

Compte Rendu du 3^{ième} Atelier national oxygène

Lundi 11 Décembre 2017 (9h30-18h00)

Salle du LOCEAN 4eme étage couloir 45-55

Présents : Pierre Rousselot, Claire Lo Monaco, Dominique Lefèvre, Jacques Grelet, Thibaut Wagener, Anne Piron, Henry Bittig, Catherine Schmechtig, Hervé Claustre, Aurélien Paulmier, Jonathan Fin, Solenn Fercoq, Sophie Cravatte, Gilles Reverdin, Emilie Brion, Pierre Branellec, Virginie Racapé, Virginie Thierry, Laurent Coppola, Claire Gourcuff, Victor Turpin

Visoconférence depuis Brest : F. Salvetat, Nina Duval, Nolwenn Lamande, Christian Le Gall, Francois Baurand, Caroline Le Bihan, Sophie Vanganse,

Excusée : Carole Saout-Grit

Le présent compte-rendu concerne les discussions menées pendant ou à la suite des présentations données lors de l'atelier et disponibles à <http://www.umr-lops.fr/Recherche/Equipe-Ocean-Climat/Evenements/Atelier-O2-2017>

1. Rappel sur les verrous discutés lors de l'atelier 2016 (L. Coppola)

LC rappelle les objectifs de l'atelier qui sont notamment de :

- Converger vers des « best practices » pour la mesure d'oxygène dans l'océan.
- Assurer un suivi technologique

LC rappelle également les verrous identifiés lors du précédent atelier O2 :

- Données Argo-O2 : vitesse de remontée des flotteurs Argo, problème des crochets à la base des profils, utilisation des mesures dans l'air pour le QC temps différé, questionnement sur les stratégies pour les mesures sur rosette (bicorne).
- Données Glider-O2 : gestion des données à Coriolis, rédaction d'un « cookbook »
- Données mouillages : quelle stratégie pour l'ajustage des données ; comment estimer une correction à partir de mesures de références effectuées avant et après le déploiement ?
- Données bateau (SBE43, RINKO) : besoin d'un « cookbook » sur la stratégie de mesures de références (doit-on faire des mesures Winkler à toutes les stations/tous les niveaux ? quel sous échantillonnage est encore acceptable pour que les corrections restent valables ?) : comparaison des méthodes LOPS/LEGOS.

2. Le projet d'intercalibration WINKLEX (L. Coppola)

L'objectif du projet est de mener un exercice d'intercomparaison au niveau national de la mesure d'O₂ par la méthode Winkler. Plusieurs laboratoires nationaux contribuent au projet. Le projet a été soumis au GMMC en Septembre 2017. L'exercice se fera à Villefranche/Mer au cours du mois d'Avril 2018. Le bateau de station à Villefranche/Mer est réservé.

Les mesures Winkler sont classiquement utilisées pour ajuster les données sondes (SBE43) acquises à partir d'un navire. Cette phase d'ajustement est une 2^{ème} étape qui ne relève pas des objectifs de WINKLEX. Il n'y aura donc pas de mesures sondes complémentaires, d'autant plus que le navire identifié pour l'exercice ne possède pas de câble électroporteur.

Lors de l'exercice, chaque laboratoire mettra en œuvre sa propre méthode et suivra son propre protocole afin de tester la chaîne complète de chaque laboratoire. Il ne s'agira pas de tester les 4 sources d'incertitudes (étalonnage du volume des flacons ; méthode de prélèvement ; conservation des échantillons ; mesure elle-même) mais d'évaluer la cohérence des mesures entre les laboratoires et d'estimer la précision des mesures par rapport à un standard de référence.

Les prélèvements et les mesures seront faites sur place par 10 labos mettant en œuvre différents appareils et techniques. Trois niveaux seront prélevés : surface, minimum d'O₂, fond. Différentes méthodes seront testées pendant l'exercice. La méthode qui manquera probablement c'est la méthode ampérométrique. Le labo de métrologie d'Ifremer s'est lancé dans la mise en œuvre de cette manip, mais ce n'est pas sûr qu'ils puissent la tester en avril.

