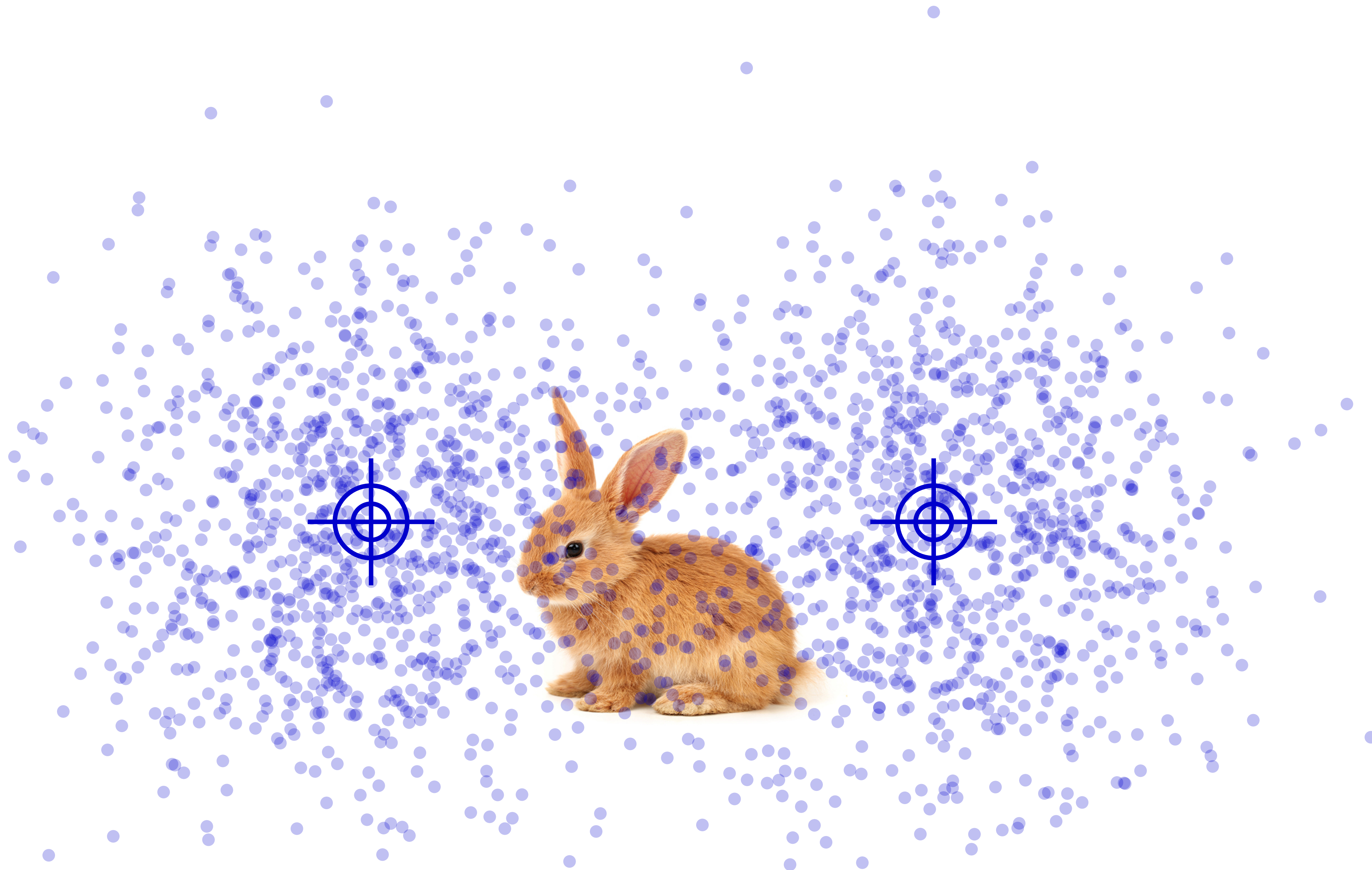


Traitement des incertitudes **dans les mesures isotopiques** (entre autres) **par spectroscopie laser** (entre autres)



M. Daëron

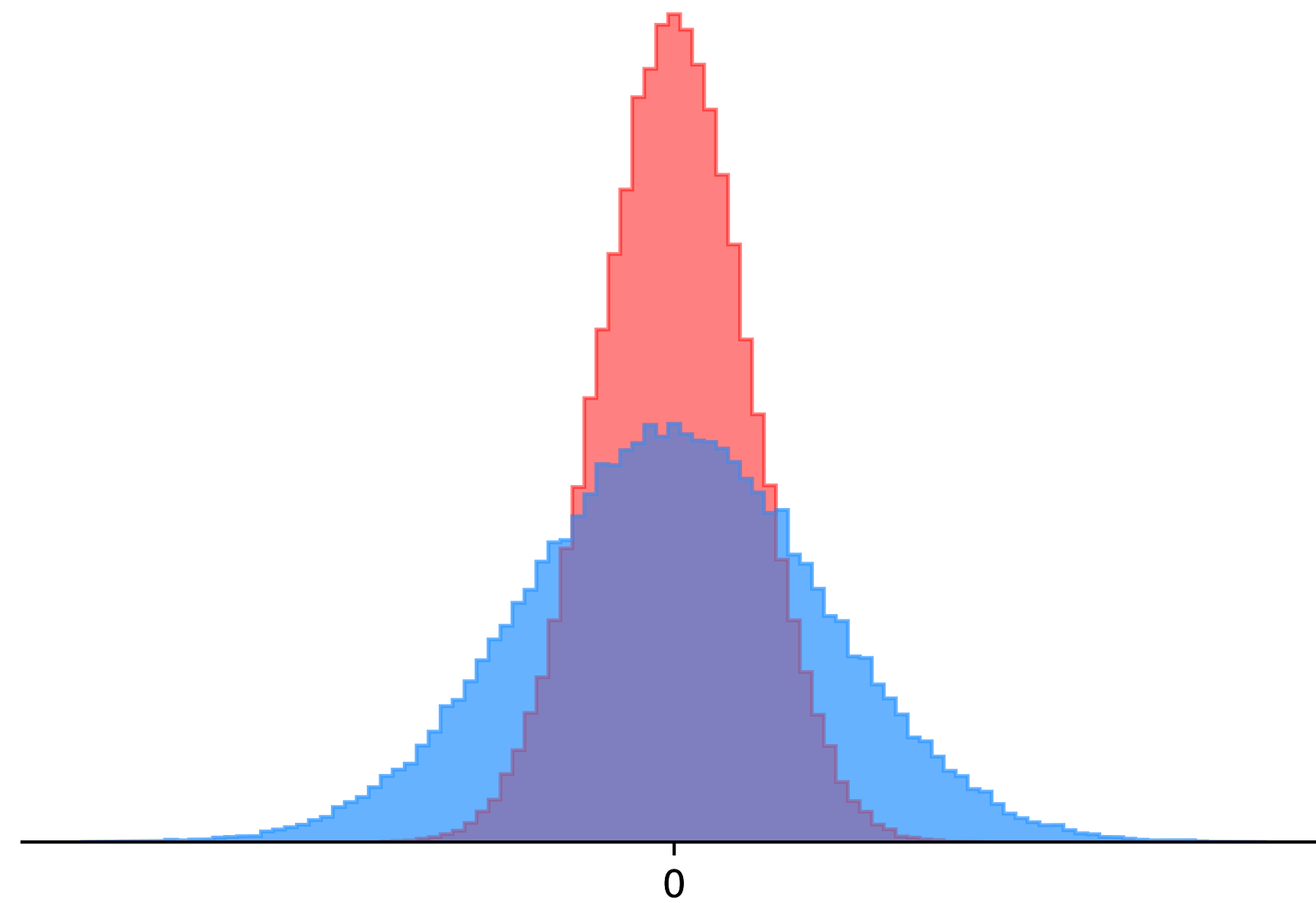
Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement



