

Atelier national sur les méthodes de traitement/validation/correction des données d'oxygène dissous

28 Septembre 2015

Rappel sur les objectifs de l'atelier

L'objectif de cette journée était de présenter les différentes méthodes de traitement/correction utilisées par les laboratoires français pour corriger les mesures d'oxygène acquises à partir de différentes plateformes fixes et mobiles (mouillage, bateau, glider et flotteur Argo). Cet état de l'art doit permettre de converger in fine vers des méthodes de correction communes pour tous les laboratoires experts dans la mesure d'oxygène dissous.

1- Méthode Winkler et incertitudes (méthode volumétrique d'Aminot et Kérouel)

F. Salvetat (IFREMER)

Le temps de stockage et le lieu de stockage avant les analyses sont cruciales si on veut éviter toute contamination des flacons de prélèvement par l'oxygène atmosphérique (par diffusion). Idéalement il est conseillé d'attendre un laps de temps de 4hrs à 48hrs et de mélanger systématiquement les flacons afin d'homogénéiser les réactifs dans la solution et donc le piégeage de l'O₂ dissous. Le stockage devra se faire à température ambiante (éviter les écarts trop fort) et à l'abri de la lumière.

A partir d'exercices d'intercalibration, l'incertitude associée aux mesures Winkler serait de l'ordre de 4µmol/L pour une concentration de 440 µmol/L (propagation des erreurs GUM). Cette incertitude vient en grande partie du volume des dosages et notamment de l'étalonnage du titreur. Une méthode gravimétrique serait utile pour la calibration de certains capteurs dans le cas où l'on souhaite une réduction de l'incertitude.

Remarque : la feuille d'analyse Winkler utilisée par l'IFREMER peut servir aux autres laboratoires (même meta-information et même équation)

2 -Exercices d'intercomparaison des mesures Winkler

P. Branellec (LPO)

Cet exercice regroupe uniquement des laboratoires bretons (Brest et Roscoff) pour des raisons de logistique. Il consiste à la collecte d'un certain volume d'eau de mer par les participants qui analysent les échantillons dans leurs propres laboratoires. Actuellement l'exercice se fait à St Anne de Porzic. Ces exercices montrent que l'erreur majeure vient de la qualité des réactifs et la précision des dispensettes utilisées. La diffusion des conclusions de ces exercices serait bénéfique pour le groupe (recommandations sur les produits chimiques, appareillage, etc...). A noter également que des étalons JAMSTEC de standard KIO₃ existent et seraient utiles pour « calibrer » les mesures Winkler.

Remarques : un exercice en mer pendant 1 semaine réalisé tous les 5 ans serait utile pour effectuer ce type d'exercice en milieu hauturier avec plusieurs laboratoires (Atlantique et

Méditerranée). Egalement à noter que l'exercice national SOMLIT en 2017 sera dédié aux mesures d'oxygène.

3- La plateforme de calibration OSMO

D.Lefevre (M.I.O.)

L'idée est d'affiner les coefficients de calibration des optodes afin d'arriver à une précision de 1 $\mu\text{mol/kg}$ en milieu hauturier (actuellement 10 $\mu\text{mol/kg}$ pour les capteurs). Cette plateforme effectue 11 points de mesures en O₂ et 8 pour la température ce qui fait une calibration multipoints de 88 points (au lieu de 40 proposé par Xylem). Actuellement cette calibration se fait dans un bac d'eau distillée pouvant contenir 4 optodes. Pendant la calibration, 3 prélèvements Winkler sont effectués (en triplicats). En moyenne, le temps nécessaire pour ce type de calibration est de 3 semaines.

Dans les perspectives, il est prévu de mesurer la pO₂ directement (Setnag), d'automatiser les mesures in situ par spectrométrie et d'agrandir la cuve pour accueillir d'autres capteurs plus volumineux (ODO/SBE63).