La stratégie expérimentale sera affinée début 2018 après la réponse du GMMC.

3. Résultats du dernier exercice d'intercomparaison Winkler mené à la pointe Bretonne en 2017 (P. Branellec)

Ces exercices sont réalisés depuis 2009. 4 participants en 2009, 7 en 2017 (DYNECO, IUEM, SHOM). PB souligne les difficultés de mise en œuvre technique pour s'assurer que tout le monde prélève en même temps la même masse d'eau. Chaque labo vient avec tout son matériel, les prélèvements sont faits simultanément, puis chacun retourne à son labo pour faire ses analyses.

L'exercice de 2017 a permis de mettre en évidence un problème sur le KIO₃. Il y a peut-être aussi un problème de KIO₃ pour le labo de métrologie. La préparation du KIO₃ fait partie intégrante de la mesure. Lors de l'exercice d'intercomparaison national (WINKLEX), il sera important de tester la préparation du KIO₃ par chaque labo et donc de ne pas prendre un KIO₃ commun. L'IRD utilise d'ailleurs des produits de sources différentes pour vérifier la qualité du KIO₃. Cela souligne également l'importance de ne pas trop uniformiser les procédures ou les produits de référence car si un jour il y a un problème sur le réactif utilisé par tous, on ne pourra pas le détecter.

Les labos sont demandeurs de cet exercice.

4. Ajustement O₂ et stratégie d'échantillonnage (P. Rousselot)

PR présente une synthèse des ajustements des données sondes O₂ pour la campagne PIRATA-FR27 à partir des prélèvements Winkler en considérant l'échantillonnage complet et plusieurs sous-échantillonnages. Sans surprise la meilleure précision est obtenue quand on

utilise les prélèvements à chaque station. Un accent est porté sur l'importance des doublets et des stations tests.

Les prélèvements PIRATA étant concentrés en surface, PR propose d'effectuer ces statistiques sur d'avantages de campagnes. Le groupe propose de travailler sur plusieurs jeux de données (CASSIOPEE, MOORSPICE, PEACETIME, RREX, MOOSE).

Action LOPS: L'échantillonnage vertical et horizontal des campagnes LOPS est très dense et complet (toutes les stations, 28 niveaux surface-fond). Dans ce cas il serait judicieux de faire un essai de sous-échantillonnage vertical/station sur les campagnes LOPS afin de proposer une stratégie d'échantillonnage qui permet de minimiser le nombre de prélèvements et de garantir une bonne précision des données.

Le groupe rappelle l'importance des doublets et des stations tests.

Une discussion s'ensuit sur l'utilisation des ressorts à la place des caoutchoucs dans les bouteilles NISKIN (nécessaire quand on fait des mesures de certains traceurs à faibles concentrations). Pour DL, les ressorts sont moins bons car moins étanches. Le temps de faire le tour de la rosette, la concentration en O₂ peut augmenter (contamination avec l'air). Pour le LOPS, les ressorts ne semblent pas moins bons en termes d'étanchéité mais ils abîment fortement les bouteilles (ils sont très tendus). Il serait donc préférable d'utiliser plutôt les caoutchoucs (quitte à les changer régulièrement) que les ressorts. Pour les concentrations de O₂ ultra-faibles, le caoutchouc peut cependant être une source de contamination (relargage de O₂) par rapport au système avec ressorts (si ceux-ci sont bien étanches).

5. Ajustement O₂ dans les OMZ (A. Paulmier)

AP présente la problématique d'ajuster des données O₂ dans les OMZ caractérisées par une super-saturation en surface, par un gradient extrême vers des couches intermédiaires où on atteint la limite de détection de la concentration en O₂ (< 4 µmol/kg), puis à nouveau une ré-augmentation de la concentration en oxygène dans les eaux profondes (gradients d'oxygène inférieurs ou LOG).