Les images qui vont suivre sont de nature à choquer un public sensible.

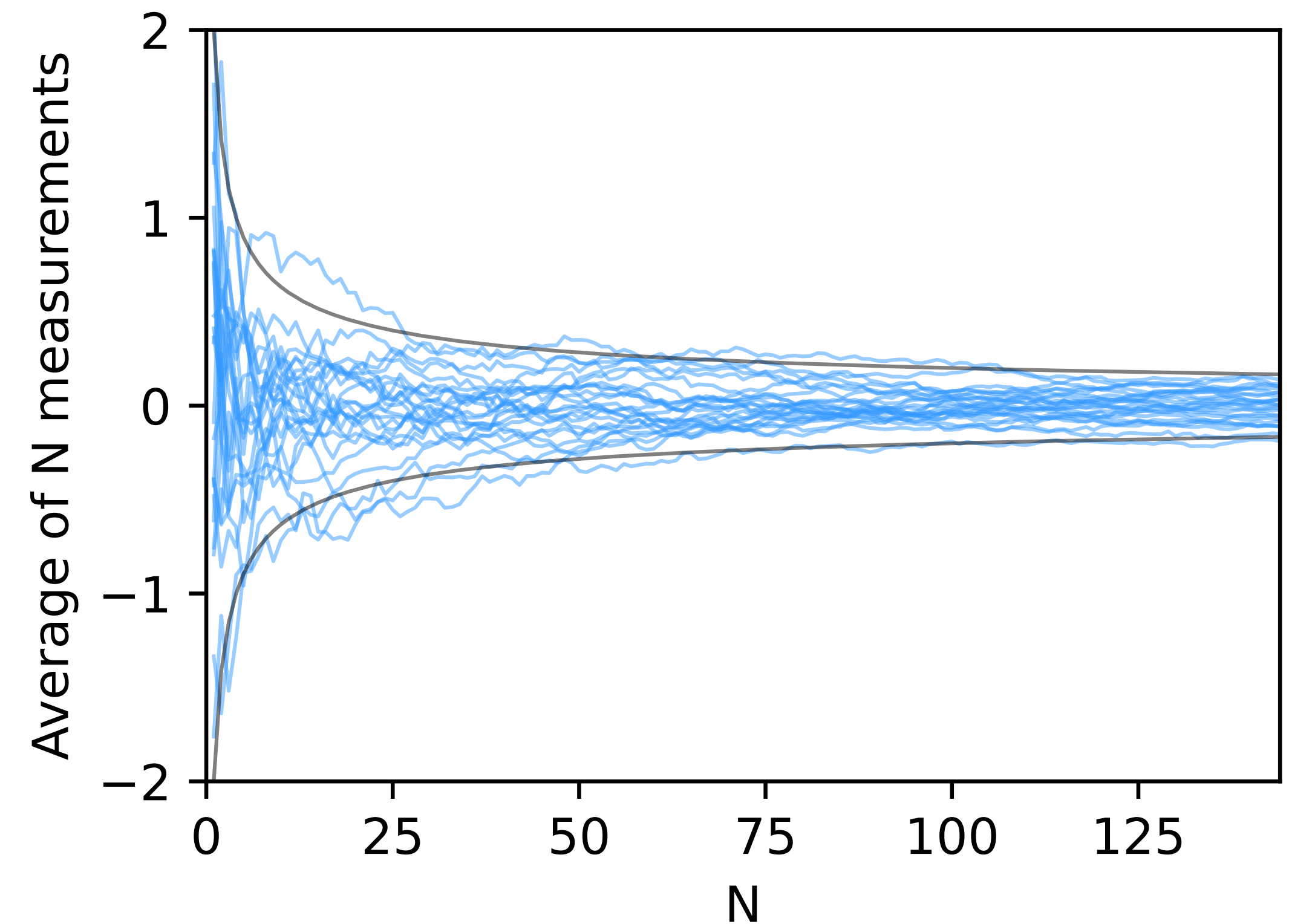
- 1. Les erreurs analytiques qu'on peut moyenner**
- 2. Celles qu'on choisit d'ignorer**
- 3. Celles qu'on sait corriger**
- 4. Celles qu'on doit prendre de vitesse**
- 5. Spécificité des mesures par absorption laser**

Erreurs analytiques « idéales » (celles qu'on peut moyenner)



- aléatoires
- centrées autour de zéro avec une dispersion caractéristique (sigma)
- indépendantes les unes des autres
- gaussiennes si possible, mais en réalité ce n'est pas indispensable

Bonne nouvelle : l'effet de ce type d'erreurs tend à disparaître quand on moyenne un grand nombre de mesures



