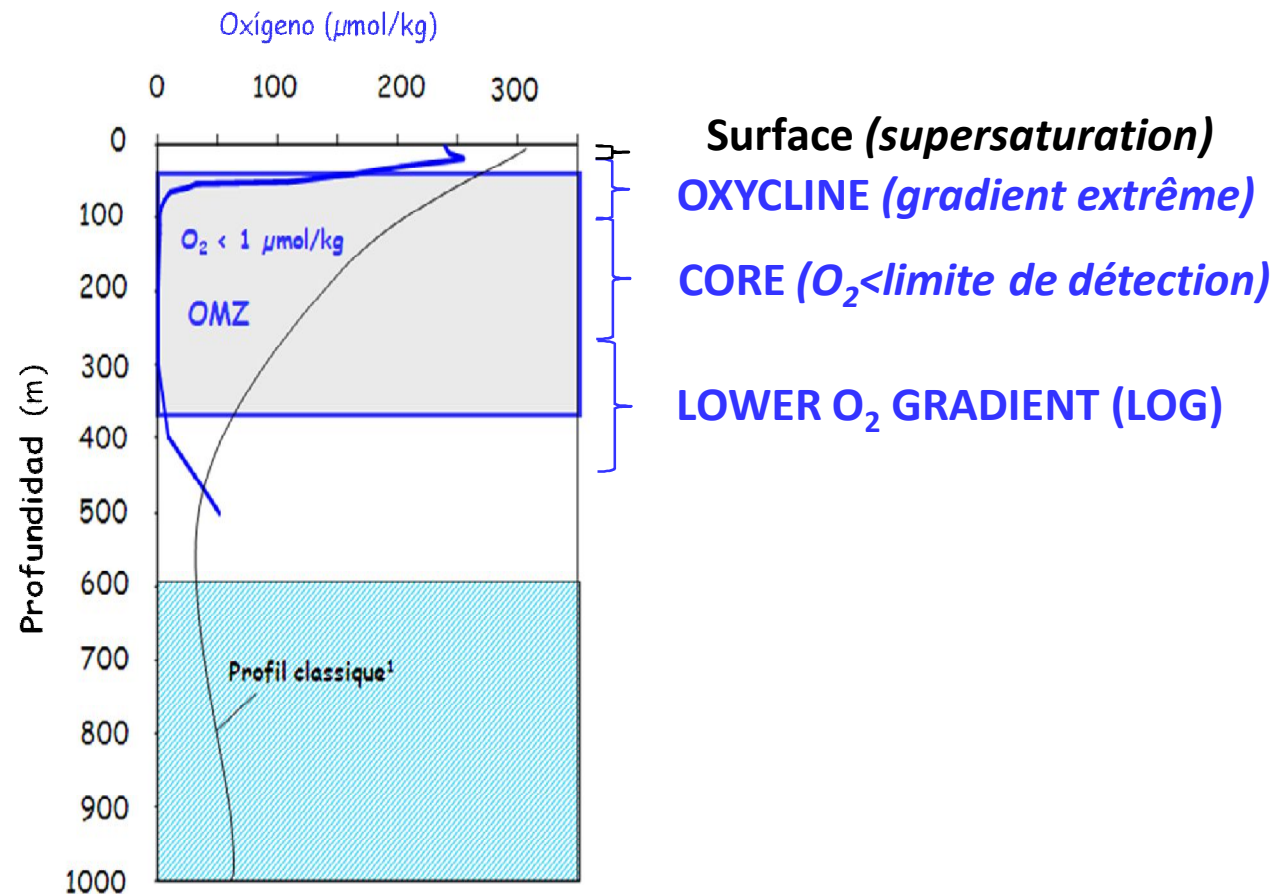
→ Papel-clave sobre: - el clima (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, DMS, ...);

- los ecosistemas («Barrera respiratoria», pérdida de nitrógeno)

→ Sensible a los cambios: climáticos (calentamiento; El Niño), ambientales (fertilizaciones)

I. WINKLER: analyses de la qualité de la mesure d'O<sub>2</sub> dans une Zone de Minimum d'Oxygène (OMZ): limite de détection, reproductibilité

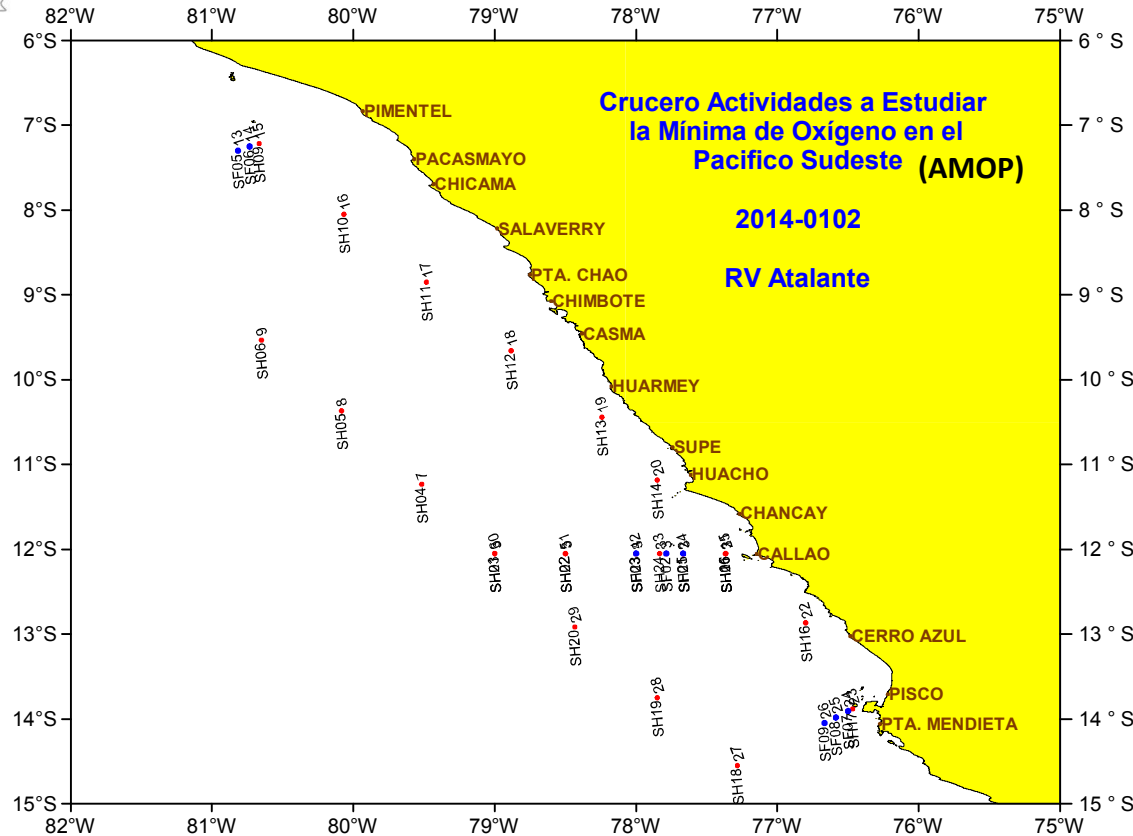
- **Objectif:** analyser la méthodologie Winkler pour la distribution spécifique de O<sub>2</sub> dans une OMZ



+ Variabilité temporelle extrême



# AMOP: PROJET FOCALISE SUR L'O<sub>2</sub>

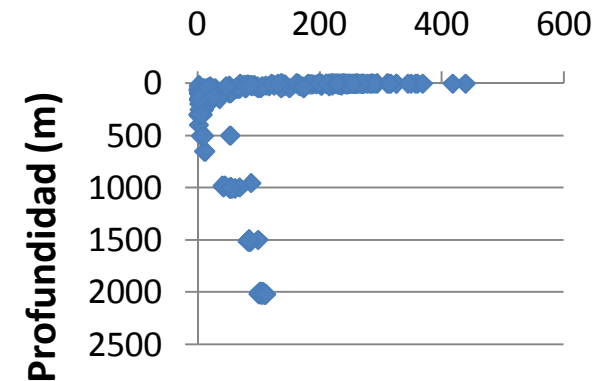


**157 perfiles** de muestreo enfocados en el parámetro de O<sub>2</sub>, más de 5000 mediciones :

- **5 plataformas** con O<sub>2</sub>: roseta (2), FR-CTD (1), **línea derivante** (9), **Argo-floats** (3), **anclaje** (5, a bordo (3));

- **4 técnicas de mediciones:** Winkler (potentiometrica, fotometrica), electroquímica (SBE43, SE63, STOX), optodes.

- Enfoque en la ZMO (**Core** y **Oxiclina**). O<sub>2</sub> Winkler (μmol/L)



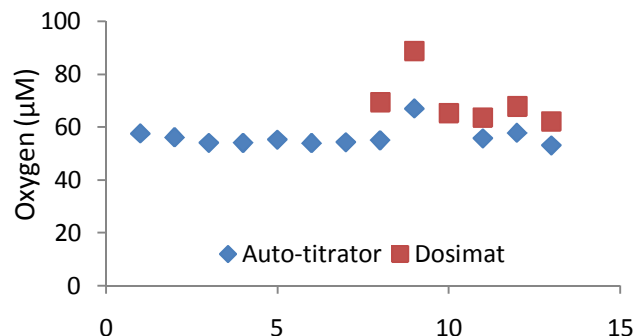
Método químico de referencia (Fijación de O<sub>2</sub> , y titulación, blancos y titulación de tiosulfato (Winkler, 1888)).

Se realizaron **> 1800 mediciones con triplicados sistemáticos** en todas las estaciones y incubaciones.

## Matériel et méthode: TESTS & ANALYSES PRELIMINAIRES

### 1) Sur le système de dosage (burette; analyse potentiométrique)

Se realizaron una compilación y comparación de recomendaciones y técnicas de muestreos internacionales (Grasshoff, K., K Kremling, Y M. Ehrhardt 1999, Manual de Dickson, DOE, 1994)



**Amélioration de la reproductibilité en automatique par rapport à en manuel**

Comparación preliminar de mediciones de O<sub>2</sub> usando de 2 tituladores (>10 mediciones).

- 1) Con un Dosimat Metrohm (Manual): reproductibilidad 1-3 µM, limite de detección > 10 µM.
- 2) Con una bureta tituladora Mettler Toledo T50M (automática, búsqueda inteligente del punto de equivalencia; resolución de 20 000 pasos (20 veces mas preciso que el Dosimat).

Mejoramiento de la calidad: cerca de las referencias internacionales:,e.g. WOCE, una mejor reproductibilidad (de un factor 3, y S.D. Con una disminución de >10 µmol/L).

### 2) Critères Winkler définissant des outliers : qualitatif, quantitatif (réplicats)

From **systematical triplicates (or higher replicates)**, filtración final de los **outliers**, después filtración cualitativa (bubbles, one scattered compared to the two other ones):  
criterio basado en  $Ave(SD) + 2,8.SD(SD)$  (= 4.4%)

**%S.D. Outliers > 4.4 %**

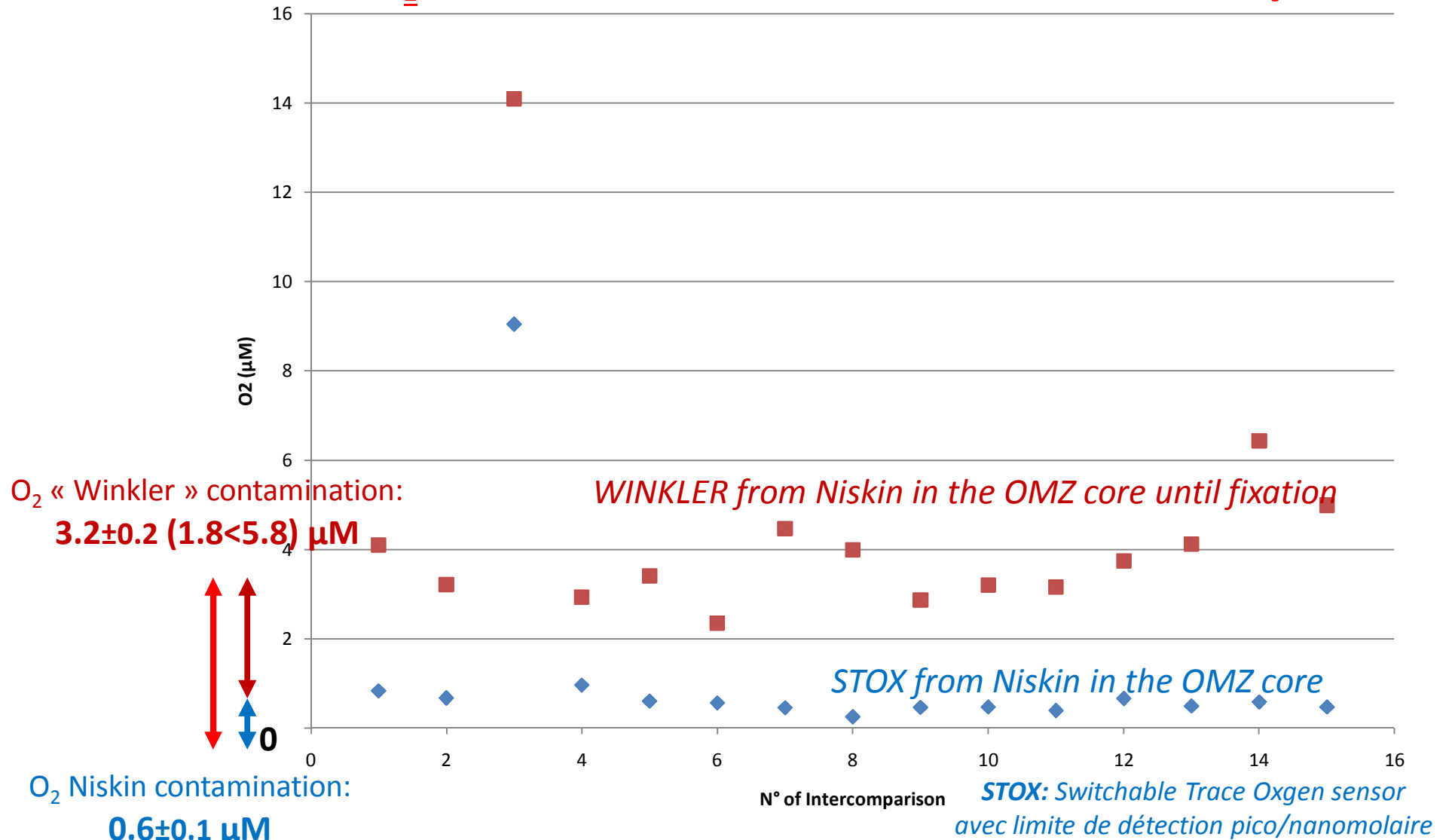


**44 among 356 replicates (12%)**

Limite de détection:

# QUELLE CONTAMINATION AU PRELEVEMENT NISKIN?

**O<sub>2</sub> « TOTAL Winkler » contamination: 0.6 + 3.2 = 3.8 μM**



➤ **Ajustement avec Winkler non-pertinent dans le core sous les 4 μM!!!**



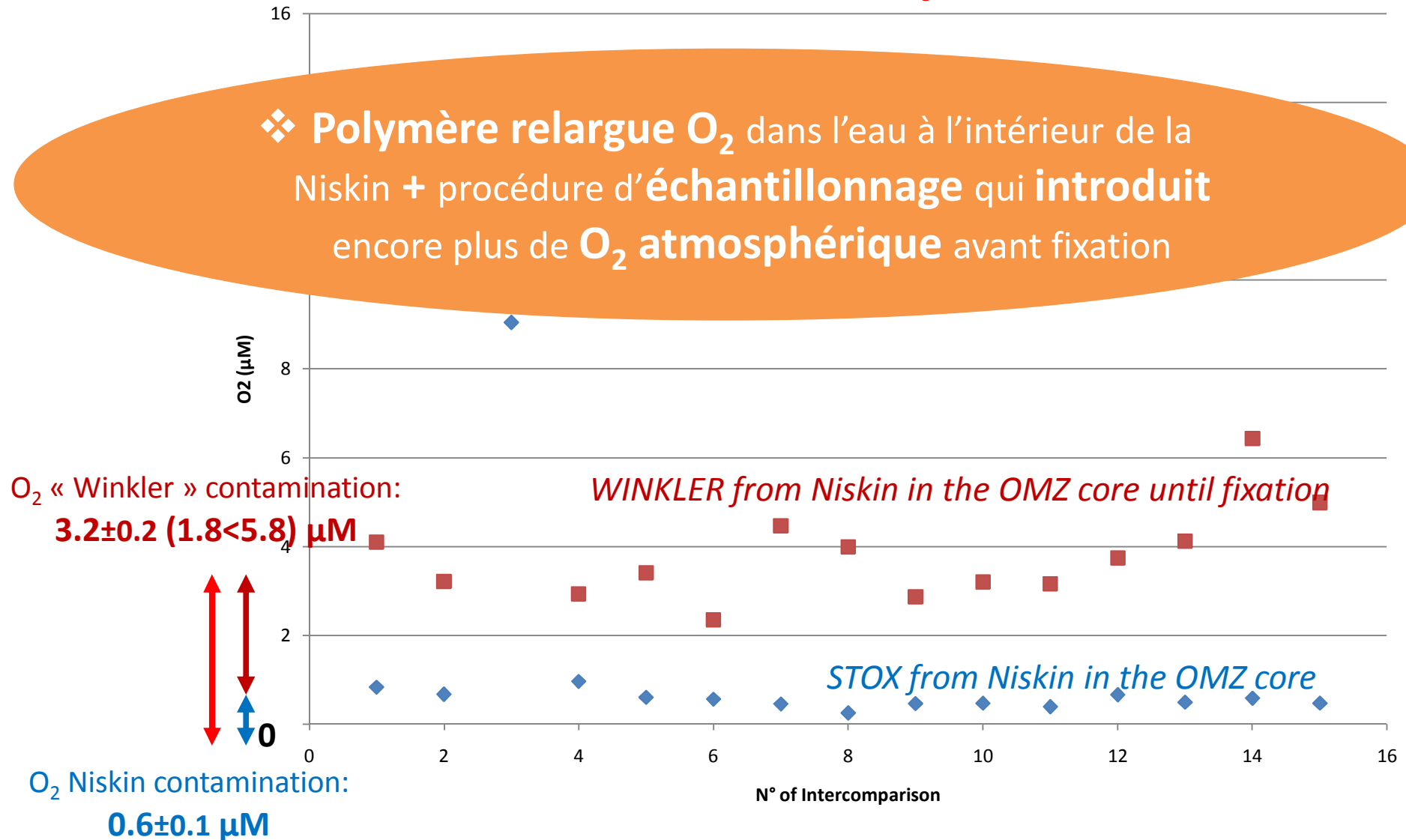
Limite de détection:

# POURQUOI?

O<sub>2</sub> « TOTAL Winkler » contamination:

$$0.6 + 3.2 = 3.8 \mu\text{M}$$

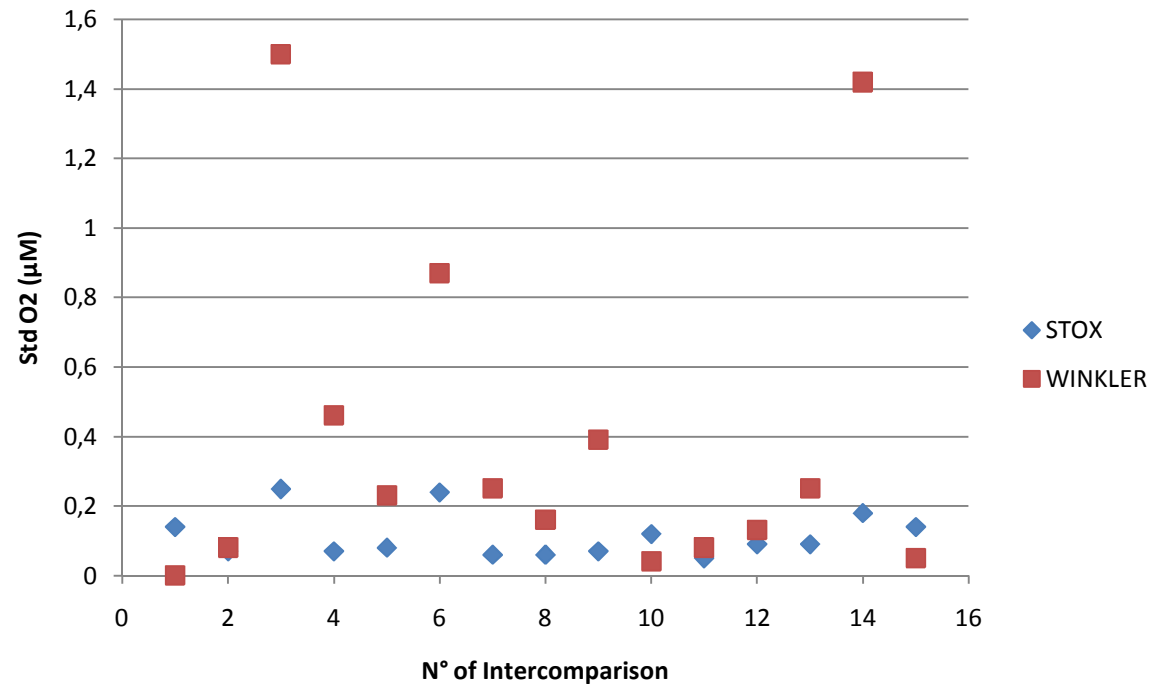
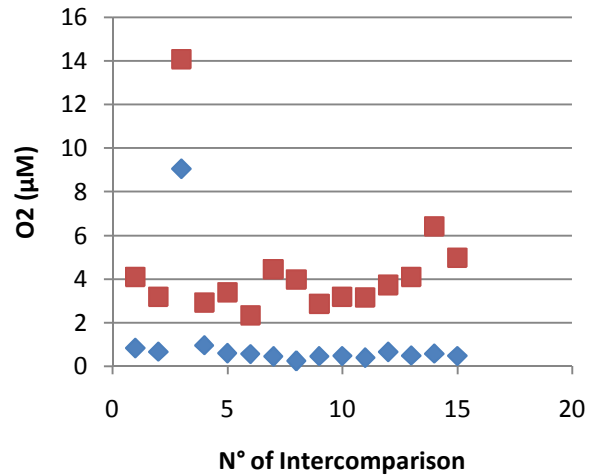
❖ Polymère relargue O<sub>2</sub> dans l'eau à l'intérieur de la Niskin + procédure d'échantillonnage qui introduit encore plus de O<sub>2</sub> atmosphérique avant fixation



➤ Ajustement avec Winkler non-pertinent dans le core sous les 4  $\mu\text{M}$ !!!

Limite de détection:

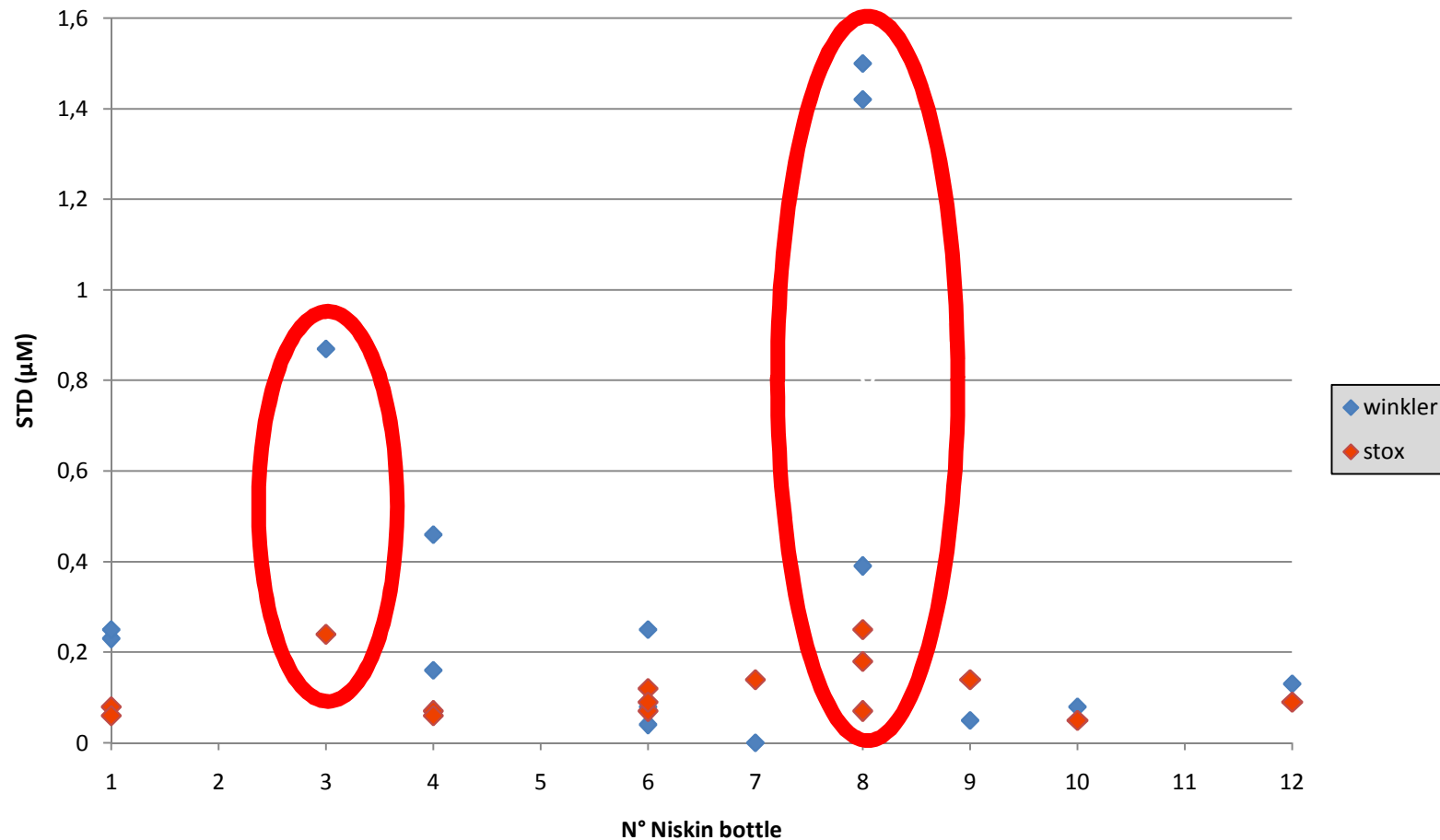
## PRECISION ET REPRODUCTIBILITE MOINS BONNES QUE LE STOX



- Ajustement avec Winkler non-pertinent sous les 4 μM dans le core !!!
- Reproductibilité Winkler x8 (0,8 μM) moins bonne par rapport au STOX

Limite de détection:

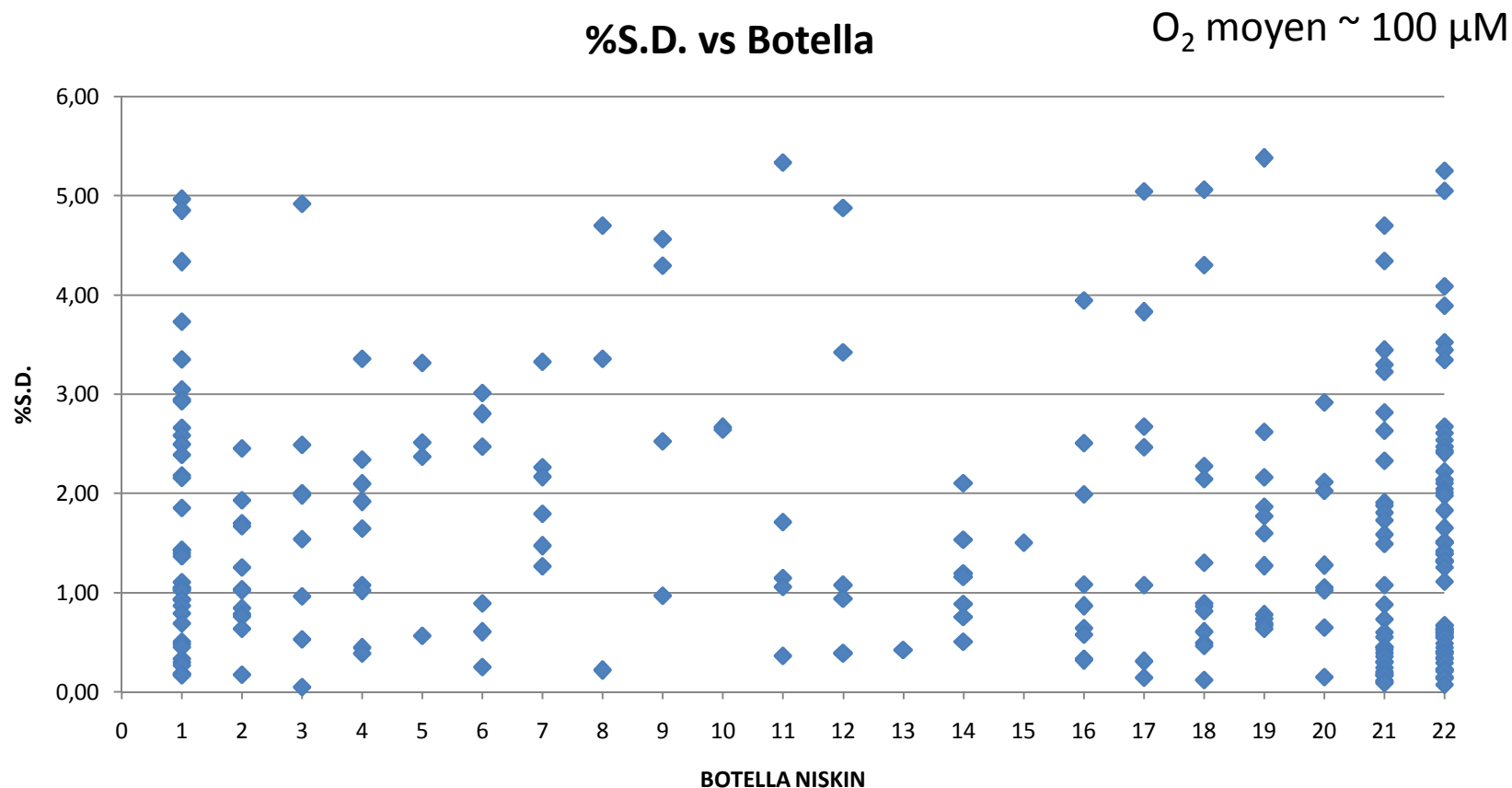
## EFFET SPECIFIQUE DE LA NISKIN DANS LE CORE?



➤ Contamination à la Niskin: bouteille-dépendant? Taux de remplissage?

Reproductibilité: **QUEL EFFET DE LA NISKIN EN GENERAL?**

**Influencia del muestreo (Niskin)**



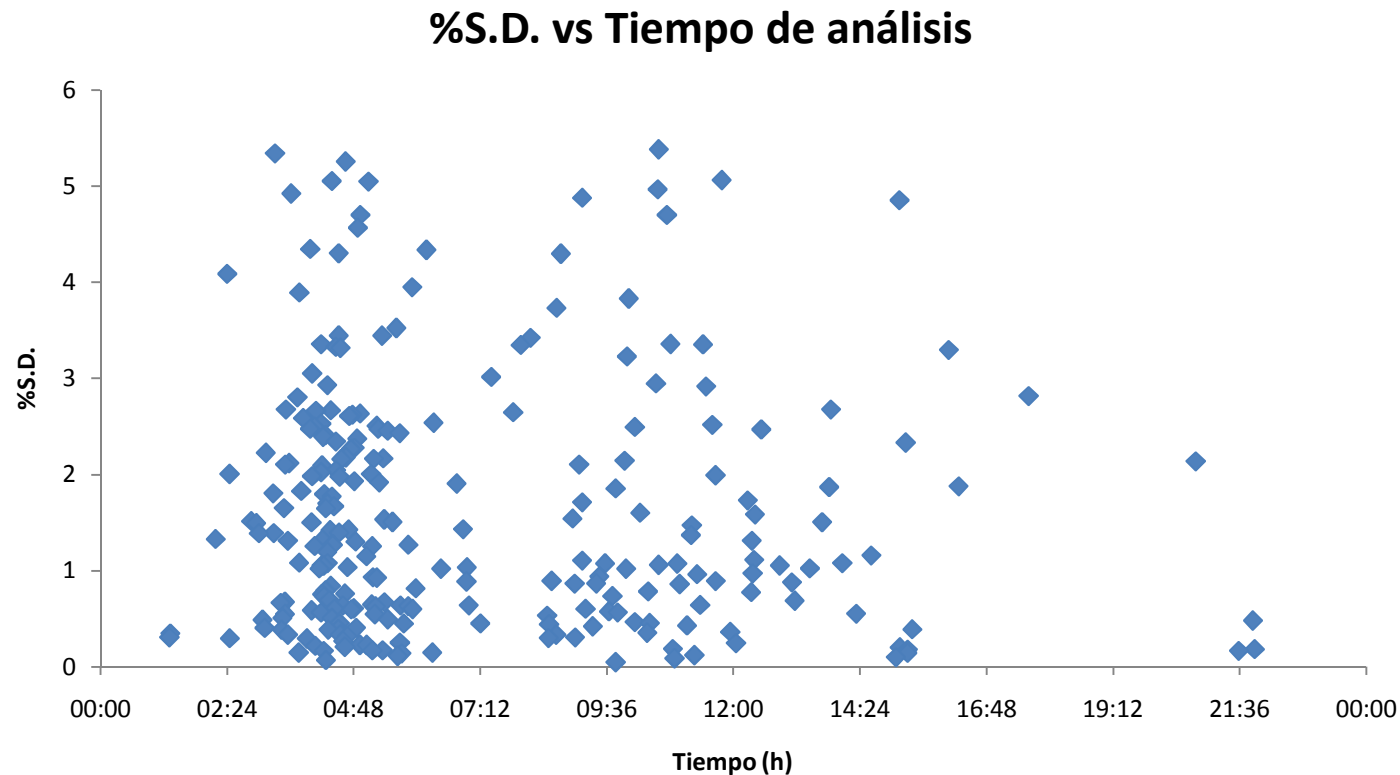
Todas las botellas Niskin sugieren una misma eficiencia en término del impacto sobre la reproductibilidad del Método Winkler.