4 – Facteurs d'influence des optodes

F.Salvetat (IFREMER)

L'estimation des coefficients d'optode par la méthode Uchida (équation Stern Volmer) améliore la précision des mesures d'optode (comparaison aux mesures Winkler) à condition d'effectuer une calibration multipoints. La comparaison avec les coefficients d'origine Aanderaa montre bien l'intérêt de cette calibration interne. L'incertitude de la calibration serait de l'ordre de 7 $\mu\text{mol/l}$.

Un exercice d'intercomparaison a été effectué dans le cadre d'Argo-O₂ avec des optodes 4330 et 1 optode 3830 (H.Bittig). Les résidus d'incertitudes sur les mesures seraient de +/-3 $\mu\text{mol/l}$ pour tous les laboratoires. Egalement l'utilisation des coefficients de calibration estimés par GEOMAR améliore nettement la précision des mesures. Un rapport final de cet exercice sera envoyé à la communauté O₂ française.

Enfin, divers tests sur les optodes ont montré qu'il n'y avait pas d'effet de javel ou de lumière sur les optodes 4330.

5 – Intercomparaison des mesures SBE63/optode montés sur flotteur Argo

V.Thierry (LPO)

Des ARVOR montés avec des optodes et des SBE63 ont été testés dans le bassin IFREMER.

En mode parking :

Des écarts entre les mesures SBE63 et optode 4330 sont observés (quelques $\mu\text{mol/L}$). Les mesures d'optode seraient bruitées par la physique alors que celles acquises par le SBE63 sont visiblement plus lissées (le flux d'eau envoyé sur le foil par la pompe réduit l'effet de la physique). Le point de mesure au départ du profil est quant à lui plus élevé, sans doute dû au démarrage de la pompe (eau stagnante dans la pompe ?)

En mode profil :

Le profil vertical de l'optode 4330 montre une pente (dû au gradient de température et une mauvaise calibration ?). Le profil SBE63 semble plus homogène. Un écart entre les mesures SBE63 et optode pour les 2 flotteurs est visible systématiquement (1-7 $\mu\text{mol/l}$).

Un crochet est observé régulièrement sur les profils d'optode près du fond (valeur en oxygène plus faible). Ceci a lieu aussi bien sur des flotteurs PROVOR et ARVOR, d'origine française ou non. Ce crochet n'est dû à une diminution des concentrations en O₂ du milieu (trop faible et brutal pour être réaliste). Il s'agit bien d'une anomalie du capteur. Une hypothèse semble plausible : probablement que le passage d'un milieu statique vers un milieu turbulent perturbe les mesures d'optode en créant un déséquilibre sur l'O₂.

Un inconvénient reste non résolu : le stockage des optodes avant déploiement ce qui occasionne systématiquement une dérive des mesures. Pour corriger les valeurs des optodes l'application d'une pente et d'un offset est nécessaire, l'application d'une pente seule semble préférable (H.Bittig).

Remarque : pour les mesures de SBE63 vérifier le temps de pompage de la SBE63 (Tau et nTau)

6- Premiers résultats du capteur RINKO

L.Coppola (LOV)

Le capteur RINKO (JFE) est un capteur optique (même principe que l'optode) avec un temps de réponse très rapide (<1s). Il est donc adapté pour les profils de bathysonde. Après un an de test au site DYFAMED, on remarque que les données RINKO vs SBE43 ajustés corrélerent bien dans la couche de surface (0-500m) mais sont plus élevés en profondeur. Ceci est sans doute dû au facteur de pression et/ou l'équation proposée par JFE pour corriger les données des effets de la pression.

Aucune dérive dans le temps n'a été observée. Idem pour la campagne MOOSE-GE 2014 où une centaine de stations ont été profilées avec ce capteur pendant 20 jours. Enfin, il est à noter que dans le calcul de la concentration (en sortie du capteur on obtient un voltage et une température), la température utilisée est celle de la CTD (meilleure précision). Un compte rendu de ces intercomparaisons sera envoyé à JFE (Japon) afin d'améliorer les calculs de concentrations et/ou les coefficients de calibrations (8 coefficients).