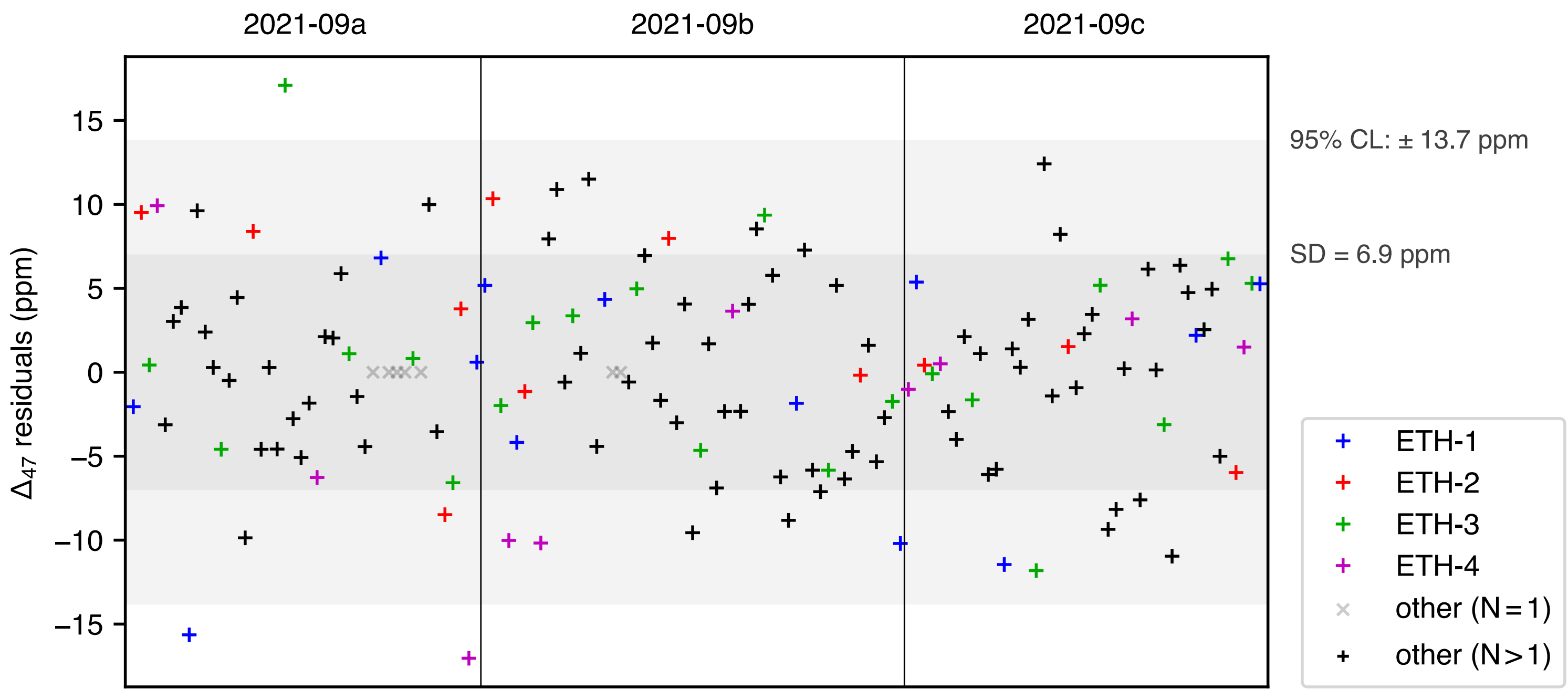
Comment estimer sigma ?

- estimation classique : «déviation standard»
- attention aux estimations reposant sur un nombre insuffisant d'observations

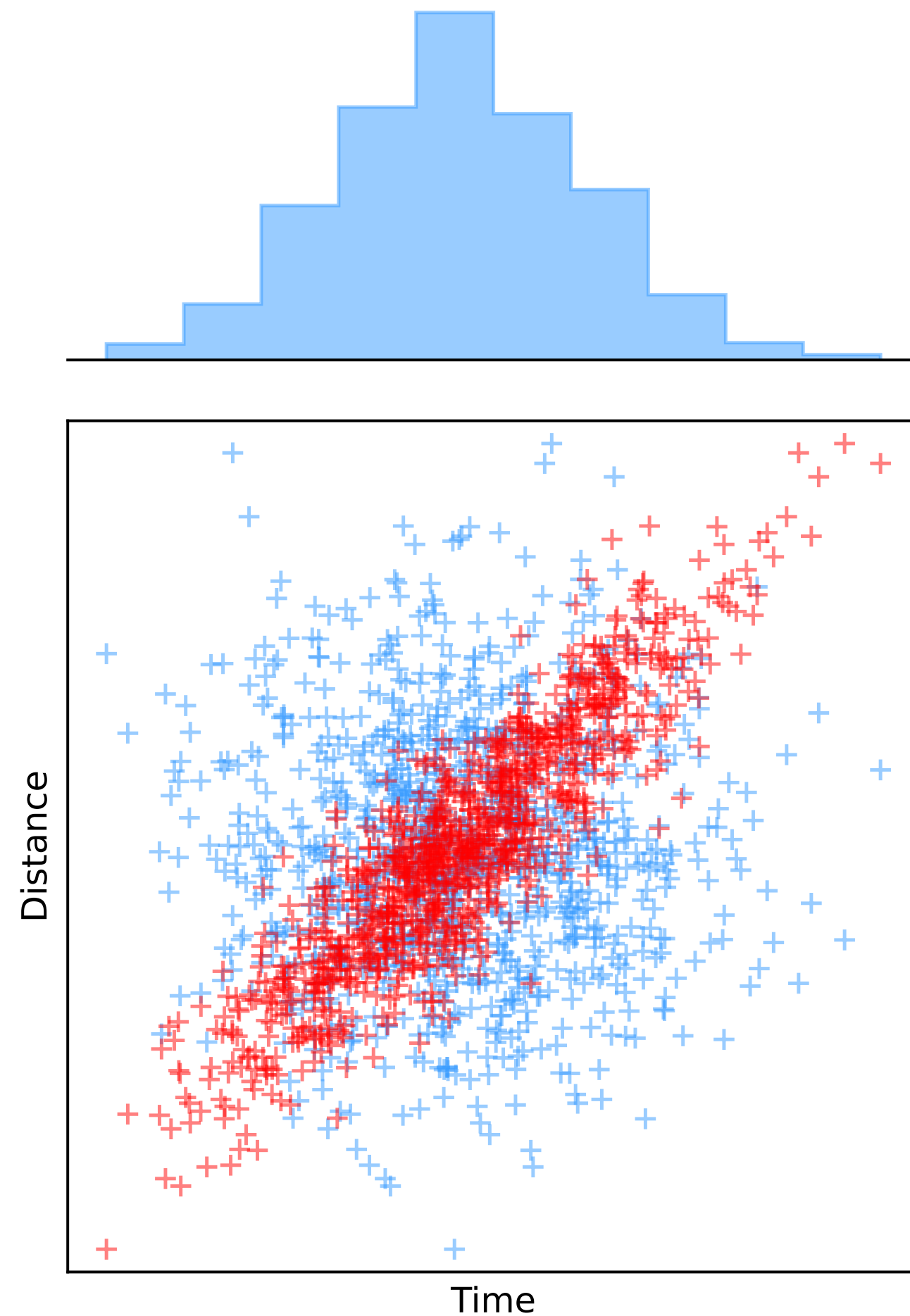


- moyenne observée : $\mu = 6$
- déviation standard observée : $\sigma = 0$
- en réalité: $\mu = 3.5$ et $\sigma \approx 1.7$

Recommandation : dans la mesure du possible, toujours estimer sigma à partir d'un grand nombre d'observations, par exemple en combinant les écarts résiduels obtenus pour plusieurs échantillons (inconnus et standards).