La méthode Winkler (incluant à la fois les phases de prélèvement, de conservation et de mesure) ne peut pas être utilisée dans le cœur de l'OMZ car elle ne peut pas détecter des concentrations < 4 µmol/kg. On attribue une erreur de 0.5 µmol/kg dû au relargage d'O₂ par le polymère des bouteilles Niskin (PVC). La reproductibilité est affectée par les concentrations en O₂ et surtout dans les couches de l'OMZ : les mesures dans la surface et l'oxycline seraient 2 fois moins bonnes que dans le cœur et LOG de l'OMZ.

Une suggestion serait d'échantillonner plutôt sous le cœur pour avoir un maximum de points dans les zones où la méthode Winkler serait plus adaptée.

L'ajustement des données O₂ CTD avec les mesures Winkler, par méthode systématique, induit une présence de données aberrantes (« outliers ») très localisées :

- i) en surface liée à la forte variabilité temporelle. Par exemple, cette variabilité peut atteindre en quelques dizaines de minutes des variations supérieures à 50 µmol/kg entre le profil descendant (« downcast ») et montant (« upcast ») dans les régions d'OMZ et upwelling à forts gradients d'échanges verticaux.
- ii) dans l'oxycline liée à la présence de concentrations négatives après ajustement. Ces concentrations négatives proviendraient de la présence de spikes (minima locaux à la base de l'oxycline) marquée uniquement sur le downcast. Une explication résiderait dans la différence des temps de réponse du capteur entre le capteur d'oxygène et de

température. En particulier, ces artefacts peuvent être amplifiés par le coefficient $T_{\text{au}20}$ de l'équation de l'oxygène utilisé, bien que ce coefficient ait été introduit initialement pour au contraire améliorer la représentation des gradients d'oxygène.

D'après la méthode couramment utilisée (e.g. PMEL), les profils descendants sont ajustés avec des prélèvements effectués à la montée (données bouteille). Une discussion a lieu sur l'ajustage Winkler avec les données lors des profils ascendants. Le choix des données de descentes est lié à l'hystérésis du capteur O_2 et à la perturbation des données de sondes lors de la montée (turbulence de la structure rosette). Des tests doivent être faits sur la pertinence d'ajuster les données de sondes à la montée (associé au prélèvement bouteilles et analyses biogéochimiques ; pas d'ajustement méthodologique en densité ou profondeur) plutôt qu'à la descente. Ces tests sont en cours sur les données de la campagne AMOP avec la participation de GLAZEO.

Enfin, l'ajustement des mesures O_2 -CTD pour les concentrations en O_2 ultra-faibles, ne pouvant se réaliser avec les mesures Winkler (pour $[O_2] > 4 \mu\text{mol/kg}$), est proposé à partir de la détermination de l'offset et du gain (collaboration avec E. Garci-Robledo, Université de Cadiz, Espagne / Université d'Aarhus, Danemark). Cette méthode se base sur l'hypothèse que l'on puisse définir des stations et couches verticales complètement anoxique (au sens pico/nano-molaires ; e.g. mesures avec capteur Switchable Trace OXYgen ou STOX).

Ce travail de recherche et d'amélioration de la détermination de concentrations en O_2 depuis le prélèvement jusqu'à la mesure et les procédures d'ajustement pour les forts gradients et la variabilité en O_2 ainsi que pour les concentrations ultra-faibles (e.g. en OMZ), a motivé le lancement de PACOP (LEGOS, Observatoire Midi-Pyrénées (OMP), Toulouse). Ce travail s'inscrit notamment dans l'activité de cette Plateforme d'Analyse en Conditions Oxiques Perturbées (PACOP).