➤ **Pas d'effet spécifique d'une Niskin sur la reproductibilité en moyenne (hors low O<sub>2</sub>)**

Reproductibilité:

# QUEL EFFET DU TEMPS DE CONSERVATION (ECHANTILLON FIXE)?

Influencia del tiempo de conservación : Frascos termocontrolados en agua, oscuridad.



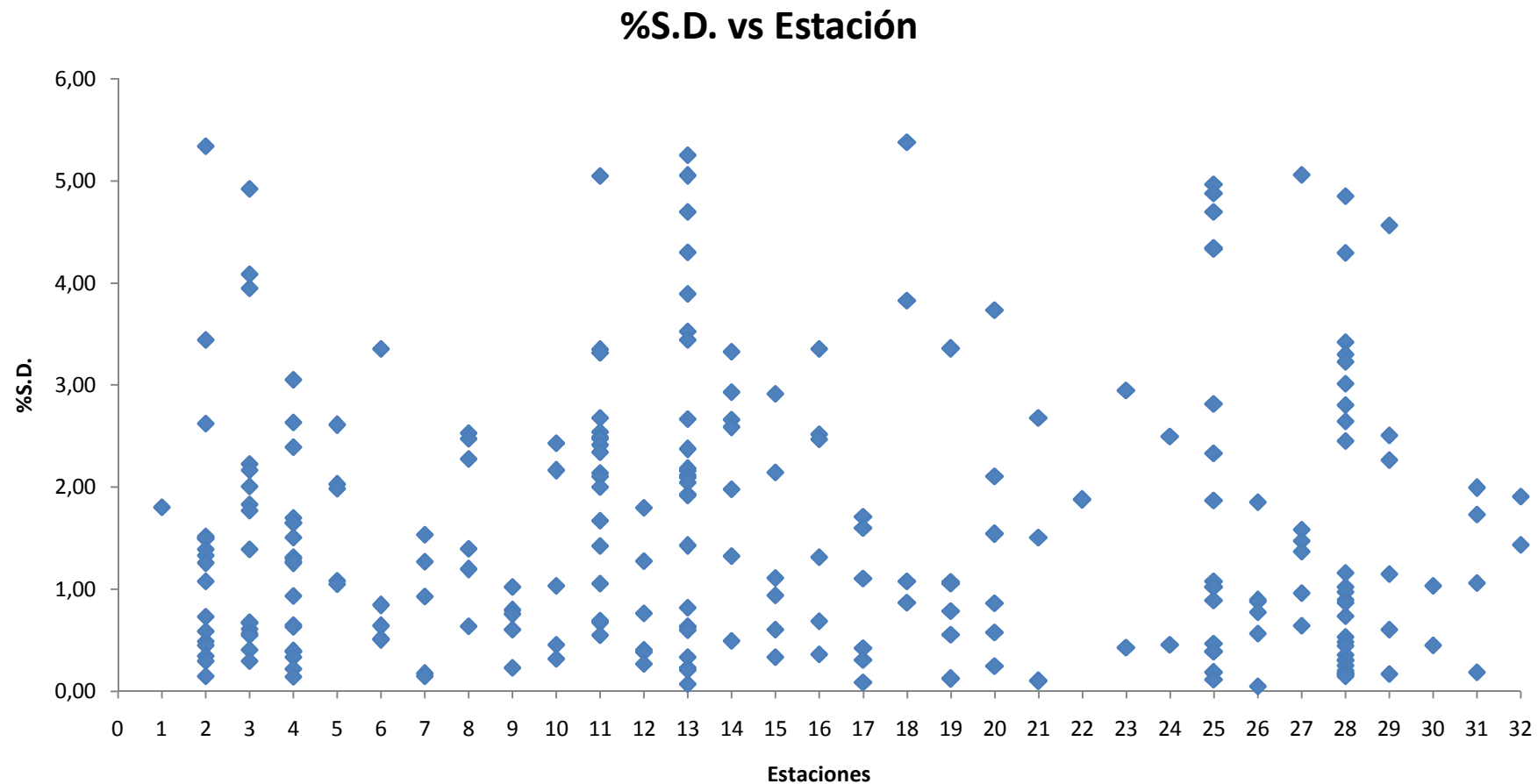
Todas las botellas Niskin sugieren una misma eficiencia en término del impacto sobre la reproductibilidad del Método Winkler.

- **Pas d'effet spécifique sur la reproductibilité en moyenne:  
vers une étude en fonction de la température (en cours)**

Reproductibilité:

## QUELLE EVOLUTION AU COURS DES STATIONS?

Regularidad de la Metodología (Muestreo + Conservacion + Análisis) durante todo el crucero (3 analistas, 157 casts, 32 estaciones )



La reproductibilidad se mantuvo durante todo el crucero entre ~0 – 6 %

➤ Pas d'effet spécifique sur la reproductibilité en moyenne

Reproductibilité:

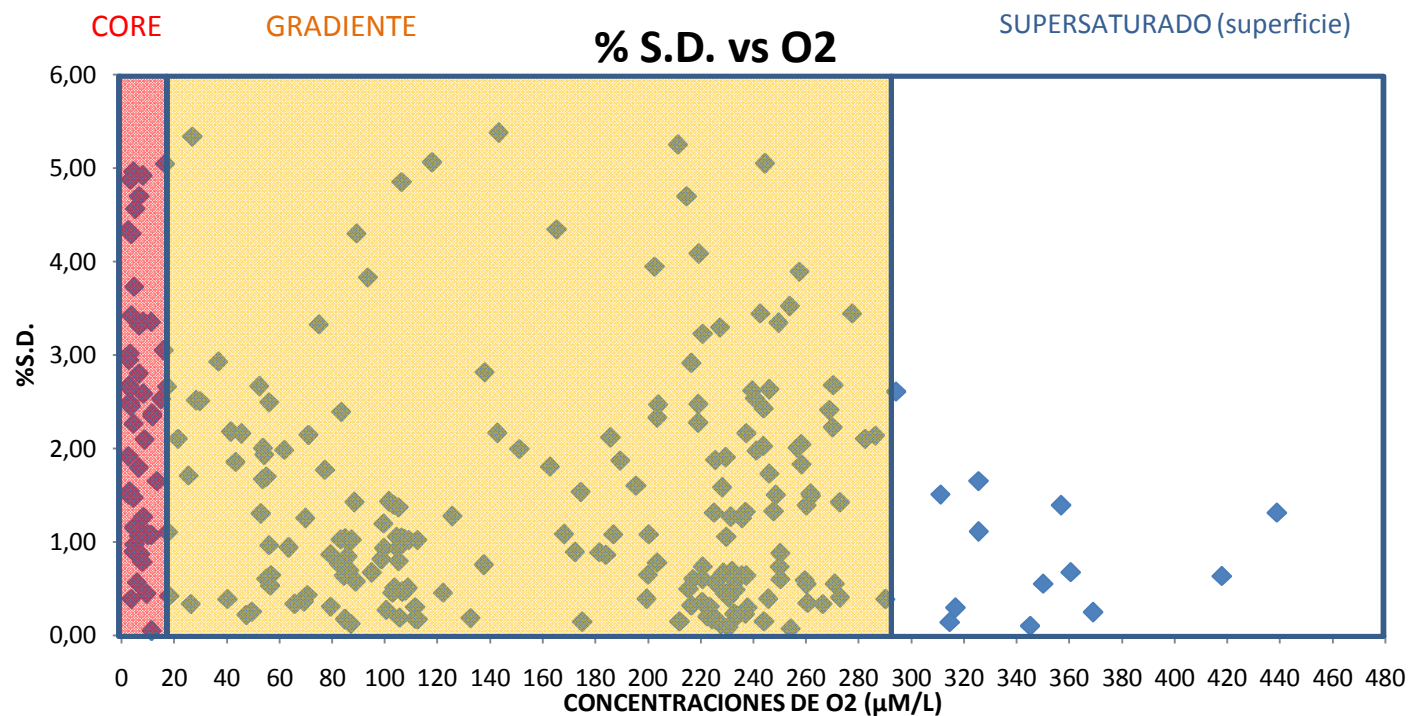
## QUEL EFFET DU NIVEAU D'OXYGENATION DE L'ECHANTILLON?

- 2) Reproductibilité para todos los niveles DE O2



Análisis de SD (Superficie y ZMO incluyendo gradientes y Core), para 252 triplicados.

**Reproductibilidad media de 1.61 % , hasta valores < 0.1  $\mu\text{mol/L}$**  para cualquier concentración de O2 logrando un orden de magnitud mejor que las condiciones usuales.

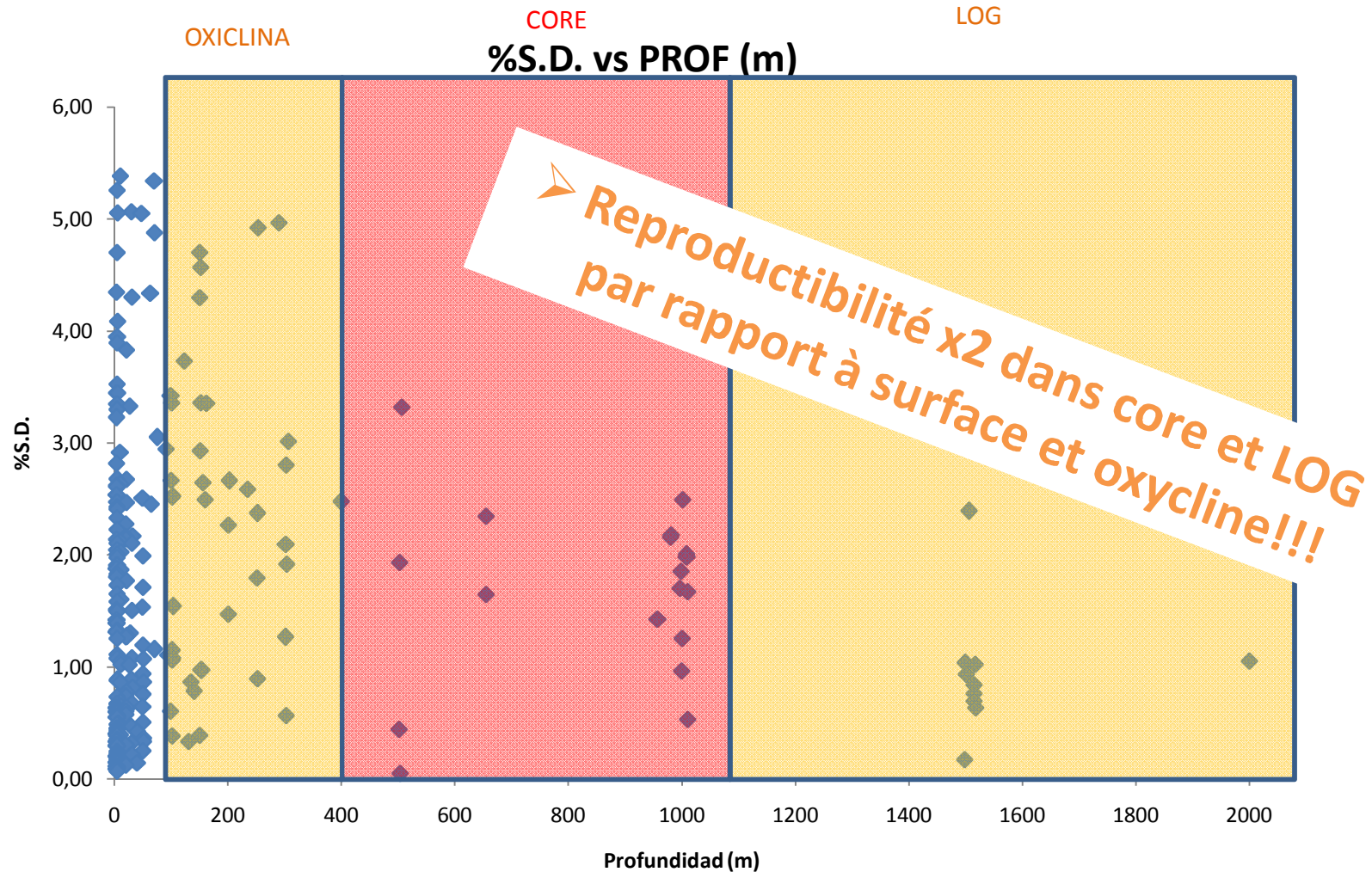


- Desde **valores supersaturados (superficie) hasta subsaturado (ZMO)**, la reproductibilidad se incrementa en un **factor  $\sim 2$**
- Entre el **core** y los **gradientes de O2** de la ZMO, la reproductibilidad es **similar** ( $\sim 0 - 6\%$ )

Reproductibilité:

## MEME REPRODUCTIBILITE POUR LES DIFFERENTES COUCHES DE L'OMZ?

- 2) Análisis de la reproductibilidad en los gradientes:



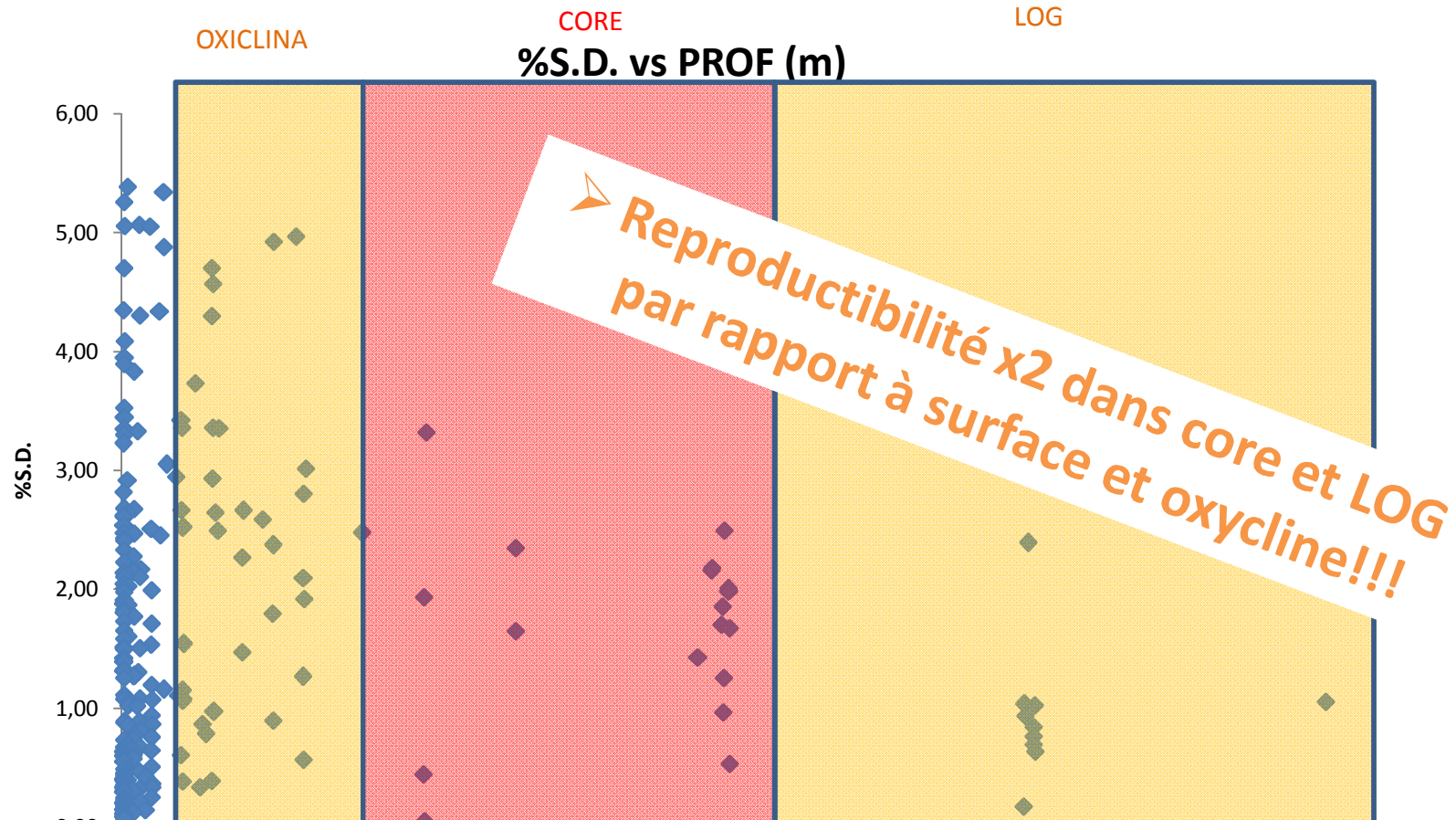
- En la **oxiclina** y en **superficie** se tiene una **reproductibilidad más alta de un factor ~2** comparada a la del **LOG** la cual es similar a la del **core (~0 – 3 %)**



Reproductibilité:

## MEME REPRODUCTIBILITE POUR LES DIFFERENTES COUCHES DE L'OMZ?

- 2) Análisis de la reproductibilidad en los gradientes:



- Remplissage hétérogène de Niskin en OMZ: reproductibilité meilleure ( $x \sim 2$ ) dans les couches plus stables (core, LOG) par rapport à celles plus dynamiques (oxycline, surface où effet «upwelling/mélange») ?