7- Mesures d'O₂ à partir du SBE63

D.Lefevre (M.I.O.)

En premier, il est essentiel de récupérer toutes les données brutes issues des capteurs (quelque soit le capteur) afin de procéder ultérieurement aux calculs des concentrations d'O₂.

Dans le cadre des mesures O₂ profonds au site ANTARES (MEUST), des pics anormaux et haute fréquence sont visibles. Ceci est un peu moins visible sur les mesures SBE37-ODO des mouillages LION et DYFAMED 2014-2015 (mesures acquises en plus basse fréquence, toutes les 4h).

A l'heure actuelle, il devient difficile d'expliquer ces anomalies (baisse de 100 $\mu\text{mol/kg}$!) et de corriger les tendances long terme à partir d'une mesure Winkler par mois (sorties mensuelles MOOSE).

A noter également que le temps d'acquisition des SBE63 doit être supérieur à 50s. L'ajustement du Tau du SBE63 est aussi essentiel.

8- Méthode d'ajustement GO-SHIP/PMEL

A. Ganachaud (LEGOS)

L'ajustement des coefficients du SBE43 à partir des mesures Winkler (bateau) permet de corriger très nettement les profils O₂ issus des campagnes en mer. Pour cela un ajustement des données Winkler acquises à la montée avec les profils descendants est proposé. Cela passe aussi par une interpolation en densité (ajustement de la pression) afin de minimiser les écarts Winkler vs. SBE43. L'ajustement peut se faire par station ou groupe de station. Dans le cadre de GO-SHIP, les coefficients SOC, Voffset, Tcor, Pcor et tau20 sont ajustés. Ces ajustements sont disponibles sur routines Matlab.

9- Chaîne d'ajustement CADHYAC

P. Branellac (LPO)

Trois modules sont disponibles Hydro_net, Hydro_cal, Hydro_val

Pour ajuster les coefficients du SBE43, un fichier Winkler est généré à partir du profil de descente. Ici on ajustement uniquement le SOC et le Voffset. La correction d'un éventuel effet de pression est pris en compte via l'application d'un polynôme.

Remarque : pour les deux méthodes d'ajustement (LPO/LEGOS), il est suggéré de comparer ces dernières et de rendre disponible à la communauté ce type de traitement. L'utilisation des 2 logiciels n'est pas presse-bouton, cela demande non seulement une bonne connaissance de Matlab mais également des méthodes d'ajustement des données hydrologiques.

10- Ajustement des données de SBE43 à DYFAMED et MOOSE-GE

L. Coppola (LOV)

Une méthode d'ajustement des coefficients de calibration du SBE43 avec les mesures Winkler a été utilisée sur la série temporelle DYFAMED et les données de la campagne MOOSE-GE. Le principe est identique à celle de GO-SHIP (minimisation des résidus et itération jusqu'à $R < 2.8 \text{ std}(R)$). Des différences avec la méthode GO-SHIP sont à noter : 1) les profils montés sont utilisés plutôt que ceux de descente et 2) pas de correction de pression ou de densité sur les profils.

11- Validation des mesures SBE63/optode sur mouillage ANTARES

D. Lefevre (M.I.O.)

Une intercalibration capteurs-bathysonde est régulièrement effectuée afin de corriger les mesures d'optode et SBE63 montées sur le mouillage ANTARES (1500 à 2300m). Les mesures faites à partir du SBE37 ODO (capteur SBE63) a montré de large incertitudes sur les données de S et O₂ entre plusieurs capteurs neufs (écart de 30 $\mu\text{mol/kg}$). Egalement un souci au niveau des paliers de calibration des ODO a été observé (hétérogénéité des valeurs en fonction de la profondeur). Forte hétérogénéité également entre les capteurs.