6. Etalonnage O_2 des instruments dédiés aux mouillages : Winkler vs Seabird vs Pallier-CTD profileurs (D. Lefèvre)

La présentation de DL porte sur le défi de la validation des séries temporelles à partir des mesures sur mouillages. La stratégie adoptée par MOOSE est de mettre les capteurs sur la rosette avant et après le déploiement. Trois paliers sont effectués à 1000, 350 et 5 m. Le capteur O_2 (SBE37-ODO) permet un échantillonnage de 1 mesure/minute. Il faut donc des paliers de 45 minutes pour avoir 45 points ce qui est très chronophage lors des campagnes en mer.

Le retour d'expérience montre que l'offset varie avec le temps et avec la pression, ce qui complique la correction des données. La suggestion est de faire plus de palier en pression mais moins long.

Action MOOSE : faire 2 casts pour évaluer la robustesse des offsets observés entre microcat ODO et CTD de référence (mesures O_2).

Corriger des effets de pression : sans doute la correction appliquée par Seabird n'est pas assez fine et ne permettrait pas une bonne reproductibilité des mesures de type SBE37-ODO à différents niveaux de pression

DL note aussi que les capteurs de conductivité sont tous décalés à la mise à l'eau même si les capteurs reviennent d'un d'étalonnage chez Seabird.

7. Oxygen Optode Sensors: Principle, Characterization, Calibration and Application in the Ocean (H. Bittig)

HB fait une synthèse des connaissances concernant les capteurs d'O₂ équipant les flotteurs Argo. Cette synthèse a fait l'objet d'un article soumis récemment dans FRONTIERS.

Lorsque que la gamme de variation des mesures d'O₂ n'est pas suffisamment grande, la correction en oxygène doit être basée sur un gain uniquement (et non pas gain + offset). Dans les zones où la concentration en O₂ varie peu (comme dans le gyre subpolaire de l'Atlantique Nord), une correction constante pourrait être parfois nécessaire.

Les capteurs sont soumis à une dérive temporelle quand ils sont stockés (« storage drift ») et quand ils sont immergés (dérive *in situ*). La dérive « storage » est plus forte pour les capteurs récents et plus faible pour les anciens capteurs.

Concernant le « storage drift », c'est essentiellement un facteur linéaire en O₂ donc une correction en 1 point (e.g., des mesures dans l'air) donne déjà de bons résultats. D'une manière générale, la prise en compte de la dérive temporelle ne peut pas se faire de manière automatique. Quelqu'un doit regarder les données.

Pour la correction basée sur les mesures dans l'air, il est conseillé d'utiliser dans un premier temps la méthode de K. Johnson (Johnson et al., 2015) qui considère que les mesures dans l'air sont uniquement dans l'air et ne sont pas affectées par la concentration *in situ* via des éclaboussures (« carry over »). Si cette méthode ne donne pas de résultats satisfaisants, il faut alors utiliser la méthode de H. Bittig (Bittig and Körtzinger, 2015) qui prend en compte ce « carry over ». Ce « carry over » est certainement fonction de la hauteur du mat, mais cela reste à étudier.

Sur les flotteurs Deep-Argo déployés en 2017, l'optode est sur un mâtériau de plusieurs centimètres et des mesures dans l'air sont régulièrement effectuées. Une comparaison entre la correction basée sur des mesures de référence et la correction basée sur les mesures dans l'air permettra d'évaluer la qualité de la correction basée sur les mesures dans l'air sur les données profondes.

Le problème des crochets à la base des profils n'est toujours pas résolu.

Sur les flotteurs Arvor/Provor, plusieurs capteurs d'oxygène ne marchent plus dès le 1^{er} cycle. Action NKE en cours pour identifier le problème.

Certains flotteurs Argo sont aussi équipés de capteurs SBE63 et RINKO, mais on connaît moins la technologie. Les capteurs RBR sont aussi équipés d'une optode mais on ne sait pas si c'est le même type d'optode et de membrane qu'Aanderaa et Seabird. En tout cas, ils font du multipoint sur leur banc d'étalonnage.