## RECAPITULATIF EN OMZ:

### 1) MESURE WINKLER

#### a) Pour le core, pas la meilleure référence

Limite de détection > 4  $\mu\text{mol/kg}$

#### b) Reproductibilité affectée par concentration en $\text{O}_2$ et surtout les couches de l'OMZ:

Oxycline+surface x2 moins bonne que core et LOG

## II. AJUSTEMENT O<sub>2</sub>-CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs

### 1) Outliers lors de l'ajustement O<sub>2</sub>-CTD O<sub>2</sub> Winkler:

Ajustement **standard** concluant  
sauf pour surface et oxycline

### 2) Focus sur la surface:

### 3) Focus à l'oxycline:

Lors de l'étape 3, la routine *run\_oxygen\_cal.m* intègre d'abord, le calcul de la concentration en oxygène dissous mesuré par la sonde CTD. Une équation hybride des modèles de Owens-Millard, 1985 et Murphy et al., 2008 est utilisée pour calculer et calibrer l'oxygène du capteur SBE-43 suivant la formule :

$$O_2 \text{ (ml/l)} = Soc \cdot (V + Voff + \tau_{20} \cdot \exp(D_1 \cdot P + D_2 \cdot T)) \cdot \frac{dV}{dt} \cdot os \cdot \exp(T_{cor} \cdot T) \cdot \exp(P_{cor} \cdot P / (273.15 + T))$$

où :

- $D_1$ ,  $D_2$  : coefficients données par SEABIRD, aux valeurs nominales de  $1,92634e^{-4}$  et  $-4,64803e^{-2}$  respectivement
- $V$  est la tension oxygène mesurée par le capteur,  $dV/dt$  sa dérivée temporelle
- $P$  la pression et  $T$  la température mesurés par le capteur
- $os$  est la saturation en oxygène, calculée à partir de la formule de Garcia et Gordon, 1992
- $Soc$ ,  $Voff$ ,  $\tau_{20}$ ,  $P_{cor}$ ,  $T_{cor}$  sont les coefficients de calibration que l'on cherche à ajuster, en partant comme valeurs initiales des coefficients issus des fiches de calibration fournies par SEABIRD.

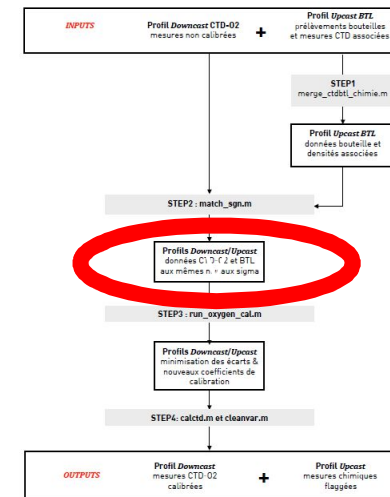
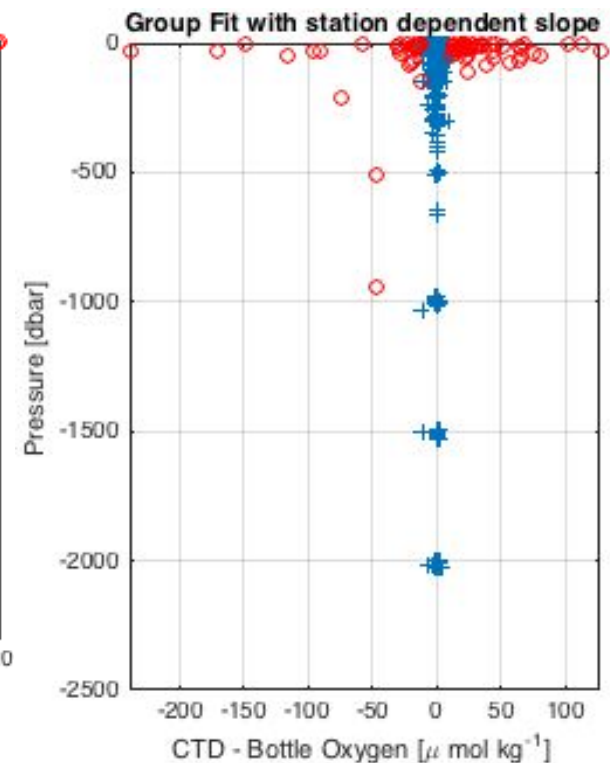
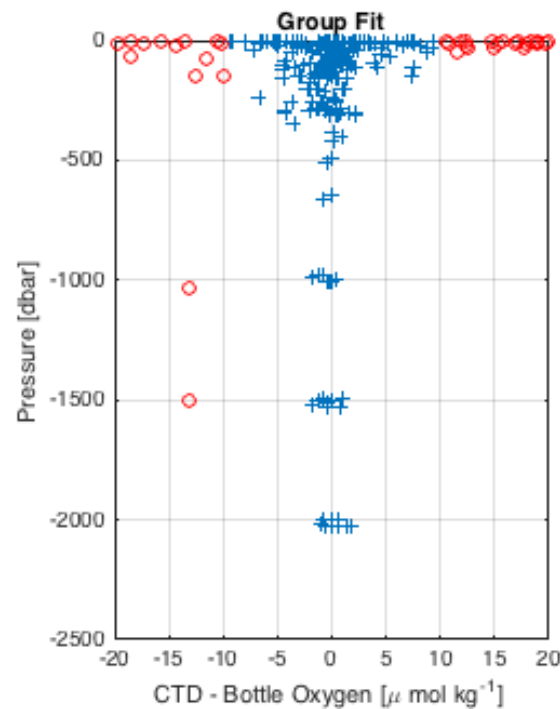
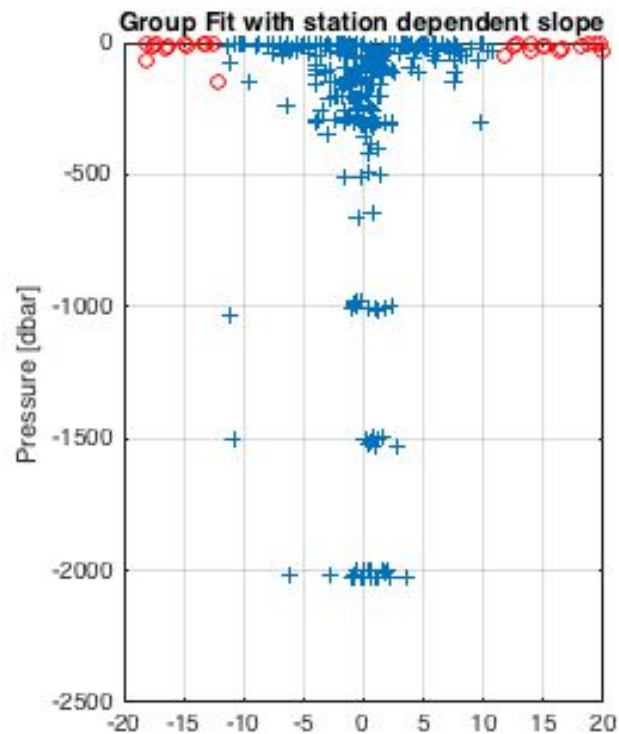


Figure 2 : Schématisation de la procédure de calibration des données CTD-O2

## II. AJUSTEMENT $O_2$ -CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs

### 1) Outliers lors de l'ajustement $O_2$ -CTD $O_2$ Winkler:

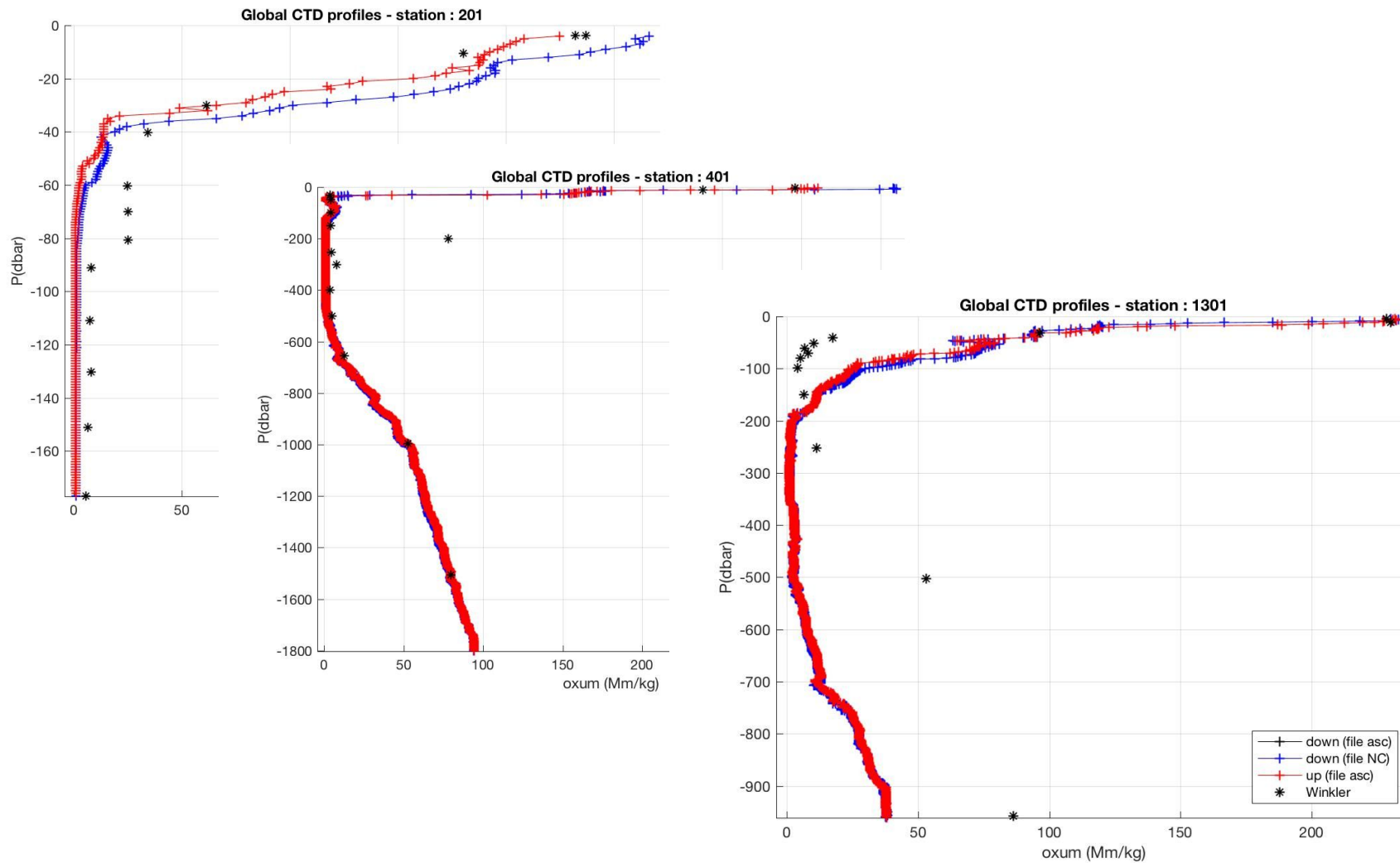
- \* En surface  $\rightarrow$  variabilité temporelle entre downcast et upcast
- \* A l'oxycline  $\rightarrow$  variabilité verticale entre downcast et upcast



➤ Vers quelle stratégie d'échantillonnage Winkler? Juste sous oxycline (hors core): LOG?  $\rightarrow$  Travail de Pierre ROUSSELOT (adaptée aux OMZs?)

# EFFET DE L'OMZ PAR COUCHES

Quelques différences remarquables entre Winkler et CTD: why?

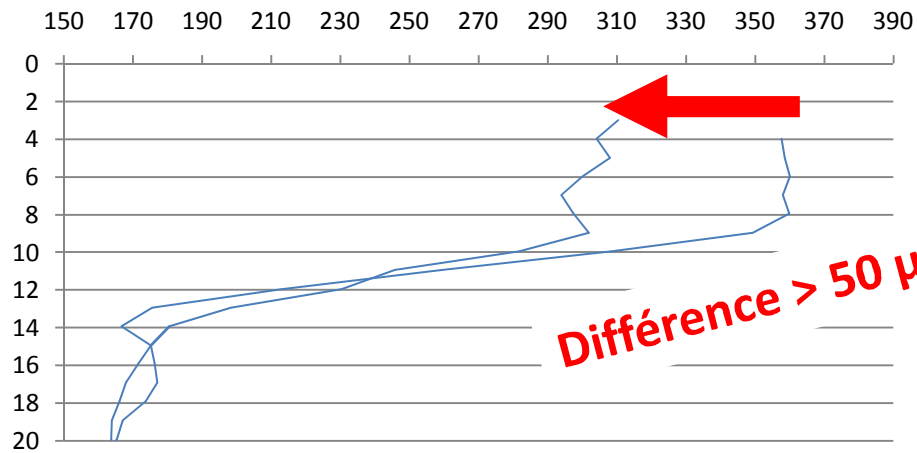


## II. AJUSTEMENT O<sub>2</sub>-CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs

### 2) En surface:

Variabilité naturelle haute fréquence en région d'OMZ

O<sub>2</sub> Circuit 1 (AMOP0401)



O<sub>2</sub> Circuit 2 (AMOP0401)

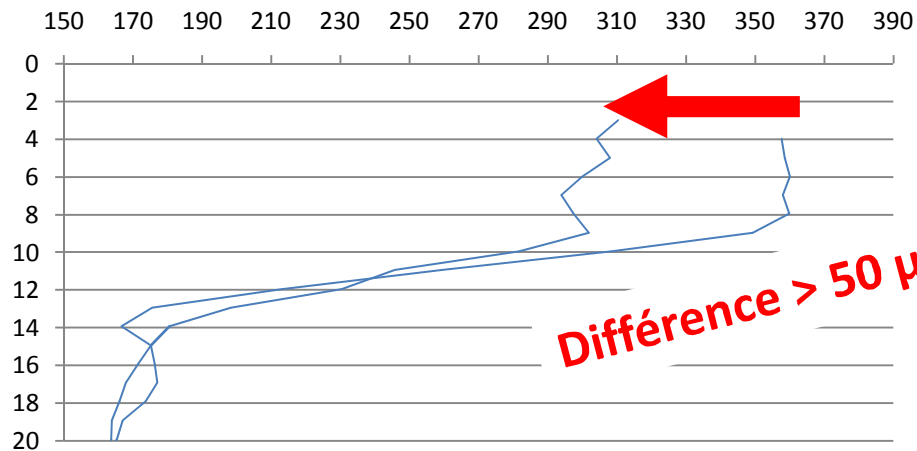


## II. AJUSTEMENT O<sub>2</sub>-CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs

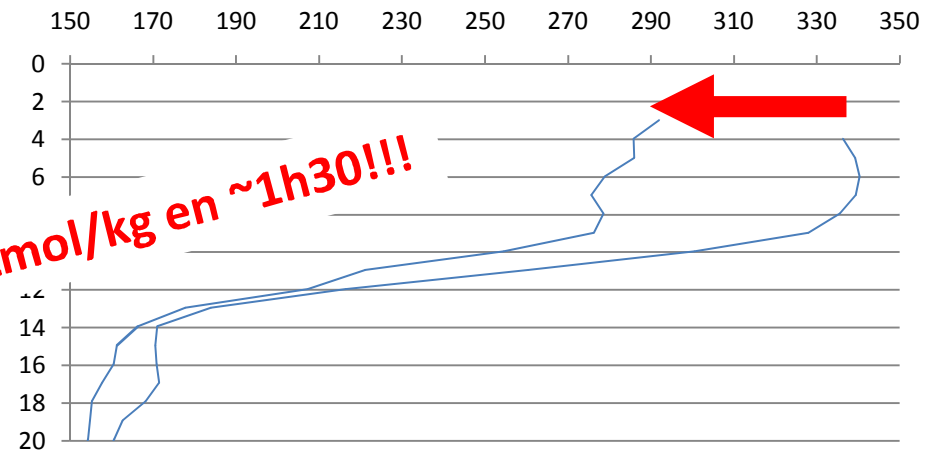
### 2) En surface:

Variabilité naturelle haute fréquence en région d'OMZ

O<sub>2</sub> Circuit 1 (AMOP0401)



O<sub>2</sub> Circuit 2 (AMOP0401)



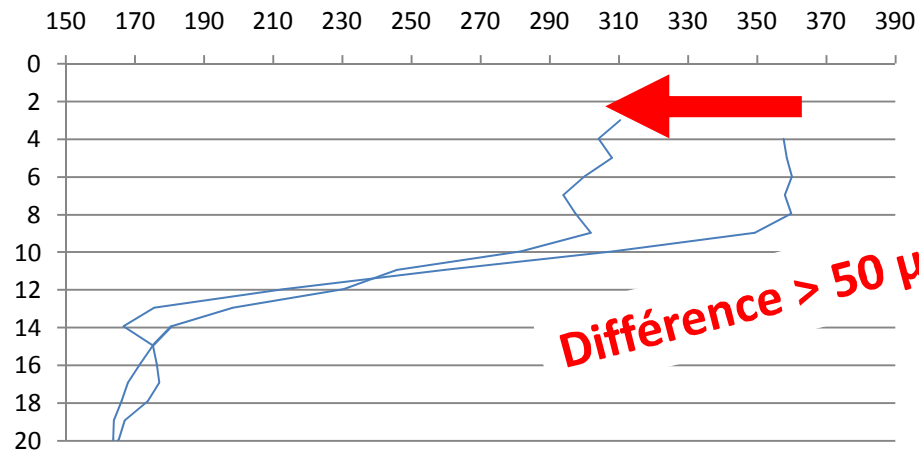
❖ Représentation correcte dans des zones très dynamiques (upw, mix/strat) à forts  $\Delta z$  bio-physiques avec une  $\Delta t$  qui peut être extrême?