Mesures à deux dimensions ou plus



- il est crucial de connaître les **corrélations** entre les erreurs analytiques qui affectent les différentes grandeurs mesurées

$$\sigma^2(f(x, y)) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \sigma_x \right)^2 + 2r_{xy} \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} \sigma_x \sigma_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \sigma_y \right)^2$$

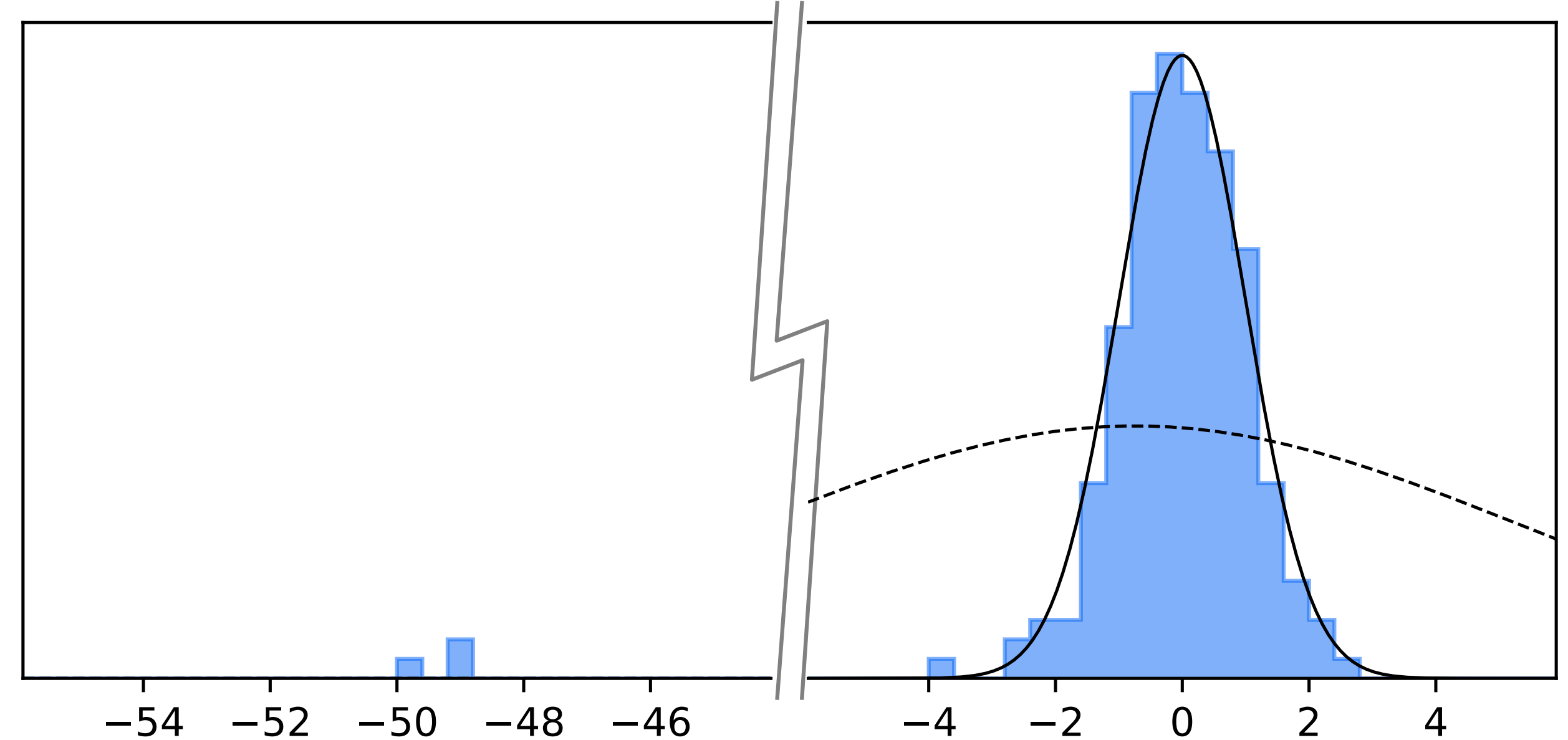
$$\sigma^2(f(x, y)) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \sigma_x^2 & r_{xy} \sigma_x \sigma_y \\ r_{xy} \sigma_x \sigma_y & \sigma_y^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \end{bmatrix}^T$$

vecteur
jacobien

matrice de
covariance

Erreurs aberrantes (celles qu'on choisit d'ignorer)

- Certaines erreurs de mesure sortent clairement du « bruit » habituel des erreurs gaussiennes, par exemple parce qu'elles résultent d'événements inhabituels/aberrants (ex : si j'oublie de tarer ma balance avant la mesure).
- Si on traite ces mesures aberrantes (« outliers ») comme les autres, elles fausseront fortement le résultat car notre modèle idéal des erreurs gaussiennes n'est pas adapté à les décrire.