8. Application de l'outil LOCODOX (E. Brion)

Le logiciel LOCODOX permet de corriger les données d'oxygène des flotteurs Argo et de générer des fichiers corrigés au format Argo directement injectable dans le flux de données Argo. La complexité des formats, la diversité des capteurs et des configurations, la diversité des corrections à apporter sont en constante évolution et le budget pour le développer (2,5 mois /an) font que le logiciel a toujours un temps de retard par rapport à l'état des connaissances. Néanmoins, les données de plusieurs flotteurs déployés depuis 2010 ont pu être corrigés et transmis à Coriolis.

Parmi les améliorations à apporter, on peut mentionner :

- Pour la correction par rapport à des données de référence, pouvoir choisir une correction de type gain ou offset, mais pas gain+offset comme c'est le cas actuellement.
- Pour la correction basée sur les mesures dans l'air, seule la méthode Bittig et al (2016) est codée. Il faut pouvoir ne pas prendre en compte le « carry over » (méthode Johnson et al, 2015). La difficulté pour mettre en œuvre cette méthode est l'identification claire des mesures dans l'air et dans l'eau. Une réflexion est menée au sein d'Argo sur le sujet.

9. Discussion autour des points soulevés pendant l'atelier, conclusions et liste d'actions

a. Exercice d'intercalibration (WINKLEX)

Laurent C. et Thibaut W. informeront les participants du résultat GMMC et gèrent les échanges sur la mise en œuvre de cet exercice

b. Méthode d'ajustement données bateaux

L'objectif est de rédiger un « cookbook » d'ici 1 an sur les Best Practices, abordant les points suivants :

- Temps de palier pour les prélèvements
- Ajustage basé sur les données descentes ou montées, sur des niveaux densité ou pression
- Impact des distributions verticale des prélèvements
- Impact du poids des données proche de la surface qui sont plus nombreuses que les données profondes.
- Recommandation pour un échantillonnage optimum des prélèvements utilisés pour l'ajustage des données (niveaux de prélèvements, nombre de station par jour, etc...). Concernant ce point, le LOPS, l'IRD (Pierre R.) et Laurent C. doivent faire des tests sur leurs campagnes respectives (RREX, CASSIOPEE, PIRATA, MOOSE).
- Recommandation sur l'ajustage des données CTD propre à partir de prélèvements Winkler fait lors de la mise à l'eau de la CTD classique. La question se pose pour PEACETIME et OUTPACE. Il faut s'appuyer sur ce qu'a fait P. Lherminier pour GEOVIDE et A Ganachaud pour PANDORA.
- Recommandation sur les mesures dans les zones de faibles concentrations : ajustement avec les mesures Winkler à échantillonner prioritairement sous le core de l'OMZ et à effectuer avec l'upcast (tests de comparaison quantitative en cours) et/ou avec une formulation de l'équation de l'oxygène utilisant sans le coefficient T_{au20} .

Les mesures Winkler, en conditions d'ultra-faibles concentrations, sont contaminées au prélèvement ($\sim 0.5 \mu\text{mol/kg}$ par la bouteille Niskin elle-même ; $\sim 3.5 \mu\text{mol/kg}$ durant la procédure de prélèvement et fixation de l'échantillon jusqu'à son analyse). Pour cela, une réflexion et des tests sont en cours, pour un prélèvement sous hotte sans O_2 afin de limiter les contaminations éventuelles. L'utilisation de bouteilles de prélèvement, autres que les Niskin (GO-FLO, High Pressure bottles) peut être une autre piste qui reste à tester. Enfin, l'alternative est d'utiliser des nouveaux capteurs nano-molaires (e.g. STOX, LUMOS) pour servir de référence en conditions considérées comme anoxiques.

Enfin, la mouvance actuelle en termes de technologie se tourne vers des méthodes électrochimiques (e.g. développées au LEGOS pour les nutriments : projet ANESIS pour

silicates, phosphates, nitrates/nitrites), qui présentent l'avantage de ne pas utiliser de réactifs. Ce type de capteurs, en lien avec un développement nano-technologique, offre des perspectives séduisantes pour toutes les plateformes (e.g. CTD, mouillages fixes et dérivants, Argo-floats, gliders).