## II. AJUSTEMENT $O_2$ -CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs

### 2) En surface:

Variabilité naturelle haute fréquence en région d'OMZ

**O2 Circuit 1 (AMOP0401)**



**O2 Circuit 2 (AMOP0401)**



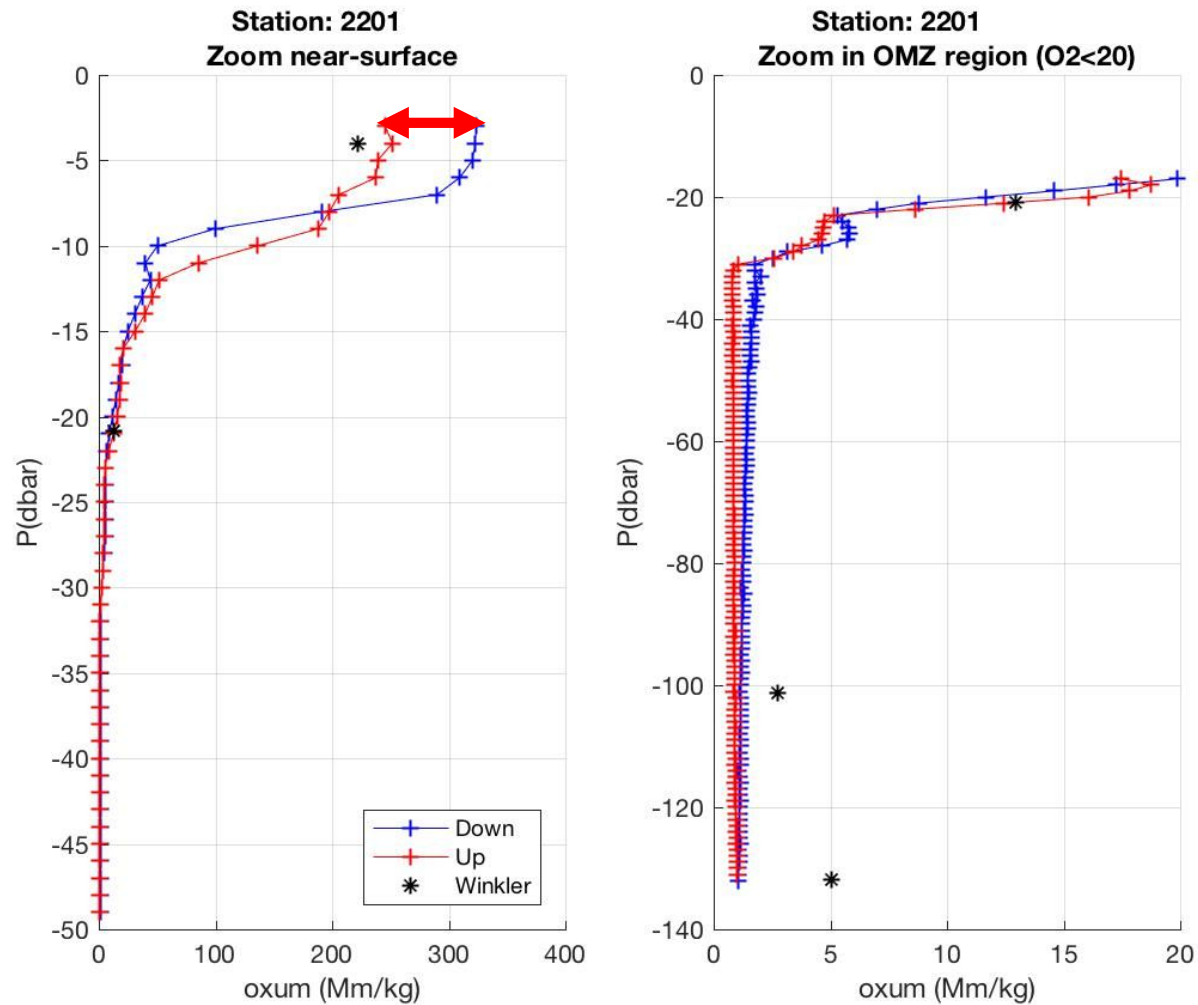
❖ Représentation correcte dans des zones très dynamiques (upw, mix/strat) à forts  $\Delta z$  bio-physiques avec une  $\Delta t$  qui peut être extrême?

➤ Travailler sur les upcasts (où données Winkler) plutôt que les downcasts, au vue des énormes différences en  $[O_2]$  de surface



## II. AJUSTEMENT $O_2$ -CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs

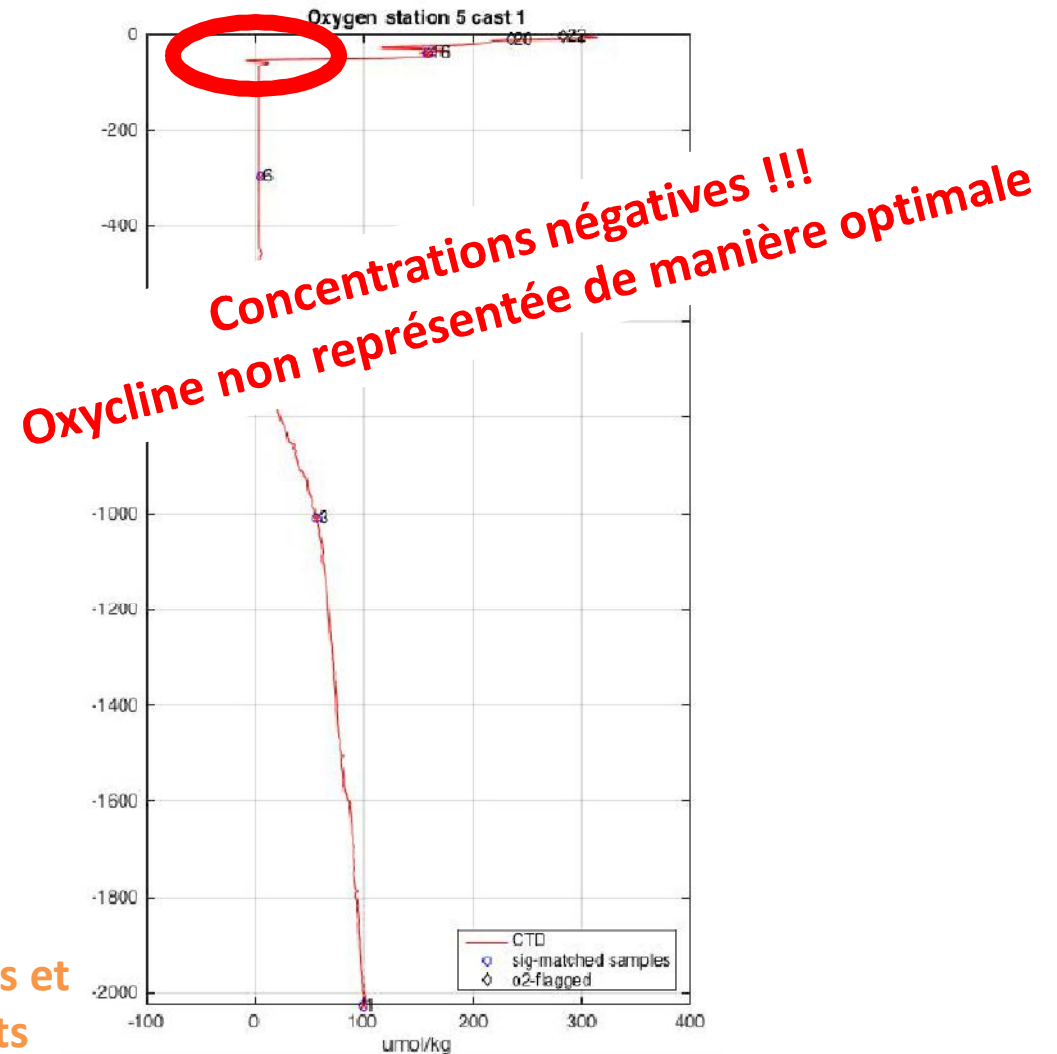
Autre exemple en surface:  $\sim 100 \mu\text{mol/kg}$  de différence



## II. AJUSTEMENT $O_2$ -CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs

### 3) A l'oxycline:

Altération (type spikes) du profil en particulier à l'oxycline inférieure (downcast):

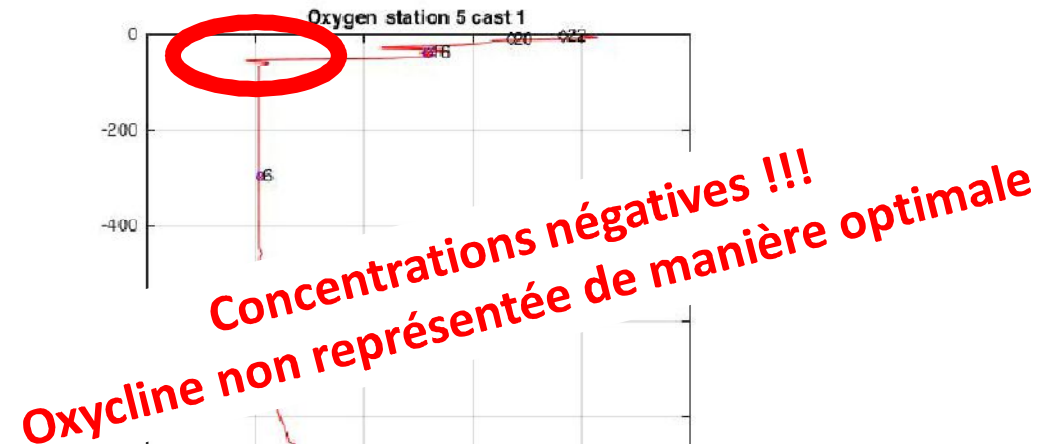


- **Concerne 50 casts répartis sur 15 stations et observable généralement sur les 2 circuits**  
(41 casts sur 11 stations pour circuit 2 seulement)

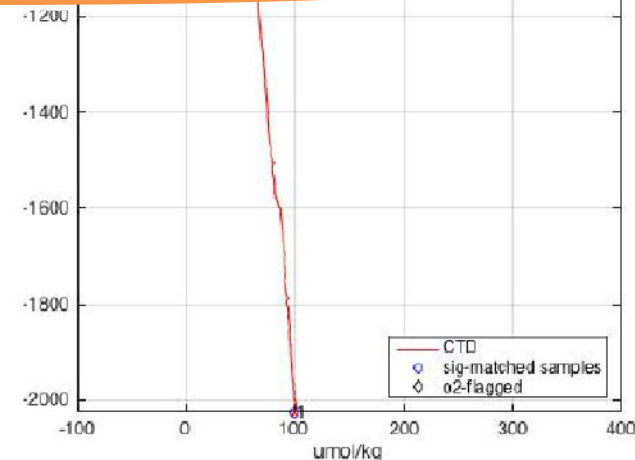
## II. AJUSTEMENT O<sub>2</sub>-CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs

### 3) A l'oxycline:

Altération (type spikes) du profil en particulier à l'oxycline inférieure (downcast):



❖ Travailler sur le coefficient Tau20



$$O_2 \text{ (ml/l)} = S_{oc} \cdot (V + V_{off} + \tau_{20}) \cdot \exp(D_1 \cdot P + D_2 \cdot T) \cdot dVdt \cdot \alpha_s \cdot \exp(T_{cor} \cdot T) \cdot \exp(P_{cor} \cdot P / (273.15 + T))$$

## II. AJUSTEMENT O<sub>2</sub>-CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs

### 3) A l'oxycline:

Altération (type spikes) du profil en particulier à l'oxycline inférieure (downcast):



- ❖ Travailler sur le coefficient Tau20
- ❖ Potentiellement associé à la traversée de la thermocline

$$O_2 \text{ (mL/l)} = Soc * (V + V_{off} + \tau_{20} * \exp(D_1 * P + D_2 * T)) * dVdt + os * \exp(T_{cor} / T) * \exp(P_{cor} * P / (273.15 + T))$$

- En: i) le fixant à l'initial autour d'une valeur adéquate (ou formulation sans Tau20);  
ii) ajoutant une condition de concentration non-négative dans la routine;  
iii) filtrant de manière cohérente les signaux de O<sub>2</sub> et T

## II. AJUSTEMENT O<sub>2</sub>-CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs

### 2&3) En surface et à l'oxycline:

❖ **Test de grande ampleur sur les upcasts** (où données Winkler) **plutôt que les downcasts**