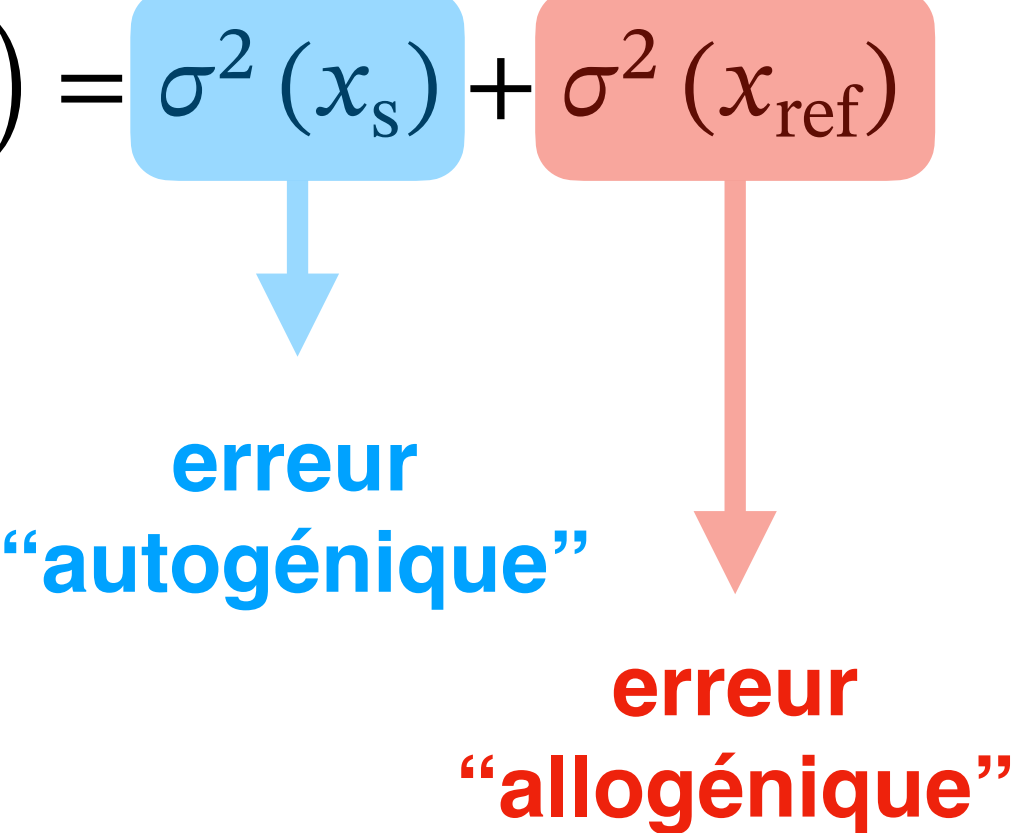


- **Option 1** : élimination arbitraire et subjective (le « bon sens »), mais attention aux biais cognitifs !
- **Option 2** : appel à diverses méthodes d'élimination objectives (sigma-filtering, test de Grubbs, Q-test de Dixon, critère de Peirce, critère de Chauvenet...)
- **Option 3** : compréhension des causes de la mesure aberrante

Erreurs systématiques (celles qu'on sait corriger)

- Nous appliquons fréquemment des corrections visant à normaliser nos mesures « brutes »
- **Exemple 1** : Comparaison avec un standard de référence

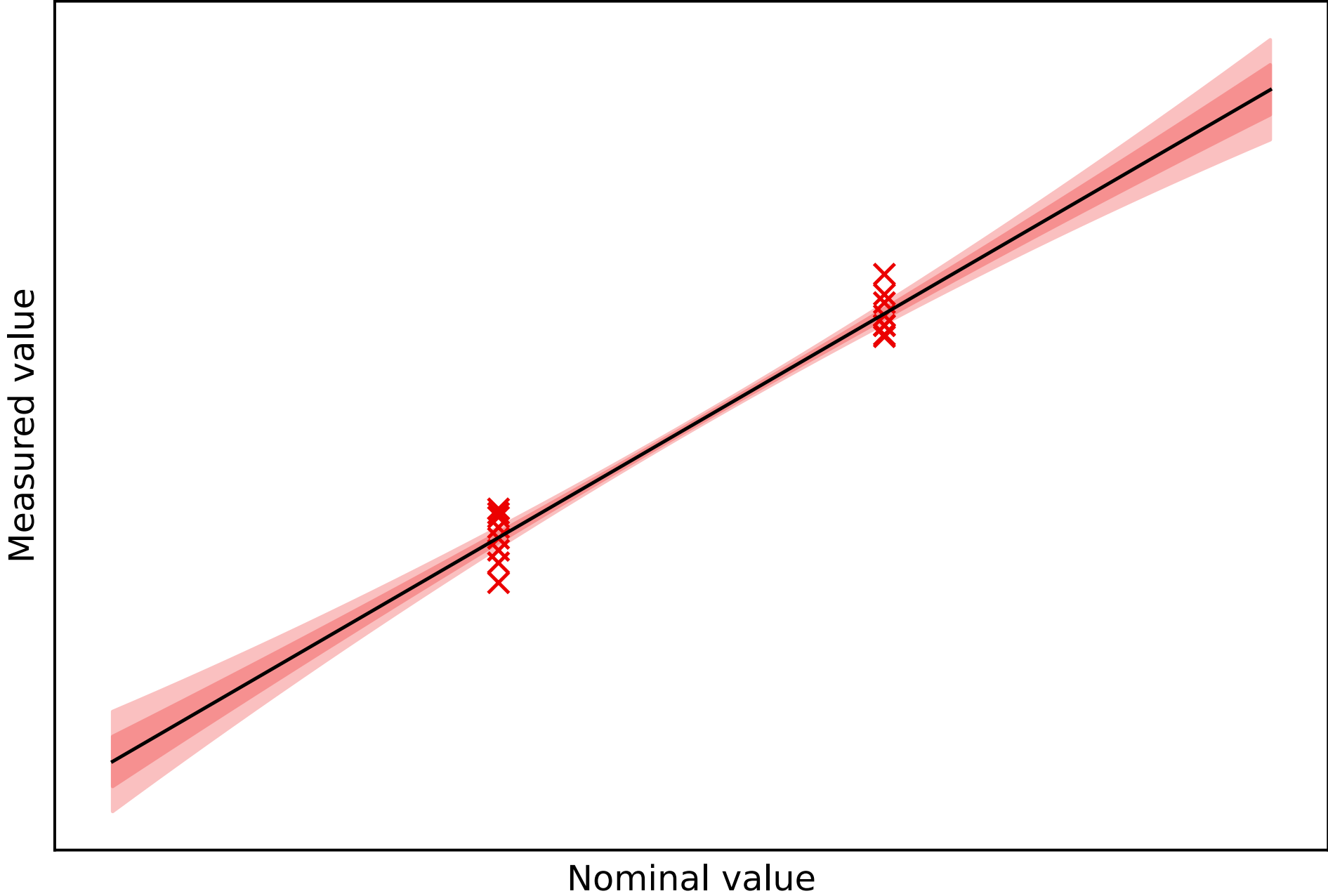
$$x_{\text{sample}}^{\text{corrected}} = x_{\text{sample}} - x_{\text{ref}} + x_{\text{ref}}^{\text{nominal}} = f(x_s, x_{\text{ref}}) \qquad \frac{\partial f}{\partial x_s} = 1 \qquad \frac{\partial f}{\partial x_{\text{ref}}} = -1$$

$$\text{if } \text{cov}(x_s, x_{\text{ref}}) = 0 \quad : \quad \sigma^2(x_{\text{sample}}^{\text{corrected}}) = \sigma^2(x_s) + \sigma^2(x_{\text{ref}})$$


The diagram illustrates the decomposition of the variance of the corrected sample measurement into two components. A blue arrow points from the $\sigma^2(x_s)$ term to the text "erreur 'autogénique'", and a red arrow points from the $\sigma^2(x_{\text{ref}})$ term to the text "erreur 'allogénique'".