Cette méthode d'ajustage pourrait être associée à un « Best Practices » dans l'édition Frontiers sur les mesures en O₂. Contact J. Karstensen. (Laurent se renseigne sur ce sujet).

c. Ajustage des données CTD OISO

Les données sondes O₂ d'environ 25 campagnes OISO ne sont pas recalées. Il y a des prélèvements à 24 niveaux pour une vingtaine de station. Le SOERE CTDO₂ pourra financer ce travail.

d. Instrument sur mouillages

Lors de la demande de temps navire, il est important de demander du temps pour les mesures pour la calibration pre ou post-déploiement.

Il faut aussi prendre en compte l'effet de pression et faire des mesures à différents niveaux. Il est recommandé de faire des paliers plus courts mais à différentes profondeurs et notamment à la profondeur d'immersion des capteurs.

Action D. Lefevre: faire 2 casts à la suite pour vérifier si les différences CTD/capteurs sont les mêmes d'un cast à l'autre.

e. Flotteurs Argo

Action LOPS : Mettre à jour LOCODOX, valider les corrections à partir des mesures dans l'air, vérifier la correction de la dérive. Il faut aussi suivre les évolutions dans Argo sur les « measurements code » pour distinguer les mesures dans l'air des mesures dans l'eau.

Question : si pas de vent, est-ce que la mesure dans l'air est valable ? Oui, pas d'influence du vent.

Il est aussi important de diversifier les capteurs et notamment de tester le capteur RBR sur des flotteurs. Une possibilité serait aussi de contribuer à la réponse à l'AO INFRADEV par EURO-Argo.

f. Glider

Action L. Coppola/DT INSU: Envoyer à JP Rannou tous les paramètres intermédiaires pour valider les chaînes de traitement temps réel de Coriolis.

Les mesures dans l'air à partir des gliders sont maintenant possible, mais il faut modifier le glider (voir papier de Nicholson and Feen 2017, Limnol. Oceanogr. Methods).

A l'heure actuelle, il n'y a pas de correction en temps différé faite sur les données gliders (hormis celles des radiales MOOSE/PERSEUS de 2012/2013 ; Bosse et al., 2017). Les corrections sont ponctuelles, appliquées au coup par coup, pour une publication ou une étude spécifique. Rien n'est fait au niveau global. Il n'y a pas non plus d'organisation pour récupérer les données corrigées par chaque PI. Une réunion sur la gestion des données glider est prévue en mai pour organiser le temps différé (récupération des données, définition des procédures). Néanmoins, il faut déjà organiser le temps réel.

g. Divers

Création d'une mailing list ateliero2@listes.ifremer.fr

Annexe 1 : Agenda

Atelier national oxygène 2017

Lundi 11 Décembre 2017 (9h30-18h00)

Salle du LOCEAN 4eme étage couloir 45-55

9h00-9h30 Arrivée des participants

9h45-10h00 Rappel sur les verrous discutés lors de l'atelier 2016 (L. Coppola)

10h10-10h30 Le projet d'intercalibration WINKLEX (L. Coppola)

10h40-10h50 Résultats sur la dernière intercomparaison (P. Branellec)

11h00-11h20 Ajustement O₂ et stratégie d'échantillonnage (P. Rousselot)

11h30-11h50 Ajustement O₂ dans les OMZ (A. Paulmier)

11h50-12h10 Etalonnage O₂ des instruments dédiés aux mouillages : Winkler vs Seabird vs Pallier-CTD profileurs (D. Lefèvre)

12h30-14h00 Repas

14h00-14h20 Oxygen Optode Sensors: Principle, Characterization, Calibration and Application in the Ocean (H. Bittig)

14h30-14h50 Derniers profils Deep-Argo O₂ (V. Racapé)

15h00-15h20 Application de l'outil LOCODOX (E. Brion)

15h30 Discussion autour des points soulevés pendant l'atelier

17h30-18h Fin de l'atelier