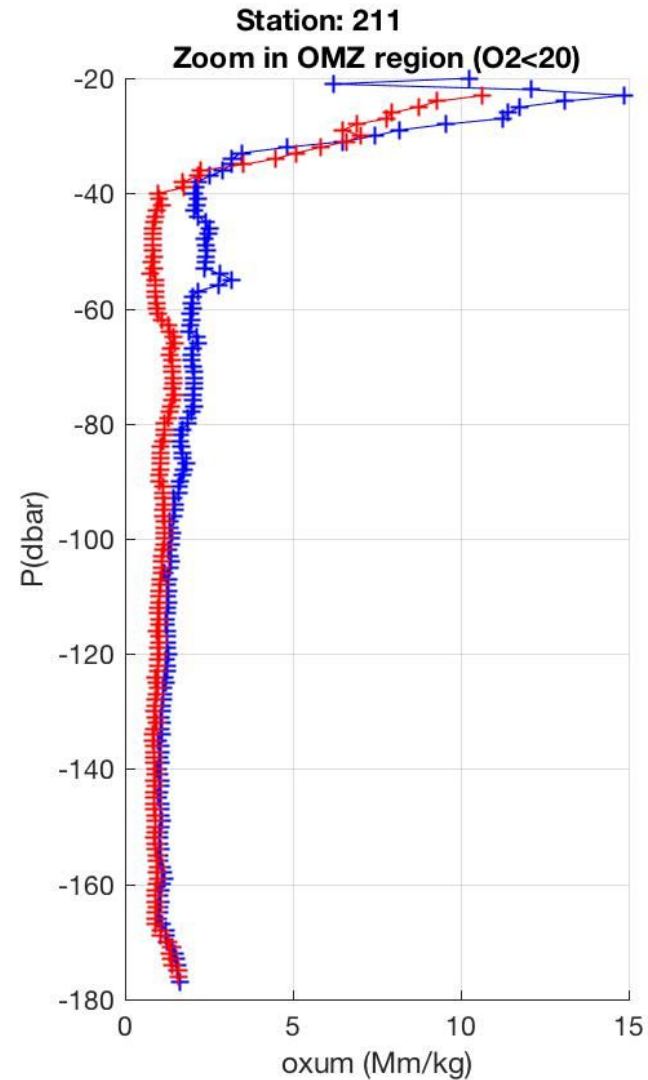
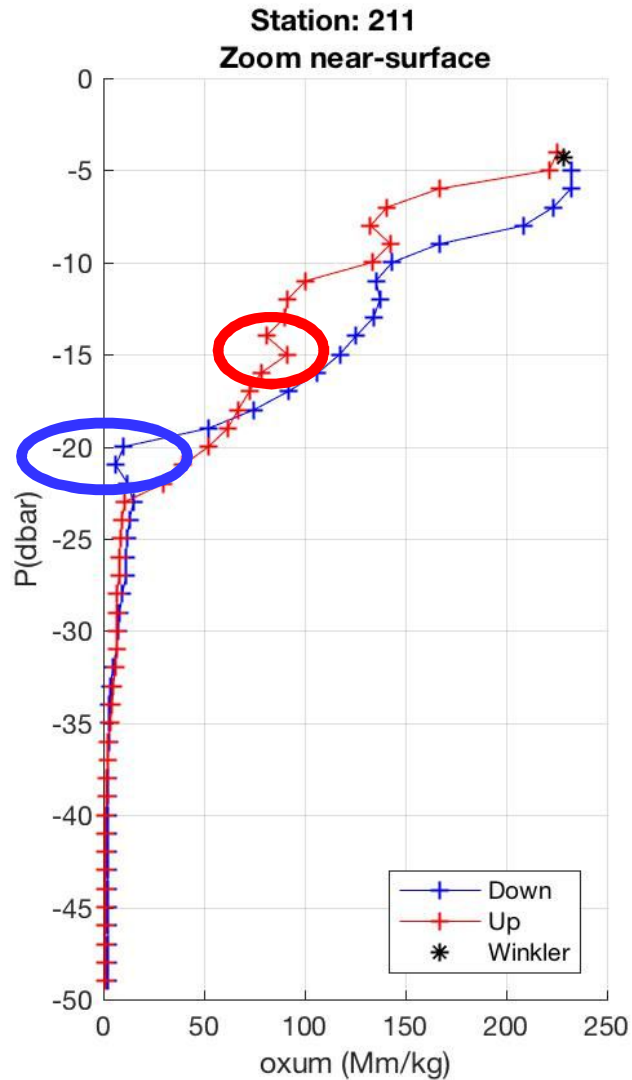
→ car **énormes différences** en [O<sub>2</sub>] de surface (pouvant dépasser 50 μmol/kg), et où l'artefact lié au gradient de température (min local) **n'apparaît plus** (max local).

### ➤ **Analyses des avantages et inconvénients entre ajustement:**

- sur **downcast**: moins de perturbation de la colonne d'eau, moins d'effet d'ondes internes ou en surface qu'à l'upcast durant le remplissage des Niskin, pas d'hystérésis;
- et sur **upcast**: capteur de O<sub>2</sub> plus stable, moins de contamination par les polymères; données plus proches des mesures Winkler sans besoin d'ajustement en densité, pas de «spikes» négatifs.

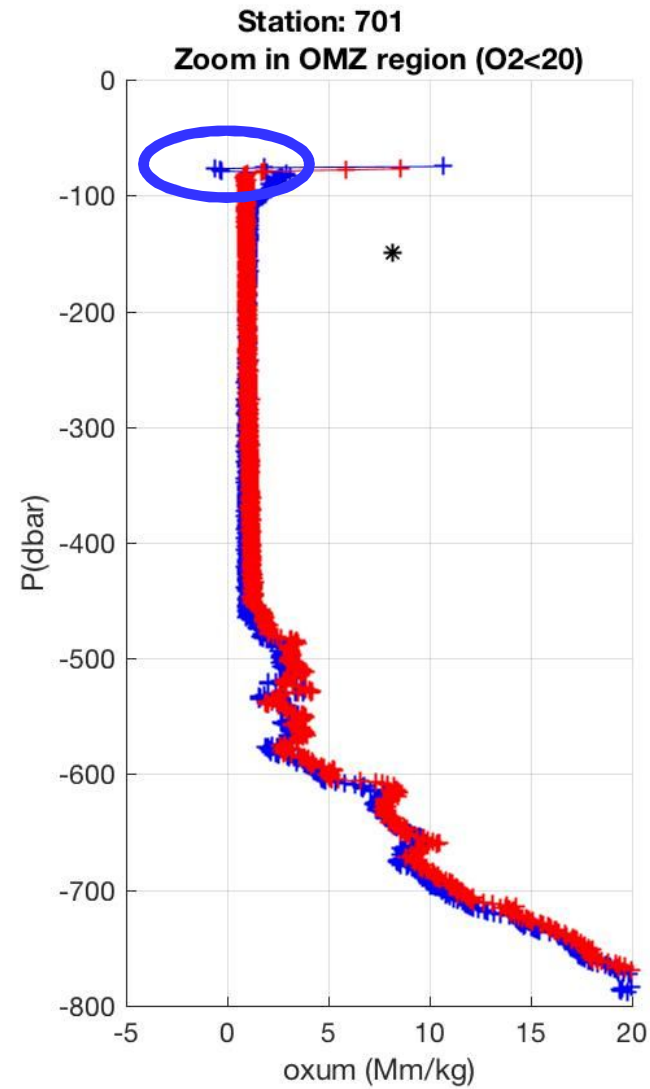
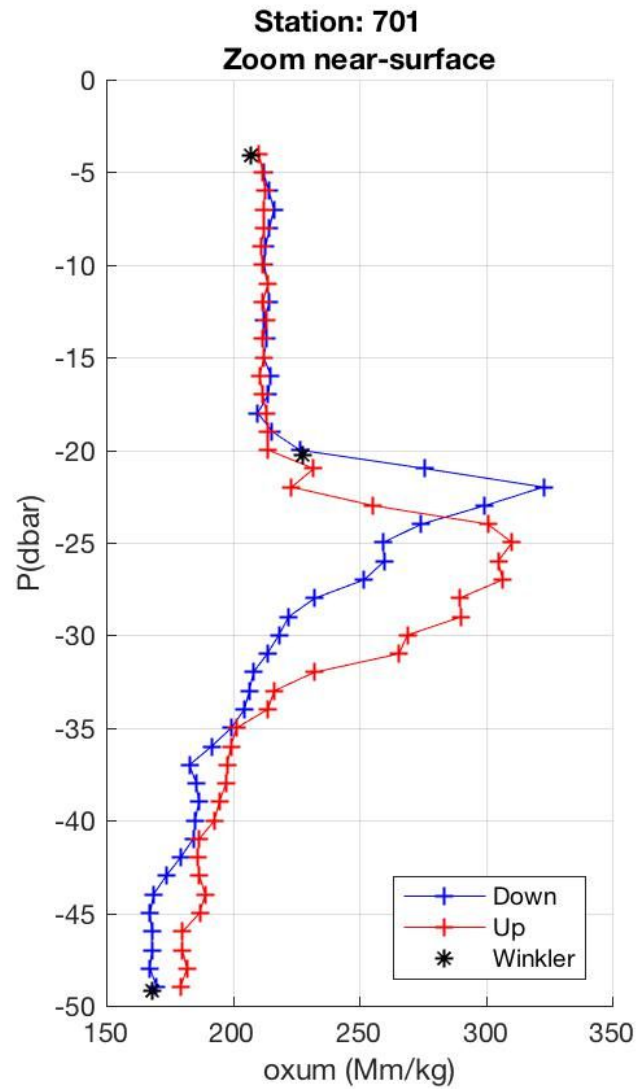
## II. AJUSTEMENT $O_2$ -CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs

### Autre exemple à l'oxycline: SPIKES !!!



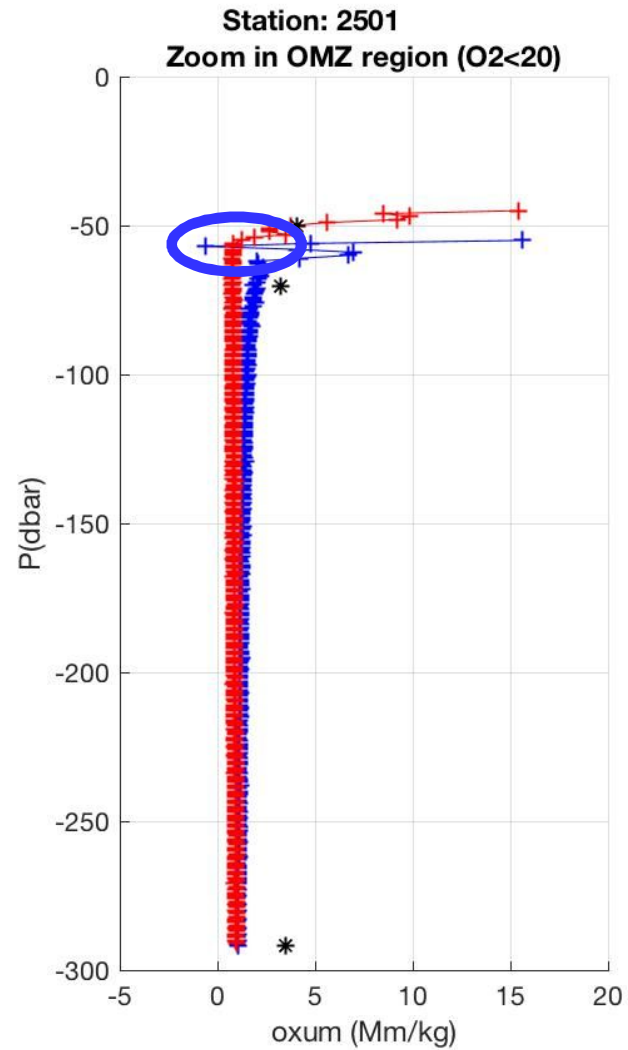
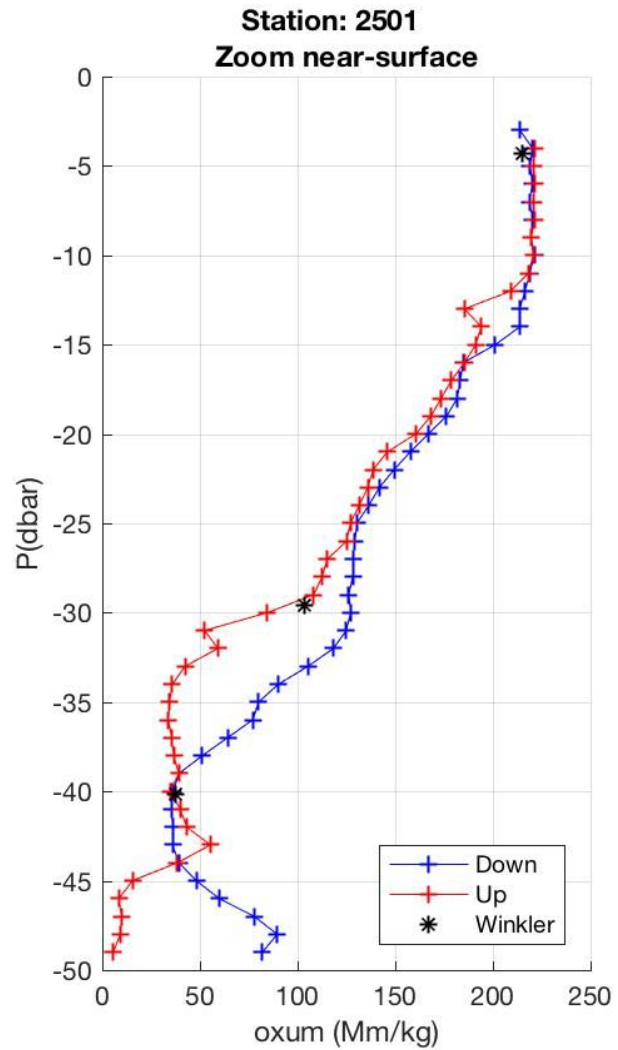
## II. AJUSTEMENT $O_2$ -CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs

Autre exemple à l'oxycline: SPIKES !!!



## II. AJUSTEMENT $O_2$ -CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs

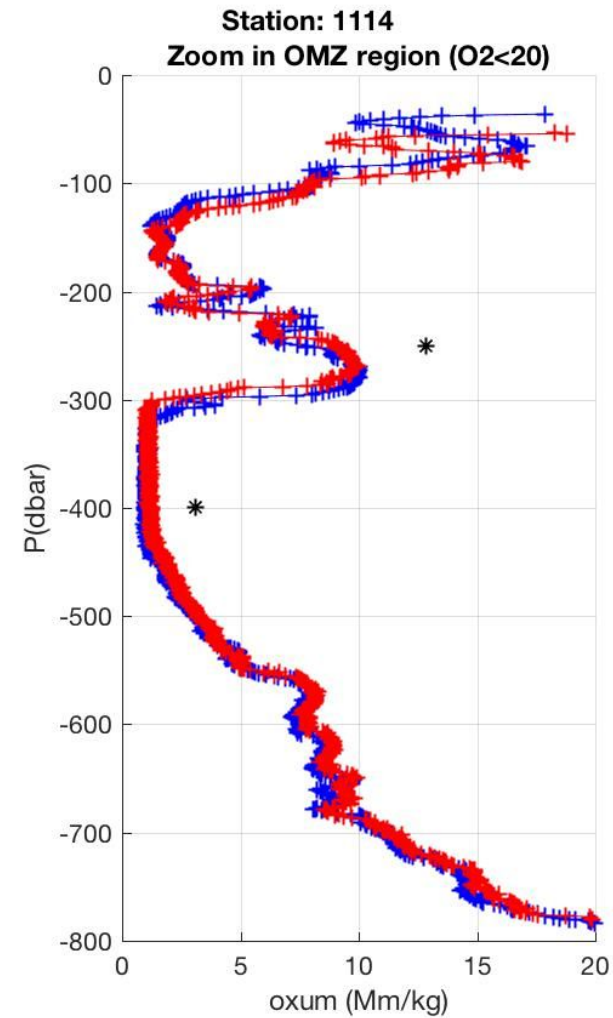
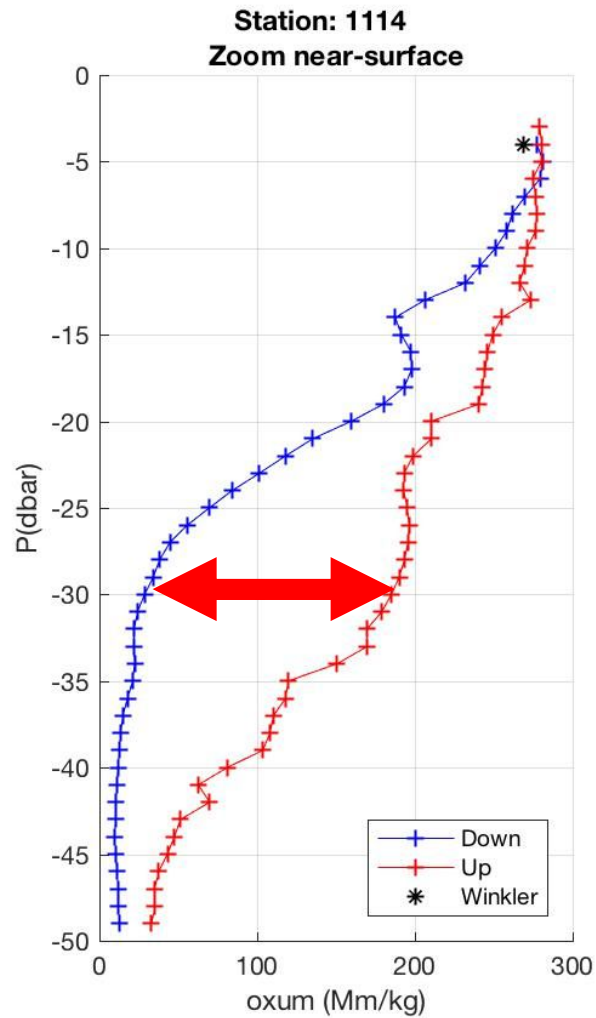
### Autre exemple à l'oxycline: SPIKES !!!