Erreurs systématiques (celles qu'on sait corriger)

- Nous appliquons fréquemment des corrections visant à normaliser nos mesures « brutes »
- **Exemple 2** : Standardisation par comparaison avec plusieurs standards de référence



$$x_{\text{sample}}^{\text{corrected}} = a \times x_{\text{sample}} + b = f(x_s, a, b)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_s} = a \qquad \frac{\partial f}{\partial a} = x_s \qquad \frac{\partial f}{\partial b} = 1$$

$$\sigma^2(f(x_s, a, b)) = \begin{bmatrix} a & x_s & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \sigma^2(x_s) & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_a^2 & r_{ab}\sigma_a\sigma_b \\ 0 & r_{ab}\sigma_a\sigma_b & \sigma_b^2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} a & x_s & 1 \end{bmatrix}^T$$

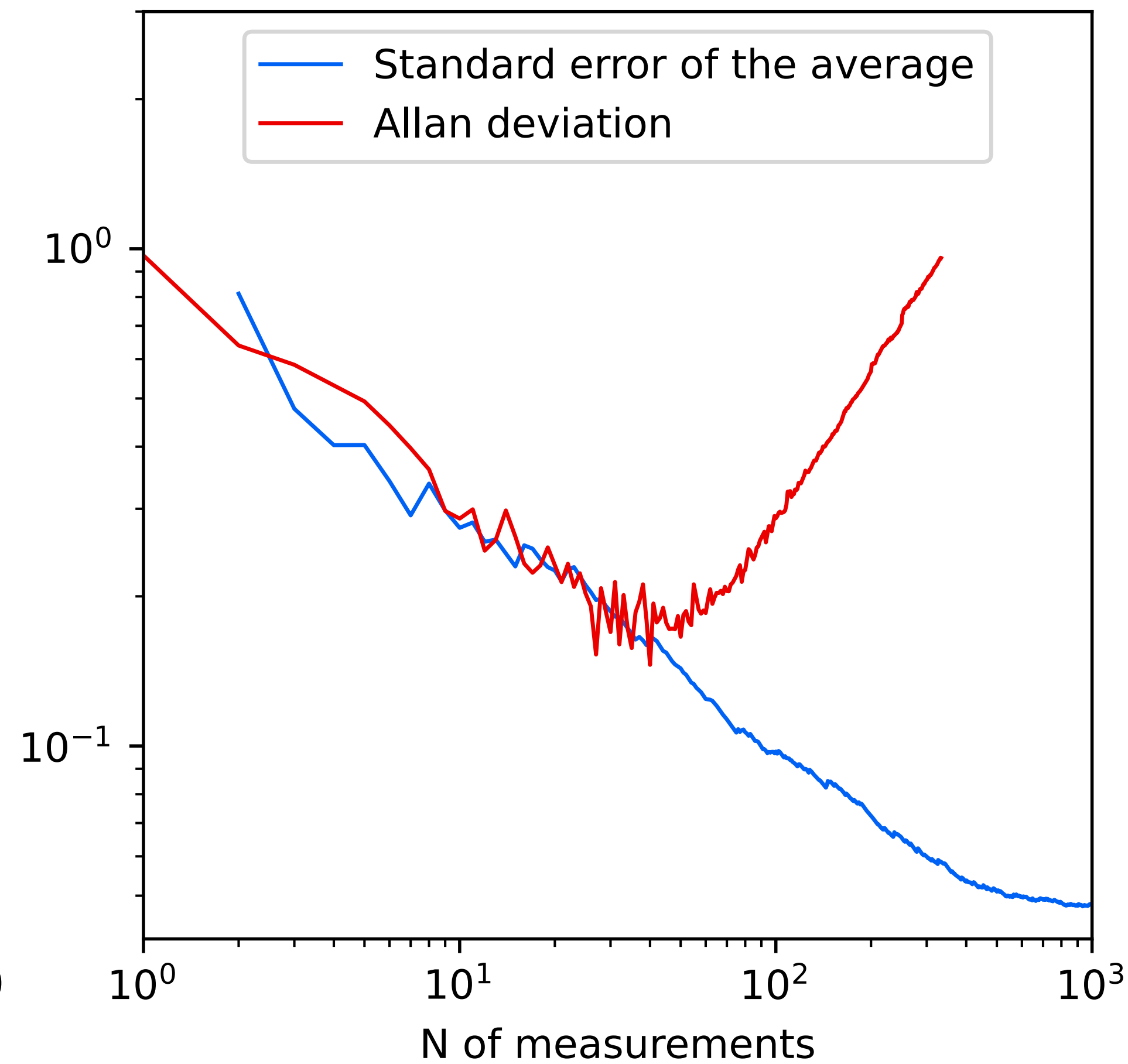
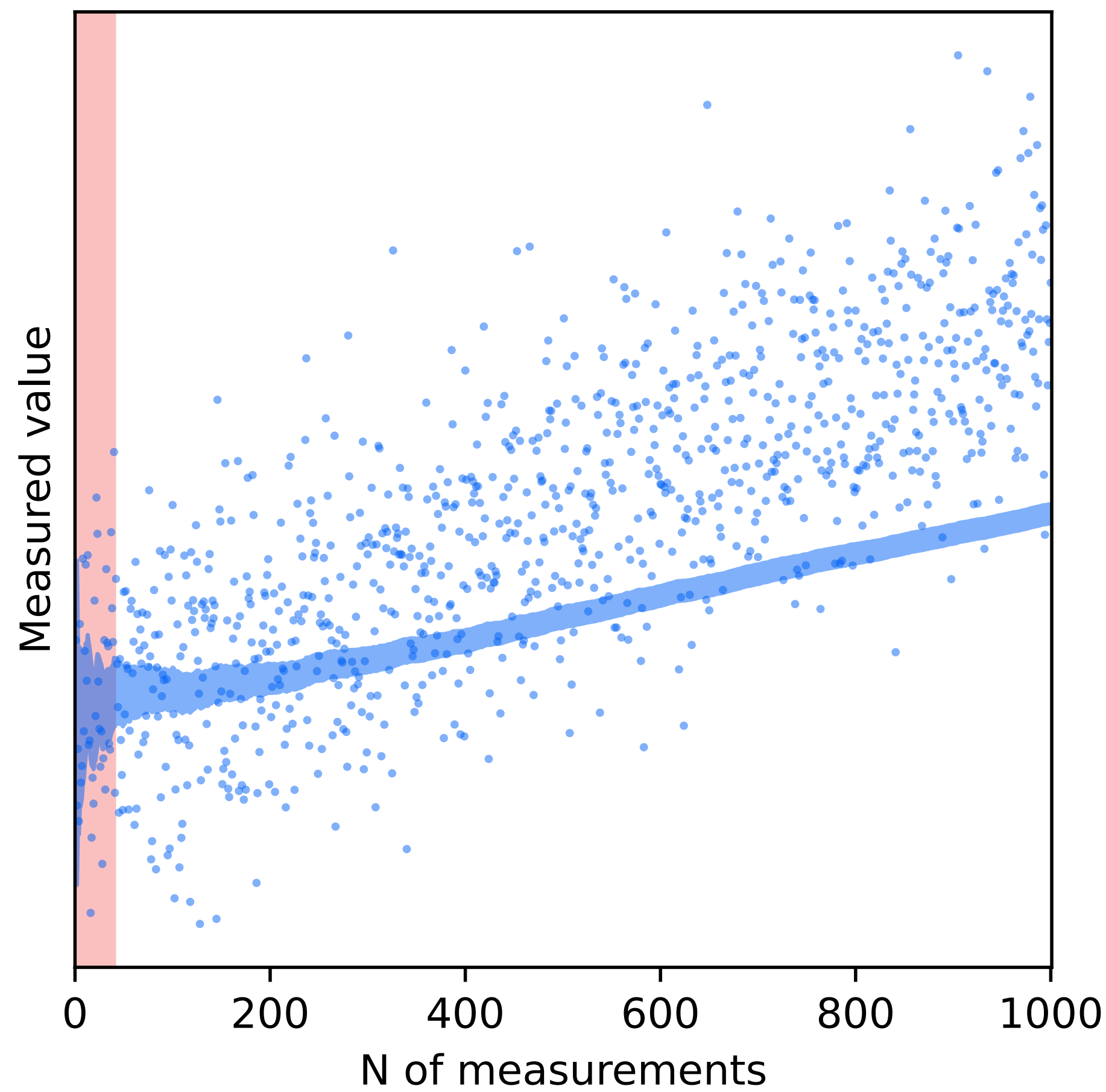
$$\sigma^2(x_{\text{sample}}^{\text{corrected}}) = a^2\sigma^2(x_s) + x_s^2\sigma_a^2 + 2x_s\sigma_a\sigma_b r_{ab} + \sigma_b^2$$