La dérive dans le temps des capteurs sur mouillage sont ajustés via les profils SBE43 mensuel corrigé eux-mêmes par les analyses Winkler. Toutefois cette correction fonctionne pour la dérive long terme mais pas pour les variations haute fréquence. H.Bittig suggère de corriger les optodes avec une pente et non pas par offset.

12- Données optodes sur glider

C. Gourcuff (LOCEAN)

Les données O₂ sur glider (optode 3835) sont corrigées à posteriori afin d'harmoniser les profils descentes et montées. Il existe en effet un décalage dû : au temps de réponse de l'optode (ancien modèle = 28s) et à la position de l'optode par rapport à la CTD (correction pitch & roll de 4s car utilisation du T de la CTD pour calculer la concentration O₂). Dans ce cas, ceci nécessite d'avoir tous les paramètres bruts de l'optode (dphase, ...). La seconde étape sera de corriger/ajuster les profils O₂ des mesures CTD/Winkler acquises en point fixe quand cela est possible (par ex. DYFAMED pour la radiale MOOSET00).

13 – Problèmes des mesures optodes montées sur les flotteurs CTS4

A.Poteau (LOV)

Actuellement 63 optodes sont montées sur 103 flotteurs (Atlantos, NAOS, RemOcean). Les premiers profils d'optode montrent des formes de vagues. Egalement un crochet est visible au fond (profils montant) quelque soit le type de flotteurs (PROVOR, APEX) et de régions océaniques.

Les mesures de pO₂ dans l'air (+30 cm au dessus du niveau de la mer) se font maintenant de manière systématique à la mise à l'eau des flotteurs afin d'ajuster les mesures d'optode (en plus du profil CTDO₂). Ce principe permet aussi d'observer les dérives potentielles de l'optode au cours du cycle de vie du flotteur. Pour cela, l'acquisition dans l'air doit durer au minimum 500s. Enfin, le LOV observe sur certains flotteurs les données T, S, O₂, Chl_a, ... pendant leur dérive afin de déceler, dans la mesure du possible, les anomalies des capteurs (biofouling, corrosion, panne, ...).

14 – Données de la campagne BioArgoMed

T.Wagener (M.I.O)

La campagne BIOARGOMED (mai 2015) avait pour objectif le déploiement et la récupération de flotteur bioArgo en Méditerranée. Cette campagne a permis aussi d'acquérir des données in situ pour calibrer les mesures O₂ des flotteurs.

Comme précédemment, un crochet est visible au fond sans doute dû à un changement de la physique autour de l'optode lors de la remontée. Egalement la calibration de flotteurs accrochés sur la bathysonde (« bicorne ») et les mesures acquises par palier permettra d'ajuster plus finement les données O₂ des flotteurs. Les données O₂ de la CTD sont quant à elles ajustées par les analyses Winkler effectuées à bord. Enfin, les profils RINKO (fixé en permanence sur la CTD) permettront de comparer les données d'optode lors des premiers profils des flotteurs et lors de la palanquée « bicorne ».

Discussion

Les discussions se sont essentiellement focalisées sur :

- 1- La mise en place d'un logiciel de correction des données SBE43 commun en utilisant les routines existantes GO-SHIP et CADYHAC (Matlab). Cette mise en commun de la chaîne de traitement devrait passer par un accès centralisé et une gestion unique. Il convient néanmoins de comparer les résultats des 2 logiciels (notamment en ce qui concerne la correction des données par rapport à la densité) avant d'harmoniser les procédures.
- 2- Les problèmes liés à l'optode. Le crochet au fond pourrait être lié à un changement de dynamique physique autour de l'optode (hypothèse la plus vraisemblable). Cependant il conviendrait de faire des tests avec la pression pour vérifier cela.
- 3- La mise en place d'un exercice d'intercomparaison avec les labos « experts O2 » en utilisant un navire au large pendant une semaine. Ceci permettrait d'évaluer nos performances en ce qui concerne les analyses Winkler. Cette opération pourrait être réalisée tous les 5 ans
- 4- Réitérer cet atelier en 2016 (Septembre ? A confirmer)