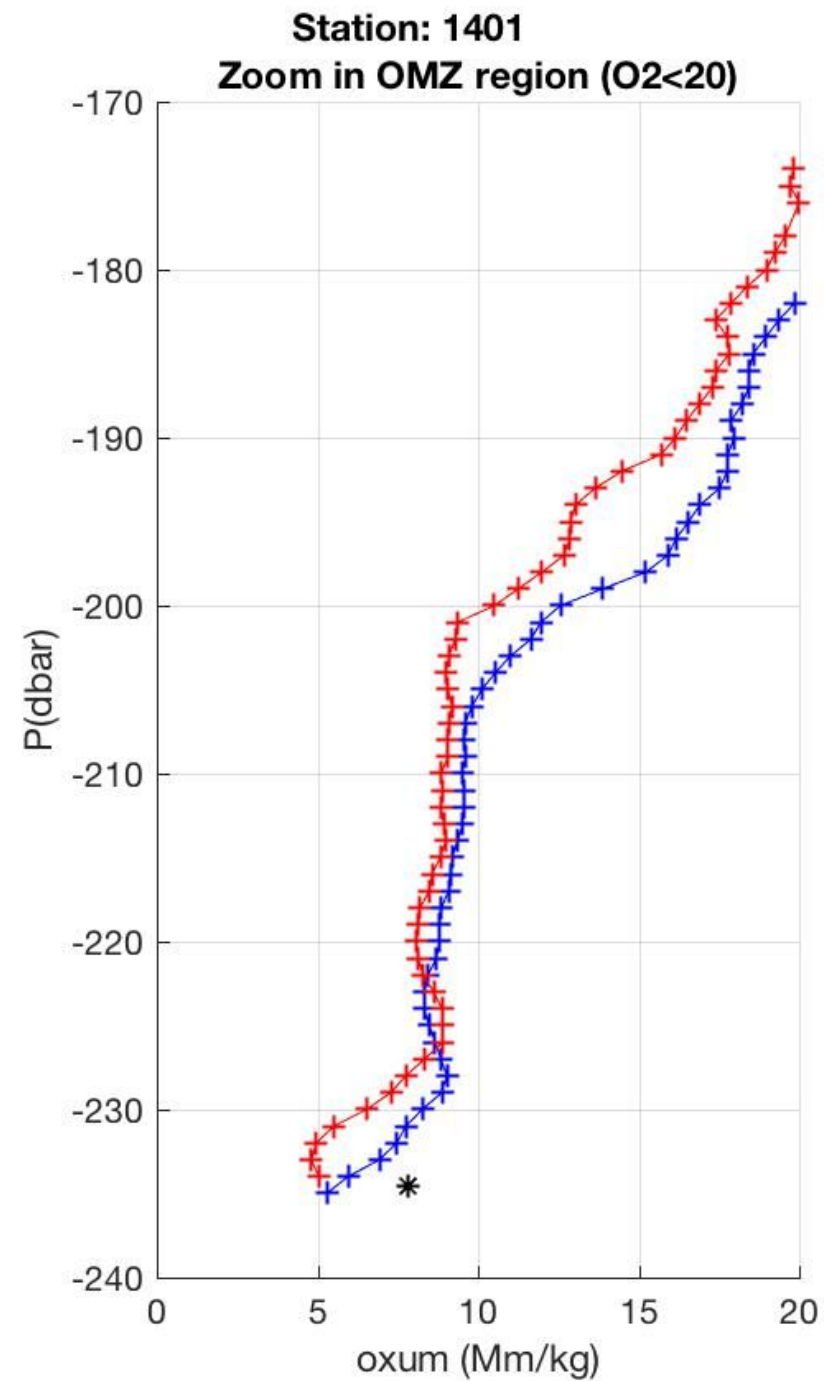
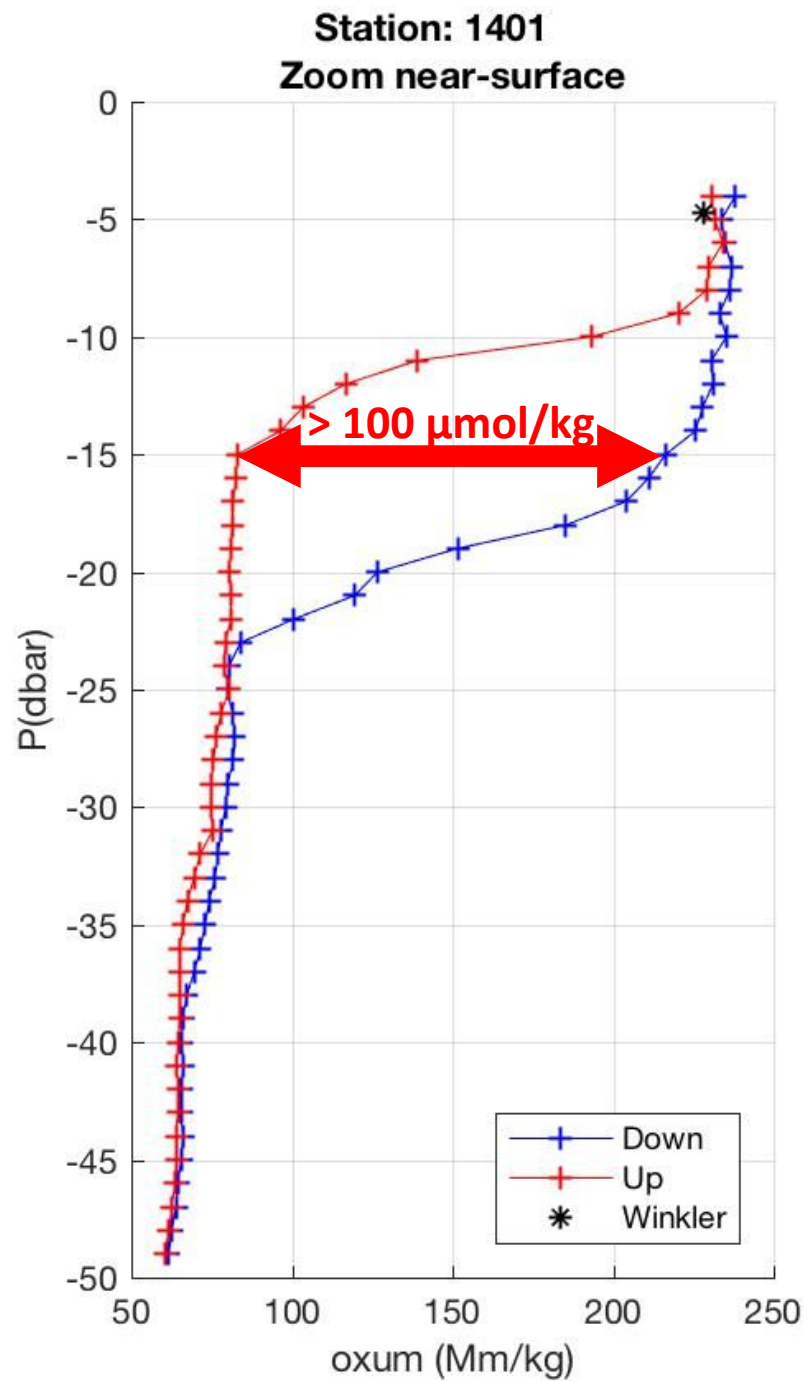




## II. AJUSTEMENT $O_2$ -CTD ET WINKLER: problématique dans les OMZs

Autre exemple à l'oxycline: à 30 dbars,  $\sim 200 \mu\text{mol/kg}$  de différence





## RECAPITULATIF EN OMZ:

### 1) MESURE WINKLER

a) Pour le core, pas la meilleure référence

Limite de détection > 4  $\mu\text{mol/kg}$

b) Reproductibilité affectée par concentration en  $\text{O}_2$  et surtout les couches de l'OMZ:

Oxycline+surface x2 moins bonne que core, LOG et supersaturée

### 2) AJUSTEMENT WINKLER-CTD

a) **Présence d'outliers très localisés:**

- en surface  $\rightarrow$  forte variabilité temporelle naturelle

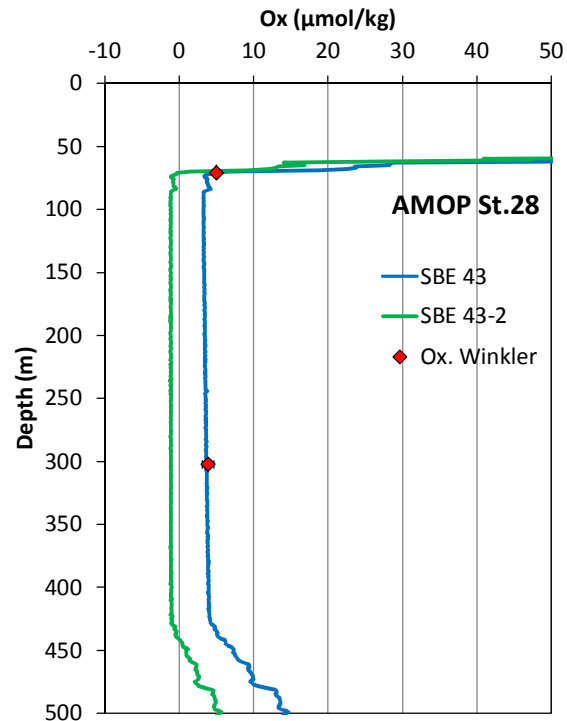
- à l'oxycline  $\rightarrow$  concentrations négatives

b) **Travail sur les upcasts, voire sur les paramètres d'ajustement (Tau20)**

### *III. AJUSTEMENT ULTRA-FAIBLES CONCENTRATIONS: O<sub>2</sub>-CTD avec référence 0-STOX*

- ❖ **Après ajustement avec référence Winkler (hors core), utilisation d'une référence pour concentrations ultra-faibles dans le core (type STOX avec limite de détection pico/nanomolaire)**

## Correction of low values measured by the CTD Oxygen sensors



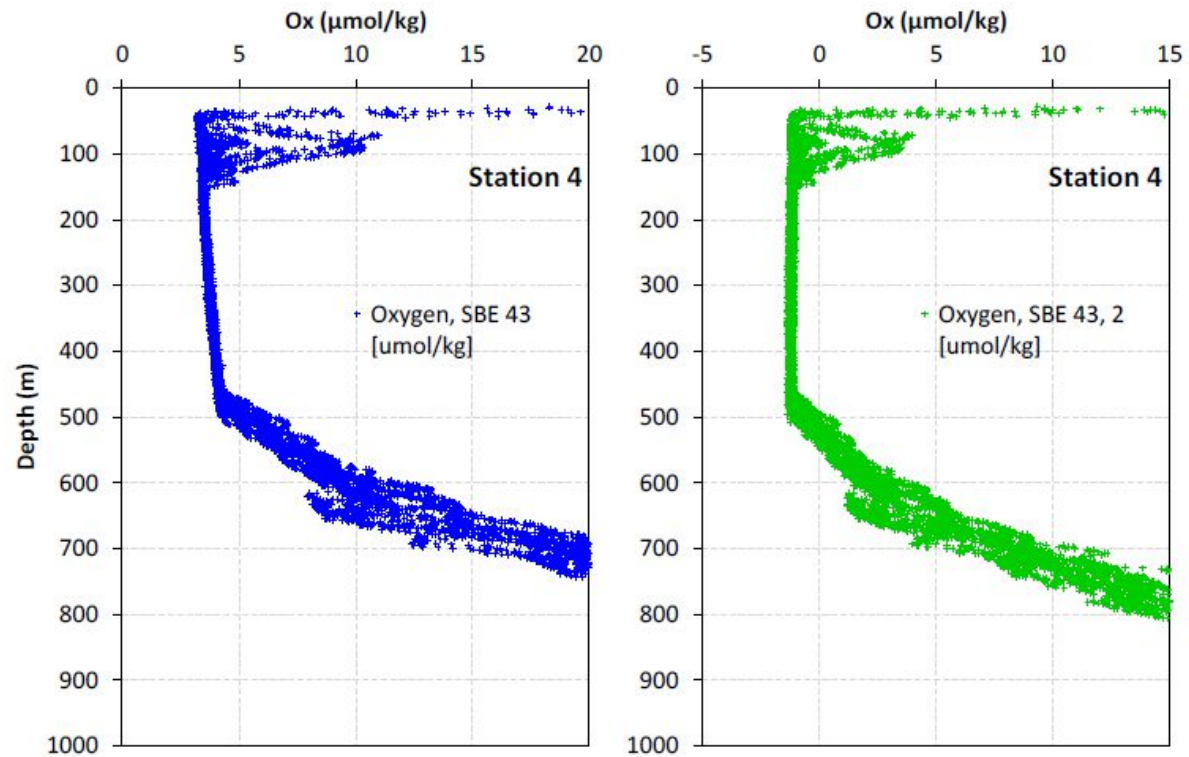
**SBE Oxygen sensors are quite good but the calibration is not reliable at low concentrations (presumably anoxic areas):**

- **Significant offset**
- **Drift due to Oxygen leaking from polymers**

A simple and linear correction can be applied (**Supp.Material , Tiano et al. 2014, DSR I**) to correct the drift and offset.

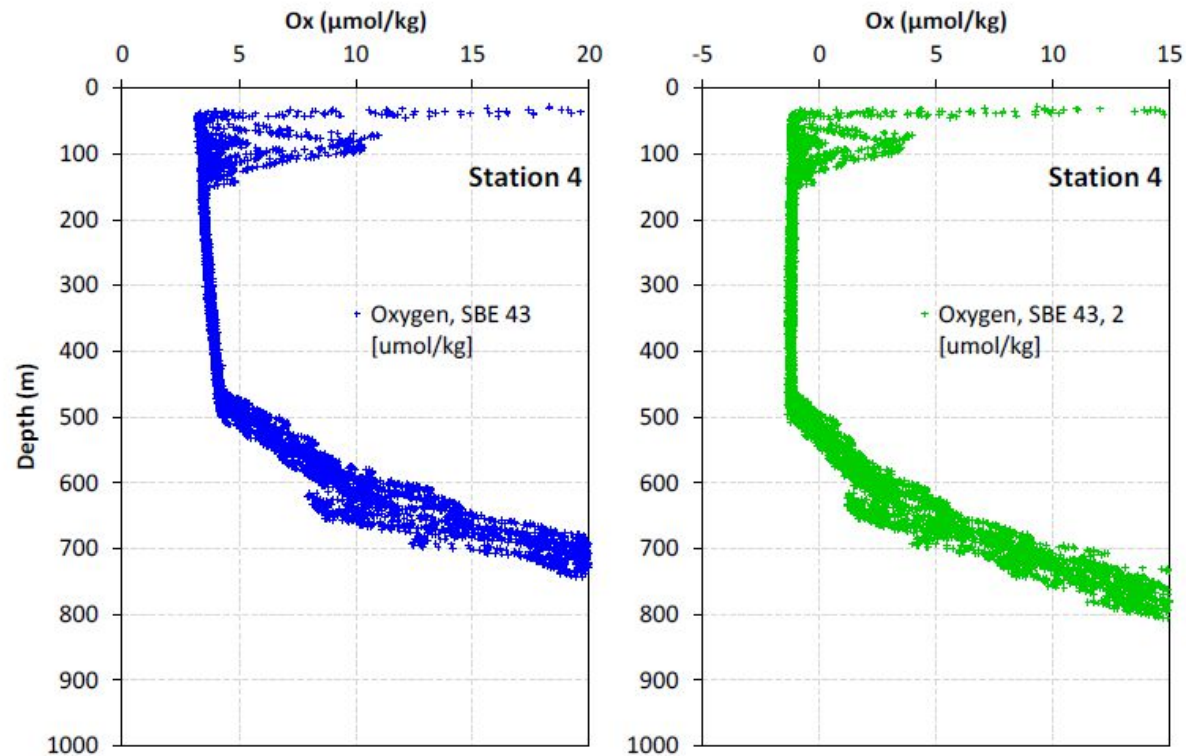
Comparison of values at anoxic depths based in previous studies (Thamdrup et al. 2012, DSR I)

## Correction of low values measured by the CTD Oxygen sensors



The sensor 1 has a clear drift, releasing Oxygen and approaching to 0  $\mu\text{mol/kg}$  in the way up, however an evident offset of 3  $\mu\text{mol/kg}$  can be notice. The sensor 2 doesn't have an evident drift, but a evident offset is clearly appreciated.

## Correction of low values measured by the CTD Oxygen sensors

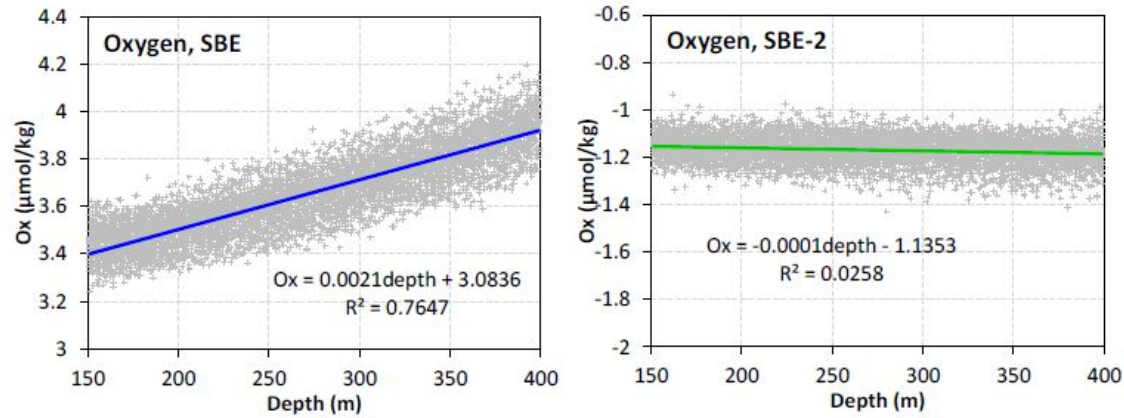


The sensor 1 has a clear drift, releasing Oxygen and approaching to 0  $\mu\text{mol/kg}$  in the way up, however an evident offset of 3  $\mu\text{mol/kg}$  can be notice. The sensor 2 doesn't have an evident drift, but a evident offset is clearly appreciated.