erreur
autogénique

erreur
allogénique

Attention : ces calculs permettent d'estimer les incertitudes analytiques dans l'hypothèse où $f(x_s, a, b)$ est un bon modèle de la réalité.
Ils ne disent strictement rien de la justesse de ce modèle !

Dérive analytique (erreurs qu'on doit prendre de vitesse)



Spécificité des mesures par absorption laser

- La force des raies d'absorption dépend fortement de la température
- **Exemple** : anomalie d'oxygène-17 dans le CO₂

$$\Delta^{17}\text{O} = \ln\left(\frac{627}{626}\right) - 0.528 \times \ln\left(\frac{628}{626}\right) + k$$

626 : +4 ‰ par K

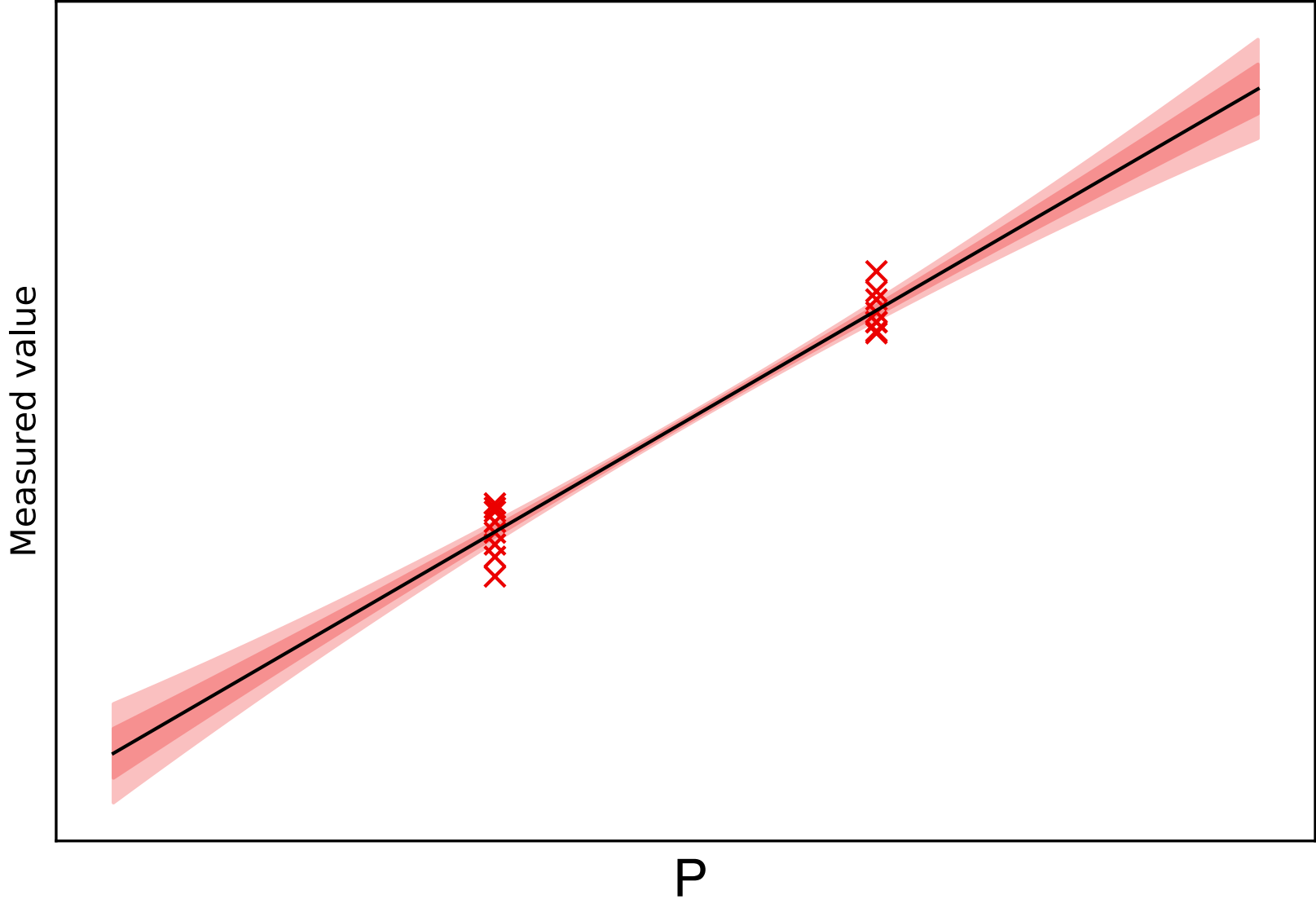
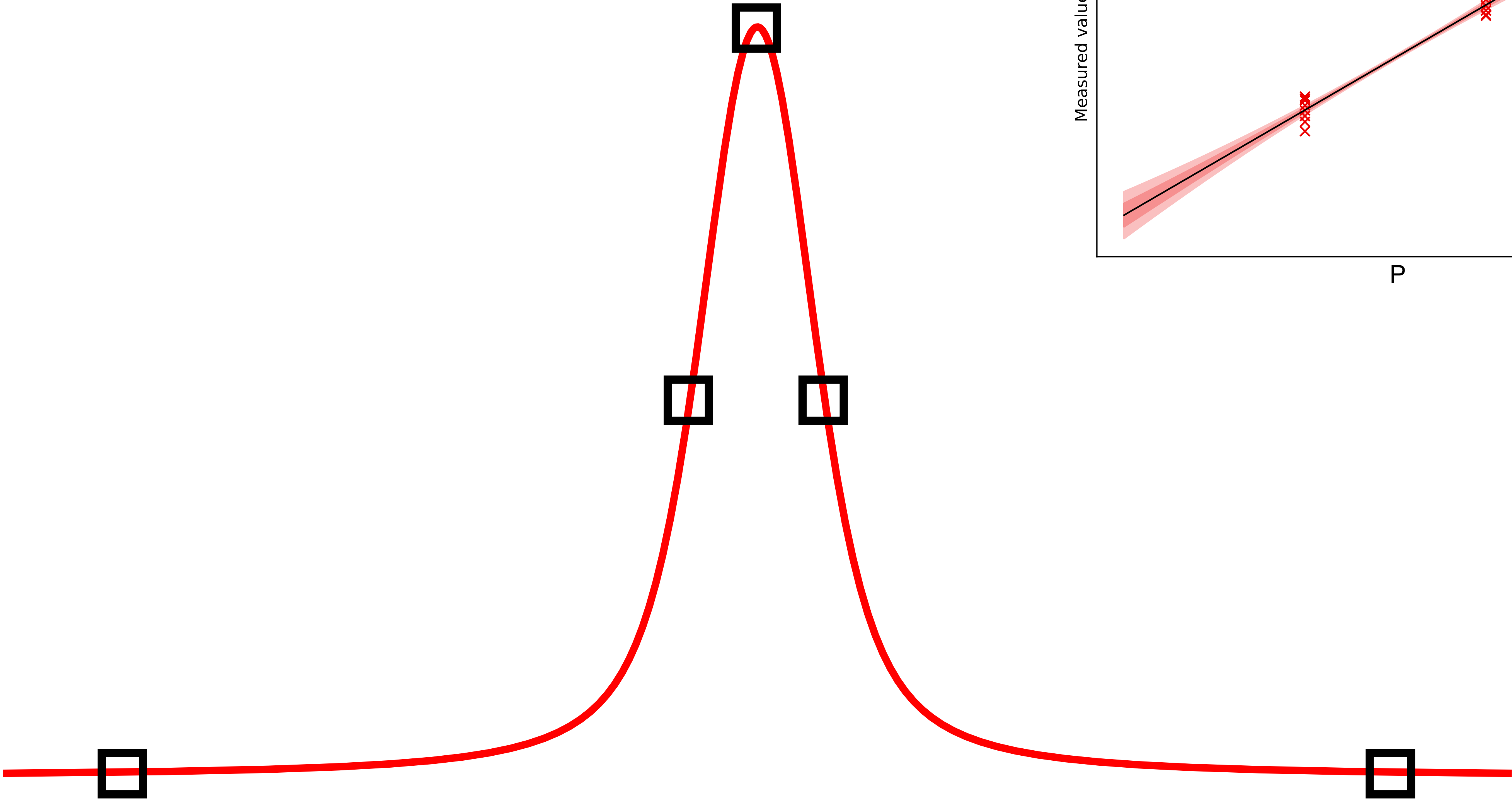
627 : +8 ‰ par K

628 : +4 ‰ par K

donc la valeur apparente de $\Delta^{17}\text{O}$

varie de 4 ‰ quand T varie de 1 K

Spécificité des mesures par absorption laser



« Non-linéarité » de pression

Spécificité des mesures par absorption laser

Pourra-t-on rigoureusement comparer des mesures isotopiques identiques, comme $\delta^{13}\text{C}$ sur CO_2 , effectuées en ciblant des raies d'absorption différentes ?

Par rapport à l'IRMS, serons nous plus vulnérables aux contaminants volatils ?

Comparaisons entres mesures IRMS et laser

Conclusions

- Les sources d'incertitude varient d'une manip à l'autre, et chaque type d'erreur analytique demande un traitement différencié. Le principal enjeu est donc de comprendre ce qui limite réellement la précision/justesse de nos mesures.
- Les outils mathématiques peuvent paraître complexes mais restent en réalité assez accessibles. N'importe quel(le) géochimiste motivé(e) peut rapidement apprendre à les utiliser pour une manip donnée.
- Ces calculs restent des modèles simples qui tentent de représenter une réalité complexe, mais fournissent des estimations utiles de la relation entre nos mesures et la réalité.