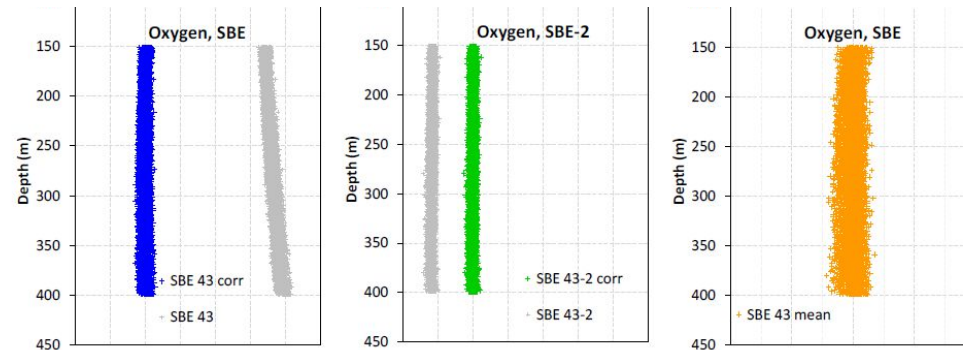
### Référence pour ajustement low $\text{O}_2$

➤ Si un **intervalle** (ici: 150<400 m) de **stations** avec **core anoxique** (e.g. mesure STOX, historique; ici AMOP004, 005, 007, 026, 028 et 029), la **dérive** et le **décalage** des capteurs peuvent être **calculé** par une **régression linéaire** avec la profondeur (ou le temps)

## Correction of low values measured by the CTD Oxygen sensors



The drift with depth for both sensors are thus calculated (0.0021 and -0.0001  $\mu\text{mol/kg/m}$ , respectively) and also the offset (3.08 and -1.1353  $\mu\text{mol/kg}$ , respectively). The negative slope of the SBE-2 was however not significant and the value was too low to really make significant changes in the values. If this correction is subtracted from the data the profiles will be:



[ $\mu\text{mol/kg}$ ]	SBE 43	SBE 43-2	SBE 43 corrected	SBE 43-2 corrected	SBE 43 mean
mean	3.660	-1.170	0.000	0.000	0.000
SD	0.172	0.057	0.084	0.056	0.053

### ➤ Données ajustées dans le core:

[O<sub>2</sub>] moyen  $\sim 0,000 \mu\text{mol/kg}$  dans le core pour les 2 capteurs;

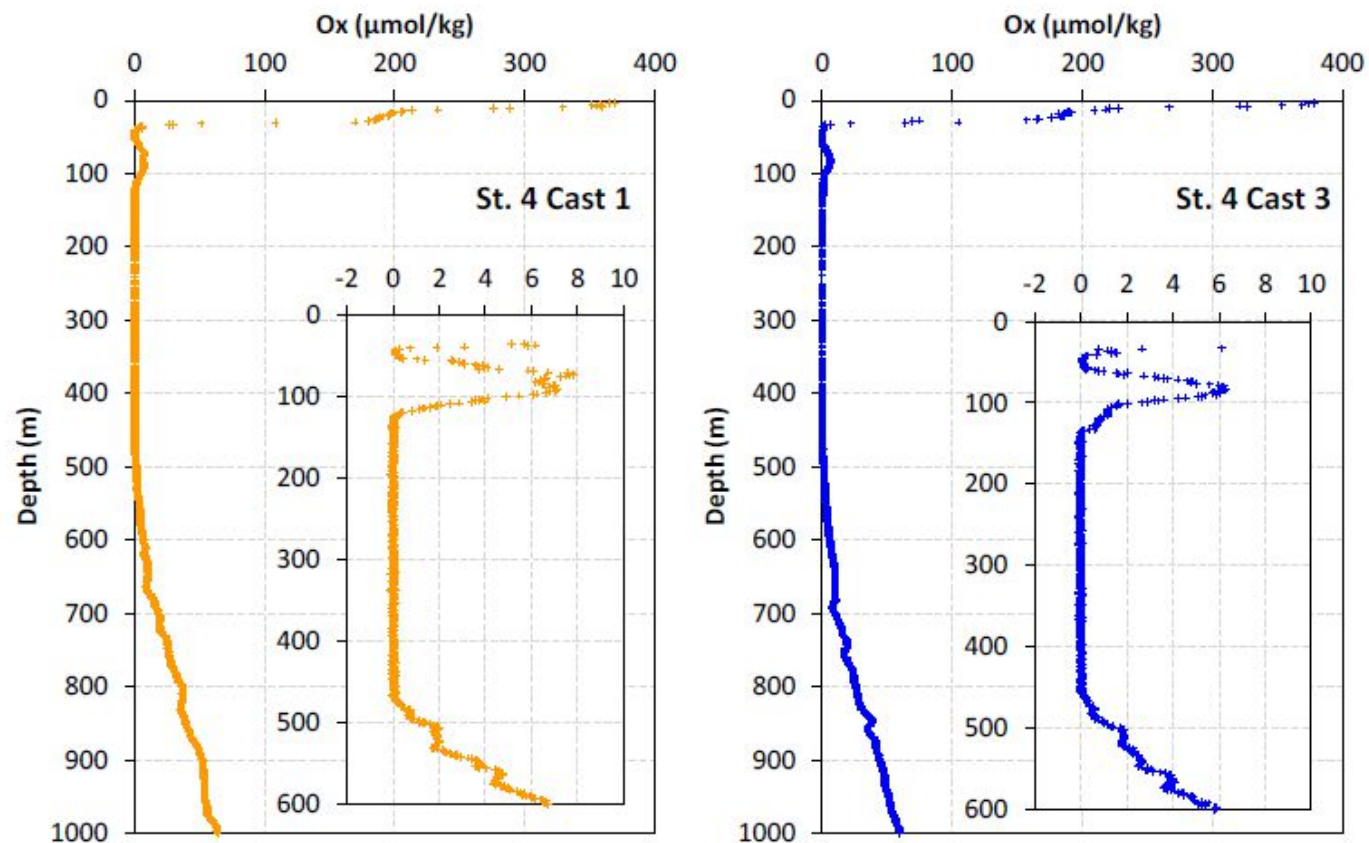
SD de 0,084 et 0,056  $\mu\text{mol/kg}$   $\rightarrow$  Si  $\text{LOD} = 3 * \text{SD}$ , **LOD  $\sim 150 \text{ nmol/kg}$ .**



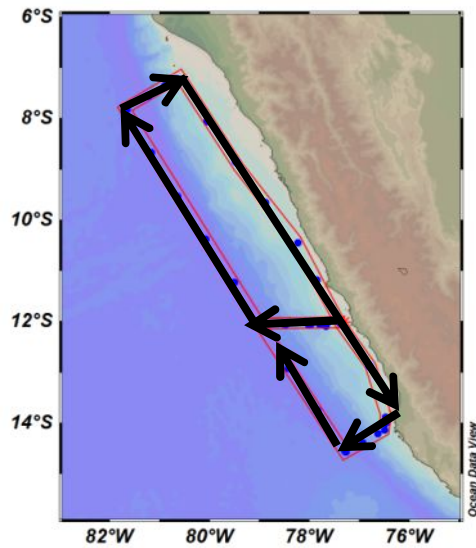
## Correction of low values measured by the CTD Oxygen sensors

Finally, the correction is applied to all the other data and the number of decimals is restricted to 2, providing a resolution of 10 nM (which is higher than reality, but it seems a good approximation).

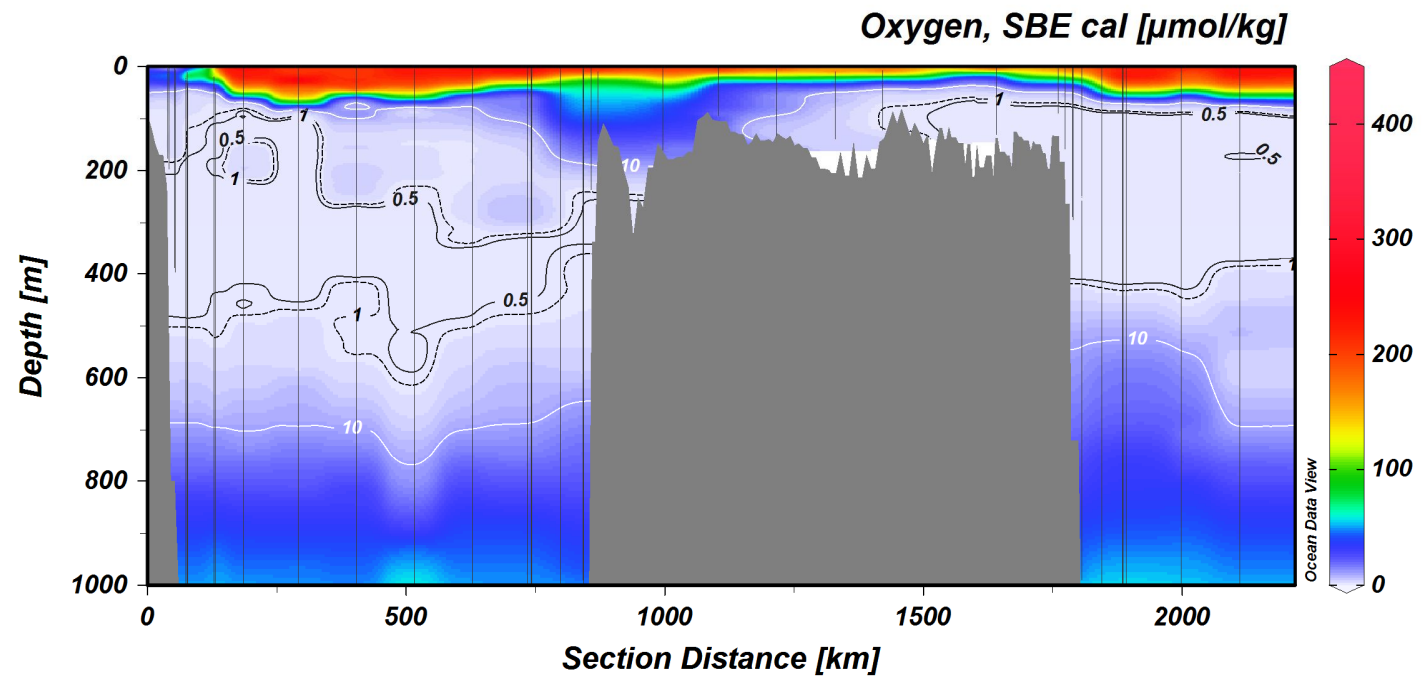
The profiles then show clearly when the core is clearly anoxic or when some intrusions are present.



# Correction of low values measured by the CTD Oxygen sensors



Improved description of the “anoxic” areas ( $<0.5 \mu\text{mol/kg}$ )



## RECAPITULATIF EN OMZ:

### 1) MESURE WINKLER

a) Pour le core, pas la meilleure référence

Limite de détection > 4  $\mu\text{mol/kg}$

b) Reproductibilité affectée par concentration en  $\text{O}_2$  et surtout les couches de l'OMZ:

Oxycline+surface x2 moins bonne que core, LOG et supersaturée

### 2) AJUSTEMENT WINKLER-CTD

a) Présence d'outliers très localisés:

- en surface  $\rightarrow$  forte variabilité temporelle naturelle)

- à l'oxycline  $\rightarrow$  concentrations négatives

b) Travail sur les upcasts, voire sur les paramètres d'ajustement (Tau20)

### 3) AJUSTEMENT Low $\text{O}_2$ -CTD

a) Besoin d'une référence « anoxique »: STOX, historique

b) Limite de détection x~25 meilleure qu'avec Winkler: ~150 nmol/kg

A photograph taken from the deck of a ship, showing a sunset over the ocean. The sun is low on the horizon, casting a golden glow across the sky and reflecting on the water. The sky is filled with soft, grey clouds. On the right side of the frame, the white hull of the ship is visible, with some red markings and a small figurehead. A thick rope runs vertically along the left edge of the image.

# Merci

## QUESTIONS?

*AMOP cruise on RV L'Atalante in the OMZ off Peru, January-February 2014*  
<http://www.legos.obs-mip.fr/recherches/projets-en-cours/amop>

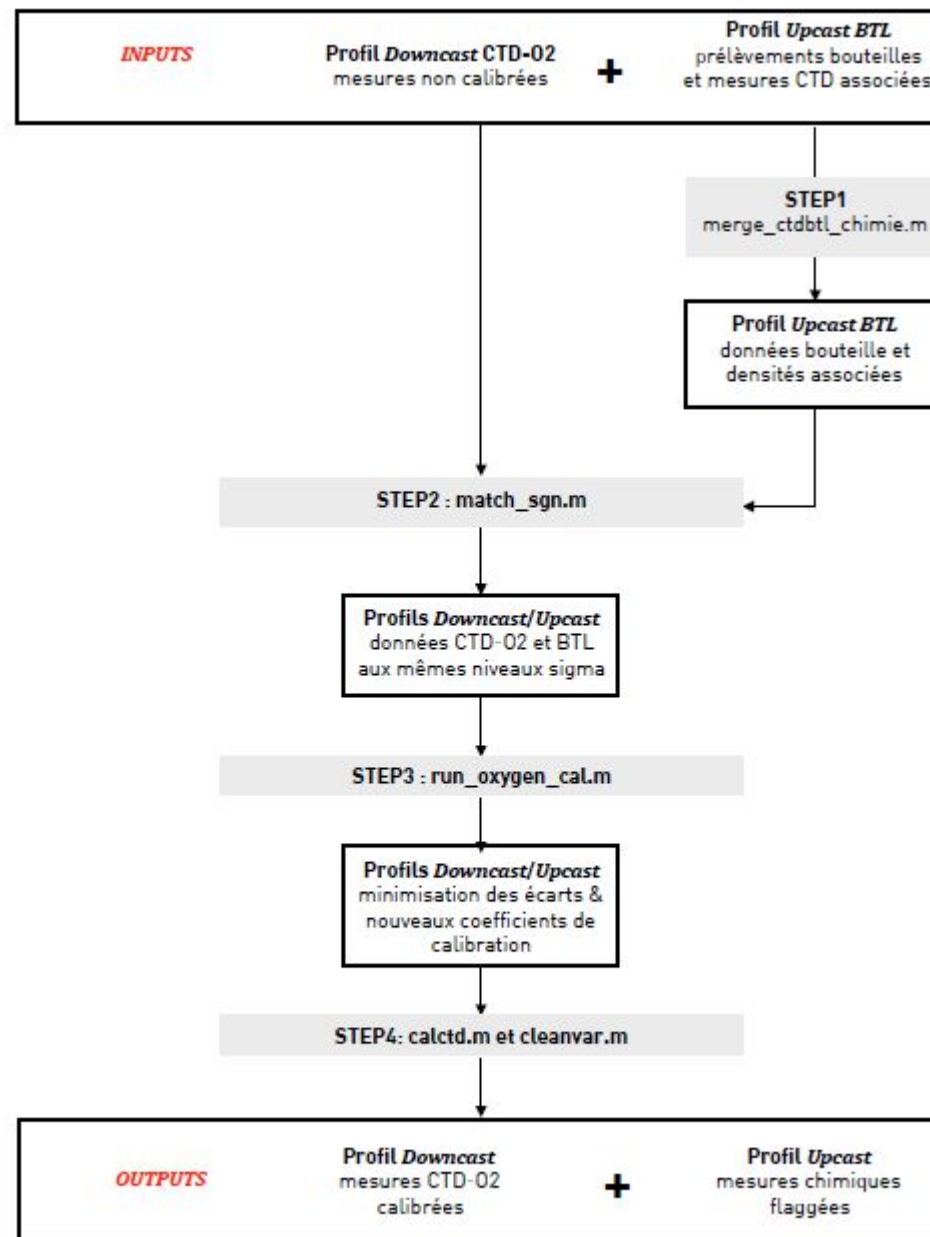


Figure 2 : Schématisation de la procédure de calibration des données CTD-02